



N° d'ordre : 03/2004-M/CH

Université des Sciences et de la Technologie **Houari Boumediène**.
USTHB/Alger
FACULTE DE CHIMIE.

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

EN: CHIMIE

Spécialité : Chimie PHYSIQUE.

Par

Mme GUECHTOULI épouse DELLECI NABILA

Sujet :

**ETUDE THEORIQUE DE CLUSTERS INORGANIQUES
A ARCHITECTURE COMPLEXE.**

Soutenu publiquement le : 07 /06 /2004 devant le jury composé de:

M^r. O. BENALI-BAITICH
M^r H. MEGHEZZI
M^r M. BENCHARIF
M^r B. MAUCHE
M^r M. NAIT-ACHOUR
M^r. J.-Y. SAILLARD

Professeur à l'USTHB
Maître de conférences à l'USTHB
Professeur à l'Université de Constantine
Professeur à l'USTHB
Maître de conférences à l'USTHB
Professeur à l'Université de Rennes1

Président
Directeur de thèse
Examinateur
Examinateur
Examinateur
Examinateur

Dédicaces

Je dédie ce travail à mes très chers **parents** auxquels je témoigne ma plus profonde reconnaissance pour le sacrifice et les encouragements consentis à mon égard durant mes études et d'avoir mis tant de bonheur dans ma vie.

A ma sœur **SIHEM**, à mes frères **NABIL** et **MOUNIR**.

A mon mari **AZIZ**, pour son soutien, son aide indéfectible et ses encouragements durant ces années.

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

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique et de Modélisation Moléculaire, de la Faculté de Chimie de l'université des Sciences et de la Technologie Houari Bouummediene (USTHB), sous la direction de Monsieur H. MEGHEZZI, Maître de Conférences à l'USTHB..

Je tiens à remercier Monsieur H. MEGHEZZI, qui a dirigé ce travail, par son savoir, sa disponibilité permanente durant ces années. Je lui suis reconnaissante pour son aide précieuse, ses conseils avisés et ses encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

Monsieur O. BENALI-BAITICH, Professeur à l'USTHB, me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je suis très honoré de compter parmi les membres du jury, Monsieur J.-Y. SAILLARD, Professeur à l'Université de Rennes1, qui a bien voulu effectuer le déplacement à Alger, pour juger ce travail de recherche qu'il a suivi et pour lequel il a montré beaucoup d'intérêt.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur M. BENCHARIF, Professeur à l'Université de Constantine, qui a accepté d'examiner ce travail.

Je remercie sincèrement Monsieur B. MAOUCHE, Professeur à l'USTHB, qui a bien voulu être membre du jury et juger ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur M. NAIT ACHOUR, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse mes remerciements à tous les membres de notre Laboratoire: Mmes S. DJENNANE, Y. AKACEM ainsi que Melles D. HAMMOUTENE, F. CHEIKH et Mrs H. MEGHEZZI, M. NAIT ACHOUR, Enseignant-Chercheurs à la faculté de Chimie pour leur soutien moral.

Je remercie également mes collègues de Laboratoire : Mmes N. DJEBRA, S. ZAATER et Mmes H. AMMAR AOUCHE, N. ACHOUÏ et Mrs M. R. BELMECHER, A. LADJARAÏ, Y. BETAR et M. A. BENMANSOUR, M. AZAYE pour leur amitié et leur soutien moral.

Je suis également profondément reconnaissante à feu Madame N.-S. LOKBANI-AZZOUZ, Maître de Conférences à l'USTHB, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée lors du démarrage de mon travail de Thèse. Elle constitue un exemple à suivre pour tous les jeunes chercheurs. Qu'elle repose en paix.

Le présent travail de recherche a été fait dans le cadre de l'accord programme CMEP N° 01 MDU 515, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie de Solide et Inorganique Moléculaire LCSIM (UMR-6511, CNRS) où les calculs les plus volumineux y ont été effectués.

Je tient à remercier vivement Monsieur J.-F. HALET, Directeur de recherche au CNRS et responsable de l'accord, pour son accueil chaleureux, et pour son aimable collaboration.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur A. BOUCEKKINE, Professeur à l'Université de Rennes 1, pour sa disponibilité sans limites et qui malgré ses multiples tâches, nous a apporté une aide précieuse.

Mes remerciements sont adressés également à tous les membres du LCSIM, particulièrement Mmes S. KAHLAL, Maître de Conférences et K. COSTUAS, Chargée de Recherches au CNRS, pour leur aide précieuse et leur accueil exprimés lors de mes séjours à Rennes1.

J'associe dans mes pensées, Mme K. BELMELOUD, Mlle S. AOMRAOUI, Z. CHEIKH et toutes mes amies pour leur aide. Je leur adresse mes sincères remerciements.

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

Je remercie également les Autorités Universitaires de l'USTHB, pour nous avoir donné les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

Chapitre I: Introduction générale.....	1
Chapitre II: Règles de comptage électronique.	
1. Introduction	11
2. Règles de comptage électronique.....	13
2.1- La règle des 18 électrons (E A N).....	13
2.2- Limitation de la règle des 18 électrons (E A N).....	15
2.3- La théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP).....	16
a- Clusters boranes et carboranes.....	16
b- Clusters inorganiques.....	18
c- Clusters condensés.....	21
d- Clusters à arêtes ou faces pontées.....	21
α – Arêtes ou faces pontées par un ligand.....	21
β – Principe du chapeau.....	21
3. Différentes façons de compter les électrons dans les clusters inorganiques.....	22
4. Conclusion.....	23
Bibliographie.....	24
Chapitre III: Méthodes de la Chimie Quantique	
1. Equation de Schrödinger.....	27
2. Méthodes ab initio.....	29
2.1- Méthode de Hartree- Fock (HF)	29
2.2- Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)	31
a- Approximation LCAO.....	31
b- Choix de la base.....	33
α – Base d'orbitales de Slater STO.....	33
β – Base d'orbitales Gaussiennes GTO	34
γ – Autres bases.....	34
δ – Bases enrichies.....	36
2.3- Méthodes post-Hartree-Fock.	38
a- La corrélation électronique.....	38

b- Interaction de configuration.....	38
c- Méthode de perturbation: Möller-Plesset (MP _n).....	39
4. Méthodes semi empiriques.....	40
5. Méthodes empiriques.....	40
a- Méthode de Hückel (MH).....	40
b- Méthode de Hückel étendue(EHT).....	41
6. La méthode X α de Slater	41
7. Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	44
7.1- Le modèle de Thomas-Fermi (TF).....	44
7.2- Les bases modernes de la DFT.....	46
a- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	46
* Premier théorème.....	46
* Deuxième théorème.....	48
b- La méthode de Kohn-Sham (KS).....	49
c- Les différentes familles de fonctionnelles.....	50
α – Les fonctionnelles LDA (Approximation de la densité locale).....	50
β – Les fonctionnelles NLD (Approximation de la densité non locale).....	52
* Les fonctionnelles d'échange GGA.....	53
* Les fonctionnelles de corrélation GGA.....	54
γ - Les fonctionnelles Hybrides.....	55
7.3- La théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre relativiste.....	56
8. Programmes de calcul.....	59
Bibliographie.....	61

Chapitre IV: Etude de la stabilité des clusters closos à 6 PES.

Partie 1: Etude de la stabilité des clusters de carboranes et de boranes *closo*

à 6 PES.....	66
1- Etude de la stabilité du carborane C ₂ B ₃ H ₅	67
1.1- Introduction.....	67
1.2- Résultats et discussion.....	69
2- Etude de la stabilité de l'anion borane B ₅ H ₅ ²⁻	77
3- Comparaison entre le carborane C ₂ B ₃ H ₅ et l'anion borane.....	81

Partie 2: Etude de la stabilité des clusters organométalliques de coeur M_3E_2 82
à 6 PES.

2- Introduction.....83

2.1- Résultats et discussion de l'étude de la 1^{ère} série:

M = Ru, E = Bi, Sb, As, P, N, CH.....85

a. Le cluster $Ru_3Bi_2(CO)_9$87

b. Le cluster $Ru_3Sb_2(CO)_9$92

c. Le cluster $Ru_3As_2(CO)_9$94

d. Le cluster $Ru_3P_2(CO)_9$97

e. Le cluster $Ru_3N_2(CO)_9$99

f. Le cluster $Ru_3(CH)_2(CO)_9$104

2.2- Résultats et discussion de l'étude de la 2^{ème} série:

M = Ru, E = NH^+ , PH^+ 107

a. Le Cluster $Ru_3(CO)_9(NH)_2^{2+}$ 108

b. Le cluster $Ru_3(CO)_9(PH)_2^{2+}$ 110

2.3- Résultats et discussion de l'étude de la 3^{ème} série:

M = Fe, E = Bi, Sb, As, P, N, CH.....111

a. Le cluster $Fe_3Bi_2(CO)_9$111

b. Le cluster $Fe_3Sb_2(CO)_9$117

c. Le cluster $Fe_3As_2(CO)_9$119

d. Le cluster $Fe_3P_2(CO)_9$123

e. Le cluster $Fe_3N_2(CO)_9$126

f. Le cluster $Fe_3(CH)_2(CO)_9$130

2.4- Résultats et discussion de l'étude de la 4^{ème} série:

M = Fe, E = NH^+ , PH^+ 133

a. Le Cluster $Fe_3(CO)_9(NH)_2^{2+}$ 134

b. Le cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PH})_2^{2+}$	135
2.5- Etude comparée des différentes séries étudiées.	
a. Etude récapitulative des composés de la 1 ^{ère} série.....	136
b. Etude récapitulative des composés de la 3 ^{ème} série.....	137
c. Comparaison de toutes les séries.....	138
Bibliographie.....	140
Chapitre V: Conclusion générale.....	144
Références.....	147
Annexe A.....	148
Annexe B.....	159

CHAPITRE I

INTRODUCTION GENERALE

Le terme *cluster* a été introduit pour la première fois en 1966 par Cotton [1], pour définir un groupe d'atomes métalliques, liés les uns aux autres par des liaisons métal-métal.

Ensuite, cette définition a été généralisée pour inclure d'autres espèces, comportant un ensemble d'atomes de métal ou d'éléments du groupe principal en particulier les boranes et les carboranes, qui forment un arrangement polyédrique entouré de ligands [2].

La chimie des clusters a évolué rapidement grâce au développement des méthodes de synthèse, des techniques de caractérisation sophistiquées ainsi que de l'utilisation de l'outil informatique. Citons les travaux de cristallographes tel que Dahl [3], ou ceux de Chini [4] et Lewis [5] qui ont caractérisé des clusters contenant plus de 50 atomes de métal.

Les clusters constituent une chimie très riche et jouent un rôle de grande importance dans divers domaines tels que:

- La chimie des surfaces et de l'environnement [6] où ils trouvent des applications dans la catalyse hétérogène et comme modèles pour les surfaces métalliques.
- La chimie de synthèse où ils sont utilisés comme des catalyseurs dans les réactions en synthèse organique [7].
- La biochimie où les caractéristiques du transfert électronique de quelques protéines comme les ferrédoxines dépendent des propriétés rédox fer-soufre de clusters (dits cubanes). Notons que certains clusters organométalliques sont utilisés comme des centres d'enzymes [8,9].
- La médecine où les clusters boranes et carboranes sont utilisés dans le traitement de tumeurs cancéreuses [10].

Afin de rationaliser le mode de liaison dans les clusters, de nombreuses théories ont été élaborées en vue d'établir une relation entre le compte électronique de ces composés et leur structure. Citons dans ce cadre, la règle des 18 électrons [11] ou EAN (Effectif Atomic Number Rule). Cette règle stipule que dans une molécule diamagnétique, 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. Toutefois, cette règle présente un inconvénient: elle devient inutilisable quand la connectivité entre les atomes est importante.

Une théorie plus générale, dite la théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP; Polyhedral Skeletal Electron Pair), établie par Wade [12] et développée par Mingos [13] a été ensuite proposée. Les règles de cette théorie, qui

associent un compte électronique à une structure particulière de la cage cluster, ont été appliquées aux clusters boranes et carboranes puis étendues aux clusters organométalliques en s'appuyant sur le principe de l'analogie isolobale [14].

La théorie PSEP reste la théorie la plus utilisée dans le comptage électronique dans les clusters des éléments du groupe principal, de métaux de transition et des clusters mixtes, mais elle présente certaines limites. Ces règles simples empiriques ne peuvent pas toujours expliquer ou prédire la stabilité relative des isomères de squelette de clusters comme dans le cas des composés que nous étudions, ce qui impose alors l'utilisation du calcul au moyen des méthodes de la chimie quantique.

Beaucoup de travaux expérimentaux [15-18] et théoriques [19-26] ont été entrepris dans l'étude de la stabilité et de la réactivité des clusters.

Le choix de la méthode de calcul utilisée dépend de la nature et de la taille des systèmes étudiés.

Notre travail de recherche s'inscrit dans ce cadre et porte sur trois types de clusters:

- Les clusters boranes qui sont des clusters dont le squelette est constitué d'atomes de bore [8, 27-30].
- Les clusters carboranes où la cage cluster est formée d'atomes de bore et de carbone [8,31].
- Les clusters carbonylés de métaux de transition ayant des éléments du groupe principal de cœur M_3E_2 (M: métal de transition, E: élément du groupe principal).

Les clusters retenus dans ce travail, adoptent tous la topologie d'une bipyramide à base triangulaire *closo*. Ces composés ont cinq sommets et possèdent 6 paires d'électrons de squelette (PES).

Nous nous sommes intéressés d'abord à l'étude de la structure et de la stabilité des isomères de squelette du cluster carborane *closo* $C_2B_3H_5$ à 6 PES, qui est le premier carborane isolé [32], parmi les premiers carboranes découverts [32-37].

Ce composé a fait l'objet de plusieurs études théoriques [38-46] et expérimentales [34,35,47,48].

Ce carborane présente trois isomères de squelette; **a**, **b** et **c** de symétries respectives

C_s , C_{2v} et D_{3h} .

- Dans l'isomère **a**, un carbone occupe un site axial, tandis que l'autre est en site équatorial.

- Dans l'isomère **b**, les deux atomes de carbone occupent les sites équatoriaux.
- Dans l'isomère **c**, les deux atomes de carbone occupent les sites axiaux.

Une approche quantique de la structure de ses trois isomères de squelette de ce cluster a été effectuée au moyen de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [49,50], en utilisant la version B3LYP et la base 6-311G** avec le programme Gaussian 98 [51].

Notre étude s'est portée ensuite sur l'anion borane $B_5H_5^{2-}$ isoélectronique à $C_2B_3H_5$ dans le but d'étudier l'influence de l'hétéroatome sur le squelette du carborane.

Ce travail théorique sur la stabilité du carborane $C_2B_3H_5$, a servi de modèle pour étendre l'étude aux composés de même compte électronique et de même squelette dans lesquels interviennent les atomes lourds.

À cet effet, notre intérêt s'est porté sur les clusters mixtes de métaux de transition et d'éléments du groupe principal à 6 paires d'électrons de squelette (PES), ayant un cœur M_3E_2 (M: métal de transition, E: élément principal), adoptant la topologie d'une bipyramide à base triangulaire *closo*.

Les métaux de transition retenus sont Ru (ruthénium, $Z = 44$) et Fe (fer, $Z = 26$) du groupe VIII B, tandis que les éléments du groupe principal sont constitués par Bi (bismuth, $Z = 83$), Sb (antimoine, $Z = 51$), As (arsenic, $Z = 33$), P (phosphore, $Z = 15$), N (azote, $Z = 7$) du groupe VA, ainsi que CH et les cations NH^+ et PH^+ .

Les composés résultants ont pour formule $M_3E_2(CO)_9$ ou $M_3(CO)_9(EH)_2^{2+}$ dans lesquels trois groupements carbonyle terminaux sont liés à chaque atome métallique et présentent tous trois isomères de squelette **a**, **b** et **c** dont les symétries respectives C_s , C_s et C_{3h} indiquées sur la figure 1 correspondent à celles des clusters.

- Dans le premier isomère **a**, l'un des atomes du groupe principal E est en position axiale, tandis que l'autre est en position équatoriale.
- Dans le deuxième isomère **b**, les deux atomes du groupe principal E occupent les positions équatoriales.
- Dans le troisième isomère **c**, les deux atomes du groupe principal E occupent les positions axiales.

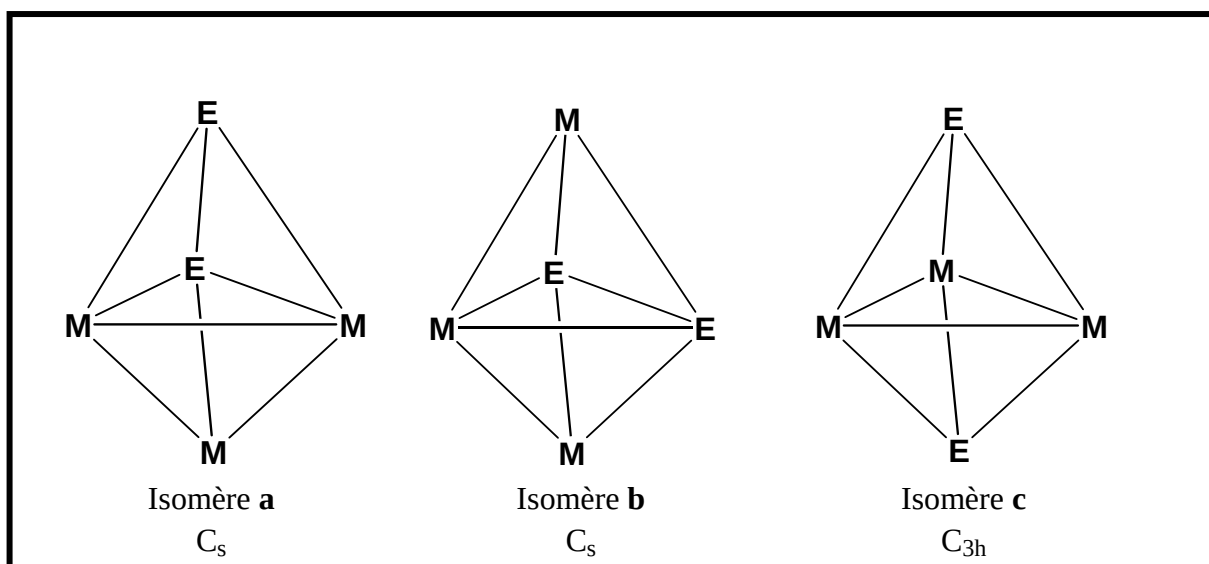


Figure 1- Structures des trois isomères possibles de squelette M_3E_2 .

Le but principal consiste à étudier l'effet du métal de transition d'un même groupe et l'effet de l'élément principal sur la structure et la stabilité des différents isomères de squelette de ces composés, en calculant les grandeurs énergétiques (énergies relatives, écarts HOMO/LUMO), ainsi que les paramètres structuraux (distances et angles) et les moments dipolaires.

A cet effet, nous avons mis en œuvre des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au moyen du logiciel ADF [52].

Cette introduction générale fait l'objet du chapitre I.

Dans le chapitre II, nous exposons les différentes règles de comptage électronique.

Le chapitre III traite de façon générale des méthodes utilisées en chimie quantique et de façon détaillée de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le chapitre IV se divise en deux parties, la première est consacrée à l'étude du carborane $C_2B_3H_5$ et de l'anion borane $B_5H_5^{2-}$. La deuxième partie porte sur l'étude des clusters organométalliques de cœur M_3E_2 , classés respectivement en quatre séries:

Première série: contient les composés de formule $M_3E_2(CO)_9$ avec

$M = Ru, E = Bi, Sb, As, P, N, CH.$

Deuxième série: regroupe les composés de formule $M_3(CO)_9E_2^{2+}$ avec

$M = Ru, E = NH, PH.$

Troisième série: contient les composés de formule $M_3E_2(CO)_9$ avec

M = Fe, E = Bi, Sb, As, P, N, CH.

Quatrième série: regroupe les composés de formule $M_3(CO)_9E_2^{2+}$ avec

M = Fe, E = NH, PH.

Une conclusion générale est donnée dans le chapitre V.

Nous avons consigné, en annexe:

Annexe A- Tableaux de données et de résultats obtenus en méthode DFT.

Annexe B- Tableau périodique des éléments.

Bibliographie.

- [1] (a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Adv. Inorg. Chem., John Wiley and Sons, New York, **5^{ème} Ed.** (1988) 1052; (b) F. A. Cotton, Quart. Rev. Chem. Soc., **20** (1966) 389.
- [2] F. A. Cotton, Chemical Application of Groupe Theory, John Wiley and Sons, New York, **3^{ème} Ed.** (1990) 230.
- [3] E. R. Corey, L. F. Dahl and W. Beck, J. Am. Chem. Soc., **85** (1963) 1202.
- [4] P. Chini, J. Organomet. Chem., **200** (1981) 37.
- [5] B. F. G. Johnson and J. Lewis, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **24** (1981) 225.
- [6] J. W. Lauher, J. Am. Chem. Soc., **100** (1978) 5305.
- [7] C. E. Briant, K. P. Hall and D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1984) 290.
- [8] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, Introduction to Cluster Chemistry, Ed. Prentice-Hall International Editions, (1990).
- [9] G. Wulfsberg, Inorganique Chemistry, Dunod, Paris, (2002).
- [10] J. Plesek, Chem. Rev., **92** (1992) 269.
- [11] N. V. Sidgwick and H. E. Powell, Proc. Roy. Soc., **A176** (1940) 153.
- [12] (a) K. J. Wade, Transition Metal Cluster, B. F. G. Johnson, John Wiley and Sons, New York, (1981) 193; (b) K. J. Wade, Inorg. Chem. Radiochem., **18** (1976) 1; (c) K. J. Wade, Chem. Soc. Chem. Commun., (1971) 792.
- [13] (a) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, Struc. 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
- [14] (a) R. Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21** (1982) 711; (b) M. Elian, M.-L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, Inorg. Chem. **15** (1976) 1148.
- [15] H. Wadepohl, H. Pritzkow, Polyhedron, **8** (1989) 1939.
- [16] S. Jeannin, Y. Jeannin, F. Robert and C. Rosenberger, J. Organomet. Chem., **448** (1993) 151.
- [17] R. B. A. Pardy, G. W. Smith and M. E. Vickers, J. Organomet. Chem., **252** (1983) 341.
- [18] (a) R. C. Dobbie, E. Wan, M. Black, J. B. Leach and T. Onak, J. Organomet. Chem., **114** (1976) 233; (b) T. Onak and E. Wan, J. C. S. Dalton, (1974) 665.

- [19] (a) J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, R. Lissilour, M. J. McGlinchey and G. Jaouen, *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 218; (b) M. J. McGlinchey, M. Mlekuz, P. Bougeard, B. G. Sayer, A. Marinetti, J.-Y. Saillard, G. Jaouen, *can. J. Chem.*, **61** (1983) 1319.
- [20] S. Kahlal, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *New J. Chem.*, **15** (1991) 843.
- [21] Z. nomikou, J.-F. Halet and R. Hoffmann, *Organometallics*, **9** (1990) 588.
- [22] (a) N. S. Lokbani-Azzouz, A. Boucekkine, J.-F. Halet and J.-Y. Saillard, *J. Cluster Science*, **14** (2003); (b) N. S. Lokbani-Azzouz, K. Costuas, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **571** (2001) 1.
- [23] J.-F. Halet, *Coord. Chem. Rev.*, **635** (1995) 637.
- [24] R. L. Dekock and C. P. Jasperse, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 3848.
- [25] P. Brint, J. P. Cronin, E. Seward and T. Whelan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 975.
- [26] (a) Q. Sun, Q. Wang, J.-Z. Yu, V. Kumar and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 193408; (b) Q. Wang, Q. Sun, J.-Z. Yu, B. L. Gu, Y. Kawazoe, Y. Hashi, *Phys. Rev. A*, **62** (2000) 063203; (c) Q. Wang, Q. Sun, M. Sakurai, J.-Z. Yu, B.-L. Gu, K. Sumiyama, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 12672.
- [27] M. G. Davidson, A. K. Hughes, T. B. Marder, K. Wade, *Contemporary Boron Chemistry*, Royal Society of Chemistry, (2000).
- [28] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, (1997).
- [29] S. Hermanek, *Boron Chemistry*, *Chem. Rev.*, **92** (1992) 1.
- [30] W. Siebert, *Advances in Boron Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1997).
- [31] G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams, *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, (1991).
- [32] I. Shapiro, B. Keilin, R. E. Williams and C. D. Good, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3167.
- [33] C. D. Good and R. E. Williams, *Chem. Abstr.*, **57** (1962) 12534b.
- [34] I. Shapiro, C. D. Good, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 3837.
- [35] R. E. Williams, C. D. Good and I. Shapiro, 140th National Meeting of the Amer. Chem. Soc., Chicago, **III** (1961) 14N.
- [36] A. B. Burg and T. J. Reilly, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 1962.
- [37] (a) J. F. Ditter, E. B. Klusmann, J. D. Oakes and R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 889; (b) J. F. Ditter, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1748.

- [38] M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 4220.
- [39] A. Salam, M. S. Deleuze, J.-P. François, *Chem. Phys.*, **271** (2001) 17.
- [40] (a) M. L. McKee, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 9273; (b) M. L. McKee, *Theochem.*, **168** (1988) 191.
- [41] (a) M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 12385; (b) M. Bühl, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 477.
- [42] P. v. R. Schleyer, M. Bühl, R. A. Greatrex, M. A. Fox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23** (1993) 1766.
- [43] M. Hofmann, M. A. Fox, R. A. Greatrex, P.v. R. Schleyer, J. W. Bausch, R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 6170.
- [44] M. Diaz, J. Jaballas, J. Arias, H. Lee, T. Onak, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 4405.
- [45] (a) P. v. R. Schleyer, G. Subramanian, H. Jiao, K. Najafian, M. Hofmann, In *Advances In Boron Chemistry*, W. Siebert, Ed., the Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, (1997); (b) P. v. R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 9988.
- [46] M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 8001.
- [47] R. N. Grimes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1895.
- [48] R. W. Jotham and D. J. Reynolds, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3181.
- [49] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
- [50] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, New York, (2001).
- [51] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Startman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Pettersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. B. Keith, M. L. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and, J. A. Pople., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
- [52] Amsterdam Density Functional (ADF) Program, Version 2002, Vrije Universiteit, Amsterdam, Netherlands, (2002).

Chapitre II

REGLES DE COMPTAGE ELECTRONIQUE

1. Introduction.

Le mot cluster a été attribué pour la première fois par Cotton en 1966 [1], qui l'a défini comme un composé constitué d'un groupe d'atomes liés entre eux constituant ainsi un arrangement polygonal, auxquels sont attachés des ligands de nature quelconque, situés à l'extérieur [2].

Il existe plusieurs types de clusters, qui se présentent ainsi:

- Des clusters « nus », de structure dépourvue de ligands fixés sur le métal. Ils sont constitués par les anions, cations et les homopolyatomiques d'éléments du bloc s, p et de la fin du bloc d. A titre d'exemple, citons: Au_4^{2+} , As_4 et Sn_5^{2-} .
- Des composés d'éléments du bloc p possédant des ligands fixés sur les atomes formant ainsi la cage de ces clusters, comme par exemple l'anion borane $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$, n est le nombre d'atomes.
- Des métaux carbonylés polynucléaires et des anions carbonylates, comme par exemple $\text{Mn}(\text{CO})_y^{-z}$, y désigne le nombre d'atomes de carbonyle et z est la charge du cluster.
- Des métaux carbonylés polynucléaires, des anions carbonylates contenant un atome non-métallique et des clusters contenant des éléments du groupe principal. Le cluster $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ en est un exemple.
- Des clusters d'autres métaux contenant de petits atomes non-métalliques en leur centre, comme par exemple le cluster Rb_9O_2 .
- Des clusters très volumineux (ou composés géants), comme le cluster $\text{Au}_{55}\text{L}_n^{+x}$ où L désigne un ligand, n est le nombre de ligands et x est la charge du cluster.

La structure des clusters a longtemps fasciné les chimistes et a conduit au développement de nombreuses approches qualitatives.

Des règles empiriques ont été élaborées, afin de rationaliser leur mode de liaison en donnant une relation entre le compte électronique de ces composés et leur géométrie.

Ces règles de comptages électroniques se basent sur le principe de stabilité d'ordre thermodynamique et cinétique des structures à couches fermées [3,4]. Ainsi une molécule est dite stable quand un écart énergétique HOMO/LUMO (ΔE) significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes qui sont occupées des OM antiliantes qui sont vacantes (figure 1). Les abréviations HOMO (Highest Occupied Molecular

Orbital), LUMO (Lowest Unnocupied Molecular Orbital) désignent respectivement l'OM, la plus haute occupée et l'OM la plus basse vacante.

Notons qu'une occupation incomplète des OM non liantes dégénérées conduit à une instabilité thermodynamique de type Jahn-Teller [5]. Dans ce cas, la molécule pourra exister avec une structure différente de la structure considérée et de plus l'occupation partielle de ces mêmes OM donnent des niveaux vacants à basses énergies, donc très accepteurs entraînant une instabilité cinétique.

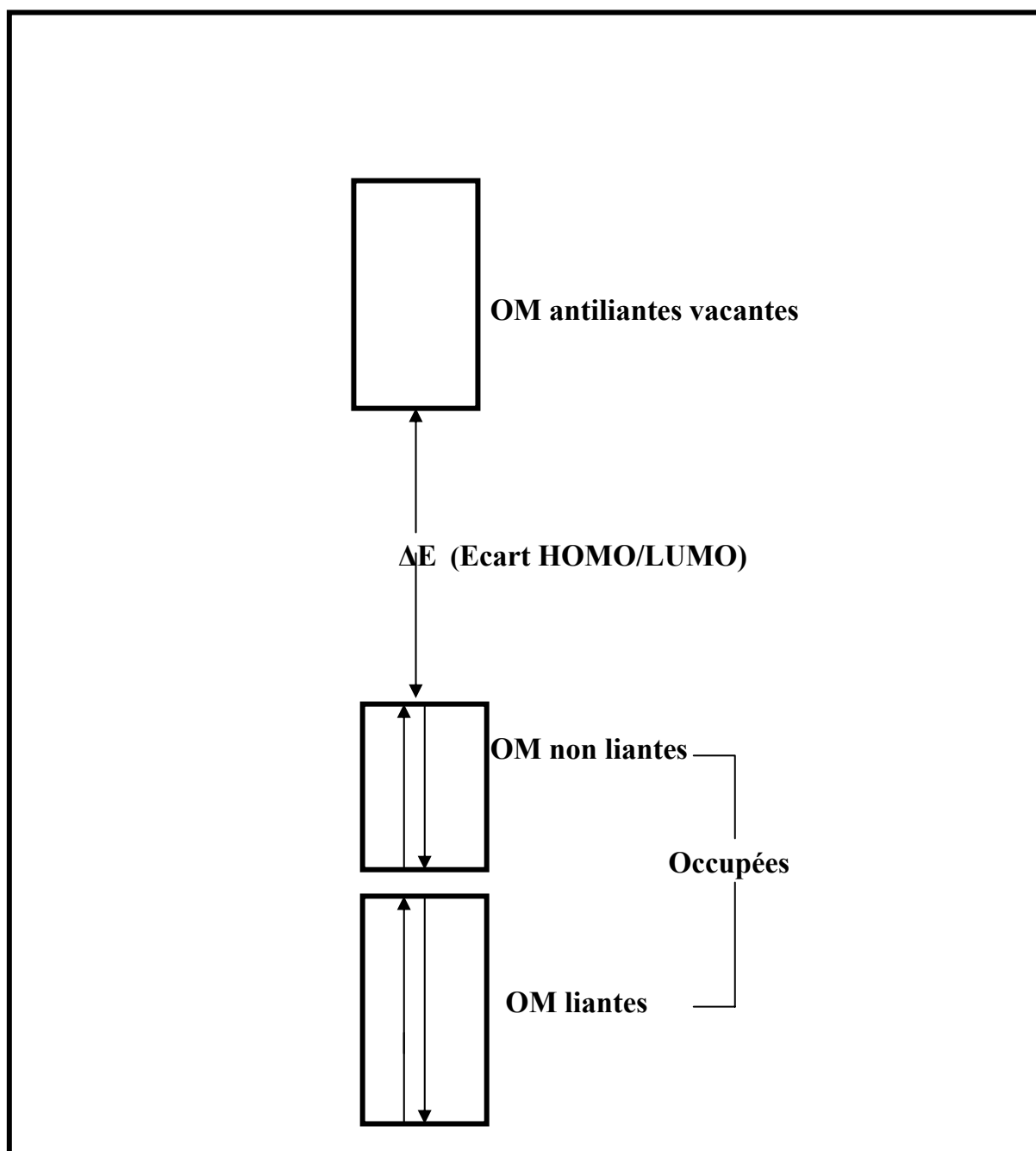


Figure 1: Diagramme orbitalaire d'une molécule diamagnétique stable.

Il paraît évident qu'il existe une relation directe entre la géométrie et le nombre de niveaux liants et non liants, peuplés par des électrons. Nous pouvons donc dire que c'est le compte électronique qui assure la stabilité de la molécule et sa variation entraîne une modification de la structure moléculaire.

2. Règles de comptage électronique.

2.1- La règle des 18 électrons (EAN).

Sidgwick et collaborateurs [6] ont élaboré la règle EAN (Effective Atomic Number Rule), en se basant sur un modèle qui suppose des liaisons localisées à deux centres et à deux électrons. Cette règle stipule que dans une molécule covalente stable, tout atome a tendance à avoir un nombre d'électrons de valence égal à celui du gaz rare le plus proche. La configuration électronique des composés organométalliques du bloc d peut être déterminée en utilisant cette règle. Dans ces composés, chaque atome métallique est entouré de 18 électrons, le nombre d'électrons de valence est égal à 8 (règle de l'octet) pour les éléments du bloc p.

Cette règle peut être vérifiée en considérant un complexe ML_n où M est un métal de transition lié à n ligands L avec $n \leq 9$, donnant chacun un doublet électronique. L'atome de métal comporte 9 orbitales atomiques (OA) de valence: 5 OA nd, 3 OA $(n + 1)$ p et 1 OA $(n + 1)$ s, n étant le nombre quantique principal. L'interaction des n orbitales de ligands avec les 9 OA du métal, conduit à la formation de $(9 + n)$ OM dont n OM liantes forment les liaisons M-L et n OM antiliantes, les $(9 - n)$ OA qui n'interagissent pas et sont donc non liantes (figure 2).

En tenant compte du principe de stabilité de la molécule donnée précédemment, nous avons $[n + (9 - n)]$ OM occupées chacune par deux électrons donnant la règle des 18 électrons et conférant au métal la configuration $n s^2 (n - 1) d^{10} n p^6$.

D'après cette règle, le nombre totale d'électrons de valence (Ne) dans les clusters est donné par [7]:

$$Ne = 8n - 2E \quad \text{pour les atomes du groupe principal.}$$

$$Ne = 18n - 2E \quad \text{pour les atomes de métaux de transition.}$$

Où n est le nombre d'atomes formant le squelette du cluster et E est le nombre d'arêtes.

Les carbonyles mononucléaires des éléments du bloc d sont de bons exemples illustrant la règle des 18 électrons, comme $Fe(CO)_5$ et $Cr(CO)_9$ [8].

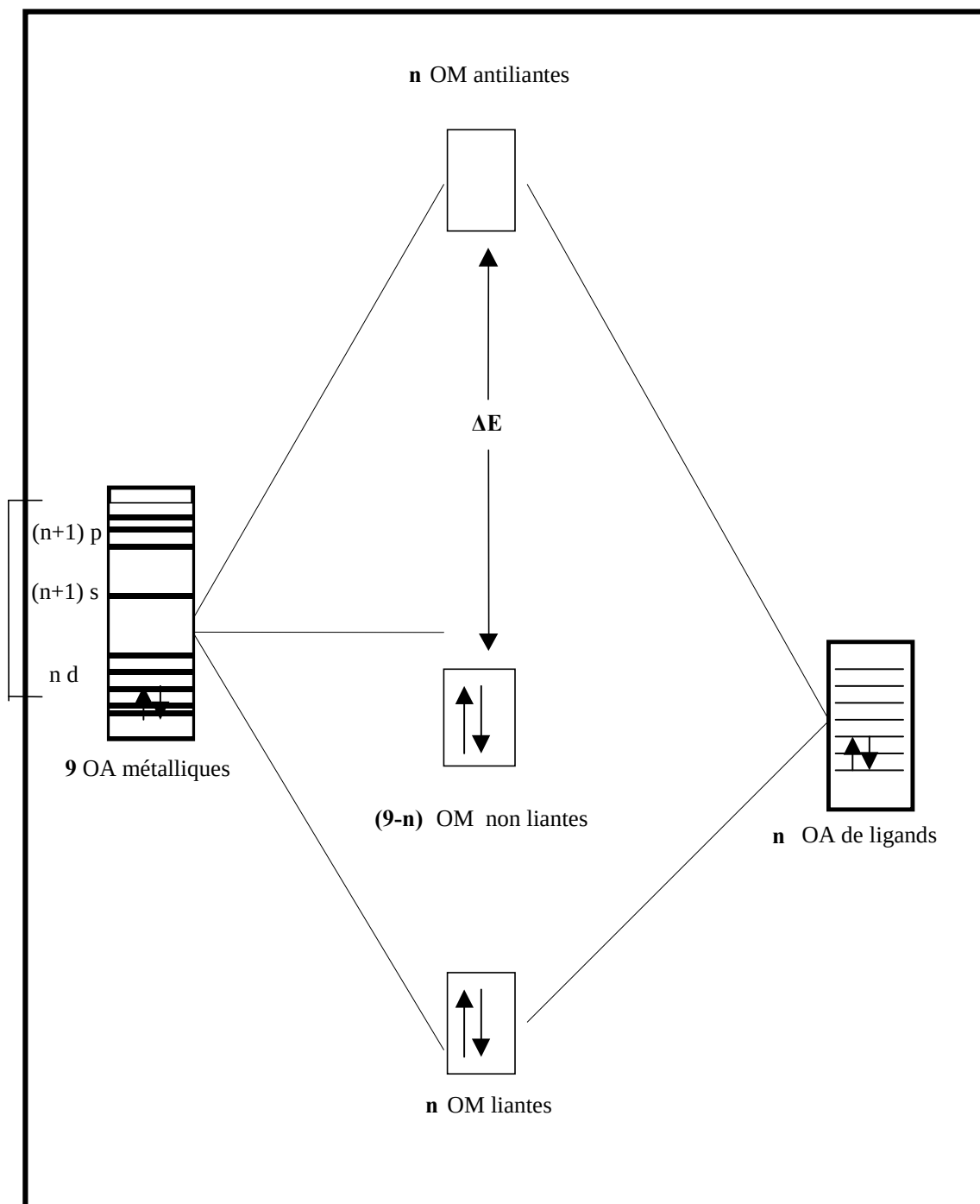


Figure 2: Diagramme d'interaction orbitalaire d'un complexe ML_n .

2.2- Limitation de la règle des 18 électrons (EAN).

La règle des 18 électrons présente des limitations. C'est le cas par exemple des clusters où la connectivité entre les atomes est très importante [9], comme dans le cluster octaédrique $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ [10]. Le modèle localisé de la liaison chimique s'avère alors inadéquat car cette règle prévoit 84 électrons de valences alors qu'il en possède 86.

Afin de surmonter ce problème, d'autres règles ont été élaborées, dites règles de comptage électroniques des modèles délocalisés, citons par exemple l'approche de J. W. Lauher [11] où le nombre d'électrons de valence total a été calculé en méthode de Hückel étendue (EHT) [12] pour des clusters *closo* de rhodium de tailles et de géométries différentes.

Cette étude suppose que les structures stables sont celles qui possèdent des OM antiliantes inoccupées de haute énergie. Des structures polyédriques possédant des basses valeurs de nombre d'électrons de valence (NEV) ont été envisagées par le même auteur.

Quelques résultats donnés par Lauher sont représentés dans le tableau suivant [8].

Tableau 1: Géométries des clusters d'éléments du bloc d déterminées par Lauher.

nombre de sommets (n)	Géométrie	NEV
5	Bipyramide à base triangulaire	72
	Bipyramide à base carrée	74
6	Octaèdre	86
	Tétraèdre bi-cappé	84
7	Bipyramide à base pentagonale	98
8	Octaèdre bi-cappé	110
9	Octaèdre tri-cappé	126
12	Icosaèdre	170
14	Cubique à faces centrées	180

D'autres approches basées sur la topologie de la structure des clusters (nombre de sommets, d'arêtes et de faces) ont été proposées. Citons la règle de R. B. King qui s'appuie sur la théorie des graphes [13,14] et celle de Teo basée sur le théorème d'Euler [15].

La théorie la plus utilisée est la théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP) [16,17]. Elle a connu un développement très rapide grâce à sa combinaison avec l'analogie isolobale introduite par Hoffmann et collaborateurs [18].

2.3- La théorie des Paires d'Electrons de Squelette dans les Polyèdres (PSEP).

La théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP) (Polyhedral Squeletal Electron Pair) a été établie en 1973, par Wade [16] puis développée par Mingos [17]. Cette théorie corrèle la géométrie de la cage cluster au nombre de paires d'électrons qui sont délocalisées sur l'ensemble de la cage cluster.

Ces règles ont été d'abord appliquées aux composés boranes et carboranes [16a] puis étendues aux clusters organométalliques [17a,19] en se basant sur l'analogie isolobale entre un fragment BH et différents fragments ML_n .

a- Clusters boranes et carboranes.

Nous pouvons distinguer quatre types de clusters boranes et carboranes s'inscrivant tous dans des polyèdres à faces triangulaires appelés deltaèdres: *closo*, *nido*, *arachno* et *hypho* (figure 3).

- Les espèces *closo* de formule $B_nH_n^{2-}$ se définissent par une occupation complète de tous les sommets et possèdent $(4n+2)$ électrons de valence et $(n+1)$ paires d'électrons de squelette (PES).
- Les espèces *nido*, *arachno* et *hypho* adoptent des géométries plus ouvertes et présentent respectivement un, deux et trois sommets vacants sur leur deltaèdre de formules respectives B_nH_{n+4} , B_nH_{n+6} et B_nH_{n+8} associées aux formules déprotonées $B_nH_n^{4-}$, $B_nH_n^{6-}$ et $B_nH_n^{8-}$. Ces espèces possèdent $(2n+4)$, $(2n+6)$ et $(2n+8)$ électrons de valence respectives et ont $(n+2)$, $(n+3)$ et $(n+4)$ PES.

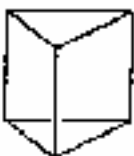
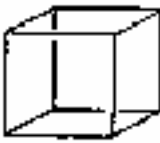
Nombre de PES	Closo	Nido	Arachno	Tri-connecté
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				

Figure 3: Exemples de polyèdres deltaédriques et tri-connectés

Nous avons consigné dans le tableau 2 suivant, quelques exemples de types de clusters avec le nombre de PES associé [7,8].

Tableau 2: Exemples de clusters boranes et carboranes: *closo*, *nido* et *arachno*.

N	n	Polyèdre	<i>Closo</i>	<i>nido</i>	<i>Arachno</i>
6	5	Bipyramide à base triangulaire D_{3h}	$C_2B_3H_5$		$B_3H_8^-$
7	6	Octaèdre O_h	$B_6H_6^{2-}$	B_5H_9	B_4H_{10}
8	7	Bipyramide pentagonale D_{5h}	$B_7H_7^{2-}$	B_6H_{10}	B_5H_{11}
12	11	Octadécaèdre C_{2v}	$B_{11}H_{11}^{2-}$	$B_{10}H_{14}$	B_9H_{15}
13	12	Icosaèdre I_h	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$CB_{10}H_{13}^-$	$B_{10}H_{15}^-$

Closo: mot grec qui veut dire cage, *nido*: mot latin qui veut dire nid et *arachno*: mot grec qui veut dire toile.

b- Clusters inorganiques.

Pour étendre les règles de la théorie PSEP énoncées pour les boranes et carboranes aux clusters inorganiques en particulier organométalliques, Wade et Mingos [16,17] ont utilisé le principe isolobal entre les fragments BH et ML_n . Cette analogie stipule que deux fragments sont dits isolobaux s'ils présentent des jeux 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. A titre d'exemple, dans les deux fragments $M(CO)_3$ ($M = Fe, Ru, Os$) et BH, chaque fragment possède un jeu de trois OMF: l'une est de symétrie σ et les deux autres sont de symétrie π . Les OMF de ces fragments sont données dans la figure 4 [20].

Nous avons reporté dans la figure 5 quelques fragment qui vérifient ce critère [8].

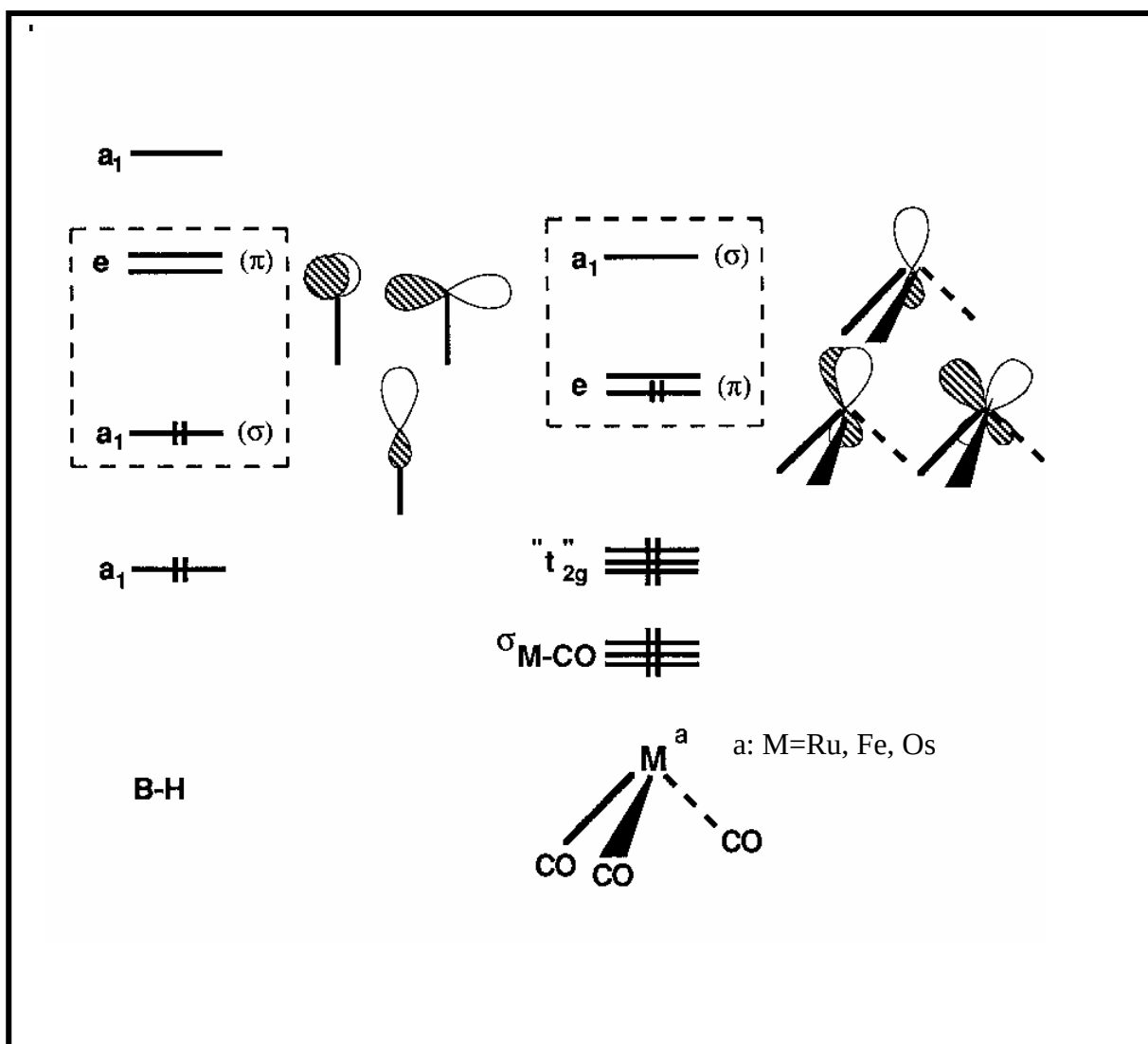


Figure 4: Orbitales moléculaires frontières des fragments isolobaux BH et $M(CO)_3$.

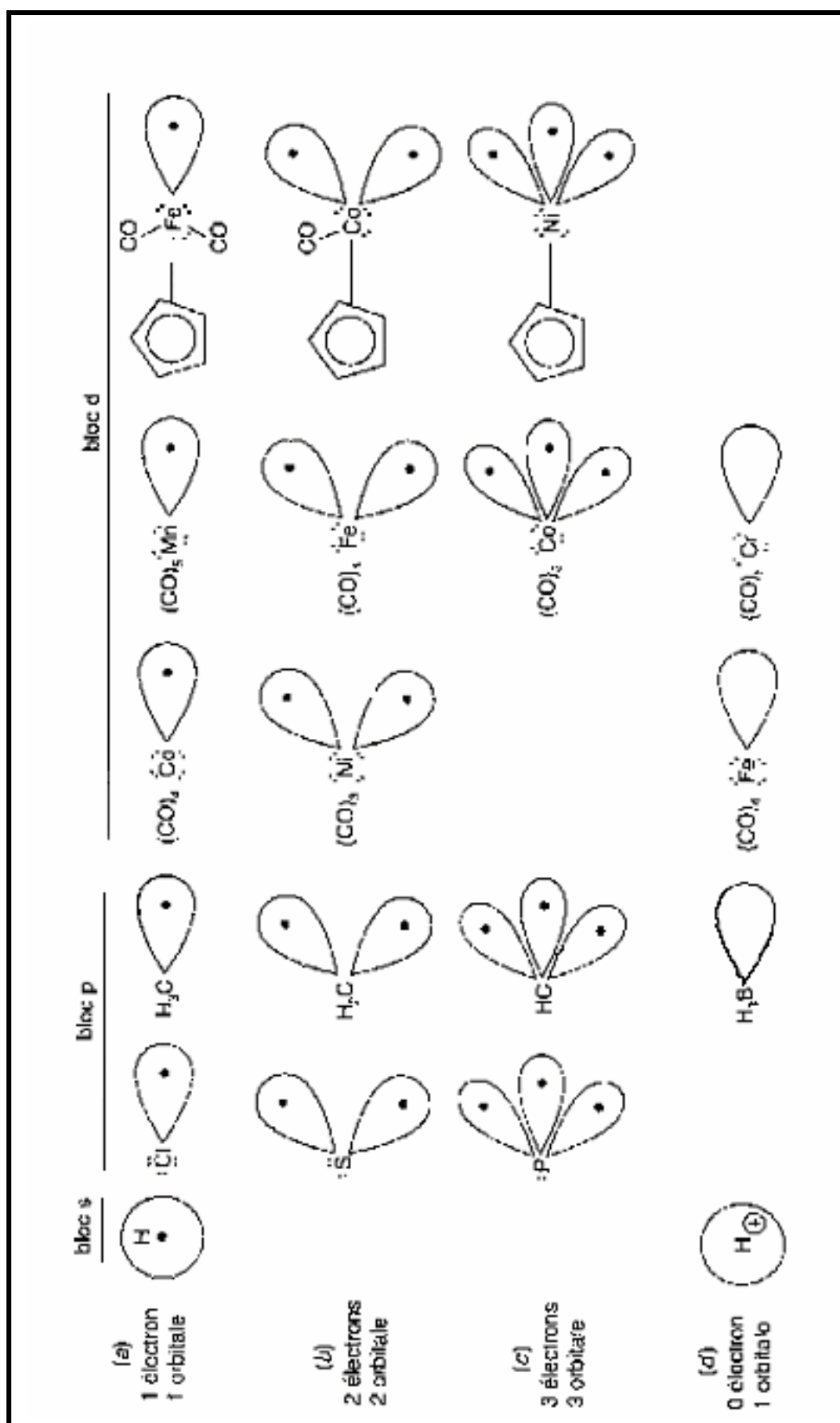


Figure 5: Exemples de fragments isolobaux.

Les clusters qui ne s'inscrivent pas dans une sphère unique peuvent être aussi décrits par les règles de la théorie PSEP, tels que les clusters condensés, les clusters à arêtes ou à faces pontées.

c- Clusters condensés.

Les clusters condensés proviennent de la condensation de plusieurs polyèdres se partageant un sommet, une arête, ou une face.

Le principe de la condensation polyédrique [21,22] nous permet de caractériser ces clusters condensés par leur nombre d'électrons de valence qui s'explique ainsi:

Pour deux polyèdres condensés A et B ayant a et b électrons de valence, si les atomes mis en jeu 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.

d- Clusters à arêtes ou faces pontées.

α . Arête ou face pontée par un ligand.

Nous pouvons distinguer deux types de ligands ponteurs [20]:

- Ligands permettant aux atomes constituant la cage cluster d'obtenir leur environnement conique.
- Ligands dont leurs électrons contribuent dans le nombre de PES dits supplémentaires. Ces derniers donnent leurs électrons au squelette du cluster. Par exemple l'atome de chlore qui constitue un exemple est donneur d'un électron quand il est dans une position terminale, de trois électrons quand il est ponteur d'une arête et de cinq électrons quand il est ponteur d'une face.

β . Principe du chapeau.

D'après ce principe établie par Mingos [23], le nombre d'OM liantes d'un deltaèdre, dont une ou plusieurs faces sont coiffées par des fragments coniques, ne change pas, le fait que les OMF du fragment coiffant interagissent avec les OM de cluster non coiffé qui

sont déjà occupées et qui proviennent des OMF des différents fragments formant le cluster.

Le nombre d'électrons de valence du cluster augmente par l'ajout des électrons périphériques, sans changer le nombre de PES constituant le cluster.

3. Différentes façons de compter les électrons dans les clusters inorganiques.

Une autre façon de compter les électrons est de considérer le nombre total d'électrons de valence du cluster CVE (Cluster Valence Electron) [20,24], qui inclut les électrons de squelette ainsi que les électrons périphériques, c'est à dire les électrons des paires libres des atomes nus du groupe principal E (OA s), les doublets liants des fragments E-R (σ E-R), les doublets non liants des orbitales d des métaux et liants (σ M-L) des fragments ML_n . Il en résulte qu'il faut ajouter au nombre de PES, 2 électrons pour chaque fragment E ou E-R et 12 électrons pour chaque fragment ML_n .

Nous donnons à titre d'exemple, le calcul du CVE pour les composés que nous étudions dans le chapitre IV.

- Le cluster $B_5H_5^{2-}$ possède:

$$6 \times 2 = 12 \quad \text{pour les électrons de squelette.}$$

$$5 \times 2 = 10 \quad \text{pour les électrons des paires libres des atomes de B.}$$

$$6 \times 2 + 5 \times 2 = 22 \text{ CVE}_s.$$

- Le cluster $C_2B_3H_5$ possède:

$$6 \times 2 = 12 \quad \text{pour les électrons de squelette.}$$

$$2 \times 3 = 6 \quad \text{pour les électrons des paires libres des atomes de B.}$$

$$2 \times 2 = 4 \quad \text{pour les électrons des fragments C-H.}$$

$$6 \times 2 + (2 \times 3 + 2 \times 2) = 22 \text{ CVE}_s.$$

- Le cluster $Ru_3Bi_2(CO)_9$ possède:

$$6 \times 2 = 12 \quad \text{pour les électrons de squelette.}$$

$$12 \times 3 = 36 \quad \text{pour les électrons périphériques des fragments } Ru(CO)_3.$$

$$2 \times 2 = 4 \quad \text{pour les électrons des paires libres des atomes de B.}$$

$$6 \times 2 + (12 \times 3 + 2 \times 2) = 52 \text{ CVE}_s.$$

En chimie organométallique, nous pouvons également dénombrer les électrons par le nombre de valence métallique (EVM). Notons que dans cette façon de compter, on ne considère pas les électrons périphériques des fragments E ou E-R.

Un exemple de calcul du nombre d' EVM est donné dans le chapitre IV.

4. Conclusion.

Les règles de comptage électronique permettent de rationaliser et de prédire la topologie des clusters, mais elles sont basées sur le principe des structures à couches fermées qui prévoit un grand écart énergétique HOMO/LUMO, qui est synonyme de stabilité.

Quand ce principe à couches fermées n'est plus applicable, ces règles qui associent un compte électronique à un arrangement structural ne sont plus vérifiées [25], c'est à dire qu'un arrangement structural correspond à plusieurs comptes électroniques.

Le succès des règles de la théorie PSEP est dû en grande partie à l'analogie isolobale, mais cette dernière entraîne aussi des limitations. Cette règle ne fait pas de différence entre les fragments isolobaux qui sont comparables mais ne sont pas identiques.

Cette théorie ne peut pas prédire la stabilité relative entre les isomères d'un cluster. Aussi, des calculs théoriques s'avèrent nécessaires pour pouvoir discuter de la stabilité relative des isomères.

Bibliographie.

- [1] (a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, Adv. Inorg. Chem., John Wiley and Sons, New York, **5^{ème} Ed.** (1988) 1052; (b) F. A. Cotton, Quart. Rev. Chem. Soc., **20** (1966) 389.
- [2] F. A. Cotton, Chemical Application of Groupe Theory, John Wiley and Sons, New York, **3^{ème} Ed.** (1990) 230.
- [3] T. A. Albright, J. K. Burdett, and M. H. Whangbo, Orbital Interaction in Chemistry, Ed. John Wiley and Sons, New York, (1985).
- [4] Y. Jean, F. Volatron, Les Orbitales Moléculaire en Chimie, Ed. McGraw-Hill, (1991).
- [5] H. A. Jahn and E. Teller, Proc. Roy. Soc., **A161** (1937) 220.
- [6] N. V. Sidgwick and H. E. Powell, Proc. Roy. Soc., **A176** (1940) 153.
- [7] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, Introduction to Cluster Chemistry, Ed. Prentice-Hall International Editions, (1990).
- [8] G. Wulfsberg, Inorganique Chemistry, Dunod, Paris, (2002).
- [9] N. Nebbache, Thèse de Magister, Constantine, (1996).
- [10] R. Hoffman, H. Lorez, Chem. Ber., **107** (1974) 996.
- [11] J. W. Lauher, J. Amer. Chem. Soc., **100** (1979) 5305.
- [12] R. Hoffmann, J. Chem. Phys., **39** (1963) 1397.
- [13] R. B. King and D. H. Bouvray, J. Am. Chem. Soc., **99** (1977) 7843.
- [14] R. B. King, Inorg. Chem. Acta., **116** (1986) 99.
- [15] (a) B. K. Teo, Inorg. Chem., **24** (1985) 1627; (b) B. K. Teo, Inorg. Chem., **23** (1984) 1251.
- [16] (a) K. J. Wade, Transition Metal Cluster, B. F. G. Johnson, Ed., John Wiley and Sons, New York, (1981) 193; (b) K. J. Wade, Inorg. Chem. Radiochem., **18** (1976) 1; (c) K. J. Wade, Chem. Soc. Chem. Commun., (1971) 792.
- [17] (a) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, Struc. 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.
- [18] (a) R. Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21** (1982) 711; (b) M. Elia, M.-L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, Inorg. Chem., **15** (1976) 1148.
- [19] (a) R. E. Williams, Inorg. Chem., **10** (1971) 210; (b) R. E. Williams, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., **18** (1976) 67.
- [20] S. Kahlal, Thèse de Doctorat, Rennes 1, (1992).

- [21] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Struct. and Bond.*, **87** (1997) 81.
- [22] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 706.
- [23] D. M. P. Mingos, M. I. Forsyth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1977) 610.
- [24] J.-F. Halet, *Coord. Chem. Rev.*, **635** (1995) 637.
- [25] B. Zouchoune, *Doctorat d'état en Chimie*, Constantine, (2001).

CHAPITRE III

METHODES DE

LA CHIMIE QUANTIQUE

1. Equation de Schrödinger.

L'équation de Schrödinger [1], pour les états stationnaires d'un système moléculaire quelconque à n électrons et M noyaux s'écrit:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (3.1)$$

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

L'opérateur hamiltonien pour un système moléculaire comprenant des électrons de coordonnées (r) et des noyaux de coordonnées (R) s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) \quad (3.2)$$

où les différents opérateurs s'expriment en u. a. par:

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

$$\hat{T}_N(R) = \sum_{K=1}^M -\frac{1}{2 M_K} \Delta_K \quad \text{Opérateur énergie cinétique des noyaux de masse } M_K.$$

$$\hat{V}_{EN}(r, R) = -\sum_i^n \sum_K^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad \text{Opérateur d'attraction électron-noyau.}$$

$$\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Opérateur de répulsion électron-électron.}$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{K < L} \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad \text{Opérateur de répulsion noyau-noyau.}$$

$$\Delta_i \text{ est l'opérateur Laplacien relatif à l'électron } i \text{ et s'écrit: } \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2},$$

Z_K , Z_L désignent les charges du K ième et L ième noyau. Les grandeurs r_{iK} , r_{ij} et r_{KL} caractérisent respectivement la distance entre l'électron i et le noyau K , la distance entre les deux électrons i et j et enfin la distance entre les noyaux K et L .

L'opérateur hamiltonien du système dépend des coordonnées électroniques, ainsi que des coordonnées nucléaires, la fonction d'onde totale du système $\Psi(r, R)$ est également fonction des coordonnées électroniques (r) et nucléaires (R).

La résolution de l'équation (3.1) qui nécessite la séparation des coordonnées nucléaires et électroniques est généralement résolue dans le cadre non relativiste et de l'approximation de Born Oppenheimer [2].

L'approximation non relativiste consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

Dans l'approximation de Born Oppenheimer et en raison de la faible masse des électrons comparée à celle du noyau, nous pouvons considérer que les électrons, se meuvent dans le champ des noyaux fixes. Il est alors possible de traiter les mouvements électroniques et nucléaires de manière indépendante.

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 $\Psi_N(R)$.

$$\Psi(r, R) = \Psi_{el}(r, R) \Psi_N(R) \quad (3.3)$$

Les coordonnées nucléaires R deviennent alors des paramètres fixés.

Le problème se réduit à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{el} \Psi_{el}(r, R) \quad (3.4)$$

E_{el} est l'énergie électronique et $\hat{H}_{el}$ est l'hamiltonien électronique donné par:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_E(r) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) \quad (3.5)$$

Le terme de répulsion des noyaux $\hat{V}_{NN}(R)$, étant constant pour une configuration nucléaire donnée, est souvent omis de l'hamiltonien et est rajouté à l'énergie électronique en fin de calcul.

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger n'est possible que pour les systèmes simples tels que l'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes.

Pour un système polyélectronique, cette équation ne peut pas être résolue exactement à cause de la présence du terme de répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$, qui dépend des coordonnées des deux électrons. La séparation des variables s'avère impossible.

Sa résolution nécessite l'utilisation des approximations.

On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques:

- Les méthodes non empiriques (ou *ab initio*), les méthodes semi-empiriques et les méthodes empiriques, qui proviennent de la résolution approchée de l'équation (3.1).
- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), basée sur une approche différente.

Dans la première catégorie, la détermination des propriétés électroniques de tout système moléculaire nécessite la connaissance de la fonction d'onde avant tout, tandis que dans la seconde catégorie, c'est plutôt la connaissance de la densité électronique qui détermine ces propriétés.

2. Méthodes *ab initio*.

2.1- Méthode de Hartree-Fock (HF).

La méthode de Hartree-Fock (HF) [3,4] utilise l'approximation orbitale (ou modèle à particules indépendantes), qui associe aux électrons des fonctions monoélectroniques appelées orbitales moléculaires (OM) notées Φ_k . Chaque fonction d'onde est le produit d'une fonction des coordonnées d'espace par une fonction de spin (α ou β) donnant des spinorbitales monoélectroniques.

Dans le cas d'un système non radicalaire à nombre pair d'électrons (à couches complètes), le nombre m de fonctions monoélectroniques ou spinorbitales est tel que $m = n/2$.

Pour tenir compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe de Pauli, la fonction d'onde totale polyélectronique du système est écrite sous forme d'un produit antisymétrisé d'OM au moyen d'un déterminant de Slater [5].

$$\Psi_{el(1,2,\dots,n)} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1)\alpha(1) & \Phi_1(1)\beta(1) & \dots & \Phi_m(1)\alpha(1) & \Phi_m(1)\beta(1) \\ \Phi_1(2)\alpha(2) & \Phi_1(2)\beta(2) & \dots & \Phi_m(2)\alpha(2) & \Phi_m(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(n)\alpha(n) & \Phi_1(n)\beta(n) & \dots & \Phi_m(n)\alpha(n) & \Phi_m(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation.

L'énergie électronique totale du système associée à cette fonction d'onde normée

$\Psi_{el(1,2,\dots,n)}$ est calculée par la relation:

$$E_{el} = \langle \Psi_{el} | \hat{H}_{el} | \Psi_{el} \rangle \quad (3.7)$$

Où $\hat{H}_{el}$ est l'opérateur hamiltonien donné par la relation (3.5). En outre, en posant:

$$h^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_K^N \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (3.8)$$

Avec $h^c(i)$, désigne l'opérateur monoélectronique de cœur, qui décrit le mouvement de cet électron dans le seul champ des M noyaux.

L'expression de l'énergie E_{el} s'écrit:

$$E_{el} = \sum_{k=1}^m \left[2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (3.9)$$

h_{kk}^c , J_{kl} et K_{kl} sont respectivement les intégrales monoélectroniques de cœur, coulombiennes et d'échanges définies comme suit:

$$h_{kk}^c = \langle \phi_k(i) | h^c | \phi_k(i) \rangle \quad (3.10)$$

$$J_{kl} = \left\langle \phi_k(i) \phi_k(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_l(j) \phi_l(j) \right\rangle \quad (3.11)$$

$$K_{kl} = \left\langle \phi_k(i) \phi_l(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi_k(j) \phi_l(j) \right\rangle \quad (3.12)$$

La condition d'énergie minimale du système ($\delta E = 0$ et $\delta^2 E > 0$) doit être réalisée en respectant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde, en posant:

$$\langle \phi_k | \phi_l \rangle = \delta_{kl} \quad \left\{ \begin{array}{ll} 1 & \text{Si } k=l \\ 0 & \text{Si } k \neq l \end{array} \right. \quad (3.13)$$

La résolution de ce problème au moyen des multiplicateurs de Lagrange, conduit aux OM ϕ_K qui satisfont aux équations de Hartree Fock [3,4]:

$$\hat{F}(i) \phi_k(i) = e_k(i) \phi_k(i) \quad (3.14)$$

Dans cette relation, $\hat{F}$ est l'opérateur monoélectronique de Fock, qui s'exprime par:

$$\hat{F}(i) = h^c(i) + \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i)) \quad (3.15)$$

Rappelons que, $h^c(i)$ représente l'opérateur hamiltonien de cœur donné par l'expression (3.8).

L'opérateur de Coulomb $\hat{J}_l(i)$ et l'opérateur d'échange $\hat{K}_l(i)$, se définissent par leurs actions sur les OM de la manière suivante:

$$\hat{J}_l(i) \phi_k(i) = \left[\int \phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_l(j) d\tau_j \right] \phi_k(i) \quad (3.16)$$

$$\hat{K}_l(i) \phi_k(i) = \left[\int \phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_k(j) d\tau_j \right] \phi_l(i) \quad (3.17)$$

2.2- Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

a- Approximation CLOA.

Pour simplifier les équations Hartree-Fock, Roothaan a remplacé chaque orbitale moléculaire ϕ_k par une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques (OA), notées φ_t , au moyen de l'approximation CLOA [6]:

$$\phi_k = \sum_{t=1}^N C_{tk} \varphi_t \quad (3.18)$$

Où N est la dimension de la base utilisée.

En introduisant l'approximation CLOA dans les équations HF, nous obtenons les équations de Hartree-Fock-Roothaan, qui s'écrivent sous la forme matricielle suivante:

$$F C_k = e_k S C_k \quad (3.19)$$

Le système dit séculaire correspondant s'écrit:

$$\sum_{t=1}^n C_{tk} (F_{tu} - e_k S_{tu}) = 0 \quad (3.20)$$

Où:

F est la matrice de Fock, dont les éléments sont donnés par la relation suivante:

$$F_{tu} = h_{tu}^c + \sum_{r,s} p_{rs} \left[\langle tu | rs \rangle - \frac{1}{2} \langle tr | us \rangle \right] \quad (3.21)$$

h_{tu}^c sont les intégrales monoélectroniques de cœur.

p_{rs} et $\langle tu | rs \rangle$ étant respectivement, les éléments de la matrice densité et les intégrales de répulsion électroniques, donnés par les relations suivantes:

$$p_{rs} = 2 \sum_k^{occ} C_{rk} C_{sk} \quad (3.22)$$

$$\langle tu | rs \rangle = \iint \varphi_t^*(i) \varphi_u^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_r(j) \varphi_s(j) d\tau_i d\tau_j \quad (3.23)$$

e_k est l'énergie de l'OM ϕ_k

S est la matrice des intégrales de recouvrement dont les éléments sont:

$$S_{tu} = \langle \varphi_t / \varphi_u \rangle \quad (3.24)$$

Les équations de Hartree-Fock transforment le problème polyélectronique en une somme de problèmes monoélectroniques, mais dont la résolution n'est pas aisée car l'opérateur de Fock dépend des solutions des équations elles mêmes. Une procédure itérative de calcul, dite SCF (Self Consistent Field) doit être mise en œuvre. A partir d'un jeu de valeurs d'essai telles C_{tq}^0 pour l'ensemble des coefficients, on aboutit à un nouveau jeu de valeurs C_{tq}^1 par la résolution des équations obtenues. On répète la procédure jusqu'à ce que la convergence sur l'énergie soit atteinte.

La résolution du système séculaire (3.20) aboutit aux énergies e_k et aux coefficients

C_{tk} des OM ϕ_k .

L'expression de l'énergie totale E obtenue est donnée par:

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{K>L} Z_K Z_L \frac{1}{r_{KL}} \quad (3.25)$$

Lorsque la résolution des équations de HFR s'effectue sans aucune approximation apportée sur l'expression de l'hamiltonien du système ou sans introduire des paramètres empiriques dans les expressions des intégrales, la méthode de calcul est dite de type ab initio [7].

Plus le nombre de fonctions de base ϕ_t données dans l'approximation CLOA augmente, plus la description des OM sera meilleure, l'énergie totale SCF sera plus basse et le calcul sera plus précis. Notons que le temps de calcul dépend de la nature et de la taille de la base utilisée.

b- Choix de la base.

On distingue deux types de bases utilisées dans le calcul ab initio:

- Bases formées par les orbitales de Slater (STO) (Slater Type Orbital) [8].
- Bases formées par les orbitales Gaussiennes (GTO) (Gaussian Type Orbital) [9].

α - Base d'Orbitales de Slater STO.

Elles sont obtenues à partir des orbitales hydrogènoïdes et s'écrivent:

$$\phi_{n',l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n'-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.26)$$

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

Avec ζ , est l'exposant de Slater déterminé soit par des règles empiriques soit par optimisation. Il est donné par:

$$\zeta = \frac{Z'}{n' a_0} \quad (3.27)$$

n' , l et m désignent 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:

$$N = \frac{(2\zeta)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}} \quad (3.28)$$

Si l'OA de Hartree-Fock est représentée par une seule STO, la base est dite simple Zéta

(ou SZ) . Si 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,...STO pour représenter les orbitales de valence, la base de fonctions obtenue est dite split valence (SV-DZ,SV-TZ,...).

L'utilisation des bases STO, dans l'étude des systèmes moléculaires complique le calcul des intégrales biélectroniques à quatre centres (tu / r s). Cet inconvénient a été surmonté par l'introduction des bases gaussiennes dans le calcul en chimie quantique.

β - Base d'orbitales Gaussiennes GTO.

BOYS [9] a proposé, en 1950, l'utilisation d'un jeu d'orbitales atomiques de type gaussien (GTO), d'expression générale:

$$g_R(\alpha, u, v, w) = N(\alpha, u, v, w) x_R^u y_R^v z_R^w e^{-\alpha r_R^2} \quad (3.29)$$

α est l'exposant de la gaussienne portée par un centre R.

N est le facteur de normalisation qui est donné par:

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n'}(n'-1)!}{(2n'-1)!}} \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n'+1}}{\pi}} \quad (3.30)$$

x_R, y_R, z_R sont les coordonnées cartésiennes de l'électron repéré par rapport au centre R.

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

- Si $l = 0$ ($u = v = w = 0$), la gaussienne est de symétrie s.
- Si $l = 1$ ($u = 1, v = w = 0$), la gaussienne est de symétrie p, etc...

γ - Autres bases.

Il existe un grand nombre de bases de fonctions gaussiennes disponibles et mises au point par plusieurs auteurs tels que Huzinaga, Dunning, Pople, etc... [10].

Huzinaga [11] a donné une impulsion déterminante aux calculs sur des bases de gaussiennes, en considérant une STO φ_t peut être représentée par une combinaison linéaire de GTO g_R :

$$\varphi_t = \sum_R a_R g_R(\alpha_R) \quad (3.31)$$

α_R et a_R sont les exposants et les coefficients des GTO.

La base est dite minimale si chaque OA est représentée par une seule fonction mathématique, étendue si chacune d'elles est représentée par plusieurs fonctions.

Pendant longtemps la base minimale STO-3G a été utilisée. Ses OA sont des orbitales de Slater qui sont remplacées chacune par une combinaison linéaire de trois gaussiennes [12].

Grâce à leur propriété remarquable, où le produit de deux fonctions gaussiennes centrées sur les atomes A et B est une autre fonction gaussienne dont le centre est situé en un point c, les intégrales à quatre centres deviennent des intégrales bicentriques faciles à calculer [13].

Mais ces fonctions gaussiennes n'ont pas un comportement physique tout à fait satisfaisant. En effet, contrairement aux STO, les GTO ne permettent pas une représentation correcte de la distribution électronique au voisinage des noyaux et à grande distance. Cette base qui est peu coûteuse peut servir pour des calculs préliminaires.

Pour décrire donc d'une façon plus exacte la forme des orbitales atomiques de Hartree-Fock, il faut plusieurs gaussiennes, ce qui fait croître rapidement la dimension de la base et complique le calcul. Pour remédier à ce problème, une technique de gaussiennes contractées (CGTO: Contracted Gaussian Type Orbital) a été introduite par Dunning [14], qui est une combinaison linéaire de n Gaussiennes primitives g_p :

$$g_c = \sum_{i=1}^n C_i g_p \quad (3.32)$$

g_c est l'ensemble des fonctions contractées. C_i est le coefficient de contraction.

Selon le nombre de gaussiennes contractées qui interviennent dans la base, on peut distinguer:

- La base dite *minimale ou simple Zéta (SZ)* si chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée et est étendue si chacune d'elles est représentée par plusieurs fonctions.

On peut obtenir différents types de bases en faisant varier le nombre de fonctions contractées.

- Une base de type *N – Zéta (ou NZ)* avec N = D (double), T (triple) ou Q (quadruple) si chaque orbitale est représentée par N égal à deux, trois ou quatre fonctions contractées [15].

Les bases minimales sont rarement utilisées car elles décrivent mal certains métaux. Elles sont remplacées par des bases à valence découplée (Split-valence).

- Une base est de type *Split-Valence N-ZETA* si chaque orbitale atomique de cœur (ou interne) est représentée par une seule fonction, les orbitales de valence (s et p, de même nombre quantique) seront décrites par N fonctions gaussiennes primitives contractées . Ainsi :

- Dans une base *split-Valence double ZETA* [16] :

Les OA de cœur sont décrites par une seule fonction, mais les orbitales de valence dans ce cas seront décrites par deux fonctions Gaussiennes x, y.

Elles sont désignées par la notation: n-xyG.

Les bases: **3-21G** [17,18], **4-31G** [19], **6-31G** [19,20] constituent des exemples de bases Split-Valence double ZETA.

Dans la base **6-31G**, chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes, mais celles des orbitales de valence sont réparties en deux groupes: trois gaussiennes « interne » pour décrire la région la plus proche du noyau et une « externe » pour les régions plus éloignées.

- Dans une base *split-Valence triple ZETA* :

Les OA de cœur sont décrites par une seule fonction, mais les orbitales de valence dans ce cas seront décrites par trois fonctions Gaussiennes x, y, z. Elle sont désignées par la notation: n-xyzG.

La base **6-311G** constitue un exemple de base Split Valence triple ZETA. Dans cette base, chaque orbitale de cœur est représentée par six gaussiennes et chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes.

δ - Bases enrichies.

L'accroissement du nombre de fonctions de base améliore la qualité des résultats.

Les bases enrichies font intervenir les orbitales vacantes dans l'état fondamental de l'atome. On peut distinguer:

- Les orbitales de Polarisation [21].

C'est une extension de la base en incluant des nouvelles OA inoccupées de l'atome, qui donne une plus grande flexibilité et permet de mieux décrire les structures polaires.

Ce sont des OA de nombre quantique l plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental de l'atome (p pour l'hydrogène, d pour l'oxygène, etc...).

- Une étoile (*) signifie: Orbitale de polarisation sur chaque atome lourd (**6-311G***)

- Deux étoiles (**) signifie: Orbitale de polarisation sur tous les atomes y compris les atomes d'hydrogènes (**6-311G****).

Les fonctions de polarisation permettent une bonne description des géométries, des énergies et des grandeurs électriques.

- Les orbitales diffuses [22].

Ces orbitales ont une très grande expansion sur la molécule. Ce sont des OA de nombre quantique n plus élevé que celui des OA de valence et qui augmentent la taille du nuage électronique ($3s$ ou $3p$ pour le carbone et l'oxygène par exemple). Elles sont utilisées dans l'étude des anions.

- un (+) signifie: Orbitale diffuse sur chaque atome lourd (**6-311+G**).

- deux (++) signifie: Orbitale diffuse sur tous les atomes, y compris l'atome d'hydrogène

(6-311 ++G).

L'application des méthodes *ab initio* reste réservée au traitement des systèmes de petite taille, car parmi les difficultés qui se posent au niveau du calcul *ab initio*, notons:

- Les calculs complexes d'intégrales qui demandent un temps de calcul et une capacité mémoire importante.

- Le choix de la base, qui est lié à la nature de la propriété physicochimique que l'on veut étudier d'une part et le temps de calcul accessible d'autre part.

3. Méthodes Post-Hartree-Fock.

a- La corrélation électronique.

On appelle énergie de Hartree-Fock (ou limite Hartree-Fock) l'énergie totale du système, calculée avec une base complète de fonctions connues (les OA), sur laquelle l'OM (ϕ_k) est décomposée.

Dans la pratique l'énergie totale SCF calculée sera d'autant plus proche de la limite Hartree-Fock que la base d'OA utilisée sera grande.

L'énergie de corrélation est définie comme la différence entre l'énergie exacte et l'énergie Hartree-Fock du système considéré.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (3.33)$$

L'origine de cet écart réside dans le modèle de Hartree-Fock qui ne tient pas compte de la corrélation existant entre les mouvements des électrons, la fonction d'onde dans ce modèle ne s'annule pas lorsque deux électrons de spin opposés sont situés au même point de l'espace. De ce fait, l'énergie électronique donnée par la résolution des équations HF est surestimée par rapport à sa valeur exacte.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer l'énergie de corrélation: citons l'interaction de configuration variationnelle et l'interaction de configuration perturbative.

b- Interaction de configuration (IC).

La technique employée dans la méthode d'interaction de configuration [23] est de développer la fonction d'onde Ψ_{IC} sous une combinaison linéaire des déterminants de Slater ϕ_K représentant chacun une configuration possible de distribution électronique sur toutes les orbitales atomiques occupées ou virtuelles.

$$\Psi_{IC} = \sum_k C_k \phi_k \quad (3.34)$$

Un tel développement est rigoureux si l'ensemble des ϕ_k ($k=1,2,3,\dots$) qui décrivent respectivement l'état fondamental et les états monoexcités, biexcités ,...,constituent une base complète.

Dans le cas d'une molécule polyatomique, le nombre de configurations possibles devient très grand ce qui complique le calcul puisque il s'agit de diagonaliser une matrice carrée d'ordre très élevé. Généralement, on ne procède qu'à une interaction de configuration limitée aux configurations les plus importantes .

c- Méthode de perturbations: Möller-Plesset (MP_n).

La méthode Möller-Plesset [24] prend en considération la corrélation électronique en utilisant la méthode des perturbations. Cette technique est actuellement la plus utilisée.

L'hamiltonien total exact du système est décomposé en 2 termes : un hamiltonien d'ordre zéro qui est l'hamiltonien de Hartree-Fock ($\hat{H}_{HF}$) et un potentiel ($\hat{H}^1$).

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 \quad (3.35)$$

Sachant que:

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}_{elect} = \sum_{\mu=1}^N h(\mu) + \sum_{\mu>\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (3.36)$$

$$\hat{H}^0 = \sum_{\mu=1}^N h(\mu) + \sum_{\mu} \sum_{l=1}^{N/2} (2J_l(\mu) - K_l(\mu)) \quad (3.37)$$

On en tire
$$\hat{H}^1 = \sum_{\mu>\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu} \sum_{l=1}^{N/2} (2J_l(\mu) - K_l(\mu)) \quad (3.38)$$

$\hat{J}_j$ et $\hat{K}_j$ sont les opérateurs de Coulomb et d'échange.

L'énergie totale de l'état fondamental est donnée par:

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + E_0^3 + E_0^4 + \dots \quad (3.39)$$

E_0^0 est l'énergie à l'ordre zéro, les autres termes représentent les corrections énergétiques aux divers ordres.

Les calculs sont désignés par MP2, MP3, MP4 suivant l'ordre de perturbation de la méthode de Möller et Plesset.

Un calcul MP2 fournit environ 50% de l'énergie de corrélation, mais le résultat dépend de la qualité de la base utilisée. La méthode de Möller-Plesset augmente le coût des calculs.

4. Méthodes semi empiriques.

Les méthodes semi empiriques ne prennent en compte que les électrons de valence, en utilisant le formalisme de Hartree-Fock-Roothaan.

La base d'orbitale utilisée est constituée par les seules orbitales de Slater de la couche de valence. Les méthodes semi-empiriques s'appuient en particulier sur la construction d'un hamiltonien simplifié où la plupart des intégrales biélectroniques (à trois ou quatre centres), intervenant dans le calcul des éléments de la matrice représentant l'hamiltonien, sont soit négligées, soit paramétrées, afin de réduire le nombre d'intégrales à calculer.

Ces méthodes sont toutes basées sur l'approximation du Recouvrement Différentiel Nul (ou RDN) [25], qui consiste à annuler toutes les intégrales de recouvrement entre deux orbitales atomiques différentes φ_r et φ_s de façon que :

$$\int \varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i = \int \varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i \delta_{rs} \quad (3.40)$$

δ_{rs} est le symbole de Kronecker.

L'application du RDN introduit trois niveaux d'approximation :

- Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO) [26].
- Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO) [27].
- Neglect of Diatomic Differential Overlap (NDDO) [28].

Parmi les méthodes les plus utilisées, citons la méthode MNDO [29,30], la méthode AM1 [31], la méthode PM3 [32].

5. Méthodes empiriques.

Dans ces méthodes, l'hamiltonien du système, qui n'est pas explicité, est décomposé en une somme d'hamiltoniens effectifs monoélectroniques.

a- Méthode de Hückel (MH).

La méthode de Hückel [33] traite uniquement les systèmes π des molécules conjuguées. C'est une technique simple qui donne une interprétation qualitative des phénomènes chimiques sur la base de la théorie des orbitales moléculaires.

b- Méthode de Hückel étendue (EHT).

La méthode EHT (Extended Hückel Theory) [34], qui a été proposée par Hoffmann, en 1963, est une simple extension de la méthode de Hückel dans le but de décrire le système σ et le système π .

Les équations obtenues coïncident avec celles de Hartree-Fock, toutefois les éléments matriciels ne sont pas calculés de façon exacte, mais sont remplacés par des paramètres empiriques ou approchés par des relations. Ainsi les éléments diagonaux H_{tt} sont posés égaux aux potentiels d'ionisation des électrons de valence (avec un signe contraire):

$$H_{tt} = -I_t \quad (3.41)$$

I_t est le potentiel d'ionisation de l'OA φ_t .

La relation la plus utilisée pour le calcul des éléments non diagonaux H_{ts} , est la formule de Wolfsberg-Helmhotz:

$$H_{ts} = \frac{1}{2} K S_{ts} (H_{tt} + H_{ss}) \quad (3.42)$$

Avec: $K = 1,75$.

Les intégrales de recouvrement S_{ts} , données par la relation (3.24), sont calculées rigoureusement en utilisant des orbitales de Slater.

Cette méthode est également simple et est très utilisée actuellement car elle permet de traiter les systèmes extrêmement complexes, particulièrement, pour les complexes des éléments de transition [35] et les solides métalliques [36] avec un temps de calcul raisonnable.

6. La méthode $X\alpha$ de Slater.

La méthode $X\alpha$ introduite par Slater [37] est une approximation locale de l'échange, qui remplace l'opérateur d'échange non local (3.17) de l'équation de Hartree-Fock par un opérateur moyen local.

En reprenant les relations (3.15, 3.16, 3.17), les équations de HF (3.14) donnent:

$$h(1)\Psi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^N \int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_i(1) - \sum_{j=1}^N \delta(m_s^i m_s^j) \left[\int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_j(1) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (3.43)$$

$\delta(m_s^i m_s^j)$ est le symbole de Kronecker et m_s nombre quantique magnétique.

Avec:

$$h(1) = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{1k}} \quad (3.44)$$

Le dernier terme à gauche de l'égalité (3.43) qui représente l'intégrale de l'échange, nous interdit de mettre ces équations sous la forme d'une équation monoélectronique.

En multipliant et en divisant le terme d'échange par $\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)$, l'équation (3.43) devient:

$$h(1)\Psi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^N \int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_i(1) + \left[\int \varphi_{xi}(1,2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_i(1) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (3.45)$$

Le terme $\varphi_{xi}(1,2)$ représente la densité de charge d'échange, il a pour expression:

$$\varphi_{xi}(1,2) = - \sum_{j=1}^N \delta(m_s^i m_s^j) \frac{\Psi_i^*(1)\Psi_j^*(2)\Psi_i(1)\Psi_j(2)}{\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)} \quad (3.46)$$

Pour simplifier la résolution de l'équation (3.45), Slater a pris la valeur moyenne de toutes les distributions de charge:

$$\bar{\varphi}_x(1,2) = \sum_{i=1}^N P_i \varphi_{xi}(1,2) \quad (3.47)$$

Le terme P_i désignant la probabilité de trouver un électron à la position 1 dans l'orbitale Ψ_i s'écrit:

$$P_i = \frac{\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)}{\sum_{i=1}^N \Psi_i^*(1)\Psi_i(1)} \quad (3.48)$$

Slater définit un potentiel d'échange moyen par:

$$\bar{V}_x(1) = \int \frac{\bar{\varphi}_x(1,2)}{r_{12}} d\tau_2 \quad (3.49)$$

En remplaçant $\bar{\varphi}_x(1,2)$ par l'expression suivante:

$$\bar{\varphi}_x(1,2) = - \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \Psi_i^*(1)\Psi_j^*(2)\Psi_i(1)\Psi_j(2)}{\sum_{i=1}^N \Psi_i^*(1)\Psi_i(1)} \quad (3.50)$$

On obtient:

$$\bar{V}_x(1) = - \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d\tau_2}{\sum_{i=1}^N \Psi_i^*(1) \Psi_i(1)} \quad (3.51)$$

En se plaçant dans le cadre du modèle d'un gaz d'électrons homogène, l'expression de ce potentiel devient:

$$\bar{V}_x^{Slater}(1) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\varphi(1))^{1/3} \quad (3.52)$$

Plus tard, Gâspar [38] et Kohn-Sham [39] ont abouti à une expression du potentiel d'échange moyen, identique à celle de Slater à un facteur 2/3 près. Les calculs effectués pour obtenir l'énergie et la fonction d'onde, montrent que l'utilisation du potentiel d'échange de Gâspar et Kohn-Sham conduit à de meilleurs résultats par rapport à ceux du potentiel d'échange de Slater.

De ce fait, Slater a ajusté dans l'expression du potentiel d'échange un paramètre α , qui donne le nom de la méthode $X\alpha$:

$$V_{x\alpha}(1) = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\varphi(1))^{1/3} \quad (3.53)$$

Avec:

$$\begin{cases} \alpha = 1 & \text{Slater.} \\ \alpha = \frac{2}{3} & \text{Gâspar, Kohn et Sham.} \end{cases} \quad (3.54)$$

L'équation $X\alpha$ de Slater a pour expression:

$$\left[h(1) + \int \frac{\varphi(2)}{r_{12}} d\tau_2 \bar{V}_{x\alpha}(1) \right] \Psi_i^{X\alpha}(i) = \varepsilon_i^{X\alpha} \Psi_i^{X\alpha}(i) \quad (3.55)$$

L'approximation $X\alpha$ permet de réduire les coûts de calcul par rapport à la méthode HF, surtout pour les grands systèmes.

L'exposé des méthodes basées sur le modèle Hartree-Fock-Roothaan, montre que:

- La corrélation pour les électrons de spins anti-parallèles n'est pas prise en considération.
- Le terme d'échange non local n'a pas de sens physique.

Nous avons cité les solutions partielles apportées à ses insuffisances; la méthode d'interaction de configuration qui introduit la corrélation d'une part et la méthode $X\alpha$ qui corrige l'erreur introduite par le terme d'échange dans les équations de HF d'autre part. Cependant ces deux méthodes n'apportent pas de solutions complètes aux deux défauts simultanément. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet de palier à ces deux insuffisances.

7. Formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est d'exprimer toutes les propriétés d'un système quantique non pas à l'aide de la fonction d'onde comme dans le cadre de Hartree-Fock, mais plutôt en fonction de la densité électronique $\rho(r)$.

La fonction d'onde d'un système à N électrons dépend de $3N$ coordonnées, trois par électron. La densité électronique s'obtient en intégrant le carré de la fonction d'onde sur le spin ainsi que sur les coordonnées d'espace de $N-1$ électrons; elle dépend donc seulement de trois coordonnées indépendamment du nombre d'électrons.

$$\rho(r) = N \int \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 ds_1 dr_2, \dots, dr_N \quad (3.56)$$

Alors que la complexité de la fonction augmente avec le nombre d'électrons, la densité électronique garde le même nombre de variables indépendamment de la taille du système. Les premiers travaux de la DFT, remontent à Thomas et Fermi dans les années vingt [40,41].

7.1- Le modèle de Thomas-Fermi (TF).

Thomas et Fermi (1920) ont exprimé l'énergie totale d'un atome à N électrons à partir de sa densité électronique, en traitant les électrons d'un système en utilisant le modèle du gaz de Fermi qui est constitué d'électrons libres sans interactions et soumis au principe de Pauli.

$$E_{TF} [\rho(r)] = C_F \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (3.57)$$

Le premier terme représente la fonctionnelle énergie cinétique déduite par Thomas et Fermi, dans le cadre du gaz de Fermi.

- Le deuxième terme est donne la fonctionnelle énergie d'attraction électron - noyau.
- Le dernier terme est l'intégrale coulombienne correspondant à la fonctionnelle énergie de répulsion électronique.
- La densité électronique est obtenue par la minimisation de $E_{TF}[\rho(r)]$, sous la contrainte suivante:

$$N = \int \rho(r) dr \quad (3.58)$$

N est le nombre total d'électrons d'un atome.

Cette contrainte est introduite par la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

Le principe variationnel autorise à écrire que l'énergie est stationnaire vis à vis des changements de densité.

$$\delta \left\{ E_{TF}[\rho(r)] - \mu \left(\int \rho(r) dr - N \right) \right\} = 0 \quad (3.59)$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange.

Ces relations conduisent aux équations d'Euler Lagrange suivantes:

$$\mu = \frac{\partial E_{TF}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(r) - \phi(r) \quad (3.60)$$

$$\phi(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(r_2)}{|r - r_2|} dr_2 \quad (3.61)$$

En résolvant l'équation (3.60) en tenant compte de la contrainte (3.58), on obtient la densité électronique et en l'injectant dans (3.57), permet d'obtenir l'expression de l'énergie totale de Thomas-Fermi qui est calculée d'une manière analytique.

En 1930, Dirac [42] a perfectionné le modèle de Thomas-Fermi (TF), donnant lieu à un autre modèle (modèle de Thomas-Fermi-Dirac) (TFD) en gardant la même expression d'énergie cinétique et en ajoutant une fonctionnelle d'échange ($\varepsilon_x[\rho(r)]$) à l'énergie coulombienne

($J[\rho(r)]$) calculée également analytiquement :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x[\rho(r)]^{4/3} \quad (3.62)$$

Avec:

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.63)$$

Ces deux modèles (TF, TFD) ne peuvent pas reproduire la structure électronique en couche et en sous couche des atomes et restent incapables de traiter la liaison chimique. En effet, ils prédisent que la molécule est moins stable que les atomes. Aussi, d'autres auteurs ont tenté de corriger ces insuffisances en se référant à ces deux modèles.

En se basant sur les travaux de Wigner [43], Weiszacker (1935) [44] a suggéré l'ajout d'un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique à la fonctionnelle énergie cinétique. En effet, il a corrigé l'énergie cinétique dans les deux modèles précédents (TF, TFD) en prenant en considération l'inhomogénéité de la densité électronique. Ce modèle est capable de décrire la liaison chimique.

L'utilisation de ces trois modèles, ne permet pas de décrire correctement la structure électronique, à cause de l'absence de la corrélation électronique et donc ces modèles restent insuffisants.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui trouve son fondement dans les travaux de Hohenberg et Kohn [45], fournit un traitement approché de la corrélation.

7.2- Les bases modernes de la DFT.

a- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK).

En 1964, Hohenberg et Kohn ont énoncé deux théorèmes fondamentaux.

- **Premier théorème.**

Dans un premier théorème, les auteurs ont montré qu'il existe une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système à N électrons d'un état fondamental non dégénéré à partir de sa densité électronique.

Hohenberg et Kohn ont prouvé que le potentiel $v(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$.

C'est à dire, toute densité $\rho(r)$ est construite à partir d'une fonction Ψ pour un certain potentiel $v(r)$ et à l'état fondamental, alors si Ψ_1 et Ψ_2 sont les fonctions des états fondamentaux dans les potentiels $v_1(r)$ et $v_2(r)$ respectivement, on a:

$$\rho_1(r) = \rho_2(r)$$

Ce qui entraîne que: $v_2 = v_1 + \text{constante}$

La démonstration de ce théorème se fait par l'absurde: supposons qu'il existe deux potentiels externes différents, chacun donnant la même densité ρ pour son état fondamental, dans ce cas, nous avons deux Hamiltoniens $\hat{H}$ et $\hat{H}'$ pour lesquels les densités de l'état fondamental sont les mêmes, alors que les fonctions d'ondes Ψ et Ψ' sont différentes.

En appliquant le principe de l'énergie minimale pour l'état fondamental avec Ψ' comme fonction d'essai pour $\hat{H}$, nous obtenons:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (3.64)$$

En remplaçant les deux hamiltoniens par leurs expressions, il vient:

$$E_0 < E'_0 + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} - \hat{T} - \hat{V}_{ee} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (3.65)$$

Où E_0 et E'_0 sont les énergies de l'état fondamental pour H et H' respectivement.

Soit:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(r)(V_{ext} - V'_{ext}) dr \quad (3.66)$$

L'appliquant de la fonction d'essai Ψ à l'opérateur H' donne:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(r)(V_{ext} - V'_{ext}) dr \quad (3.67)$$

L'addition des deux équations (3.66) et (3.67) conduit à:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$$

Ce résultat nous permet de conclure que la densité $\rho(r)$ détermine un potentiel $v_{ext}(r)$ unique.

Ce théorème permet alors de représenter l'énergie de l'état fondamental, pour un potentiel donné $v(r)$, comme une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho(r)]$, qui est donnée par:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (3.68)$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique, $V_{ne}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons et $V_{ee}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle de répulsion électronique.

$$V_{ne}[\rho(r)] = \int \rho(r) v(r) dr \quad (3.69)$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (3.70)$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + \text{terme non classique} \quad (3.71)$$

$J[\rho(r)]$ est l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique, donnée par:

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (3.72)$$

Le terme non classique représente la fonction d'échange et de corrélation et sera définie par la suite.

- **Deuxième théorème.**

Le deuxième théorème permet d'introduire le principe variationnel sur l'énergie. La densité électronique exacte associée à un potentiel extérieur $v(r)$ est celle qui minimise cette énergie.

La densité électronique de l'état fondamental doit satisfaire le principe variationnel:

$$\delta \left\{ E[\rho(r)] - \mu \left(\int \rho(r) dr - N \right) \right\} = 0 \quad (3.73)$$

qui donne les équations d'Euler Lagrange:

$$\mu = \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = v(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (3.74)$$

Où μ est le multiplicateur de Lagrange.

Cette dernière équation montre que l'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)]$ par rapport à la densité.

Les fonctionnelles $T[\rho(r)]$ et $V_{ee}[\rho(r)]$, contenues dans $F_{HK}[\rho(r)]$ (équation (3.70)), n'ont pas une expression analytique explicite, elles restent donc inconnues.

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ ne peut pas être calculée de façon exacte.

b- La méthode de Kohn-Sham (KS).

Afin de calculer l'énergie cinétique d'une manière rigoureuse, Kohn et Sham (1965) [39] ont introduit des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn.

La formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental est donnée par:

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (3.75)$$

Ψ_i et n_i sont respectivement les spinorbitales et leur nombre d'occupation.

D'après le principe de Pauli, $0 \leq n_i \leq 1$.

La densité électronique est donnée par:

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (3.76)$$

En remplaçant n_i par 1 dans (3.74) et (3.75), Kohn et Sham ont défini l'énergie cinétique et la densité électronique d'un système de N électrons sans interactions exactement par:

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (3.77)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (3.78)$$

Kohn et Sham ont réécrit la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn donnée par l'expression (3.70) en faisant apparaître un terme d'échange corrélation en fonction de $T_S[\rho(r)]$, soit:

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.79)$$

L'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ devient:

$$E[\rho(r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.80)$$

$$\text{Avec: } E_{XC}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (3.81)$$

Cette équation contient en particulier la différence en énergie cinétique des systèmes en interaction et sans interaction.

La dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ donne le potentiel d'échange et de corrélation $v_{XC}(r)$.

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.82)$$

Les calculs aboutissent à un système à N équations monoélectroniques semblables aux équations de Hartree-Fock appelées équations de Kohn et Sham suivantes:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (3.83)$$

$\hat{h}_{eff}^{KS}$ est l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham, qui est défini par:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \quad (3.84)$$

$v_{eff}(r)$ est l'opérateur potentiel local donné par:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.85)$$

La résolution de ces équations se fait d'une manière itérative selon un processus SCF (Self Consistent Field) et aboutit à la connaissance de l'énergie électronique totale du système (équation (3.80)).

La résolution des équations de Kohn et Sham permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement. C'est le problème crucial à résoudre. En effet, il n'existe pas une forme analytique pour cette fonctionnelle, ce qui impose l'utilisation des approximations où les fonctionnelles utilisées sont déduites à partir de données expérimentales.

On peut distinguer trois familles de fonctionnelles:

c- Les différentes familles de fonctionnelles.

α - Les fonctionnelles LDA (Approximation de la densité locale).

L'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation) proposée par Kohn et Sham, en 1965, est basée sur le comportement d'un gaz d'électrons homogènes, qui considère que $\rho(r)$ varie lentement avec la position des électrons.

Les premiers calculs ont été faits par Tong et Sham (1966), lesquels ont résolu numériquement les équations (LDA-KS) pour plusieurs atomes en comparant les valeurs obtenues avec celles de Hartree-Fock et des valeurs expérimentales [46].

La fonctionnelle d'échange-corrélation est donnée par:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (3.86)$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron.

Donc:

$$v_{XC}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{XC}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (3.87)$$

Alors, les équations de Kohn et Sham s'écrivent sous la forme:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + v_{XC}^{LDA}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (3.88)$$

Kohn et Sham ont trouvé que quand la corrélation est négligée dans l'équation (3.88), l'approximation $X\alpha$ était équivalente à l'approximation LDA. En effet, la méthode $X\alpha$ proposée par Slater est une méthode LDA où l'énergie de corrélation est prise en compte dans le scalaire α .

Donc, l'équation de KS est équivalente à l'équation $X\alpha$ avec $\alpha = 2/3$ dans l'expression du potentiel $V_{X\alpha}$ donné par la relation (3.53).

Dans l'approximation LDA, l'énergie d'échange-corrélation peut être alors séparée en deux contributions, l'une due à l'échange et l'autre due à la corrélation:

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (3.89)$$

$\varepsilon_X[\rho(r)]$ est la partie d'échange de l'expression (3.62), qui est donnée par Dirac [42].

Il n'existe pas de forme analytique exacte pour la partie de corrélation $\varepsilon_C[\rho(r)]$ dont la détermination de cette grandeur proposée se fait au moyen d'une forme approchée, comme celle de Von Barth et Hedin (1972) [47], Hedin et Luridqvist (1971) [48]. Les fonctionnelles les plus utilisées ont été dérivées par Vosko, Wilk, Nusair (VWN) (1980) [49]; Perdew et Wang (1991) (PW91) [50] à partir des calculs Monté-Carlo de Ceperley et Alder [51] sur un gaz uniforme d'électrons.

Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme et pour une variation très lente de la densité électronique, l'énergie d'échange-corrélation peut être obtenue, en appliquant les résultats d'un gaz homogène à des portions infinitésimales de la distribution électronique non uniforme.

Dans le cas général n'impliquant pas la condition de couches fermées, l'approximation LSD (Local Spin Densité) permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution de spin α et une contribution des électrons de spin β .

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] \varepsilon_{XC}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (3.90)$$

Comme dans l'approximation de la densité locale, l'énergie d'échange-corrélation est formée de deux contributions, l'une définit le terme d'échange et l'autre de corrélation:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = E_X^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] + E_C^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \quad (3.91)$$

L'énergie d'échange prend la forme suivante:

$$E_X^{LSD} = -2^{1/3} C_X \int ([\rho^\alpha(r)]^{4/3} + [\rho^\beta(r)]^{4/3}) dr \quad (3.92)$$

Avec:
$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

L'approximation de la densité locale reproduit bien les longueurs de liaisons alors que les énergies de liaisons sont surestimées [52].

β - Les fonctionnelles NLD (Approximation de la densité non locale).

Quand la variation de la densité électronique devient non négligeable, l'approximation de la densité non locale (NLD) est utilisée. Dans ce cas, l'énergie d'échange et de corrélation est développée suivant une série qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients successifs de la densité [53].

On distingue:

- *L'approximation du gradient généralisé (GGA)* (de l'Anglais Generalized Gradient Approximation), qui inclue les fonctionnelles d'échange GGA et les fonctionnelles de corrélation GGA qui sont les plus utilisées pour corriger l'énergie de l'échange et celle de corrélation trouvée dans LDA.

Ces fonctionnelles s'écrivent sous la forme:

$$E_{XC}[\rho(r)] = \int A_{XC}[\rho(r)]^{4/3} dr + \int B_{XC}[\rho(r)] \left([\nabla \rho(r)]^2 / [\rho(r)]^{4/3} \right) dr + \dots \quad (3.93)$$

La fonctionnelle d'échange et de corrélation est décomposée en deux termes, un terme d'échange et un autre de corrélation:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.94)$$

Les fonctionnelles GGA d'échange et de corrélation les plus utilisées sont:

*** Les fonctionnelles d'échange GGA.**

Beaucoup de chercheurs tels que Tong et Sham (1966), Jones et Gunnarsson (1985), Wang et Overhauser (1986)) [46] ont montré que les erreurs obtenues par l'approximation LDA sont dues à l'énergie d'échange.

Les fonctionnelle d'échange les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW86) [54], Becke (B88) [55], Perdew et Wang (PW91) [56].

Perdew et Wang (1986) [54] ont exprimé cette énergie par la formule suivante:

$$E_X^{GGA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int dr \rho^{\frac{4}{3}} F^{PW86}(S) \quad (3.95)$$

$$S = \frac{|\nabla \rho(r)|}{(2K_F \rho)} \quad (3.96)$$

$$K_F = (3\pi^2 \rho)^{\frac{1}{3}} \quad (3.97)$$

F^{PW86} est la fonctionnelle de Perdew et Wang.

$$F^{PW86}(S) = \left(1 + 1.296 S^2 + 14 S^4 + 0.2 S^6 \right)^{\frac{1}{15}} \quad (3.98)$$

Becke (1988) [55] a développé une autre fonctionnelle d'échange donnée par:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} F^B(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (3.99)$$

$$s_{\sigma}(r) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r)|}{\rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (3.100)$$

Où F^B est la fonctionnelle de Becke, définie par:

$$F^{B88} = \frac{b S_{\sigma}^2}{1 + 6b S_{\sigma} \sinh^{-1} S_{\sigma}} \quad (3.101)$$

$\sigma = \alpha$ ou β et $b = 0.0042$ u.a.

En se basant sur la fonctionnelle de Becke, Perdew et Wang ont donné une nouvelle fonctionnelle d'échange PW91 [56] (Perdew (1991) et Burke, Perdew et Wang (1998)):

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} \left[\frac{1 + a S \sinh^{-1}(b S) + S^2 (c + d e^{-100 S^2})}{1 + a S \sinh^{-1}(b S) + e S^5} \right] \quad (3.102)$$

Où les paramètres utilisés ont pour valeurs en u.a: $a = 0.19645$, $b = 7.7956$, $c = 0.2743$, $d = 0.1508$ et $e = 0.004$. S est donnée par la relation (3.96).

*** Les fonctionnelles de corrélation GGA.**

La fonctionnelle E_C^{LYP} proposée par Lee, Yang et Parr [57] est la plus utilisée. Contrairement aux autres fonctionnelles mentionnées au préalable, cette fonctionnelle de corrélation n'est pas basée sur le modèle de gaz d'électrons uniforme et elle est dérivée d'une expression d'énergie de corrélation pour l'atome d'hélium donnée par Colle et Salvetti. Cette fonctionnelle s'exprime par la relation ci-dessous:

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1+d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla \rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla \rho|^2 dr \quad (3.103)$$

Avec:

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (3.104)$$

$$\delta = C\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}} \quad (3.105)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (3.106)$$

Les paramètres a, b, c et d ont pour valeurs en u.a: a = 0.04918, b = 0.132, c = 0.2533 et d = 0.349.

En se basant sur les fonctionnelles de Vosko, Wilk et Nusair (VWN), Perdew et Wang [56] ont proposé une autre fonctionnelle de corrélation PW91 exprimée par:

$$E_C^{PW91} = \int \rho \left[\varepsilon_C(r_s) + H_1(t, r_s) + H_0(t, r_s) \right] \quad (3.107)$$

Avec $\varepsilon_C(r_s)$ qui représente la densité d'énergie de corrélation déduite à partir des fonctionnelles VWN.

Et:
$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (3.108)$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad (3.109)$$

$$H_1 = v g^3 t^2 \left[C_C(r_s) - C_C(0) - 3 C_X / 7 \right] \exp \left[-100 g^4 \frac{k_s^2}{k_F^2} t^2 \right] \quad (3.110)$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2g\rho k_s} \quad (3.111)$$

$$g = \frac{\left[(1+\xi)^{\frac{2}{3}} + (1-\xi)^{\frac{2}{3}} \right]}{2} \quad (3.112)$$

$$K_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.113)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{1}{\exp(-2\alpha\mathcal{E}_C(r_s)/g3\beta^2 - 1)} \quad (3.114)$$

Avec: $\alpha = 0.09$, $\beta = \nu C_C(0)$, $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}$, $C_C(0) = 0.004235$ et

$C_X = -0.001667$.

Perdew (1986) a proposé une fonctionnelle de corrélation qui est très utilisée aussi, elle est nommée P86 [58].

γ - Les fonctionnelles hybrides.

Dans ces fonctionnelles, l'énergie d'échange-corrélation est un mélange entre les fonctionnelles d'échange-corrélation de l'approximation du gradient généralisé et l'énergie d'échange de Hartree-Fock.

Becke (1993) a hybridé sa fonctionnelle d'échange (B88) [55] et celle de corrélation de Perdew et Wang (PW91) [56], dans sa version B3 [59], laquelle est une généralisation de la méthode half-half (moitié-moitié), qui se réfère à l'approximation de la connexion adiabatique. Cette dernière permet de relier le système interagissant ($\lambda = 1$) avec le système non interagissant ($\lambda = 0$), l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par:

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (3.115)$$

Le premier terme pour ($\lambda = 0$) représente l'énergie d'échange donnée par la méthode de Hartree-Fock, qui a même signification que le premier terme donné dans l'expression suivante de la méthode half-half, proposée par Becke:

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_X^{exact} + \frac{1}{2} (E_X^{LSD} + E_{XC}^{LSD}) \quad (3.116)$$

Le deuxième terme pour ($\lambda = 1$) est donné par l'approximation LSD dans la méthode half-half.

L'expression finale de la méthode B3 est:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a (E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + b E_X^B + c E_C^{PW91} \quad (3.117)$$

a, b et c sont des paramètres ajustables ayant pour valeurs: a = 0.20, b = 0.72, c = 0.81.

En remplaçant dans l'expression E_{XC}^{B3} la fonctionnelle de corrélation PW91 [56] par la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [57], Stephens et collaborateurs (1994) ont abouti à une autre fonctionnelle qui est très utilisée: c'est la fonctionnelle hybride B3LYP.

Elle est donnée par:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a) E_X^{LSD} + a E_{XC}^{\lambda=0} + b E_X^{B88} + c E_C^{LYP} + (1-c) E_C^{LSD} \quad (3.118)$$

a, b, c: sont les mêmes paramètres de la fonctionnelle de Becke (B3).

La fonctionnelle B3LYP est utilisée dans les programmes Gaussian 94 [60] et Gaussian 98 [61].

7.3- La théorie de la fonctionnelle de la densité dans le cadre relativiste.

L'étude des systèmes contenant des éléments lourds, riches en électrons impose l'introduction des effets relativistes. En effet, les électrons les plus proches du noyau se déplacent par une très grande vitesse qui peut parfois atteindre la vitesse de la lumière. Ainsi pour décrire correctement le mouvement de ces électrons internes, il faut introduire les effets relativistes. Dirac [62] a proposé une équation d'onde relativiste indépendante du temps pour un électron dans un potentiel v , qui s'écrit:

$$H^D \Psi_i^D = \begin{pmatrix} v & c\sigma p \\ c\sigma p v & -2c^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i^D \\ \chi_i^D \end{pmatrix} = E_i^D \begin{pmatrix} \phi_i^D \\ \chi_i^D \end{pmatrix} = E_i^D \Psi_i^D \quad (3.119)$$

Où:

H^D est l'hamiltonien de Dirac.

σ est la matrice de Pauli.

p est l'opérateur d'impulsion.

ϕ_i^D est la grande composante de Dirac.

χ_i^D est la petite composante de Dirac.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn restent applicables dans le cas relativiste en introduisant l'hamiltonien de Dirac [62], de la même façon que dans le cas non relativiste.

L'expression de l'énergie totale du système devient:

$$E^D[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int (\phi_i^+ c \sigma.p \chi_i + \chi_i^+ c \sigma.p \phi_i - 2c^2 \chi_i^+ \chi_i) dr + \int \rho(r) V_N(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r_2)}{|r-r_2|} dr dr_2 + E_{XC}[\rho(r)] \quad (3.120)$$

Avec:

$$\rho = \sum_{i=1}^N (\phi_i^+ \phi_i + \chi_i^+ \chi_i) \quad (3.121)$$

$V_N(r)$ est le potentiel d'attraction entre les électrons et le noyau.

Kohn et Sham [39] ont exprimé l'énergie du système en tenant compte des effets relativistes par:

$$E_{TOT}[\rho(r)] = \sum_{i=1} E_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r_2)}{|r-r_2|} dr dr_2 + E_{XC}[\rho(r)] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} dr \quad (3.122)$$

L'approximation de Foldy-Wouthuysen [64] consiste à remplacer les deux composantes de Dirac (ϕ_i^D, χ_i^D) par une fonction d'onde transformée Φ^{FW} , en utilisant la matrice unitaire.

Après la transformation de Foldy-Wouthuysen, l'énergie totale de Kohn-Sham obtenue qui tient compte des effets relativistes [63] devient:

$$E_{TOT}^{FW} = \sum_{i=1}^N \int (\Phi_i^{FW})^+ \frac{1}{\sqrt{1+X+X}} (c \sigma.p X + X + c \sigma.p - 2c^2 X + X + v + X + v X) \frac{1}{\sqrt{1+X+X}} \Phi_i^{FW} dr - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r_2)}{|r-r_2|} dr dr_2 + E_{XC}[\rho(r)] - \int \rho(r) \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} dr \quad (3.123)$$

Avec: $\chi_i = X \phi_i$.

Et $X = (2c^2 - v)^{-1} c \sigma.p$ (3.124)

$$v(r) = v_N(r) + \int \frac{\rho(r_2)}{|r-r_2|} dr_2 + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (3.125)$$

L'expression de la densité par cette approximation est donnée par:

$$\rho = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{1}{\sqrt{1+X+X}} \Phi_i^{FW} \right)^+ \left(\frac{1}{\sqrt{1+X+X}} \Phi_i^{FW} \right) + \left(X \frac{1}{\sqrt{1+X+X}} \Phi_i^{FW} \right)^+ \left(X \frac{1}{\sqrt{1+X+X}} \Phi_i^{FW} \right) \right] \quad (3.126)$$

En remplaçant les équations de cette approximation de Foldy-Wouthuysen dans l'équation de Dirac donnée par (3.120), on obtient l'hamiltonien ZORA (Zeroth Order Regular Approximation).

Les équations ZORA sont données par:

$$\hat{H}^0 \Phi_i^{FW} = E_i^{ZORA} \Phi_i^{FW} \quad (3.127)$$

Avec $\hat{H}^0$ est l'hamiltonien d'ordre zéro:

$$\hat{H}^0 = v + \sigma \cdot p \frac{c^2}{2c^2 - v} \sigma \cdot p \quad (3.128)$$

8. Programmes de calcul utilisés.

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** (Density Functional Theory). Cette méthode a été appliquée d'abord aux clusters d'éléments du groupe principal (carborane et borane) et aux clusters de métaux de transition ayant des éléments du groupe principal (de cœur M_3E_2).

Dans la première partie, nous avons utilisé la version **B3LYP** au moyen de la chaîne de programme **Gaussian 98** [61]. Ce programme trouve de bons performances dans le calcul:

- Des énergies fondamentales et des structures moléculaires.
- Des énergies des états de transition et des énergies d'excitation.
- Des fréquences vibrationnelles.
- Des chemins réactionnels.
- Des polarisabilités et des hyperpolarisabilités.
- Des charges atomiques.
- Des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques.

Dans la deuxième partie, nous avons utilisé les deux versions LDA et BP au moyen du programme **ADF** [65] (Amsterdam Density Functional) développé depuis 1970 [66,67], appelé à l'époque HFS, à partir de Hartree-Fock-Slater. Il a évolué grâce aux travaux des deux groupes de recherche de chimie théorique d'Amsterdam [66-76] et de Calgary [77-82] et devenu comme un outil essentiel pour les chercheurs de chimie quantique.

Ce programme peut être utilisé dans le calcul des atomes ou molécules à l'état gazeux et liquide, dans divers domaines tels; la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la chimie pharmaceutique et la cristallographie (avec une version de ADF: BAND, pour étudier les systèmes périodiques tels que les cristaux, les surfaces et les polymères). Ce programme de calcul est utilisé pour:

- Le calcul d'optimisation de géométrie.
- Le calcul des états de transition.
- Le calcul des fréquences et les propriétés thermodynamiques.
- Le tracé des chemins réactionnels.
- Le calcul des énergies d'excitations, des polarisabilités et des hyper polarisabilités, des coefficients de dispersion de Van der Waals.

- Le calcul des constantes de couplage spin-spin.
- Le calcul des charges atomiques par l'analyse de Hirshfeld, l'analyse de Voronoi ou par l'analyse de Mulliken.
- Le traitement de larges systèmes.

Le logiciel ADF, est paramétré pour étudier tous les éléments du tableau périodique.

Nos calculs ont été réalisés à un niveau local (approximation de la densité locale), en utilisant les fonctionnelles locales de Vosko, Wilk et Nusair [49] et au niveau non local, en utilisant les corrections à l'énergie d'échange et de corrélation de Becke (B88) [55] et de Perdew (P86) [58].

Les composés contenant les atomes lourds Ru et Bi ont été calculés en ajoutant des corrections relativistes de type ZORA (Zeroth Order Regular Approximation).

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 (3s, 3p); As (4s, 4p); Sb (5s, 5p) et Bi (6s, 6p) et sont décrites par des orbitales de Slater (STO). Chaque orbitale 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 et P, (3d); pour As (4d); Sb (5d) et pour Bi (4f).

Pour le Fe (3d, 4s); Ru (4d, 5s). Une base triple-ZETA aussi est utilisée étendue d'une simple fonction de polarisation simple-ZETA: pour le Fe (4p) et pour le Ru (5p).

L'approximation des orbitales figées de cœur est utilisée pour traiter C, N, O et P jusqu'à la couche (1s), P jusqu'à (2p), As jusqu'à (3p), Sb jusqu'à (4d), Bi jusqu'à (5d), Fe jusqu'à (3p) et pour Ru jusqu'à (4p).

Les géométries optimisées sont obtenues par les deux méthodes LDA et BP.

Le calcul des fréquences des modes normaux de vibrations est fait en méthode BP uniquement et il nécessite un temps très important pour chaque composé.

Bibliographie.

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik, **79** (1926) 361.
- [2] M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, **84** (1927) 457.
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., **24** (1928) 89.
- [4] V. Fock, Z. Physik, **61** (1930) 126.
- [5] J. C. Slater, Phys. Rev., **35** (1930) 509; *ibid*, **34** (1959) 1293.
- [6] C. C. J. Roothaan : Rev. Mod. Phys., **23** (1951) 69.
- [7] L. C. Allen and A. M. Karro, Rev. Mod. Phys., **32** (1960) 275.
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev., **36** (1930) 57; **42** (1930) 33.
- [9] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc., **A200** (1950) 542.
- [10] J. R. Lalanne, Structure Electronique et Liaison Chimique, Masson, Paris, (1992).
- [11] S. Huzinaga, J. Chem. Phys., **67** (1977) 5973.
- [12] (a) W. J. Pietro and W. J. Hehre, J. Comput. Chem., **4** (1983) 241; (b) W. J. Pietro, R. F. Hout, Jr, E. S. Blurock, W. J. Hehre, D. J. DeFrees and R. F. Stewart, *ibid*, **20** (1981) 3650; (c) W. J. Pietro, B. A. Levi, W. J. Hehre, and R. F. Stewart, Inorg. Chem., **19** (1980) 2225; (d) W. J. Hehre, R. Ditchfield, R. F. Stewart and J. A. Pople, J. Chem. Phys., **52** (1970) 2769.
- [13] I. Shavitt, Methods in computational physics, John Wiley and Sons, New York, **2** (1963) 1.
- [14] T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys., **53** (1970) 2823.
- [15] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys., **51** (1969) 2657.
- [16] J. A. Pople, Modern Theoretical Chemistry, H. F. Schaefer, Ed., Plenum Press, New York, **4** (1977).
- [17] J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc., **102** (1980) 939.
- [18] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, J. Am. Chem. Soc., **104** (1982) 2797.
- [19] R. Ditchfield, W. J. Hehre and J. A. Pople, J. Chem. Phys. **54** (1971) 724.
- [20] P. C. Hariharan and J. A. Pople, Theo. Chem. Acta., **28** (1973) 213.
- [21] P. C. Hariharan and J. A. Pople, Mol. Phys., **27** (1974) 209.
- [22] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel. P. v. R. Schleyer, J. Comput. Chem., **4** (1983) 294.
- [23] I. Shavitt, Methods of electronic structure theory, H. F. Shaefer, Ed., Plenum press, New York, (1977).

- [24] C. Möller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46** (1934) 618.
- [25] R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) 239.
- [26] J. A. Pople, D. P. Santry and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) S129.
- [27] J. A. Pople, D. L. Beveridge and D. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 2026.
- [28] M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4899.
- [29] M. J. S. Dewar et W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4907.
- [30] M. J. S. Dewar, *Theor. Chem. Acta.*, **46** (1977) 89.
- [31] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985) 3902.
- [32] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **10** (1989) 209; *ibid*, **10** (1989) 221.
- [33] E. Hückel, *Z. Physik*, **70** (1931) 204; *ibid*, **72** (1931) 320; *ibid*, **76** (1932) 628; *ibid*, **83** (1933) 632.
- [34] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1397.
- [35] R. Hoffmann, *Science*, (1981) 211.
- [36] (a) E. Canadell, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.*, **22** (1983) 385; (b) M. H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 6093.
- [37] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81** (1951) 385.
- [38] R. Gâspar, *Acta. Phys. Acad. Sci. Hung.*, **3** (1954) 263.
- [39] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133.
- [40] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** (1927) 542.
- [41] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, **6** (1927) 602.
- [42] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26** (1930) 376.
- [43] E. Wigner, *Phys. Rev.*, **40** (1932) 749.
- [44] C. F Von Weiszacker, *Z. Physik*, **96** (1935) 431.
- [45] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136** (1964) 864.
- [46] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molécules*, Oxford University Press, New York, (1989).
- [47] (a) A. K. Rajagopal et J. Callaway, *Phys. Rev. B*, **7** (1973) 1912; (b) U. Von Barth et L. Hedin, *J. C. Solid State Phys.*, **5** (1972) 1629.
- [48] L. Hedin et B. I. Lundqvist, *J. Phys.*, **C4** (1971) 2064.
- [49] S. J. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200.
- [50] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev.*, **45** (1992) 13244.
- [51] D. M. Ceperly et B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 566.
- [52] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **91** (1991) 651.

- [53] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, New York, (2001).
- [54] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 8800.
- [55] A. D. Becke, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 3098.
- [56] J. P. Perdew et al., *Phys. Rev. B*, **42** (1992) 6671.
- [57] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785.
- [58] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **33** (1986) 8822.
- [59] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1992) 1372.
- [60] Gaussian 94, Version 4.0 Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittsburg PA, (1995).
- [61] Gaussian98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Startmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. L. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
- [62] P. A. M. Dirac, *The principles of quantum mechanics*, Oxford University Press, Oxford, (1970).
- [63] N. S. Lokbani-Azzouz, *Thèse de Doctorat*, Alger, (2003).
- [64] L. L. Foldy, S. A. Wouthuysen, *Phys. Rev.*, **78** (1950) 29.
- [65] Amsterdam Density Functional (ADF) program, Vrije Universiteit, Amsterdam, Netherlands, (2002).
- [66] E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *J. Chem. Phys.*, **2** (1973) 41.
- [67] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.*, **22** (2001) 931.
- [68] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, **99** (1992) 84.
- [69] G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Phys. Rev. B*, **44** (1991) 7888.
- [70] C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.*, **99** (1998) 391.
- [71] E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum Chem.*, **S12** (1978) 169.

- [72] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.*, **38** (1979) 1909.
- [73] S. J. A. van Guisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **103** (1995) 9347.
- [74] S. J. A. van Guisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys. Lett.*, **259** (1996) 599.
- [75] S. J. A. van Guisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 10644.
- [76] S. J. A. van Guisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **109** (1998) 10657.
- [77] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **322** (1988) 88.
- [78] L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 9005.
- [79] L. Deng, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.*, **52** (1994) 731.
- [80] G. Schreckenbach, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 606.
- [81] (a) G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Int. J. Quantum Chem.*, **61** (1997) 899; (b) G. Schreckenbach, T. Ziegler, *Int. J. Quant. Chem.*, **60** (1996) 753.
- [82] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.*, **110** (1999) 7689.

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA STABILITE DES CLUSTERS CLOSO A 6 PES

Partie 1:

**Etude de la stabilité de clusters de
carboranes et de boranes closos
à 6 PES.**

1- Etude de la stabilité du carborane $C_2B_3H_5$.

1.1- Introduction.

Les clusters de boranes sont des clusters dont le squelette est constitué d'atomes de bore. Quand la cage cluster de boranes est substituée d'atomes de carbone on a l'appellation carboranes.

Les carboranes et boranes forment une grande classe de composés d'intérêt particulier [1-7]. L'atome de bore, qui dispose de trois électrons de valence, a depuis longtemps fasciné les chimistes pour sa capacité remarquable à former des liaisons multicentres en raison de sa déficience en électrons.

Ainsi, ces composés trouvent des applications:

- En médecine, particulièrement dans le traitement de tumeurs cancéreuses [8].
- Dans plusieurs domaines industriels et dans la chimie de synthèse [6,9].
- Dans la fabrication des couches minces d'une variété de matériaux semi-conducteurs [10].

Les carboranes et boranes constituent les premiers composés, pour lesquels les règles de la théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP) ont été initialement établies [11].

Beaucoup de travaux expérimentaux ont été faits sur les carboranes tel que la spectroscopie vibrationnelle [12], spectroscopie photo-électronique [13-15] qui est l'une des meilleures techniques pour déterminer leur structure électronique.

Des travaux théoriques ont été aussi réalisés sur ces composés en utilisant plusieurs méthodes semi empiriques de type MNDO [16-19] et AM1 [20], ab initio [21-24] et utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [25].

La première mise en évidence des carboranes a été faite en 1953, quand Landesman [26] a enflammé des mélanges d'acétylène (C_2H_2) et de diborane (B_2H_6) à l'aide d'un fil chaud. Le rendement était très faible mais d'après le spectre d'ions positifs il a identifié trois fragments:

- Le premier contient deux atomes de carbone et trois atomes de bore.
- Le deuxième contient deux atomes de carbone et quatre atomes de bore.

- Le troisième contient deux atomes de carbone et cinq atomes de bore.

Tous ces fragments forment un mélange de carboranes. Par la suite, R. Keilin et collaborateurs [27] ont trouvé, que quand on soumet des mélanges de pentaborane (B_5H_9) et d'acétylène (C_2H_2) sous une décharge électrique (haute température), cela conduit à ces mêmes composés mais dans de meilleurs rendements. En s'aidant des spectres IR, RMN, ces auteurs ont suggéré comme structure un polyèdre fermé, avec les formules: 1,2- $C_2B_4H_6$; 1,6- $C_2B_4H_6$; 2,4- $C_2B_5H_7$ et 1,5- $C_2B_3H_5$. Ces composés constituent ainsi les premiers carboranes qui ont été découverts [27-32].

Notons que le 1,5- $C_2B_3H_5$, avec le nom systématique 1,5-dicarbapentaborane 5 est le premier carborane qui a été purifié et isolé du mélange [31].

Il appartient au dicarbaboranes *closo* $C_2B_{n-2}H_n$ ($n = 5-12$), qui sont des composés constituant une large famille de carboranes, ayant fait l'objet de plusieurs études théoriques [22-25, 33-38].

Au moyen d'une étude théorique, McKee [39] a proposé un mécanisme réactionnel pour la formation du carborane *closo* $C_2B_3H_5$ à partir de B_4H_{10} et C_2H_2 . Les géométries sont optimisées en méthode MP2/6-31G** et les énergies relatives sont estimées en méthode MP4/6-311+G**. Dans ce mécanisme, l'étape initiale est l'élimination de BH_3 à partir de B_4H_{10} pour former l'hydruure de bore réactif B_3H_7 , qui par la suite réagit avec l'acétylène pour donner un produit d'addition avec une très petite barrière de réaction. Le produit d'addition se réarrange en un composé cyclique après quelques étapes, puis à une structure $C_2B_3H_7$ *nido*. Il s'en suit l'élimination d'une molécule de H_2 , qui mène au produit final soit le carborane *closo* $C_2B_3H_5$.

Dans le cadre de notre étude théorique portant sur ces composés, nous nous sommes intéressés au carborane $C_2B_3H_5$ à cinq sommets possédant six paires d'électrons de squelette (PES) et adoptant la topologie d'une bipyramide à base triangulaire *closo*.

Ce carborane présente trois isomères de squelette possible **a**, **b** et **c** de symétries respectives C_s , C_{2v} et D_{3h} , répondant aux formules suivantes: 1,2- $C_2B_3H_5$; 2,3- $C_2B_3H_5$; 1,5- $C_2B_3H_5$ et adoptant tous la topologie d'une bipyramide à base triangulaire (figure1).

- Dans l'isomère **a**, un carbone occupe un site axial, tandis que l'autre est en site équatorial.

- Dans l'isomère **b**, les deux atomes de carbone occupent les sites équatoriaux.
- Dans l'isomère **c**, les deux atomes de carbone occupent les sites axiaux.

Nous nous proposons d'étudier la géométrie, la stabilité relative de ces trois isomères, en calculant les paramètres structuraux (distances et angles) ainsi que les grandeurs énergétiques (énergies relatives, écarts HOMO/LUMO) et les moments dipolaires.

A cet effet, une optimisation complète de la géométrie a été faite pour chaque isomère, suivi d'un calcul de fréquence pour vérifier la nature de ces isomères, au moyen de la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G**, à l'aide du logiciel Gaussian 98 [40].

Nous avons ensuite caractérisé et exploré les principaux résultats structuraux et énergétiques obtenus pour chaque isomère.

1.2- Résultats et discussion.

Les principaux résultats énergétiques (énergies relatives et écarts HOMO/LUMO), que nous avons obtenus en méthode DFT/B3LYP/6-311G** pour les trois isomères ainsi que d'autres données trouvées dans la littérature sont rassemblés dans le tableau 1.1.

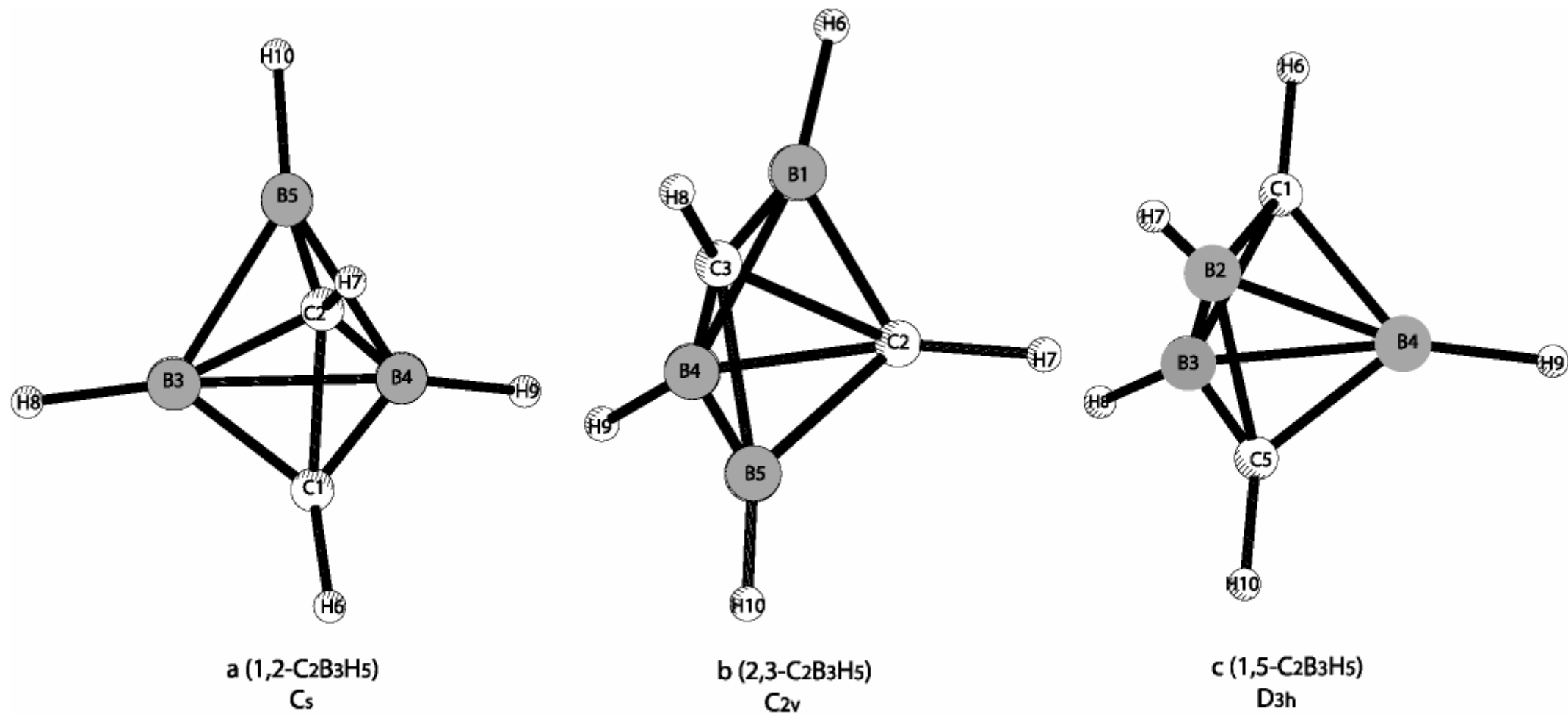


Figure 1.1- structures des trois isomères de squelette du cluster $C_2B_3H_5$.

Tableau 1.1- Principales grandeurs énergétiques pour les trois isomères du cluster $C_2B_3H_5$.

Grandeurs énergétiques	Méthode	Isomère a C_s	Isomère b C_{2v}	Isomère c D_{3h}
ΔE Kcal/mole	B3LYP/6-311G** ^[a]	36.4	59.4	0.0
	HF/3-21G**//3-21G* ^[33]	49.2	80.6	0.0
	HF/6-31G**//6-31G* ^[33]	45.3	75.8	0.0
	MP2/6-31G**//6-31G* ^[33]	36.3	59.8	0.0
	MP4/6-31G**//6-31G* ^[33]	36.3	60.4	0.0
	RMP2/6-31G* ^[24]	35.3	57.1	0.0
	HF/STO-3G ^[23]	53.5	85.1	0.0
	3D Hückel ^[41]	57.4	82.3	0.0
	B3LYP/6-31++G** ^[25]	56.1	59.9	0.0
	B3LYP/6-31G** ^[25]	56.2	59.9	0.0
	HF/6-31G** ^[25]	63.1	75.0	0.0
	HF/6-31++G** ^[25]	63.3	75.3	0.0
Ecart HOMO/LUMO (eV)	B3LYP/6-311G** ^[a]	6.85	6.32	7.38

[a]: résultats obtenus dans notre travail.

D'après le tableau 1.1, les résultats de nos calculs, effectués en méthode DFT/B3LYP/6-311G**, montrent que la structure **c** est plus stable que la structure **a** avec une différence d'énergie égale à 36.4 Kcal/mole, de même qu'elle est plus stable que la structure **b** de 59.4 Kcal/mole.

L'écart HOMO/LUMO obtenu par cette méthode, est important pour la structure **c** par comparaison aux deux autres structures.

Dans l'isomère le plus stable, les deux atomes de carbone occupant les positions axiales sont tétravalents, dans l'isomère **a** un carbone est tétravalent, tandis que l'autre est pentavalent et dans l'isomère le moins stable, les deux atomes de carbone sont pentavalents (figure 1). Donc la règle de Williams [42] qui stipule que l'hétéroatome occupe les positions où il fait moins de liaisons dans l'isomère le plus stable est vérifiée.

Ce tableau montre également que:

La plupart des auteurs ayant étudié les isomères de ce composé, au moyen de la fonctionnelle de la densité ou en méthode *ab initio* ont trouvé:

- Que l'isomère **c** est le plus stable, soit le même ordre trouvé dans notre travail.
- Une différence énergétique importante entre les isomères **a** et **b** a été trouvée, à l'exception de Salam et collaborateurs [25], qui ont trouvé une différence d'énergie plus petite et égale à 3.7 Kcal/mole et 3.8 Kcal/mole respectivement en effectuant des calculs en méthode DFT avec l'option B3LYP/6-31G** et B3LYP/6-31++G**.

Notre calcul conduit à une différence d'énergie égale à 23 Kcal/mole, en utilisant la méthode DFT avec l'option B3LYP/6-311G**.

Le calcul des fréquences des modes normaux de vibration a été fait pour chaque isomère, afin de vérifier que la structure la plus stable correspond bien à un minimum d'énergie.

Signalons que les fréquences calculées sont multipliées par le facteur de correction 0.96, qui est la valeur recommandée pour le calcul de fréquences en méthode DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP [43].

Les résultats correspondant sont donnés dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2- Modes normaux de vibration des trois isomères du cluster $C_2B_3H_5$, calculés en méthode DFT/ B3LYP/6-311G**.

Isomère	Fréquences (cm ⁻¹)					
	438.0(A'')	484.1 (A')	529.6 (A'')	576. 0 (A')	624.5 (A'')	663.4 (A')
a C_s	723.3 (A')	738.4 (A'')	781.4 (A'')	788.2 (A')	794.7 (A')	840.3 (A'')
	857.0 (A')	938.3 (A'')	973.6 (A')	1038.1 (A')	1057.4 (A'')	1132.0 (A')
	1241.3 (A')	2605.1 (A'')	2615.6 (A')	2646.4 (A')	3044.0 (A')	3157.1 (A')
b C_{2v}	259.8i (B1)	186.8 (A2)	498.1 (B2)	580.5 (A1)	636.8 (B1)	663.0 (B2)
	690.4 (A1)	702.1 (B1)	726.0 (B2)	731.5 (A2)	795.3 (A1)	835.5 (B1)
	879.6 (A1)	886.4 (B2)	893.6 (A2)	1026.5 (A1)	1064.5 (B2)	1108.6 (A1)
	1168.6 (B1)	2631.9 (A1)	2660.4 (B1)	2662.6 (A1)	3081.0 (B2)	3091.9 (A1)
c D_{3h}	525.1 (E')	598.8 (E'')	753.3 (A2'')	754.4 (E'')	764.5 (A2'')	787.4 (E')
	814.3 (A1')	879.0 (E')	952.5 (E'')	1085.3 (E')	1119.6 (A1')	1204.6 (A2'')
	2592.6 (E')	2608.0 (A1')	3146.8 (A1')	3158.3 (A2'')		

En considérant les fréquences obtenues dans le cas de l'isomère **b**, nous avons trouvé une fréquence imaginaire significative ce qui confirme que cet isomère correspond à un état non stationnaire, il n'est pas stable.

Par ailleurs, McKee [33], a signalé également que ce même isomère possède une fréquence imaginaire, Schleyer et collaborateurs ont signalé qu'il possède deux fréquences imaginaires en méthode RMP2/6-31G*[24]. Seul Salam et collaborateurs [25] ont trouvé pour cet isomère que toutes les fréquences sont réelles en méthode B3LYP/6-31++G**.

Notons que d'après les résultats des calculs effectués par Salam et collaborateurs [25] sur cet isomère **b** qui adopte la symétrie C_{2v}, l'utilisation d'une base étendue à savoir

l'ajout de fonctions diffuses n'influe de façon significative ni sur la géométrie, ni sur l'énergie.

Les fréquences que nous avons obtenues, sont comparables pour les deux isomères **a** et **c** et très proches que celles données par Salam et collaborateurs.

Notons enfin un autre résultat intéressant: dans le cas de l'isomère **c**, les valeurs expérimentales, sont plus proches aux valeurs obtenues dans notre travail que celles données par Salam et collaborateurs.

En effet, la valeur expérimentale de l'élongation de C-H pour l'isomère **c**, déterminée par Shapiro et collaborateurs [29-30] est de 3158 cm^{-1} , elle correspond à la valeur obtenue dans notre calcul est de 3158.3 cm^{-1} . La valeur correspondante donnée par Salam et collaborateurs [25], est égale à 3163 cm^{-1} . Par ailleurs, la valeur expérimentale de l'élongation de la liaison B-H pour l'isomère **c**, donnée par Grimes [44] est de 2590 cm^{-1} ce qui est en bon accord avec la valeur obtenue dans notre travail qui est égale à 2592.6 cm^{-1} . La valeur donnée par Salam pour l'élongation de cette liaison est de 2609 cm^{-1} .

Dans le tableau 1.3, nous présentons les données structurales calculées en B3LYP/6-311G** pour les trois isomères, dans la 1^{ère} colonne, ainsi que d'autres résultats trouvés dans la littérature et obtenus avec diverses méthodes (DFT, ab initio et en méthode semi empirique de type CNDO/2).

L'analyse du tableau 1.3 montre que les résultats obtenus sont en bon accord avec les données théoriques, ils sont comparables. Dans notre calcul en B3LYP/6-311G**, nous remarquons que la distance bore-carbone ne change pas beaucoup, surtout quand on passe de l'isomère **b** à l'isomère **c**, qui est égale à 1.557 Å dans l'isomère **b** et à 1.554 Å dans l'isomère **c**. Dans le cas de l'isomère **a**, cette distance est égale à 1.524 Å . Par ailleurs, la distance bore-bore varie d'une structure à une autre, sa valeur est égale à 1.655 Å dans l'isomère **b**, à 1.856 Å dans l'isomère **c** et à 1.699 Å dans l'isomère **a**.

Tableau 1.3- Principales distances interatomiques des trois isomères du cluster $C_2B_3H_5$.

	Distance (Å)	B3LYP/6-311G** ^[a]	RMP2/6-31G* ^[24]	B3LYP/6-31++G** ^[25]	HF/6- 31G* ^[33]	CNDO/2 ^[45]	HF/3-21G* ^[33]
1,2-$C_2B_3H_5$ a C_s	C1-B3 C1-B4	1.524	1.527	1.558	1.486	1.57	
	C2-B3 C2-B4	1.740	1.728	1.906	1.766	1.70	
	B4-B5 B3-B5	1.699	1.692	1.636	1.720	1.61	
	B-H	1.178		1.183			
	C-H	1.085		1.085			
	C-C	1.513	1.509				
2,3-$C_2B_3H_5$ b C_{2v}	B1-C2 C3-B5	1.557	1.559	1.559	1.548	1.57	
	B1-H6 B5-H10	1.173		1.177			
	B4-H9	1.176		1.179			
	B1-B4 B4-B5	1.655	1.653	1.658	1.660	1.60	1.684
	C2-H7 C3-H8	1.081		1.083			
	C-C	1.607	1.593				
	C2-B4	1.707	1.694				
1,5-$C_2B_3H_5$ c D_{3h}	C-B	1.554		1.555	1.543	1.57	1.583
	B-B	1.856	1.843	1.858	1.893	1.76	1.945
	B-H	1.180		1.184			
	C-H	1.075		1.078			

En comparant les distances bore-hydrogène et carbone-hydrogène, nous remarquons qu'elles sont presque constantes d'un isomère à un autre, elles sont respectivement égales à 1.18 Å et 1.08 Å.

Pour l'isomère **c**, qui est le composé le plus stable, la distance bore-bore est plus longue que la distance carbone-bore et la distance carbone-bore expérimentale obtenue avec les rayons X [33], qui est égale à 1.556 Å est comparable à la valeur théorique de 1.554 Å, tandis que la distance bore-bore obtenue avec les rayons X [33] est de 1.853 Å, elle est en bon accord avec la valeur théorique de 1.856 Å obtenue dans notre calcul.

Dans le tableau 1.4, nous présentons les charges nettes de Mulliken calculées en méthode DFT/ B3LYP/6-311G** pour les trois isomères de C₂B₃H₅.

Tableau 1.4- Charges nettes en méthode DFT/ B3LYP/6-311G** des trois isomères de C₂B₃H₅.

Charges nettes	1,2-C ₂ B ₃ H ₅ a C _s	2,3-C ₂ B ₃ H ₅ b C _{2v}	1,5-C ₂ B ₃ H ₅ c D _{3h}
	C1 -0.11	B1 0.19	C1 0.25
	C2 -0.23	C2 -0.18	B2 0.16
	B3 0.16	C3 -0.18	B3 0.16
	B4 0.16	B4 0.04	B4 0.16
	B5 -0.02	B5 0.04	C5 -0.25
	H6 0.12	H6 -0.04	H6 0.11
	H7 0.11	H7 0.13	H7 -0.07
	H8 -0.06	H8 0.13	H8 -0.07
	H9 -0.06	H9 -0.06	H9 -0.07
	H10 -0.06	H10 -0.06	H10 0.11

L'analyse du tableau 1.4, dans le cas de l'isomère **c**, montre que les deux atomes de carbone sont plus chargés négativement, par rapport aux deux autres atomes des autres isomères. Nous pouvons donc conclure que l'atome du carbone a une préférence pour les positions les plus chargées négativement. Ce qui est en bon accord avec la règle de la stabilisation de charge topologique [46]. Cette règle stipule que les positions de l'hétéroatome dans la structure la plus stable sont liées directement à la distribution de

charge et l'hétéroatome a une préférence pour les positions les plus chargées négativement.

2- Etude de la stabilité de l'anion borane $B_5H_5^{2-}$.

Dans le carborane $C_2B_3H_5$, le squelette est constitué de deux atomes de carbone et de trois atomes de bore. Nous pouvons obtenir une espèce chimique isoélectronique avec cinq atomes de bore de formule $B_5H_5^{2-}$, si nous effectuons deux substitutions isolobales des fragments neutres CH par des fragments BH^- . L'anion obtenu $B_5H_5^{2-}$ présente une symétrie D_{3h} et adopte la structure d'une bipyramide à base triangulaire (figure 1.2).

Nous avons étudié l'anion borane *closo* $B_5H_5^{2-}$ isoélectronique au carborane $C_2B_3H_5$, avec la même méthode de calcul, en B3LYP/6-311G**, au moyen du programme Gaussian 98.

Nous nous proposons d'étudier l'influence de l'hétéroatome sur le squelette du carborane.

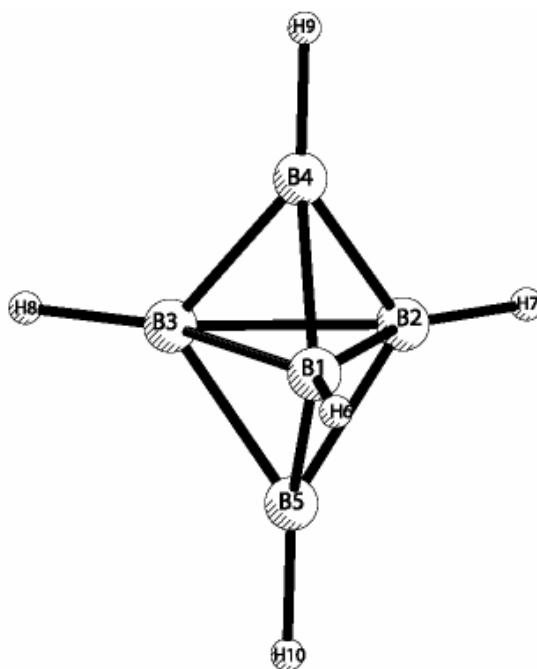


Figure 1.2- Structure de l'anion $B_5H_5^{2-}$ de symétrie D_{3h} .

Nous donnons dans le tableau suivant, d'une part les valeurs de l'énergie totale E_{tot} ainsi que l'écart HOMO/LUMO, obtenus dans notre travail en méthode DFT/B3LYP/6-311G** et d'autre part les résultats disponibles qui proviennent de la littérature.

Tableau 1.5- Principaux résultats énergétiques de l'anion $B_5H_5^{2-}$.

Grandeurs énergétiques	Méthode	Anion $B_5H_5^{2-}$
E_{tot} (u.a.)	B3LYP/6-311G** ^[a]	-127.1586
	RMP2/6-31G* ^[24]	-126.5264
	HF/6-31G* ^[47a]	-126.1065
	HF/6-311++G** ^[47b]	-126.1204
Ecart HOMO/LUMO (eV)	B3LYP/6-311G** ^[a]	5.716

2

[a]: résultats obtenus dans notre travail.

Nous relevons un écart HOMO/LUMO très important pour cet anion.

Notons que l'énergie totale de l'anion $B_5H_5^{2-}$, obtenue dans notre travail est la plus basse relativement aux deux autres résultats. Ce résultat peut être attribué à l'extension de la base utilisée et au fait que la méthode DFT tient compte de la corrélation.

Les fréquences des modes normaux de vibration calculées en méthode DFT/B3LYP/6-311G** sont données dans le tableau 1.6. Ces résultats indiquent que les fréquences obtenues sont toutes réelles confirmant ainsi l'existence d'un minimum d'énergie.

La structure adoptée pour l'anion correspond à un état stationnaire.

Tableau 1.6- Fréquences des modes normaux de vibration de l'anion $B_5H_5^{2-}$ calculées en méthode DFT/B3LYP/6-311G**.

	Fréquences (cm ⁻¹)					
B₅H₅²⁻ D_{3h}	334.4 (E'')	508.2 (E')	623.5 (E')	636.0 (A2'')	642.8 (E'')	741.0 (A2')
	743.3 (A1')	795.0 (E'')	819.4 (E')	934.0 (E')	984.9 (A1')	1075.8 (A2'')
	2334.5 (E')	2365.3 (A1')	2429.4 (A2'')	2446.9 (A1')		

Le tableau 1.7 donne les principales données structurales (distances et angles) de l'anion $B_5H_5^{2-}$ calculées en B3LYP/6-311G**.

Tableau 1.7- Paramètres géométriques de l'anion $B_5H_5^{2-}$.

	Méthode	
Distances (Å) et angles (°)	B3LYP/6-311G** [a]	RMP2/6-31G* [24]
B1-B4	1.675	1.674
B1-B5	1.675	
B1-B2	1.828	1.813
B1-B3	1.828	
B2-B3	1.828	
B-H ^[b]	1.217	
B2-B1-B3	60.0	
B3-B2-B1	60.0	
B1-B3-B2	60.0	
B3-B4-B2	66.1	
B6-B1-B2	150.0	
B6-B1-B5	129.0	
B5-B1-B4	101.9	
B5-B1-B2	56.9	

[a]: résultats obtenus dans notre travail; [b]: valeur moyenne.

Nous vérifions bien l'égalité des distances B1-B2, B1-B3 et B2-B3, ainsi que les trois angles B2-B1-B3, B3-B2-B1 et B1-B3-B2 du triangle équilatéral B1B2B3, qui constitue la base de cluster. La comparaison entre les indices structuraux du borane $B_5H_5^{2-}$ et du carborane $C_2B_3H_5$ montre que les distances bore-bore du triangle équilatéral B_3 qui sont égales à 1.828 Å dans $B_5H_5^{2-}$ (tableau 1.7), sont plus courtes que celles du triangle B_3 de l'isomère **c** de $C_2B_3H_5$ (tableau 1.3).

Les charges nettes de Mulliken calculées en méthode DFT/B3LYP/6-311G** sont données dans le tableau suivant.

Tableau 1.8- Charges nettes en méthode DFT/ B3LYP/6-311G** de $B_5H_5^{2-}$.

Atome	Charges nettes
B1	0.02
B2	0.02
B3	0.02
B4	-0.10
B5	-0.10
H6	-0.36
H7	-0.36
H8	-0.36
H9	-0.37
H10	-0.37

L'analyse du tableau 1.8 montre que les deux atomes de bore qui occupent les positions axiales, soit B4 et B5 sont chargés négativement. Donc en comparant les deux clusters $C_2B_3H_5$ et $B_5H_5^{2-}$, nous constatons que les deux atomes de carbone occupent les sites où la densité de charge est grande.

3- Comparaison entre le carborane $C_2B_3H_5$ et l'anion borane $B_5H_5^{2-}$.

Pour le composé $C_2B_3H_5$, il existe une préférence énergétique pour la structure dans laquelle les atomes de carbone adoptent le plus petit nombre de coordination. En effet, le carbone occupe les positions qui lui permettent de former moins de liaisons et d'être tétravalent. En conséquence, la structure la moins stable est celle dans laquelle les deux atomes de carbone adoptent le plus grand nombre de coordination, soit une plus grande connectivité.

Notons que la stabilité des isomères de squelette de ce composé $C_2B_3H_5$ dépend largement de la position de l'hétéroatome, soit de l'atome de carbone. Ce dernier occupe les positions ayant la plus grande densité de charge.

La comparaison entre le carborane et l'anion borane isoélectronique a révélée l'effet de l'électronégativité de l'hétéroatome sur la structure où les distances bore-bore du triangle équilatéral formant la base du cluster carborane, deviennent plus longues que leurs distances homologues rencontrées dans le cas de l'anion borane.

Ce travail théorique entrepris sur la stabilité du carborane $C_2B_3H_5$, peut servir de modèle pour étendre l'étude aux composés de même compte électronique et de même squelette dans lesquels interviennent les atomes lourds qui constituent des clusters mixtes de cœur M_3E_2 (M: métal de transition, E: élément du groupe principal).

Nous avons retenu dans l'étude théorique qui suit, comme métaux de transition et éléments du groupe principal respectivement:

M= Ru (ruthénium), Fe (fer) du groupe VIII B.

E= Bi (bismuth), Sb (antimoine), As (arsenic), P (phosphore), N (azote) du groupe VA, ainsi que CH et les cations NH^+ et PH^+ .

Partie 2:

**Etude de la stabilité de clusters
organométalliques de cœur M_3E_2
à 6 PES.**

**(M: métal, E: élément du groupe
principal)**

2- Introduction.

Les clusters trimétalliques à cinq sommets constituent une large famille de composés qui diffèrent généralement par leurs comptes électroniques. Certains de ces clusters sont caractérisés par un compte de 6 paires d'électrons de squelette (PES) [11], adoptant une structure bipyramide à base triangulaire *closo*, tandis que les autres possèdent quant à eux 7 PES, tout en décrivant une géométrie d'une pyramide à base carrée *nido*.

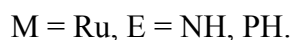
Les clusters étudiés de coeur M_3E_2 , présentent cinq sommets et adoptent la structure d'une bipyramide à base triangulaire *closo* à 6 PES.

Les composés entrant dans notre étude ont été classés en quatre séries de la façon suivante:

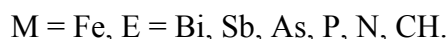
Première série: contient les composés de formule $M_3E_2(CO)_9$ avec



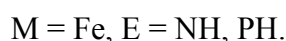
Deuxième série: regroupe les composés de formule $M_3(CO)_9E_2^{2+}$ avec



Troisième série: contient les composés de formule $M_3E_2(CO)_9$ avec



Quatrième série: regroupe les composés de formule $M_3(CO)_9E_2^{2+}$ avec



Tous ces composés présentent trois isomères de squelette possibles. Ces clusters sont notés **a**, **b**, **c** et présentent les symétries respectives suivantes: C_s , C_s et C_{3h} .

- Dans le premier isomère, l'un des atomes principaux est en position axiale, tandis que l'autre est en position équatoriale.
- Dans le deuxième isomère, les deux atomes principaux occupent les positions équatoriales.
- Dans le troisième isomère, les deux atomes principaux occupent les positions axiales.

Nous nous proposons d'étudier l'effet du métal de transition d'un même groupe chimique, l'effet de l'élément principal appartenant à un autre groupe chimique au sein d'une même série d'un métal donné et pour les deux séries différentes sur la stabilité de squelette des différents isomères de ces clusters organométalliques.

Les deux structures **a** (C_s) et **c** (C_{3h}), sont caractérisées par un compte de 48 électrons de valence métalliques (EVM) et la structure **b** (C_s) comporte 46 (EVM). La différence de

compte électronique de 2 EVM correspond à l'établissement ou non d'une liaison entre les deux atomes du groupe principal E.

Ainsi, le cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$ est décrit de la façon suivante:

<u>Quand les deux atomes principaux sont non liés</u>		<u>Quand ils sont liés</u>	
3 $\text{Ru}(\text{CO})_3$	$3 \times 14 = 42$	3 $\text{Ru}(\text{CO})_3$	$3 \times 14 = 42$
2Bi non liés	$2 \times 3 = 6$	2Bi liés	$2 \times 2 = 4$
	48 EVM		46 EVM

Dans le tableau 2.1 suivant, nous donnons à titre d'exemple quelques clusters *closos* de cœur M_3E_2 à 6 PES identifiés par une recherche sur la base de données (Cambridge Structural Database) [48].

Tableau 2.1- Exemples de clusters *closos* à 6 PES à cœur M_3E_2 .

Composé	Distances E-E (Å)	Référence
$\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{Ph}_2)$	1.413	[49]
$\text{FeW}_2(\text{Cp})_2(\text{O})(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{Tol}_2)$	1.441	[50]
$\text{FeW}_2(\text{Cp})_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{Tol}_2)$	1.393	[50,51]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CMe})(\mu_3\text{-COMe})$		[52]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CH})(\mu_3\text{-CCO}_2\text{ Me})$		[53]
$\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CPh})(\mu_3\text{-COMe})$		[54]
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{Ph}_2)$		[49,55,56]
$\text{Co}_3(\text{C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-CMe})_2$		[57]
$\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Bi})_2(\text{CO})_9$	2.745	[58]
$\text{Fe}_3(\mu_3\text{-As})_2(\text{CO})_9$	2.623	[59,60]
$\text{Ru}_3(\mu_3\text{-Bi})_2(\text{CO})_9$	2.930	[61,62]

Nous avons effectué un calcul d'énergie avec une optimisation complète de géométrie pour les trois isomères des clusters de chaque série, en méthode de la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les versions LDA et BP à l'aide du programme ADF [63]. Nous avons pris en considération les corrections relativistes, pour les éléments lourds, des séries où intervient le métal ruthénium. Dans les séries du métal fer, nous avons considéré ces corrections dans le cas où intervient l'atome de bismuth, car ce dernier présente la plus grande taille par rapport aux autres éléments.

Un calcul de fréquences des modes normaux de vibration a été fait au moyen de la méthode DFT/BP pour tous les isomères des différents clusters étudiés.

2.1- Résultats et discussion de l'étude de la 1^{ère} série:

M = Ru, E = Bi, Sb, As, P, N, CH.

Nous donnons dans le tableau 2.2, les résultats énergétiques (les énergies relatives notées ΔE en Kcal/mole, les écarts énergétiques HOMO/LUMO en eV) et les moments dipolaires en Debye (D), obtenus dans notre étude.

Tableau 2.2- Résultats énergétiques DFT globaux des isomères des clusters $M_3E_2(CO)_9$ à 6 PES (M = Ru, E=Bi, Sb, As, P, N, CH).

Composé	Energie relative ΔE (Kcal/mole)		Ecart HOMO/LUMO (eV)		Moment dipolaire (D)	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
$Ru_3Bi_2(CO)_9$						
a(C_s)	11.0	10.9	1.79	2.20	4.10	0.01
b(C_s)	16.1	11.9	1.69	1.55	2.95	2.75
c(C_{3h})	0.0	0.0	2.44	2.32	0.00	0.00
$Ru_3Sb_2(CO)_9$						
a(C_s)	14.7	13.1	1.77	1.63	2.87	2.75
b(C_s)	20.7	14.5	1.62	1.50	2.23	2.04
c(C_{3h})	0.0	0.0	2.62	2.50	0.00	0.00
$Ru_3As_2(CO)_9$						
a(C_s)	12.5	12.1	1.70	1.58	2.46	2.16
b(C_s)	20.0	14.0	1.55	1.34	2.29	2.25
c(C_{3h})	0.0	0.0	2.73	2.64	0.00	0.00
$Ru_3P_2(CO)_9$						
a(C_s)	10.1	9.9	1.61	1.48	1.91	1.83
b(C_s)	14.0	6.4	1.54	1.49	2.04	1.94
c(C_{3h})	0.0	0.0	2.67	2.60	0.00	0.00
$Ru_3N_2(CO)_9$						
a(C_s)	0.0	0.0	2.51	2.35	1.78	1.75
b(C_s)	20.0	18.8	1.92	1.87	1.68	1.69
c(C_{3h})	41.7	40.9	1.74	1.68	0.00	0.00
$Ru_3(CH)_2(CO)_9$						
a(C_s)	0.0	0.0	1.84	1.59	2.77	2.44
b(C_s)	21.1	18.4	1.80	1.58	2.41	2.25
c(C_{3h})	14.5	8.5	3.30	3.17	0.00	0.00

a. Le cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$.

Les clusters de métaux de transition contenant le bismuth ont un intérêt particulier car leurs oxydes sont utilisés comme catalyseurs [64]. De plus, le bismuth est l'élément lourd le plus stable du tableau périodique, conduisant à certaines propriétés basées sur sa grande dimension.

Pour élucider la structure de ce cluster, une étude cristallographique avec les rayons X a montré qu'il peut se trouver sous forme de deux molécules indépendantes A et B ayant une structure bipyramide à base triangulaire. Le squelette de chaque molécule est formé d'un triangle équilatéral avec les atomes de ruthénium pontés sur les deux cotés par les atomes de bismuth ($\mu_3\text{-Bi}$) [62].

Les structures des trois isomères optimisées en méthode DFT/BP de ce composé $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$ sont représentées dans la figure 2.1. Nous utiliserons cette figure pour illustrer les structures optimisées des isomères de squelette des autres clusters, qui présentent la même similitude dans la cage de cluster.

Dans le tableau 2.2, l'analyse des résultats des calculs en méthode DFT, dans les deux versions LDA et BP, montre que l'isomère **c**, c'est à dire dans le cas où les deux atomes de bismuth occupent les positions axiales du squelette, est le plus stable.

Ce résultat est en bon accord avec l'expérience, car c'est cette structure qui est observée avec les rayons X [62].

Dans le même tableau, nous relevons un écart HOMO/LUMO très important pour cet isomère en comparaison avec les autres isomères **a** et **b** du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$.

Les fréquences des modes normaux de vibrations du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$, calculées en méthode DFT/BP en utilisant le logiciel ADF, sont consignées dans le tableau 2.3.

D'après ce tableau, nous remarquons l'existence de deux petites fréquences imaginaires pour la structure **a**, mais leurs valeurs égales à 11.6i et 8.4i ne sont pas significatives. Donc l'isomère **c** correspond à un état stationnaire.

Les deux autres structures **b** et **c** de ce cluster, dont les fréquences obtenues sont toutes réelles, sont également des états stationnaires.

Le spectre IR de l'isomère **c** le plus stable de ce cluster dans une solution d'hexane, montre deux bandes dans le domaine de l'élongation du carbonyle, les valeurs de ces fréquences sont de: 1990 cm^{-1} , 2036 cm^{-1} [61,62].

Dans le tableau 2.3, nous obtenons les valeurs de fréquences proches de ces valeurs expérimentales et qui sont respectivement égales à 1995.6 cm^{-1} et 2028.8 cm^{-1} .

Tableau 2.3- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	11.6i	8.4i	29.5	33.6	47.7	54.3	63.6	66.0	68.6
	75.1	75.2	77.2	78.4	80.9	82.3	84.3	89.9	92.3
	105.7	108.8	115.8	122.7	130.1	132.0	143.2	166.8	180.9
	321.5	336.0	349.1	358.5	361.6	385.8	387.0	391.1	394.9
	434.5	439.6	444.0	449.9	455.7	458.7	473.7	476.7	480.2
	487.90	493.2	506.2	512.7	527.9	538.2	546.5	548.9	552.5
	1910.0	1918.5	1945.6	1954.4	1978.9	1990.8	1994.9	2000.2	2050.4
Isomère b C_s	22.0	25.0	30.4	33.9	40.0	50.4	52.9	57.0	64.1
	65.9	68.0	72.2	74.8	76.7	78.6	84.3	84.4	88.9
	99.0	106.6	110.5	114.9	116.9	119.5	135.3	180.0	182.4
	313.8	349.9	352.5	356.2	366.6	375.7	380.9	390.8	396.2
	425.8	426.7	430.0	443.3	455.2	457.8	470.5	471.7	474.9
	490.4	493.1	502.3	516.9	525.7	527.1	533.3	541.3	550.0
	1936.7	1937.2	1970.0	1973.0	1976.8	1978.3	1993.5	2027.2	2047.3
Isomère c C_{3h}	21.0	24.6	27.7	38.8	40.9	71.9	72.5	74.2	75.2
	79.6	80.7	82.4	82.7	85.4	88.0	94.3	96.9	97.7
	101.4	102.5	103.0	135.3	135.6	150.7	150.8	176.3	184.1
	342.8	343.1	343.9	354.5	376.7	376.9	380.5	381.0	385.9
	424.5	432.7	433.2	442.4	442.6	446.9	466.2	467.5	467.6
	488.1	490.0	490.1	512.3	512.4	513.5	537.2	537.6	543.7
	1945.2	1954.8	1955.2	1956.1	1956.3	1956.5	1995.6	1995.9	2028.8

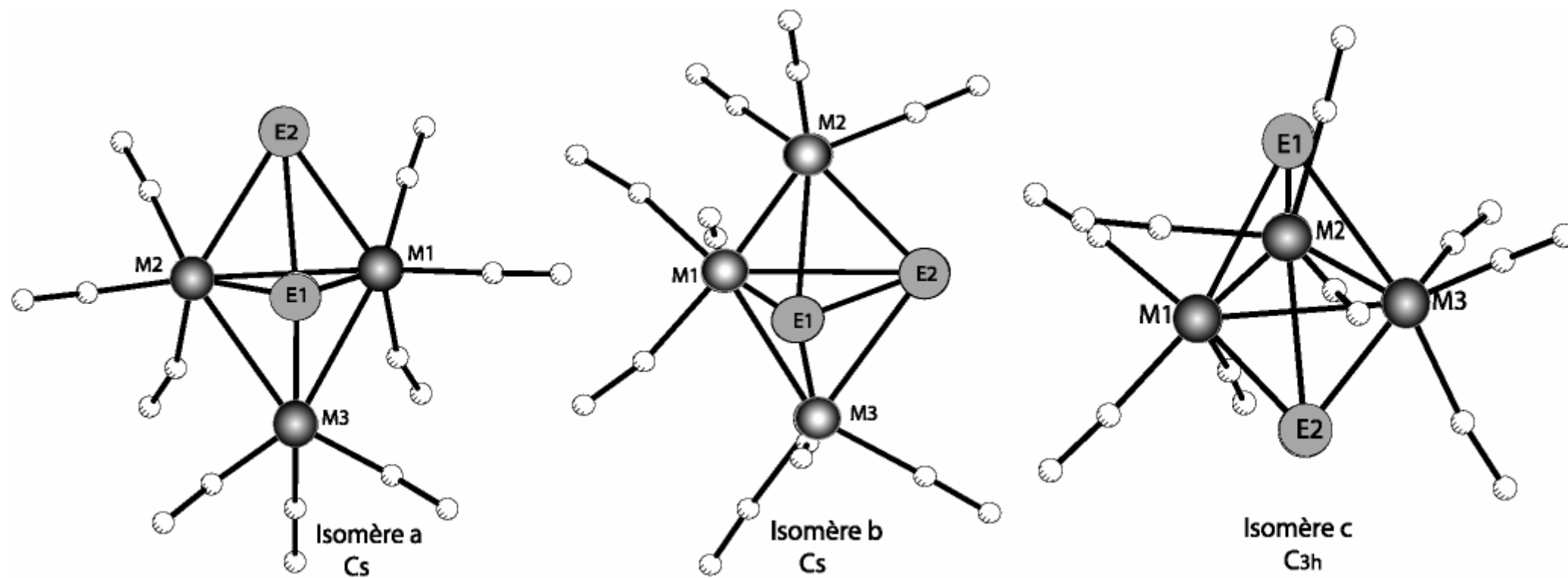


Figure 2.2- Structures des trois isomères de squelette du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$
 ($\text{M1} = \text{M2} = \text{M3} = \text{Ru}$), ($\text{E1} = \text{E2} = \text{Bi}$).

Le tableau 2.4, donne les distances obtenues pour les trois isomères de ce composé ainsi que d'autres données expérimentales disponibles et obtenues au moyen des rayons X, uniquement pour l'isomère **c** [62].

Tableau 2.4- Distances interatomiques du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a C_s		Isomère b C_s		Isomère c C_{3h}		
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP	
M_1-M_2	2.900	2.994	2.738	2.812	2.901	2.984	(2.894)
M_2-M_3	2.769	2.860	4.459	4.568	2.902	2.984	(2.958)
M_1-M_3	2.769	2.860	2.738	2.812	2.902	2.983	(2.938)
M_1-E_1	2.939	3.015	2.962	3.013	2.804	2.848	(2.746)
M_2-E_1	2.939	3.015	2.889	2.953	2.803	2.847	(2.747)
M_3-E_1	2.859	2.917	2.889	2.953	2.804	2.848	(2.735)
M_1-E_2	2.833	2.893	2.963	3.032	2.804	2.848	(2.781)
M_2-E_2	2.833	2.893	2.864	2.915	2.803	2.847	(2.748)
M_3-E_2	4.569	4.673	2.864	2.915	2.804	2.848	(2.746)
E_1-E_2	3.000	3.053	3.124	3.174	4.496	4.535	(4.336)
$M-(\text{CO})^{[a]}$	1.892	1.923	1.890	1.925	1.898	1.937	(1.900)
$C-O^{[a]}$	1.152	1.160	1.151	1.159	1.151	1.160	(1.140)

[a]: valeur moyenne; les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

L'analyse de ce tableau montre que, dans le cas de la structure **c**, les distances calculées en méthode DFT/LDA sont en bon accord avec les distances interatomiques expérimentales de la molécule B. Elles sont meilleures que celles obtenues en méthode DFT/ BP.

Le résultat que nous obtenons est connu, en effet la méthode DFT/LDA reproduit bien les distances, en comparaison avec la méthode DFT/ BP qui les surestime [65].

Les distances Ru-Ru obtenues en DFT/LDA pour l'isomère **c** sont telles que: $\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2) = 2.901 \text{ \AA}$, $\text{Ru}(1)-\text{Ru}(2) = 2.902 \text{ \AA}$, $\text{Ru}(1)-\text{Ru}(3) = 2.902 \text{ \AA}$. La valeur moyenne de cette distance métal-métal est égale à $2.902 \text{ \AA}$. Par ailleurs, les valeurs des distances Ru-Bi ont

pour valeur: $\text{Ru}(1)\text{-Bi}(1) = \text{Ru}(1)\text{-Bi}(2) = 2.804 \text{ \AA}$, $\text{Ru}(2)\text{-Bi}(1) = \text{Ru}(2)\text{-Bi}(2) = 2.803 \text{ \AA}$, $\text{Ru}(3)\text{-Bi}(1) = \text{Ru}(3)\text{-Bi}(2) = 2.804 \text{ \AA}$.

La valeur obtenue dans ce cas est constante et est égale à $2.804 \text{ \AA}$. Ce résultat montre que les distances métal-métal sont plus longues que les distances métal-atome principal.

En effet, une explication possible, est la grande taille des deux atomes du bismuth qui entraîne un effet stérique important sur la structure de ce cluster étudié.

Les distances métal-métal du triangle Ru_3 de ce cluster considéré, dont la moyenne est égale à $2.902 \text{ \AA}$ sont plus longues que celles du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [66]. La valeur moyenne de ces distances métal-métal est plus courte, elle est égale à $2.854 \text{ \AA}$.

La comparaison des deux clusters montre l'effet de pontage des atomes de bismuth qui exercent un allongement des liaisons métal-métal du triangle métallique.

Dans le tableau 2.5, nous présentons les angles obtenus au moyen de ces calculs pour l'isomère le plus stable **c** en méthode DFT dans les deux versions LDA et BP. Nous donnons également pour cet isomère **c** les valeurs expérimentales disponibles [61].

Tableau 2.5- Paramètres angulaires de l'isomère **c** du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$.

Angles (°)	Isomère c C_{3h}		
	LDA	BP	
$\text{E}_1\text{-M}_1\text{-E}_2$	106.6	105.5	(103.4)
$\text{E}_1\text{-M}_2\text{-E}_2$	106.6	105.6	(104.2)
$\text{E}_1\text{-M}_3\text{-E}_2$	106.6	105.5	(104.6)
$\text{M}_1\text{-E}_1\text{-M}_2$	62.3	63.2	(63.6)
$\text{M}_2\text{-E}_1\text{-M}_3$	62.3	63.2	(65.3)
$\text{M}_1\text{-E}_1\text{-M}_3$	62.3	63.2	(64.8)
$\text{M}_1\text{-M}_2\text{-M}_3$	60.0	60.0	(60.3)
$\text{M}_2\text{-M}_1\text{-M}_3$	60.0	60.0	(60.9)
$\text{M}_1\text{-M}_3\text{-M}_2$	60.0	60.0	(58.8)
$\text{M}_1\text{-E}_2\text{-M}_2$	62.3	63.2	(63.1)
$\text{M}_2\text{-E}_2\text{-M}_3$	62.3	63.2	(64.2)
$\text{M}_1\text{-E}_2\text{-M}_3$	62.3	63.2	(65.1)
$\text{M-C-O}^{[a]}$	174.5	174.1	

[a]:valeur moyenne; les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

Ce tableau montre que les angles calculés dans les deux méthodes utilisées DFT/BP et DFT/LDA sont comparables aux données expérimentales, toutefois les angles obtenus en DFT/BP sont plus proches de l'expérience.

La valeur moyenne des angles Ru-C-O (figure 2.2), est égale à 174.5 ° en DFT/LDA et elle est égale à 174.1° en DFT/BP, indiquant une légère déviation à linéarité due à des interactions intramoléculaires, ce résultat a été observé par C. M. Hay et collaborateurs [61].

b. Le cluster $\text{Ru}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$.

La considération du tableau 2.2, indique que dans le cas du cluster $\text{Ru}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$, l'isomère **c** est plus stable que les deux autres isomères. De plus, il présente un écart HOMO/LUMO très important égal à 2.50 eV obtenu en méthode DFT/BP.

Le calcul de fréquence des modes normaux de vibration des trois isomères a conduit aux résultats donnés dans le tableau 2.6. L'examen de ce tableau montre l'existence de faibles fréquences imaginaires, dans le cas des deux isomères **a** et **c**. ces isomères correspondent à des états stationnaires. Dans le cas de l'isomère **b**, toutes les fréquences sont réelles confirmant ainsi l'existence d'un minimum d'énergie.

Les distances obtenues en méthode DFT pour les trois isomères de ce composé, dans les deux versions LDA et BP sont représentées dans le tableau 2.7. L'analyse de ce tableau, montre que dans le cas de l'isomère **c**, la valeur des distances métalliques

(Ru(1)-Ru(2) = Ru(2)-Ru(3) = Ru(1)-Ru(3)), qui est égale à 2.872 Å, est plus grande que la valeur moyenne égale à 2.699 Å, des distances métal-atome principal, lesquelles ont pour valeurs: (Ru (1)-Sb(1) = Ru(1)-Sb(2) = 2.700 Å; Ru(2)-Sb(1) = Ru(2)-Sb(2) = 2.699 Å; Ru(3)-Sb(1) = Ru(3)-Sb(2) = 2.699 Å).

Ce résultat s'explique par l'influence des deux atomes d'antimoine sur le triangle métallique, à cause de la plus grande taille de l'antimoine par rapport au ruthénium. L'examen de ce tableau, montre aussi que la valeur des distances métal-métal du triangle Ru_3 du même isomère **c**, qui est égale à 2.872 Å, est plus courte par comparaison à celle donnée précédemment pour le cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$. Cela est dû à la grande taille du bismuth par rapport à l'antimoine. Les distances métal-(CO) et C-O, de ce cluster et du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$ sont comparables, pour **a**, **b** et **c**.

Tableau 2.6- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Ru}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	18.5i	9.0	31.9	38.8	52.4	61.9	64.0	65.9	69.5
	74.8	76.6	77.5	82.5	84.7	86.9	88.7	89.3	100.3
	116.0	118.5	126.3	137.3	139.9	152.1	160.1	193.2	212.6
	324.4	339.5	350.9	360.9	364.0	389.0	391.3	397.3	399.4
	436.0	440.4	444.2	452.3	456.2	457.7	472.2	475.6	478.5
	488.7	493.8	506.3	513.5	529.0	541.2	546.5	546.6	550.3
	1911.7	1921.1	1952.9	1960.1	1985.9	1995.2	1999.3	2006.3	2055.9
Isomère b C_s	8.0	19.0	29.3	29.6	42.3	53.5	53.9	55.9	69.0
	72.5	73.2	75.6	78.6	79.0	81.7	85.5	85.7	90.5
	98.4	112.9	124.0	128.3	134.9	141.4	155.7	198.1	208.9
	322.2	353.4	357.1	361.3	370.6	384.5	386.2	398.7	402.1
	428.8	428.9	431.6	447.6	458.7	459.6	470.2	473.7	477.0
	494.2	497.0	506.5	521.4	527.9	528.8	536.8	545.7	549.2
	1936.2	1937.3	1972.9	1975.2	1976.0	1977.6	1995.2	2029.4	2049.2
Isomère c C_{3h}	17.8i	15.5i	19.3	39.0	39.5	69.9	73.6	74.9	75.5
	79.8	80.6	81.0	82.3	88.4	88.8	90.5	93.1	93.2
	119.1	119.2	132.0	215.8	216.0	224.5	224.7	284.7	291.8
	335.3	340.0	340.2	378.0	385.1	385.4	399.8	400.1	402.8
	417.3	423.9	424.0	430.6	430.7	434.3	468.3	468.4	471.5
	499.4	499.5	502.4	506.1	511.0	511.2	523.6	523.8	532.2
	1959.7	1971.0	1971.2	1983.9	1984.2	1984.3	2015.4	2015.6	2046.6

Tableau 2.7- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Ru}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
M_1-M_2	2.895	2.973	2.735	2.801	2.872	2.960
M_2-M_3	2.772	2.846	4.416	4.514	2.872	2.960
M_1-M_3	2.772	2.846	2.735	2.801	2.872	2.960
M_1-E_1	2.825	2.893	2.847	2.899	2.700	2.745
M_2-E_1	2.825	2.893	2.789	2.848	2.699	2.745
M_3-E_1	2.769	2.828	2.789	2.848	2.699	2.745
M_1-E_2	2.713	2.772	2.868	2.928	2.700	2.745
M_2-E_2	2.713	2.772	2.757	2.806	2.699	2.745
M_3-E_2	4.415	4.509	2.757	2.806	2.699	2.745
E_1-E_2	2.782	2.810	2.889	2.943	4.260	4.296
$M-(\text{CO})^{[a]}$	1.894	1.926	1.889	1.924	1.900	1.935
$C-O^{[a]}$	1.153	1.159	1.151	1.158	1.152	1.159

[a]: valeur moyenne.

c. Le cluster $\text{Ru}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$.

Le tableau 2.2 donnant les résultats énergétiques des clusters de cette 1^{ère} série, montre également que pour ce cluster, la structure **c** est plus stable que la structure **a** et la structure **b** avec des écarts énergétiques valant respectivement 12.1 Kcal/mole et 14.0 Kcal/mole.

Le calcul des modes normaux de vibration a été fait pour chaque isomère de ce composé, les fréquences sont données dans le tableau 2.8. Les résultats indiquent que toutes les fréquences sont réelles dans le cas de l'isomère **a** ce qui confirme qu'il correspond à un état stationnaire. Notons l'existence de fréquences imaginaires dans le cas des deux isomères **b** et **c** qui sont suffisamment faibles pour qu'on puisse considérer que ces deux géométries sont proches du minimum.

Tableau 2.8- Fréquences des modes normaux de vibration du cluster $\text{Ru}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$ calculées en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	30.1	32.2	32.5	42.7	56.4	63.10	64.4	65.4	67.6
	73.2	78.3	78.4	84.2	89.0	90.8	92.7	104.2	109.9
	113.9	118.4	148.0	149.1	152.9	191.0	192.2	219.9	286.7
	329.8	346.3	347.0	358.6	364.6	393.4	395.6	405.0	405.8
	433.0	433.9	440.3	448.3	451.9	453.4	462.7	465.8	475.9
	488.9	490.0	505.2	512.4	526.0	536.3	538.6	541.5	548.0
	1919.7	1929.2	1957.0	1963.9	1989.4	1993.6	2002.6	2012.5	2058.6
Isomère b C_s	60.7i	53.6i	24.4i	13.4i	9.5	34.8	46.3	51.7	55.3
	57.6	66.5	69.8	72.1	75.4	79.7	83.9	85.6	94.0
	107.2	123.7	133.8	153.2	165.1	179.0	193.8	257.1	266.8
	326.2	341.5	345.2	361.5	366.9	380.5	382.3	389.2	397.0
	412.1	425.7	426.2	447.0	454.7	456.6	469.7	475.9	483.8
	487.7	491.6	502.7	504.1	515.0	515.9	524.0	534.4	538.0
	1946.7	1950.2	1973.5	1974.6	1976.6	1979.8	2000.0	2031.5	2050.1
Isomère c C_{3h}	27.4i	23.9i	20.8i	41.3	43.8	60.8	64.6	65.4	66.2
	71.9	75.7	75.8	77.3	82.4	87.3	88.7	89.7	90.9
	133.5	135.5	146.2	174.4	174.7	199.2	199.4	257.4	257.4
	332.8	337.7	338.0	364.4	378.6	379.2	387.8	388.8	393.9
	411.2	423.0	423.4	431.3	431.4	435.4	461.3	462.1	462.7
	491.6	491.9	496.7	501.0	504.3	504.9	521.9	521.9	530.7
	1959.7	1971.7	1973.9	1984.8	1985.4	1985.5	2017.5	2018.0	2046.5

Les distances interatomiques des calculs en méthode DFT, obtenues avec les deux versions LDA et BP pour ce composé, sont données dans le tableau 2.9.

Tableau 2.9- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Ru}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
M_1-M_2	2.849	2.950	2.763	2.879	2.827	2.919
M_2-M_3	2.754	2.829	4.302	4.416	2.827	2.919
M_1-M_3	2.754	2.829	2.763	2.879	2.827	2.919
M_1-E_1	2.628	2.679	2.575	2.582	2.506	2.543
M_2-E_1	2.628	2.679	2.603	2.680	2.507	2.543
M_3-E_1	2.585	2.611	2.603	2.680	2.506	2.543
M_1-E_2	2.501	2.556	2.653	2.656	2.506	2.543
M_2-E_2	2.501	2.556	2.500	2.501	2.507	2.543
M_3-E_2	4.100	4.170	2.500	2.501	2.506	2.543
E_1-E_2	2.375	2.404	2.487	2.528	3.804	3.809
$M-(CO)^{[a]}$	1.898	1.932	1.893	1.927	1.909	1.946
$C-O^{[a]}$	1.151	1.159	1.150	1.158	1.149	1.157

[a]: valeur moyenne.

La valeur des distances métalliques du triangle Ru_3 de ce cluster est égale à 2.827 Å, elle est plus courte que celle trouvée pour les deux clusters $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$ et $\text{Ru}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$.

Cette valeur des distances métal-métal du cluster $\text{Ru}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$ est comparable à la valeur moyenne des distances métal-métal du composé $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ [66] et qui est égale à 2.854 Å. La petite dimension de l'arsenic entraîne peu de tension sur la structure du métal.

Les distances métal-(CO) et C-O, de ce cluster sont comparables avec celles calculées, dans le cas des clusters $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$ et $\text{Ru}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$ pour les trois isomères **a**, **b** et **c**.

d. Le cluster $\text{Ru}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$.

Dans le cas de ce cluster $\text{Ru}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$, les résultats énergétiques rassemblés dans le tableau 2.2, indiquent que l'isomère **c** est le plus stable dans les deux versions BP et LDA. Il présente un écart HOMO/LUMO très important égal à 2.60 eV par rapport aux deux autres isomères **a** et **b** dont les écarts valent respectivement 1.48 et 1.49 eV.

Remarquons qu'en méthode BP, l'isomère **b** est plus stable que l'isomère **a** de 3.5 Kcal/mole, par contre, en méthode LDA c'est l'isomère **a** qui est plus stable que le **b** de 4.9 Kcal/mole.

La différence d'énergie n'est cependant pas très grande entre les deux isomères **a** et **b**, dans les deux méthodes. Il est connu que la méthode DFT/BP reproduit bien les énergies [66].

Les fréquences des modes normaux de vibration calculées pour les différents isomères de ce composé sont données dans le tableau 2.10.

L'examen de ce tableau montre que les trois isomères de ce composé correspondent à des états stationnaires.

Les distances interatomiques de ces trois isomères de ce composé, qui sont optimisées en méthode DFT dans les deux versions LDA et BP, sont données dans le tableau 2.11.

Dans le cas de ce composé et pour l'isomère **c**, la valeur moyenne des distances métal-métal ($\text{Ru}(1)\text{-Ru}(2) = 2.803 \text{ \AA}$; $\text{Ru}(2)\text{-Ru}(3) = 2.803 \text{ \AA}$; $\text{Ru}(1)\text{-Ru}(3) = 2.804 \text{ \AA}$) est égale à $2.803 \text{ \AA}$. Elle est plus courte que celle calculée pour le même isomère des clusters étudiés précédemment.

Le phosphore influe moins sur le triangle métallique, le fait qu'il est plus petit de taille par rapport à As, Sb et Bi.

Les distances métal-(CO) et C-O, de ce cluster étudié sont comparables avec celles calculées, dans le cas des clusters étudiés précédemment, pour les trois isomères **a**, **b** et **c**.

Tableau 2.10- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Ru}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	26.5i	20.5	21.8	39.9	46.5	49.4	61.8	63.4	65.2
	70.0	74.7	75.5	81.6	83.9	86.0	95.8	99.8	115.6
	124.0	127.0	173.0	183.5	189.9	259.6	273.2	294.2	339.0
	344.8	356.2	367.7	373.8	395.5	398.6	409.0	415.5	427.9
	430.6	433.4	444.3	450.0	450.9	461.4	462.7	474.7	489.6
	492.0	500.5	507.1	514.9	520.8	528.0	528.8	537.5	550.6
	1935.0	1946.4	1956.3	1966.6	1985.7	1988.5	2006.9	2014.1	2056.3
Isomère b C_s	11.6i	21.7	26.0	34.3	51.9	53.4	61.8	66.0	66.9
	69.1	74.0	74.7	76.5	80.2	82.7	84.7	89.5	94.4
	119.5	137.0	141.0	178.6	262.9	270.0	294.2	348.4	365.7
	366.6	384.8	390.5	396.3	401.8	404.5	409.7	414.9	416.6
	423.8	428.5	444.5	446.8	449.5	453.7	461.2	462.5	465.8
	483.7	496.4	499.2	510.8	511.9	515.6	524.5	527.7	533.9
	1946.4	1955.4	1971.3	1973.4	1978.2	1981.8	2004.5	2029.8	2051.2
Isomère c C_{3h}	4.2	12.0	19.3	49.8	50.8	61.5	68.0	71.0	72.4
	75.4	77.4	81.3	86.2	87.8	88.9	89.5	95.2	95.9
	154.3	154.6	175.3	241.7	242.0	276.0	276.0	334.9	353.3
	353.5	365.2	370.3	391.2	393.3	393.7	400.0	400.0	400.4
	416.0	416.7	421.7	422.6	425.5	425.6	464.2	465.8	465.9
	503.6	503.7	504.6	507.7	507.8	509.2	524.6	524.9	533.7
	1957.2	1968.9	1969.0	1986.3	1986.4	1986.8	2018.1	2018.3	2049.3

Tableau 2.11- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Ru}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
$\text{M}_1\text{-M}_2$	2.812	2.870	2.890	3.019	2.803	2.882
$\text{M}_2\text{-M}_3$	2.754	2.844	4.225	4.290	2.803	2.882
$\text{M}_1\text{-M}_3$	2.754	2.844	2.890	3.019	2.804	2.882
$\text{M}_1\text{-E}_1$	2.518	2.557	2.412	2.445	2.407	2.438
$\text{M}_2\text{-E}_1$	2.518	2.557	2.534	2.572	2.407	2.438
$\text{M}_3\text{-E}_1$	2.464	2.476	2.534	2.572	2.408	2.439
$\text{M}_1\text{-E}_2$	2.409	2.453	2.419	2.426	2.407	2.438
$\text{M}_2\text{-E}_2$	2.409	2.453	2.298	2.318	2.407	2.438
$\text{M}_3\text{-E}_2$	3.932	4.002	2.298	2.318	2.408	2.439
$\text{E}_1\text{-E}_2$	2.140	2.148	2.277	2.295	3.564	3.565
$\text{M}(\text{-CO})^{[a]}$	1.907	1.933	1.902	1.938	1.916	1.951
$\text{C-O}^{[a]}$	1.150	1.158	1.149	1.157	1.148	1.156

[a]: valeur moyenne.

e. Le cluster $\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$.

L'étude de ce cluster, par la considération des résultats énergétiques donnés dans le tableau 2.2 conduit à un autre ordre de stabilité pour les isomères. En effet, les résultats montrent que c'est l'isomère **a** qui est le plus stable.

La différence énergétique entre **a** et **b** est de 18.8 Kcal/mole et elle est égale à 40.9 Kcal/mole entre **a** et **c**. Dans cette série de clusters, l'isomère **c** est devenu beaucoup moins stable que l'isomère **a**. Ce dernier présente un grand écart HOMO/LUMO par rapport aux deux autres isomères **b** et **c**.

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration a été effectué pour chaque isomère, en méthode DFT/BP. Les résultats correspondants sont consignés dans le tableau 2.12.

Tableau 2.12- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	22.3	30.9	34.0	41.0	53.4	58.7	60.0	61.6	63.2
	70.6	70.8	75.6	76.9	78.4	85.0	87.3	89.2	92.9
	134.3	144.7	179.1	217.8	229.7	319.2	354.9	356.4	362.7
	374.1	374.9	379.6	389.9	400.5	401.6	414.0	415.4	417.7
	429.0	436.3	448.4	452.0	457.3	474.5	484.3	489.7	497.9
	505.9	514.7	517.7	526.9	526.9	530.0	533.6	539.8	1675.5
	1960.1	1961.4	1963.8	1977.2	1984.7	1993.5	2016.5	2027.5	2060.6
Isomère b C_s	70.9i	33.9i	12.0	38.9	50.0	55.0	57.4	63.5	69.3
	70.4	77.2	80.3	81.6	83.6	91.4	92.3	103.9	107.1
	137.4	156.3	202.9	224.0	322.7	362.6	369.9	384.4	390.3
	401.6	405.9	408.9	411.9	415.6	422.6	434.4	444.9	446.0
	448.5	455.5	458.4	461.4	487.1	488.2	503.0	503.1	507.8
	526.6	535.6	546.9	547.2	566.0	614.4	640.2	707.6	937.5
	1952.8	1957.0	1972.6	1978.3	1978.3	1983.9	2008.7	2038.0	2059.0
Isomère c C_{3h}	23.2	28.3	29.8	45.9	46.7	52.5	62.1	66.0	67.0
	67.7	69.2	80.0	82.3	86.2	87.0	87.8	93.7	94.0
	178.0	178.1	228.0	339.9	340.2	340.4	364.9	365.6	380.6
	381.7	381.9	382.5	395.0	401.7	402.0	403.6	411.2	411.5
	444.6	444.7	453.4	463.7	463.9	473.8	474.0	483.7	517.3
	517.4	522.0	526.4	527.6	527.7	570.2	570.4	621.2	621.8
	1959.7	1970.3	1970.5	1995.5	1996.3	1999.1	2033.6	2034.3	2062.4

L'analyse de ce tableau montre que toutes les fréquences sont réelles dans le cas des deux isomères **a** et **c**. Les structures adoptées pour ces isomères correspondent donc à des états stationnaires.

Dans le cas de l'isomère **b**, nous remarquons l'existence de deux fréquences imaginaires dont la valeur la plus importante est égale à 70.9i, qui reste suffisamment faible pour qu'on puisse considérer que cette géométrie est proche du minimum.

Dans le tableau suivant, nous donnons les distances interatomiques qui ont été obtenues pour ces différents isomères en méthode DFT dans les deux versions utilisées LDA et BP. Les distances métal-(CO) et C-O, du cluster $\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$ sont aussi comparables avec celles calculées, dans le cas des clusters étudiés précédemment, pour les trois isomères **a**, **b** et **c**.

Tableau 2.13- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
M_1-M_2	2.663	2.719	2.777	2.880	2.707	2.763
M_2-M_3	2.799	2.894	3.883	3.919	2.707	2.763
M_1-M_3	2.799	2.894	2.777	2.880	2.707	2.763
M_1-E_1	2.209	2.262	2.050	2.077	2.035	2.066
M_2-E_1	2.209	2.262	2.094	2.120	2.035	2.066
M_3-E_1	1.980	2.005	2.094	2.120	2.035	2.066
M_1-E_2	2.315	2.403	2.049	2.070	2.035	2.066
M_2-E_2	2.315	2.403	2.031	2.057	2.035	2.066
M_3-E_2	3.123	3.167	2.031	2.057	2.035	2.066
E_1-E_2	1.191	1.192	1.379	1.400	2.608	2.628
$M-(\text{CO})^{[a]}$	1.899	1.934	1.907	1.941	1.925	1.962
$\text{C-O}^{[a]}$	1.149	1.157	1.148	1.156	1.147	1.155

[a]: valeur moyenne.

Afin d'expliquer l'ordre de stabilité trouvé dans $\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$, nous avons relevé les charges nettes des trois structures de ce composé calculées en méthode DFT/BP.

Elles sont reportées dans la figure 2.3 donnés ci-après:

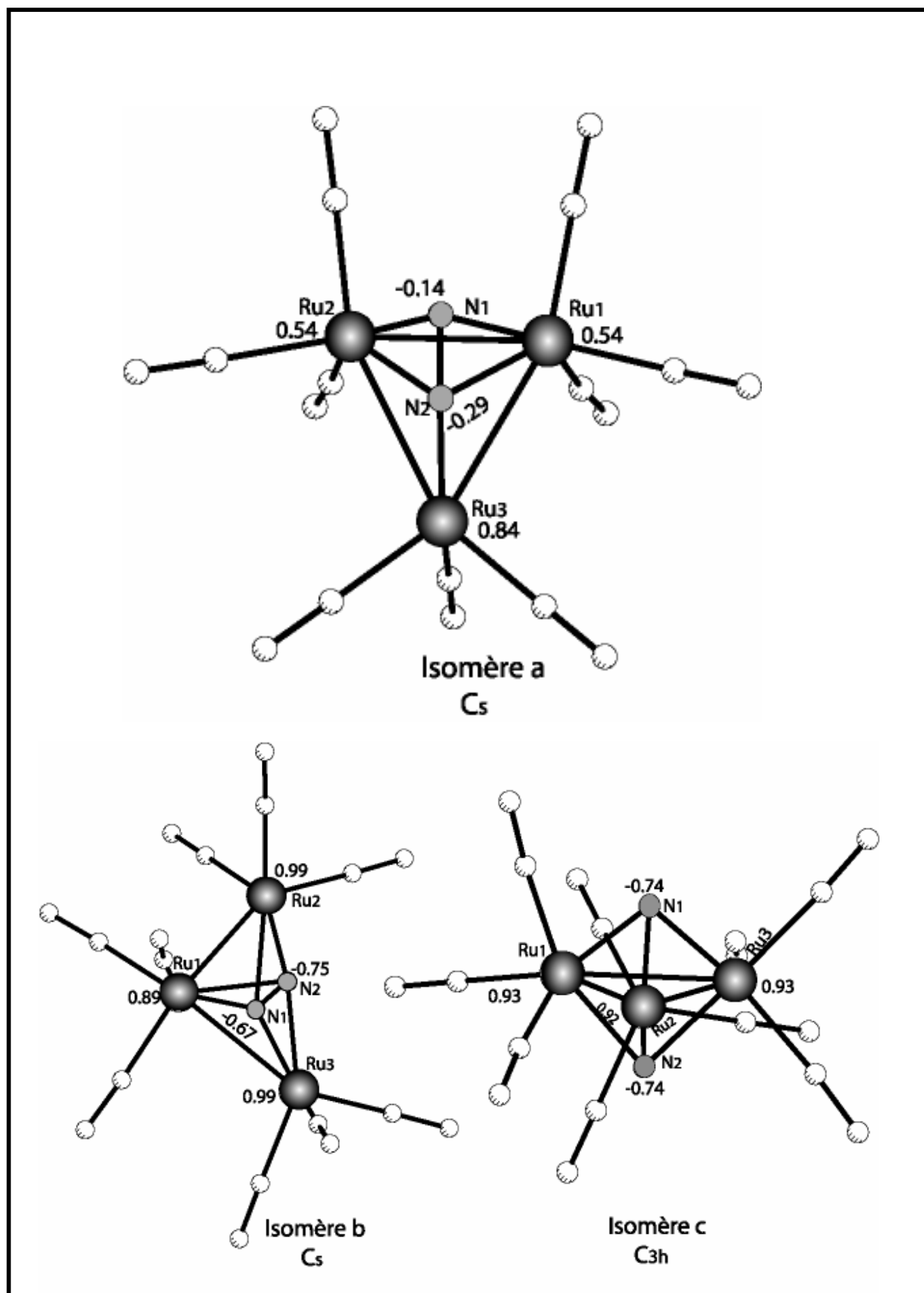


Figure 2.3- Charges nettes calculées en DFT/BP pour les trois isomères de squelette du cluster $\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$.

D'après cette figure, nous pouvons remarquer concernant l'isomère **c**, qui est le moins stable que les deux atomes d'azotes N1 et N2 sont plus chargés négativement par rapport à ceux des deux autres composés. En effet, ces charges sont toutes deux égales à -0.74.

La charge positive des trois atomes de ruthénium est égale à 0.93.

Nous avons donc un transfert de charge qui a eu lieu des autres atomes du ruthénium vers les atomes d'azote au sein du même cluster. Ce transfert trouve son origine dans la grande électronégativité présentée par l'atome d'azote par rapport aux autres éléments de sa famille VA, à laquelle s'ajoute la faible taille de cet atome.

Donc, dans l'isomère **c**, Nous avons un transfert de charge plus grand entraînant un réarrangement qui déstabilise ce composé.

Nous pouvons chercher une autre explication à ce comportement particulier de l'azote, en reliant la préférence d'un isomère par rapport aux autres, en rapport avec la force de liaison E-E. Nous donnons dans le tableau 2.14 les valeurs des énergies de liaisons des molécules E₂ ainsi que nos valeurs des différences d'énergies obtenues.

Tableau 2.14- Energies de liaisons E-E et différences d'énergies entre les isomères **a**, **c** (Kcal/mole).

	Bi	Sb	As	P	N
Energie de liaison (E₂) [67]	47.9	71.5	91.4	117.1	226.1
Ec-Ea	-10.9	-13.1	-12.1	-9.9	40.9

Ce tableau montre bien que la liaison N₂ qui a une valeur d'énergie de liaison la plus grande et égale à 226.1 Kcal/mole, est très forte. Notons la préférence de l'isomère **a** pour une plus grande stabilité, quand la force de liaison augmente entre les éléments du groupe principal.

f. Le cluster $\text{Ru}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$.

Les structures des trois isomères de squelette de ce cluster optimisées en DFT/BP sont données dans la figure 2.4. Ces clusters diffèrent par la nature du groupement principal dans la mesure où il y a introduction d'hydrogène mais ils possèdent le même compte électronique à 6 PES.

L'analyse du tableau 2.2 montre que dans le cas de ce cluster, l'isomère **a** est plus stable que les isomères **b** et **c**. Les énergies relatives obtenues en méthode DFT/BP pour ces isomères sont respectivement égales à 18.4 Kcal/mole et 8.5 Kcal/mole. Notons que l'écart énergétique HOMO/LUMO de l'isomère **c** est plus important par comparaison à l'isomère **a** et **b**. Les valeurs de ces écarts sont respectivement 3.17 eV; 1.59 eV et 1.58 eV.

Les fréquences des modes normaux de vibration calculées en DFT/BP, pour les différents isomères sont consignées dans le tableau 2.15.

L'analyse du tableau 2.15 indique l'existence de deux faibles fréquences imaginaires, dans le cas de l'isomère **a** le plus stable. Cet isomère peut correspondre à un état stationnaire. Dans le cas de l'isomère **b**, nous signalons l'existence de quatre fréquences imaginaire dont une valeur est égale à 90.8i, qui reste suffisamment faible pour qu'on puisse considérer que la géométrie optimisée est proche du minimum. Dans le cas de l'isomère **c**, toutes les fréquences sont réelles confirmant ainsi qu'il est un état stationnaire.

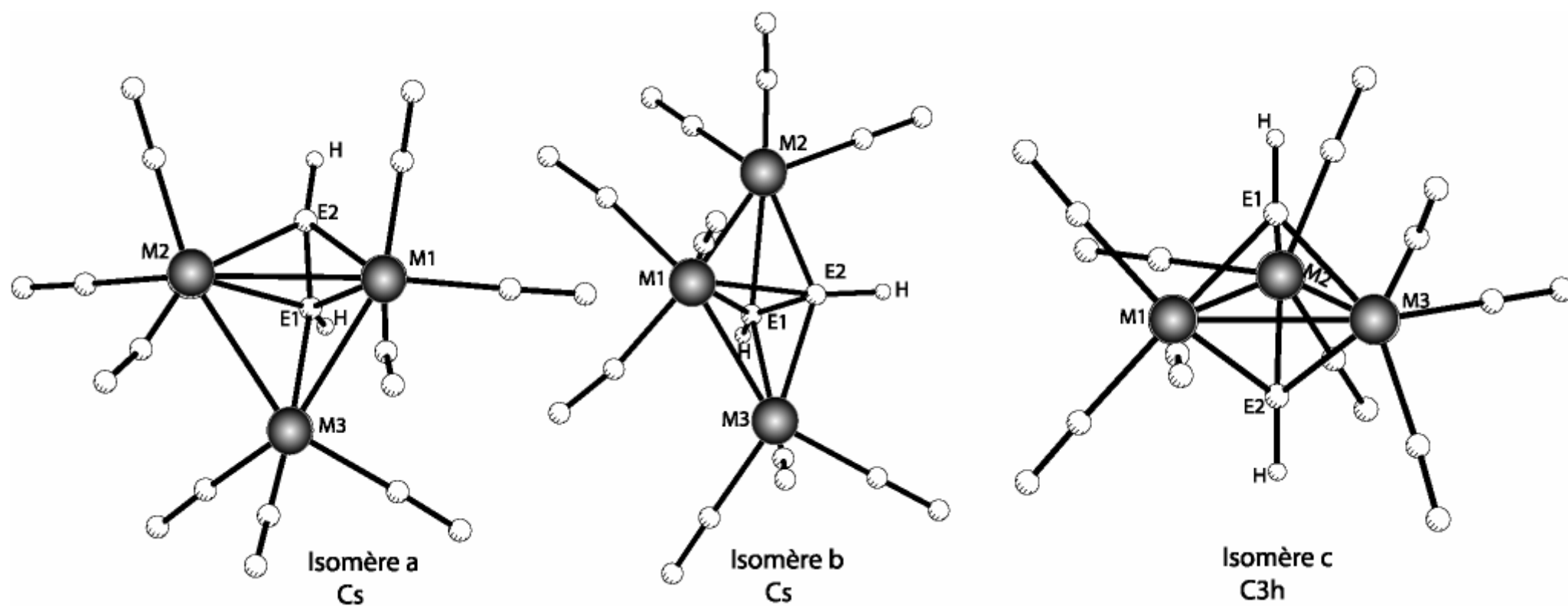


Figure 2.4- Structures des trois isomères de squelette du cluster $\text{Ru}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$
 ($\text{M1} = \text{M2} = \text{M3} = \text{Ru}$), ($\text{E1} = \text{E2} = \text{C}$).

Tableau 2.15- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Ru}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	42.6i	31.2i	20.8	35.0	36.2	53.5	57.3	57.8	66.0
	66.6	69.0	74.8	83.5	85.1	86.0	93.9	95.0	101.2
	127.3	142.8	183.4	223.2	297.0	309.9	312.9	327.4	335.5
	338.3	368.1	372.3	380.5	398.2	403.4	408.0	416.7	425.4
	428.9	429.1	436.5	440.9	449.8	450.4	461.4	480.5	481.4
	496.5	506.4	509.1	515.6	524.0	531.2	531.4	557.1	790.4
	860.9	893.6	1050.6	1269.9	1950.0	1956.4	1961.6	1971.0	1981.3
	1992.9	2008.9	2017.3	2053.6	3027.0	3129.0			
Isomère b C_s	90.8i	42.6i	21.4i	12.9i	37.6	41.0	47.0	51.6	59.8
	66.0	68.2	72.0	81.2	82.4	82.8	86.3	107.7	106.3
	126.2	159.3	162.9	175.2	197.7	301.8	321.5	323.2	333.6
	344.2	357.5	361.5	370.4	373.6	385.8	393.5	417.6	423.7
	428.0	434.5	435.5	440.7	452.2	460.2	463.1	473.5	491.1
	498.2	501.7	506.2	516.9	519.2	521.6	526.1	532.7	668.0
	747.0	826.0	914.0	1198.7	1949.0	1949.8	1964.8	1971.2	1973.8
	1977.6	2000.9	2022.4	2048.9	3099.2	3146.5			
Isomère c C_{3h}	23.6	25.3	27.6	45.2	47.5	49.8	59.4	62.4	63.6
	65.9	66.7	75.3	77.2	82.4	83.2	86.3	89.2	90.5
	168.2	168.6	204.3	328.8	329.1	329.2	365.5	365.6	369.8
	373.5	374.4	374.5	386.2	391.7	392.1	396.7	398.5	398.8
	433.0	433.3	447.0	448.7	448.8	465.5	465.7	470.8	501.0
	501.4	501.7	507.5	507.6	511.2	552.8	553.5	639.0	640.3
	874.2	874.3	888.8	889.6	1962.4	1973.7	1973.8	1993.5	1993.7
	1996.1	2027.1	2027.6	2056.3	3061.5	3065.1			

Nous présentons dans le tableau 2.16 suivant, les distances interatomiques des isomères de ce composé, calculées en méthode DFT.

Tableau 2.16- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Ru}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
M_1-M_2	2.884	2.991	2.673	2.723	2.792	2.840
M_2-M_3	2.708	2.773	4.108	4.199	2.792	2.840
M_1-M_3	2.708	2.773	2.673	2.723	2.792	2.840
M_1-E_1	2.245	2.304	2.187	2.222	2.080	2.107
M_2-E_1	2.245	2.304	2.227	2.274	2.080	2.107
M_3-E_1	2.267	2.279	2.227	2.274	2.080	2.107
M_1-E_2	2.106	2.145	2.236	2.272	2.080	2.107
M_2-E_2	2.106	2.145	2.185	2.228	2.080	2.107
M_3-E_2	3.280	3.290	2.185	2.228	2.080	2.107
E_1-E_2	1.373	1.379	1.398	1.400	2.629	2.644
E_1-H	1.090	1.096	1.089	1.085	1.096	1.094
E_2-H	1.098	1.087	1.092	1.089	1.096	1.094

2.2- Résultats et discussion de l'étude de la 2^{ème} série:

M = Ru, E = NH^+ , PH^+ .

Une optimisation complète de la géométrie a été faite pour les isomères de chaque cluster $\text{M}_3(\text{CO})_9(\text{E})_2^{2+}$ résultant de cette série. Les principaux résultats énergétiques des différents isomères considérés, sont rassemblés dans le tableau 2.17.

Tableau 2.17- Résultats énergétiques DFT globaux des isomères des clusters $M_3(CO)_9E_2^{2+}$ à 6 PES ($M = Ru$, $E = NH$, PH).

Composé	Energie relative ΔE (Kcal/mole)		Ecart HOMO/LUMO (eV)		Moment dipolaire (D)	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
$Ru_3(CO)_9(NH)_2^{2+}$						
a(C_s)	28.9	33.6	1.91	1.70	5.14	4.92
b(C_s)	41.2	43.8	1.88	1.66	1.47	1.67
c(C_{3h})	0.0	0.0	3.04	2.90	0.02	0.02
$Ru_3(CO)_9(PH)_2^{2+}$						
a(C_s)	24.5	30.5	1.66	1.41	6.10	5.45
b(C_s)	35.9	37.4	1.64	1.43	0.75	1.10
c(C_{3h})	0.0	0.0	2.97	2.82	0.03	0.08

a. Le Cluster $Ru_3(CO)_9(NH)_2^{2+}$.

Du point de vue de la stabilité du cluster $Ru_3(CO)_9(NH)_2^{2+}$, l'isomère **c** est plus stable que les deux autres isomères **a** et **b**. Nous relevons une différence énergétique de 33.6 Kcal/mole entre **c** et **a** et de 43.8 Kcal/mole entre **c** et **b** (Tableau 2.17).

Dans l'isomère **c**, un large écart HOMO/LUMO sépare les orbitales liantes et non liantes occupées des orbitales antiliantes vacantes. Il est égal à 2.90 eV.

Nous obtenons un ordre de stabilité différent que celui obtenu pour le cluster $Ru_3N_2(CO)_9$, puisque dans ce cas c'est l'isomère **a** qui est le plus stable parmi les différents isomères.

La différence entre les deux structures réside dans l'ajout de deux protons, fixés directement aux atomes d'azote, influençant grandement la stabilité des deux clusters.

En vue de comprendre la différence d'ordre de stabilité des clusters $Ru_3N_2(CO)_9$ et $Ru_3(CO)_9(NH)_2^{2+}$, nous avons considéré les distances interatomiques des trois isomères

de ce dernier composé. Ces résultats sont obtenus en méthode DFT dans les deux versions LDA et BP et sont consignés dans le tableau 2.18.

Tableau 2.18- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{NH})_2^{2+}$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
$\text{M}_1\text{-M}_2$	2.927	3.037	2.665	2.738	2.864	2.921
$\text{M}_2\text{-M}_3$	2.690	2.773	4.115	4.199	2.865	2.924
$\text{M}_1\text{-M}_3$	2.690	2.773	2.665	2.738	2.862	2.919
$\text{M}_1\text{-E}_1$	2.274	2.338	2.233	2.302	2.056	2.090
$\text{M}_2\text{-E}_1$	2.274	2.338	2.242	2.289	2.056	2.090
$\text{M}_3\text{-E}_1$	2.239	2.267	2.242	2.289	2.056	2.091
$\text{M}_1\text{-E}_2$	2.068	2.099	2.292	2.357	2.056	2.090
$\text{M}_2\text{-E}_2$	2.068	2.099	2.203	2.243	2.056	2.090
$\text{M}_3\text{-E}_2$	3.189	3.219	2.203	2.243	2.056	2.091
$\text{E}_1\text{-E}_2$	1.372	1.389	1.399	1.418	2.444	2.471
$\text{E}_1\text{-H}$	1.032	1.028	1.031	1.028	1.028	1.025
$\text{E}_2\text{-H}$	1.034	1.030	1.035	1.031	1.028	1.025

A partir du tableau 2.17, les résultats obtenus en méthode DFT/LDA montrent que dans le cas de l'isomère **c** le plus stable du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{NH})_2^{2+}$, la distance élément principal-élément principal obtenue, qui est égale à 2.444 Å est beaucoup plus longue que celle des isomères **b** et **a** du même cluster. Donc, nous constatons une plus grande distance entre les deux atomes d'azotes, qui peut expliquer la plus grande stabilité de l'isomère **c** par rapport à **a** et **b**. Dans l'isomère **c**, nous pouvons conclure qu'il existe moins d'interactions entre les deux groupements N-H. Dans l'isomère **a**, ces groupements étant plus proches, vont par un effet d'interaction diminuer sa stabilité.

b. Le Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PH})_2^{2+}$.

L'analyse du tableau 2.18, qui regroupe les grandeurs énergétiques, montre que l'isomère **c** est plus stable par comparaison aux autres isomères. Il présente aussi un écart HOMO/LUMO important.

Nous obtenons le même ordre de stabilité des isomères dans le cas du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PH})_2^{2+}$, que dans le cas du cluster neutre $\text{Ru}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$. En effet, c'est l'isomère **c** qui est le plus stable parmi les trois isomères. Donc, nous pouvons conclure que l'ajout de deux protons dans le cas du phosphore n'influe pas sur l'ordre de stabilité des deux clusters.

Les données interatomiques calculées pour les trois structures de ce composé sont représentées dans le tableau 2.19.

Tableau 2.19- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{PH})_2^{2+}$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
M_1-M_2	3.130	3.270	2.799	2.900	3.115	3.196
M_2-M_3	2.835	2.984	4.251	4.345	3.114	3.198
M_1-M_3	2.835	2.984	2.799	2.900	3.110	3.190
M_1-E_1	2.482	2.558	2.505	2.585	2.357	2.396
M_2-E_1	2.482	2.558	2.505	2.557	2.358	2.397
M_3-E_1	2.410	2.430	2.505	2.557	2.358	2.396
M_1-E_2	2.380	2.423	2.691	2.790	2.357	2.396
M_2-E_2	2.380	2.423	2.417	2.457	2.358	2.397
M_3-E_2	3.890	3.973	2.417	2.457	2.358	2.396
E_1-E_2	2.159	2.179	2.219	2.243	3.052	3.059
E_1-H	1.437	1.432	1.431	1.429	1.427	1.424
E_2-H	1.430	1.427	1.440	1.437	1.427	1.424

2.3 Résultats et discussions de l'étude de la 3^{ème} série:

M=Fe, E=Bi, Sb, As, P, N, CH.

Un calcul d'optimisation complète de géométrie a été effectué en méthode DFT avec les versions LDA et BP pour les trois isomères de chaque cluster $M_3E_2(CO)_9$ constituant la 3^{ème} série $M = Fe, E = Bi, Sb, As, P, N, CH$.

Les principaux résultats énergétiques obtenus sont rassemblés dans le tableau 2.20.

a. Le cluster $Fe_3Bi_2(CO)_9$.

Hieber et collaborateurs [68], ont rapporté la synthèse d'un cluster carbonylé de fer contenant le bismuth, avec la formule $Fe_5Bi_2(CO)_{20}$, par le traitement de $[HFe(CO)_4]^-$ par $NaBiO_3$ et par le H_2SO_4 , en se basant sur des analyses élémentaires. Toutefois, une étude aux rayons X, a montré que ce cluster est en fait $Fe_3Bi_2(CO)_9$ [58], apparaissant sous forme de deux molécules structurellement équivalentes avec différentes orientations et reliées par un plan de symétrie.

Chaque molécule est de structure bipyramide à base triangulaire avec le cœur Fe_3Bi_2 et de symétrie C_{3h} , les deux atomes de bismuth, occupent les positions axiales, tandis que les trois atomes de fer, sont en positions équatoriales formant ainsi la base du cluster. Chaque atome de fer est relié à trois ligands formant des carbonyles terminaux. Les structures des trois isomères optimisées en DFT/BP sont données dans la figure 2.5. Nous utiliserons cette figure pour illustrer les structures optimisées des isomères de squelette des autres clusters, qui présentent la même similitude dans la cage de cluster.

Dans le tableau 2.20, l'examen des résultats des calculs effectués en méthode DFT/BP, sur ce cluster, montre que l'isomère **c** est le plus stable.

Ce résultat est en bon accord avec l'expérience, car c'est cette structure qui est observée avec les rayons X [58].

Tableau 2.20- Résultats énergétiques DFT globaux des isomères de clusters $M_3E_2(CO)_9$ à 6 PES (M = Fe, E = Bi, Sb, As, P, N, CH).

Composé	Energie relative ΔE (Kcal/mole)		Ecart HOMO/LUMO (eV)		Moment dipolaire (D)	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
Fe₃Bi₂(CO)₉						
a(C _s)	14.6	14.5	1.46	1.36	5.23	5.06
b(C _s)	12.5	6.9	1.20	1.06	2.93	2.67
c(C _{3h})	0.0	0.0	2.04	2.02	0.00	0.00
Fe₃Sb₂(CO)₉						
a(C _s)	17.3	16.6	1.43	1.35	3.37	3.14
b(C _s)	20.1	14.0	1.23	1.08	2.62	2.36
c(C _{3h})	0.0	0.0	2.22	2.15	0.01	0.00
Fe₃-As₂(CO)₉						
a(C _s)	15.8	15.2	1.51	1.37	2.50	2.85
b(C _s)	23.5	16.1	1.05	1.01	2.46	2.12
c(C _{3h})	0.0	0.0	2.50	2.34	0.00	0.00
Fe₃P₂(CO)₉						
a(C _s)	13.0	11.7	1.43	1.29	1.99	1.70
b(C _s)	16.0	7.6	1.23	1.12	1.93	1.46
c(C _{3h})	0.0	0.0	2.50	2.21	0.00	0.00
Fe₃N₂(CO)₉						
a(C _s)	0.0	0.0	2.18	1.90	1.22	1.21
b(C _s)	17.5	14.2	1.56	1.45	1.47	1.32
c(C _{3h})	40.9	39.6	1.89	1.76	0.00	0.00
Fe₃(CH)₂(CO)₉						
a(C _s)	0.0	0.0	1.77	1.56	2.81	2.54
b(C _s)	20.8	17.5	1.52	1.34	2.37	2.16
c(C _{3h})	8.7	6.9	2.97	2.70	0.00	0.00

Pour avoir plus d'informations sur la stabilité des isomères de ce cluster, un calcul de fréquence a été réalisé en méthode DFT/BP, les résultats correspondants sont consignés dans le tableau 2.21 suivant.

Tableau 2.21- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Fe}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	2.3	22.9	35.7	44.0	49.2	67.9	70.0	77.8	79.9
	82.1	84.0	86.4	95.4	95.9	97.1	103.0	107.4	110.9
	119.6	127.7	133.4	142.7	152.5	159.4	165.6	188.2	200.5
	363.7	374.7	386.2	387.6	388.7	404.6	416.5	420.4	422.4
	477.2	487.1	488.8	491.0	496.5	500.1	508.7	523.9	531.1
	543.9	549.5	553.1	565.7	568.0	589.5	598.7	604.6	610.6
	1891.5	1905.0	1933.2	1944.1	1963.7	1982.1	1984.0	1988.8	2039.1
Isomère b C_s	54.7i	20.7i	9.4i	31.9	39.8	44.5	52.8	56.8	64.5
	69.2	73.5	79.4	79.5	82.6	89.8	100.8	102.8	108.5
	113.2	114.5	120.7	125.4	130.2	140.2	153.7	190.2	195.6
	347.7	374.2	377.7	392.3	395.0	401.1	401.3	413.1	415.5
	471.9	472.7	478.8	487.3	494.4	494.5	499.9	504.7	525.6
	541.2	547.9	550.5	563.0	571.3	576.0	591.8	595.9	606.3
	1919.1	1926.8	1962.2	1964.2	1970.6	1975.2	1981.2	2011.3	2039.0
Isomère c C_{3h}	25.0	29.6	37.7	40.2	45.7	78.9	79.8	80.6	82.7
	89.8	90.3	91.7	93.5	96.5	98.0	103.7	110.9	112.4
	114.5	117.8	118.7	161.0	161.5	169.4	170.5	198.5	199.0
	376.3	377.4	377.7	379.6	400.7	401.0	413.3	414.7	426.7
	482.9	493.5	494.0	504.9	510.2	510.5	518.5	518.6	522.1
	545.8	546.2	553.0	573.1	574.4	574.6	595.6	596.0	612.3
	1936.9	1948.0	1948.3	1948.4	1949.5	1949.8	1985.5	1985.8	2022.7

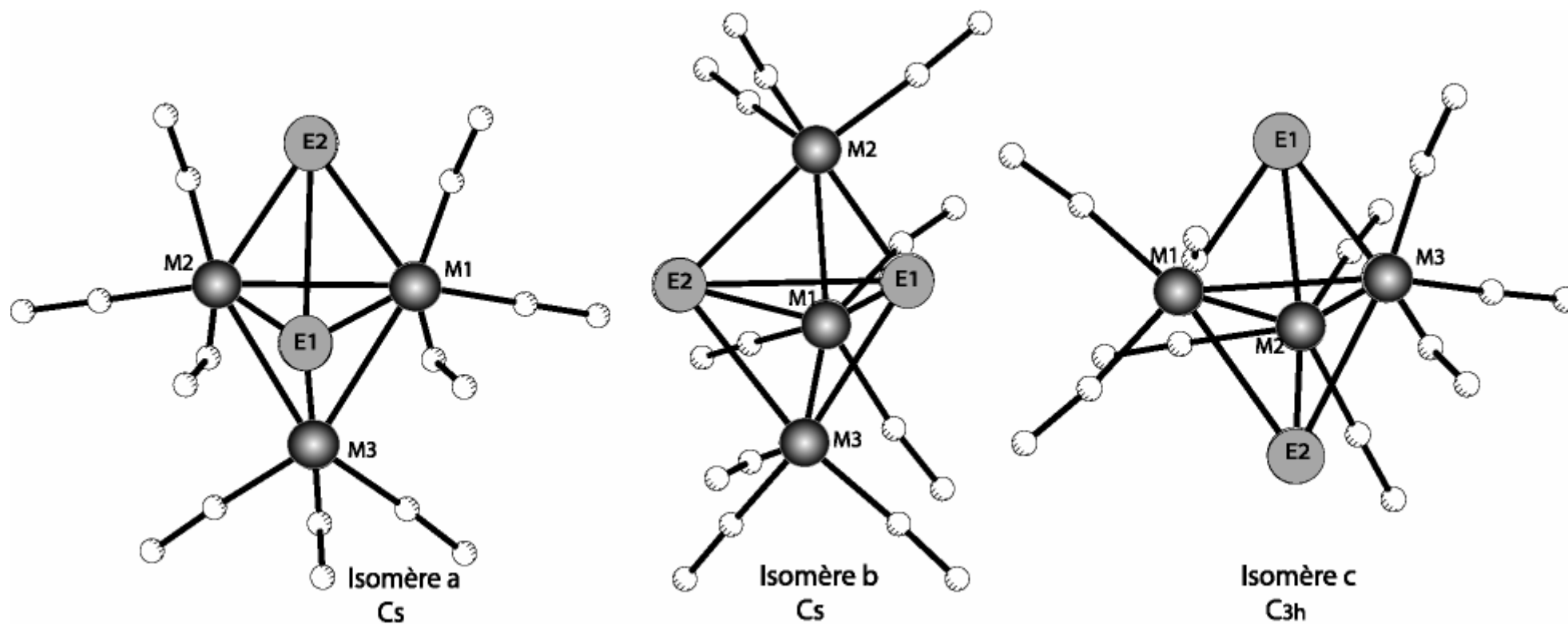


Figure 2.5- Structures des trois isomères de squelette du cluster $\text{Fe}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$
 ($\text{M1} = \text{M2} = \text{M3} = \text{Fe}$), ($\text{E1} = \text{E2} = \text{Bi}$).

L'examen de ce tableau montre l'existence de quelques fréquences imaginaires (54.7i, 20.7i, 9.4i) dans le cas de l'isomère **b**, qui restent faibles pour qu'on puisse considérer que cette structure optimisée est un état stationnaire. Toutes les fréquences sont réelles pour les deux isomères **a** et **c**. Ces valeurs indiquent donc que ces deux structures correspondent à des états stationnaires.

Le spectre IR de l'isomère **c** le plus stable de ce cluster dans une solution d'acétone, montre deux bandes dans le domaine de l'élongation du carbonyle, les valeurs de ces fréquences sont de: 1963 cm⁻¹, 2000 cm⁻¹ [58]. Dans le tableau 2.21, nos résultats indiquent que dans le cas de cet isomère, les valeurs les plus proches obtenues sont égales à 1949.8 cm⁻¹ et 1985.8 cm⁻¹.

Dans le tableau 2.22, nous avons relevé les distances interatomiques calculées en méthode DFT, dans les deux versions LDA et BP, ainsi que d'autres distances expérimentales disponibles [56], pour l'isomère **c**.

Tableau 2.22- Distances interatomiques du cluster Fe₃Bi₂(CO)₉.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c		
	C _s		C _s		C _{3h}		
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP	
M ₁ -M ₂	2.682	2.779	2.528	2.630	2.720	2.808	(2.742)
M ₂ -M ₃	2.554	2.660	4.133	4.623	2.720	2.808	(2.757)
M ₁ -M ₃	2.554	2.660	2.528	2.630	2.720	2.808	(2.735)
M ₁ -E ₁	2.778	2.876	2.827	2.934	2.661	2.720	(2.623)
M ₂ -E ₁	2.778	2.876	2.743	2.804	2.661	2.720	(2.617)
M ₃ -E ₁	2.748	2.803	2.743	2.804	2.661	2.720	(2.643)
M ₁ -E ₂	2.668	2.768	2.783	2.815	2.661	2.720	
M ₂ -E ₂	2.668	2.768	2.753	2.839	2.661	2.720	
M ₃ -E ₂	4.350	4.472	2.753	2.839	2.661	2.720	
E ₁ -E ₂	3.022	3.012	3.202	3.324	4.344	4.369	
M-(CO) ^[a]	1.759	1.792	1.759	1.796	1.759	1.155	(1.588)
C-O ^[a]	1.155	1.165	1.158	1.160	1.793	1.162	(1.129)

[a]: valeur moyenne; les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

L'analyse du tableau 2.22, montre que dans le cas de l'isomère le plus stable **c**, les résultats obtenus en DFT/LDA sont plus proches des valeurs expérimentales. Ces résultats confirment le fait que la méthode DFT/LDA reproduit bien les longueurs de liaisons, ces valeurs sont surestimées en DFT/BP [65].

Pour ce même isomère, les distances du triangle métallique Fe-Fe, qui valent 2.720 Å, sont plus longues que les distances entre les métaux et les éléments du groupe principal Fe-Bi, dont la valeur est égale à 2.661 Å. Ce résultat est dû à l'effet de la grande dimension du bismuth sur la base formée d'atomes de fer.

Les angles calculés pour l'isomère **c**, avec des données obtenues avec les rayons X [58], sont rassemblés dans le tableau 2.23.

Tableau 2.23- Paramètres angulaires de l'isomère **c** du cluster $\text{Fe}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$.

Angles (°)	Isomère c C_{3h}	
	LDA	BP
$\text{E}_1\text{-M}_1\text{-E}_2$	109.38	106.83 (106.08)
$\text{E}_1\text{-M}_2\text{-E}_2$	109.38	106.86 (106.45)
$\text{E}_1\text{-M}_3\text{-E}_2$	109.39	106.83 (104.94)
$\text{M}_1\text{-E}_1\text{-M}_2$	60.07	62.15 (63.11)
$\text{M}_2\text{-E}_1\text{-M}_3$	60.07	62.14 (62.65)
$\text{M}_1\text{-E}_1\text{-M}_3$	60.07	62.14 (63.14)
$\text{M}_1\text{-M}_2\text{-M}_3$	60.00	60.00 (60.45)
$\text{M}_2\text{-M}_1\text{-M}_3$	60.00	60.00 (59.64)
$\text{M}_1\text{-M}_3\text{-M}_2$	60.00	60.00 (59.91)
$\text{E}_1\text{-M}_1\text{-M}_2$	59.97	58.92 (58.33)
$\text{E}_1\text{-M}_1\text{-M}_3$	59.96	58.93 (58.78)
$\text{E}_1\text{-M}_2\text{-M}_3$	59.96	58.94 (59.15)
$\text{E}_1\text{-M}_2\text{-M}_1$	59.96	58.93 (58.56)
$\text{E}_1\text{-M}_3\text{-M}_1$	59.97	58.93 (58.08)
$\text{E}_1\text{-M}_3\text{-M}_2$	59.97	58.92 (58.20)
$\text{M-C-O}^{[a]}$	173.11	171.8 (166.8)

[a]: valeur moyenne; les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

Les valeurs des angles obtenus en méthode DFT/BP sont plus proches aux valeurs expérimentales.

b. Le cluster $\text{Fe}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$.

L. J. Arnold et collaborateurs [60], ont essayé de préparer ce cluster à partir de SbH_3 , c'est à dire d'une façon analogue à la préparation de $\text{Fe}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$, mais sans succès, car l'hydride de l'antimoine se décompose en un métal d'antimoine au-dessus de 70°C .

Dans le cas de ce cluster, les résultats obtenus en méthode DFT/BP rassemblés dans le tableau 2.20, indiquent que l'isomère **c** est plus stable que l'isomère **b** de 14.0 Kcal/mole et que l'isomère **a** de 16.6 Kcal/mole. Nous relevons aussi un écart HOMO/LUMO plus important pour cet isomère par rapport aux deux autres isomères.

Pour vérifier la nature de ces isomères, un calcul de fréquence a été effectué en méthode DFT/BP. Les résultats sont donnés dans le tableau 2.24.

L'examen de ce tableau, montre que toutes les fréquences sont réelles pour l'isomère le plus stable, nous remarquons l'existence de quelques fréquences imaginaires pour l'isomère **a** et **b**, qui restent faibles au niveau du calcul considéré. Les trois isomères correspondent à des états stationnaires.

La détermination des distances interatomiques selon la méthode DFT a permis d'obtenir les résultats présentés dans le tableau 2.25. L'analyse de ce tableau, montre que dans le cas de l'isomère **c**, la valeur moyenne des distances métalliques, qui est égale à 2.655 Å, est plus longue que la valeur moyenne des distances entre le métal et l'élément du groupe principal qui est de 2.582 Å. Cette différence peut être due à la pression causée par les deux atomes d'antimoine sur les atomes de fer de dimension plus petite.

La valeur moyenne des distances métalliques de l'isomère **c** du cluster $\text{Fe}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$ qui vaut 2.655 Å, est plus courte que celle calculée, dans le cas de l'isomère **c** du cluster $\text{Fe}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$. Cette distance est comparable à 2.64 Å, qui est la valeur moyenne du cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [69]. Donc, nous constatons que le bismuth influe beaucoup plus que l'antimoine sur le triangle métallique, à cause de sa plus grande taille.

Tableau 2.24- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Fe}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	34.5i	19.4i	4.4	29.7	49.9	61.2	72.8	75.4	77.8
	82.2	83.0	89.7	92.8	93.3	101.5	110.0	116.3	128.3
	134.7	135.6	146.4	159.9	161.0	170.0	178.0	212.2	219.4
	363.5	376.7	378.0	379.0	387.2	406.5	412.9	420.8	421.3
	470.7	480.5	481.7	482.8	491.3	494.2	506.9	525.8	531.2
	540.8	546.6	550.8	561.2	567.0	583.5	595.7	601.0	606.6
	1907.6	1920.4	1947.2	1957.9	1985.0	1993.8	1999.0	1999.7	2048.8
Isomère b C_s	30.5i	22.2	28.5	44.8	51.7	57.0	59.5	74.9	76.3
	76.4	82.2	82.9	87.0	90.9	95.3	97.4	101.5	110.3
	114.0	126.2	128.9	141.0	148.3	156.7	171.9	209.4	222.0
	357.1	376.7	379.1	387.6	399.4	403.5	405.7	418.7	420.9
	470.3	471.1	476.7	489.4	494.9	497.7	499.2	506.3	524.3
	543.6	549.6	558.6	566.5	576.9	577.5	595.6	599.2	604.3
	1936.0	1941.8	1969.6	1973.1	1977.0	1981.7	1989.8	2019.5	2044.9
Isomère c C_{3h}	10.7	32.1	42.7	43.2	48.9	77.3	82.8	85.8	88.5
	90.8	91.0	93.5	99.5	103.9	105.6	106.8	112.4	122.5
	129.5	131.8	133.0	172.8	173.2	180.9	183.2	216.3	235.9
	375.9	376.5	377.5	380.6	402.6	403.7	410.0	410.6	423.0
	472.4	484.0	484.5	492.6	493.7	494.9	513.1	513.4	514.7
	544.2	544.3	554.0	567.2	569.4	569.8	591.0	592.4	606.2
	1950.9	1963.0	1963.1	1965.8	1965.9	1966.5	1999.5	1999.7	2033.1

Tableau 2.25- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Fe}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
M_1-M_2	2.653	2.757	2.533	2.649	2.653	2.834
M_2-M_3	2.546	2.671	4.073	4.221	2.655	2.835
M_1-M_3	2.546	2.671	2.533	2.649	2.656	2.834
M_1-E_1	2.705	2.779	2.715	2.780	2.583	2.635
M_2-E_1	2.705	2.779	2.636	2.693	2.583	2.634
M_3-E_1	2.650	2.671	2.636	2.693	2.582	2.634
M_1-E_2	2.594	2.660	2.687	2.727	2.582	2.635
M_2-E_2	2.594	2.660	2.639	2.696	2.583	2.634
M_3-E_2	4.250	4.364	2.639	2.696	2.582	2.634
E_1-E_2	2.897	2.912	3.013	3.050	4.156	4.129
$M-(\text{CO})^{[a]}$	1.766	1.799	1.760	1.796	1.764	1.804
$C-O^{[a]}$	1.150	1.160	1.152	1.159	1.154	1.160

[a]: valeur moyenne.

c. Le cluster $\text{Fe}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$.

Ce cluster provient de la réaction de AsH_3 avec $\text{Fe}(\text{CO})_5$ dans un solvant hydrocarboné, avec une température de 110 °C [60].

D'après une étude aux rayons X, ce cluster apparaît sous forme de deux molécules de même structure bipyramide à base triangulaire, avec deux orientations différentes.

Ce cluster est caractérisé par un triangle équilatéral formé d'atomes de fer formant ainsi un plan de symétrie qui relie les deux atomes d'arsenic [59]. Les résultats énergétiques des calculs en méthode DFT effectués sur ce cluster sont rassemblés dans le tableau 2.20. L'examen des résultats concernant ce cluster montre que l'isomère **c** est également le plus stable. Ce qui est en bon accord avec l'expérience [59]. Nous relevons une différence énergétique de 15.2 Kcal/mole entre les structures **a** et **c** et de 16.1 Kcal/mole entre les

structures **b** et **c**. L'écart HOMO/LUMO relevé pour l'isomère le plus stable est important et est égal à 2.34 eV.

Les fréquences des modes normaux de vibration calculées pour les trois isomères de ce composé sont données dans le tableau 2.26.

Tableau 2.26- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Fe}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	23.5i	20.8	34.5	40.4	62.4	66.2	70.9	78.0	80.6
	81.9	87.1	88.2	94.7	98.7	102.6	106.0	114.0	128.9
	129.4	138.4	164.0	165.7	176.0	200.3	208.4	238.4	288.7
	367.6	378.2	383.4	384.7	388.3	409.7	416.4	425.0	426.4
	469.4	478.4	481.9	484.9	491.9	493.4	500.5	517.0	517.7
	543.0	545.9	551.5	561.0	566.4	583.3	595.0	596.3	604.9
	1921.4	1932.7	1959.8	1968.5	1985.4	1996.7	2003.7	2007.0	2051.8
Isomère b C_s	41.4i	18.5i	24.9	41.0	44.8	56.3	63.1	69.5	72.7
	74.3	79.6	82.8	83.9	89.8	93.6	96.4	97.1	106.0
	106.9	120.0	151.7	176.2	180.1	189.2	218.9	280.0	280.3
	371.3	375.8	377.5	398.0	401.5	405.8	413.5	421.2	424.0
	449.0	460.5	469.4	478.5	481.4	484.4	489.1	498.1	500.5
	533.1	536.2	561.7	564.9	574.0	576.0	589.1	593.2	600.1
	1951.0	1958.3	1977.0	1980.9	1984.3	1985.8	2002.0	2024.6	2054.5
Isomère c C_{3h}	11.0	19.0	26.8	49.0	54.3	80.5	82.4	82.9	83.5
	86.2	89.9	90.0	95.4	104.0	108.1	109.8	110.8	112.8
	151.3	151.5	165.9	188.3	188.6	213.2	213.4	264.8	275.7
	375.2	375.4	375.5	386.6	411.3	411.9	414.3	414.5	429.5
	469.2	480.2	480.3	480.3	480.5	483.0	507.4	507.7	508.0
	545.3	545.4	557.0	563.9	566.9	567.0	588.5	588.8	605.7
	1959.5	1971.4	1971.7	1978.7	1978.8	1980.3	2008.8	2008.9	2044.8

L'analyse de ce tableau indique que toutes les fréquences sont réelles dans le cas de l'isomère **c**, confirmant qu'il correspond à un état stationnaire. Notons l'existence de deux petites fréquences imaginaires et d'une seule fréquence imaginaire, respectivement pour les isomères **b** et **a**, qui restent suffisamment faibles pour qu'on puisse considérer que ces géométries optimisées sont proches du minimum.

Le spectre IR d'une solution de cyclohexane de méthyle, donne trois bandes dans la région de l'élongation du carbonyle: 1994.3 cm^{-1} , 2004.9 cm^{-1} et 2035.2 cm^{-1} [59].

Ces valeurs expérimentales sont proches des valeurs des fréquences que nous avons obtenues dans notre travail. Ces fréquences, données dans le tableau 2.26 dans le cas de l'isomère **c** le plus stable valent: 1980.3 cm^{-1} , 2008.8 cm^{-1} et 2044.8 cm^{-1} .

Dans le tableau 2.27, nous présentons les distances interatomiques calculées pour les différents isomères de ce cluster en méthode DFT, dans les deux versions LDA et BP, avec d'autres distances disponibles trouvées dans la littérature [59].

Tableau 2.27- Distances interatomiques du cluster $\text{Fe}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
$\text{M}_1\text{-M}_2$	2.638	2.726	2.644	2.870	2.613	2.720 (2.626)
$\text{M}_2\text{-M}_3$	2.541	2.640	4.011	4.129	2.613	2.720 (2.630)
$\text{M}_1\text{-M}_3$	2.541	2.640	2.644	2.870	2.613	2.720 (2.612)
$\text{M}_1\text{-E}_1$	2.500	2.567	2.410	2.435	2.387	2.440 (2.331)
$\text{M}_2\text{-E}_1$	2.500	2.567	2.481	2.560	2.387	2.439 (2.338)
$\text{M}_3\text{-E}_1$	2.433	2.477	2.481	2.560	2.387	2.440 (2.376)
$\text{M}_1\text{-E}_2$	2.395	2.448	2.442	2.440	2.387	2.440
$\text{M}_2\text{-E}_2$	2.395	2.448	2.338	2.339	2.387	2.439
$\text{M}_3\text{-E}_2$	3.938	4.030	2.338	2.339	2.387	2.440
$\text{E}_1\text{-E}_2$	2.440	2.466	2.573	2.608	3.699	3.734
$\text{M-(CO)}^{[a]}$	1.763	1.803	1.763	1.802	1.768	1.810 (1.80)
$\text{C-O}^{[a]}$	1.153	1.159	1.151	1.158	1.149	1.158 (1.12)

[a]: valeur moyenne; les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

L'examen de ce tableau indique que dans le cas de l'isomère **c** les distances calculées en méthode DFT/LDA sont plus proches aux distances expérimentales par comparaison à celles obtenues en méthode DFT/BP. Les distances Fe-Fe de l'isomère **c** du cluster $\text{Fe}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$, qui valent toutes 2.613 Å en méthode DFT/LDA, sont plus courtes que celles trouvées dans l'isomère **c** du cluster $\text{Fe}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$ qui sont égales à 2.720 Å, par comparaison à celles calculées pour l'isomère **c** du cluster $\text{Fe}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$ et qui valent 2.655 Å. Cet arrangement de la distance métal-métal est dû à la taille des atomes de bismuth qui entraîne plus de tension sur les métaux. Un résultat similaire est donné dans la littérature où les clusters carbonylés de fer, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [69] et $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ [70], sont comparables au cluster $\text{Fe}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$. Dans ces clusters, les valeurs moyennes des distances entre les atomes de fer sont du même ordre et valent respectivement à 2.64 Å et 2.60 Å.

Les valeurs des angles obtenues en méthode DFT avec les versions LDA et BP sont données dans le tableau 2.28.

Les valeurs des angles obtenues dans les deux versions sont comparables aux valeurs expérimentales [59], mais les valeurs des angles obtenus en DFT/BP sont plus proches de l'expérience que celles calculées en DFT/LDA.

Tableau 2.28- Paramètres angulaires de l'isomère **c** du cluster $\text{Fe}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$.

Angles (°)	Isomère c (C_{3h})		
	LDA	BP	
$\text{E}_1\text{-M}_1\text{-E}_2$	101.6	99.9	
$\text{E}_1\text{-M}_2\text{-E}_2$	101.6	99.9	
$\text{E}_1\text{-M}_3\text{-E}_2$	101.6	99.9	
$\text{M}_1\text{-E}_1\text{-M}_2$	66.4	67.8	(68.4)
$\text{M}_2\text{-E}_1\text{-M}_3$	66.4	67.7	(67.8)
$\text{M}_1\text{-E}_1\text{-M}_3$	66.4	67.7	(67.4)
$\text{M}_1\text{-M}_2\text{-M}_3$	60.0	60.0	(59.6)
$\text{M}_2\text{-M}_1\text{-M}_3$	60.0	60.0	(60.3)
$\text{M}_1\text{-M}_3\text{-M}_2$	60.0	60.0	(60.1)
$\text{E}_1\text{-M}_1\text{-M}_2$	56.8	56.1	
$\text{E}_1\text{-M}_1\text{-M}_3$	56.8	56.1	
$\text{E}_1\text{-M}_2\text{-M}_3$	56.8	56.1	
$\text{E}_1\text{-M}_2\text{-M}_1$	56.8	56.1	
$\text{E}_1\text{-M}_3\text{-M}_1$	56.8	56.1	
$\text{E}_1\text{-M}_3\text{-M}_2$	56.8	56.1	
$\text{M-C-O}^{[a]}$	176.0	176.2	(177.0)

[a]: valeur moyenne; les valeurs expérimentales sont données entre parenthèses.

d. Le cluster $\text{Fe}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$.

L'analyse du tableau 2.20, montre qu'en méthode DFT/BP, l'isomère **c** est plus stable que l'isomère **b** de 7.6 Kcal/mole et que l'isomère **a** de 11.7 Kcal/mole. L'écart HOMO/LUMO relevé pour cet isomère **c** est égal à 2.21 eV.

Les résultats obtenus par le calcul des fréquences des modes normaux de vibration des différents isomères de ce cluster sont consignés dans le tableau 2.29 suivant.

Tableau 2.29- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Fe}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	51.0i	18.3	32.6	44.8	60.3	69.4	71.1	74.1	75.9
	85.5	85.8	86.7	91.6	94.7	98.4	104.1	121.2	131.6
	143.3	149.1	192.0	194.9	206.7	272.5	288.1	318.6	370.1
	376.2	380.9	390.9	391.1	410.5	416.0	428.4	432.7	468.1
	469.8	475.6	480.2	486.9	493.2	493.6	500.5	512.8	527.7
	545.0	550.1	553.0	559.1	570.1	583.6	592.3	594.2	603.7
	1930.6	1942.2	1967.3	1975.1	1990.9	2000.5	2008.7	2014.7	2058.8
Isomère b C_s	41.9i	17.5	24.9	37.7	46.5	51.8	54.8	68.9	75.6
	77.4	80.1	80.5	83.5	93.6	94.4	97.2	102.7	104.3
	112.0	152.9	154.5	204.4	259.9	292.2	313.9	367.9	378.2
	380.0	397.4	403.3	408.5	412.0	420.3	429.7	430.4	436.3
	448.9	457.2	465.3	471.0	476.6	486.0	488.5	493.9	502.4
	530.1	534.6	561.7	562.1	575.3	580.4	583.9	594.7	595.6
	1959.4	1969.0	1982.2	1983.8	1990.5	1992.3	2011.6	2028.4	2057.6
Isomère c C_{3h}	17.0	19.3	27.9	56.0	56.7	73.4	77.7	78.5	86.9
	89.0	89.1	91.8	93.0	103.7	104.4	104.6	119.7	119.9
	179.5	179.6	203.8	251.6	251.8	283.0	283.3	371.9	375.6
	375.8	384.7	390.0	395.0	417.1	417.3	421.4	421.8	431.6
	468.9	473.0	473.2	478.5	478.6	481.3	507.6	508.9	509.0
	547.9	548.2	562.3	566.5	566.7	566.7	588.7	588.7	605.9
	1966.0	1977.4	1977.8	1988.9	1989.0	1991.3	2016.5	2016.8	2054.0

D'après le tableau 2.29, nous remarquons que toutes les fréquences de l'isomère le plus stable sont réelles, ce qui confirme qu'on est en présence d'un minimum d'énergie. Les autres isomères **a** et **b** présentent deux valeurs imaginaires qui sont égales respectivement à 51.0i et 41.9i. Ces valeurs restent suffisamment faibles pour qu'on puisse considérer que ces géométries optimisées correspondent à des états stationnaires.

Le calcul des distances interatomiques selon la méthode DFT/BP et DFT/LDA conduit aux résultats rassemblés dans le tableau 2.30.

Tableau 2.30- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Fe}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
M_1-M_2	2.594	2.694	2.740	2.930	2.560	2.651
M_2-M_3	2.523	2.624	3.872	3.934	2.560	2.651
M_1-M_3	2.523	2.624	2.740	2.930	2.560	2.651
M_1-E_1	2.362	2.418	2.257	2.300	2.260	2.304
M_2-E_1	2.362	2.418	2.382	2.384	2.260	2.303
M_3-E_1	2.305	2.349	2.382	2.384	2.260	2.304
M_1-E_2	2.267	2.313	2.231	2.282	2.260	2.304
M_2-E_2	2.267	2.313	2.131	2.194	2.260	2.303
M_3-E_2	3.722	3.807	2.131	2.194	2.260	2.304
E_1-E_2	2.138	2.159	2.278	2.290	3.420	3.443
$M-(\text{CO})^{[a]}$	1.765	1.804	1.770	1.809	1.773	1.814
$\text{C-O}^{[a]}$	1.152	1.158	1.149	1.157	1.150	1.157

[a]: valeur moyenne.

Dans le tableau 2.30, les distances Fe-Fe de l'isomère **c** du cluster $\text{Fe}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$ ont pour valeur 2.560 Å, elles sont plus petites par rapport à celles calculées dans le cas de $\text{Fe}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$ qui valent respectivement 2.613 Å et 2.653 Å.

Ces distances métalliques sont très courtes par rapport aux valeurs des distances rencontrées dans le cluster $\text{Fe}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$, qui ont pour valeurs 2.720 Å. La grande taille des atomes de bismuth par rapport aux atomes de phosphore, exerce une grande tension sur le triangle métallique. Cet effet entraîne un allongement des distances Fe-Fe.

Les distances Fe-Fe de l'isomère **c** sont comparables à celle de cluster carbonylé de fer $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$ [70], dont la valeur moyenne des distances est égale à 2.60 Å.

Le phosphore influe moins que As, Sb et Bi sur le triangle métallique.

e. Le cluster $\text{Fe}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$.

Les résultats énergétiques globaux concernant ce cluster sont donnés dans le tableau 2.20. La considération de ces résultats montre un autre ordre de stabilité pour les trois isomères de ce cluster. En effet, c'est l'isomère **a** qui est le plus stable des trois.

Il présente un grand écart HOMO/LUMO par rapport aux deux autres isomères **b** et **c**.

Les différences énergétiques obtenues, en méthode DFT/BP entre les structures **a** et **b** d'une part et entre les structures **a** et **c**, d'autre part sont respectivement égales à 14.2 Kcal/mole et 39.6 Kcal/mole. Notons que c'est l'isomère **c** qui est le moins stable, ce résultat est différent des autres clusters.

Le calcul de fréquences des modes normaux de vibration a été effectué pour chaque isomère de ce cluster, en méthode DFT/BP. Les résultats correspondants sont consignés dans le tableau 2.31.

L'examen de ce tableau montre l'existence des fréquences imaginaires pour les isomères **a** et **b**, elles sont égales à 43.5i et 24.7i et restent faibles pour qu'on puisse considérer que ces structures correspondent à des états stationnaires. L'isomère **c**, dont les fréquences obtenues sont toutes réelles correspond à un état stationnaire.

Tableau 2.31- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Fe}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	43.5i	21.8	24.6	37.6	50.5	67.4	67.5	73.2	78.0
	80.5	83.4	92.1	94.5	94.9	106.5	108.7	116.5	121.2
	162.5	175.0	205.8	288.6	308.1	357.4	375.0	377.2	386.0
	386.6	412.0	418.3	421.1	430.0	447.1	451.0	455.2	465.5
	470.3	474.2	480.1	490.3	493.2	510.6	517.8	522.1	547.4
	562.4	562.5	564.2	573.3	577.6	586.8	595.5	600.1	1611.9
	1963.2	1968.3	1972.2	1985.6	1985.9	2002.6	2017.1	2026.6	2062.5
Isomère b C_s	24.7i	14.4	24.4	31.6	49.1	55.1	65.2	69.8	73.9
	79.1	79.6	80.0	85.3	93.8	95.6	105.2	114.6	117.3
	166.1	192.0	219.3	236.2	352.7	375.5	380.6	396.7	400.9
	415.2	424.2	425.1	440.0	440.8	442.2	448.2	453.8	462.8
	466.3	467.9	480.6	484.0	531.9	540.4	541.6	548.1	552.0
	552.1	576.1	586.7	588.0	605.4	641.0	648.8	731.1	1008.7
	1963.0	1967.3	1986.9	1987.6	1992.6	2003.5	2014.3	2036.6	2067.0
Isomère c C_{3h}	29.1	29.4	35.8	57.7	58.0	58.9	70.3	74.2	74.3
	77.7	77.9	85.4	89.4	97.9	98.0	109.3	109.3	109.7
	217.9	218.1	258.0	349.4	349.5	360.4	383.5	391.1	391.4
	395.2	395.3	400.7	400.7	411.6	424.8	424.9	428.3	434.0
	465.6	465.7	477.0	477.0	479.0	504.3	504.5	528.1	532.0
	544.9	545.0	551.4	551.5	595.1	609.5	609.5	665.7	686.5
	1973.2	1981.0	1981.4	2014.6	2014.8	2018.9	2038.1	2038.2	2076.2

Le tableau 2.32 rassemble les distances interatomiques calculées pour les trois isomères de ce cluster, en méthode DFT/LDA et DFT/BP.

Tableau 2.32- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Fe}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
$\text{M}_1\text{-M}_2$	2.434	2.526	2.576	2.676	2.422	2.485
$\text{M}_2\text{-M}_3$	2.597	2.701	3.545	3.609	2.422	2.485
$\text{M}_1\text{-M}_3$	2.597	2.701	2.576	2.676	2.422	2.485
$\text{M}_1\text{-E}_1$	1.971	2.023	1.895	1.936	1.890	1.923
$\text{M}_2\text{-E}_1$	1.971	2.023	1.927	1.970	1.890	1.923
$\text{M}_3\text{-E}_1$	1.785	1.812	1.927	1.970	1.890	1.923
$\text{M}_1\text{-E}_2$	2.096	2.154	1.881	1.916	1.890	1.923
$\text{M}_2\text{-E}_2$	2.096	2.154	1.876	1.907	1.890	1.923
$\text{M}_3\text{-E}_2$	2.954	3.000	1.876	1.907	1.890	1.923
$\text{E}_1\text{-E}_2$	1.204	1.210	1.351	1.365	2.542	2.560
$\text{M-(CO)}^{[a]}$	1.774	1.812	1.779	1.820	1.812	1.841
$\text{C-O}^{[a]}$	1.149	1.156	1.148	1.156	1.146	1.153

[a]: valeur moyenne.

Dans le cas du cluster $\text{Fe}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$, nous avons relevé les charges nettes des trois structures de ce composé calculées en méthode DFT/BP dans le but d'expliquer l'ordre de stabilité trouvé.

Elles sont données dans le tableau 2.33.

Tableau 2.33- Charges nettes calculées en DFT/BP des trois isomères du cluster $\text{Fe}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$.

Atomes	Charges nettes		
	Isomère a	Isomère b	Isomère c
Fe ₁	-0.14	-0.06	-0.12
Fe ₂	-0.14	0.00	-0.12
Fe ₃	-0.03	0.00	-0.12
N ₁	-0.15	-0.30	-0.40
N ₂	-0.17	-0.37	-0.40

L'analyse des résultats du tableau 2.33 montre que dans l'isomère le moins stable **c**, les deux atomes d'azotes très électronégatifs sont plus chargés négativement, il y aura plus de transfert électronique. Plus le transfert augmente, plus la molécule est déstabilisée.

Nous pouvons chercher une autre explication à ce comportement particulier de l'azote, en reliant la préférence d'un isomère par rapport aux autres, en rapport avec la force de liaison E-E. Nous donnons dans le tableau 2.34 les valeurs des énergies de liaisons des molécules E_2 ainsi que nos valeurs des différences d'énergies calculées en méthode DFT/BP pour les isomères des différents clusters étudiés de la 3^{ème} série de composés.

Tableau 2.34- Energies de liaisons E-E et différences d'énergies entre les isomères **a**, **c** (Kcal/mole).

	Bi	Sb	As	P	N
Energie de liaison (E_2) [67]	47.9	71.5	91.4	117.1	226.1
Ec-Ea	-14.5	-16.6	-15.2	-11.7	39.6

Notons que dans ce cas également, la très forte liaison N_2 qui est à l'origine de la préférence de l'isomère **a**, quand la force de liaison augmente entre les éléments du groupe principal, pour une plus grande stabilité.

f. Le cluster $\text{Fe}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$.

Les structures des trois isomères de squelette de ce cluster optimisées en DFT/BP sont données dans la figure 2.6.

Dans ce cluster, l'isomère **a** est trouvé le plus stable. Nous relevons une différence énergétique de 17.5 Kcal/mole entre **a** et **b** et elle est égale à 6.9 Kcal/mole entre les structures **a** et **c**.

Le calcul des fréquences des modes normaux de vibration pour chaque isomère conduit aux résultats donnés dans le tableau 2.35 suivant.

L'examen de ce tableau montre que les deux isomères **a** et **c**, dont les fréquences obtenues sont toutes réelles, sont des états stationnaires. Notons l'existence de quelques fréquences imaginaires, dans le cas de l'isomère **b**, dont la plus importante valeur est égale à 86.8i qui reste suffisamment faible pour qu'on puisse considérer que cette structure est proche du minimum.

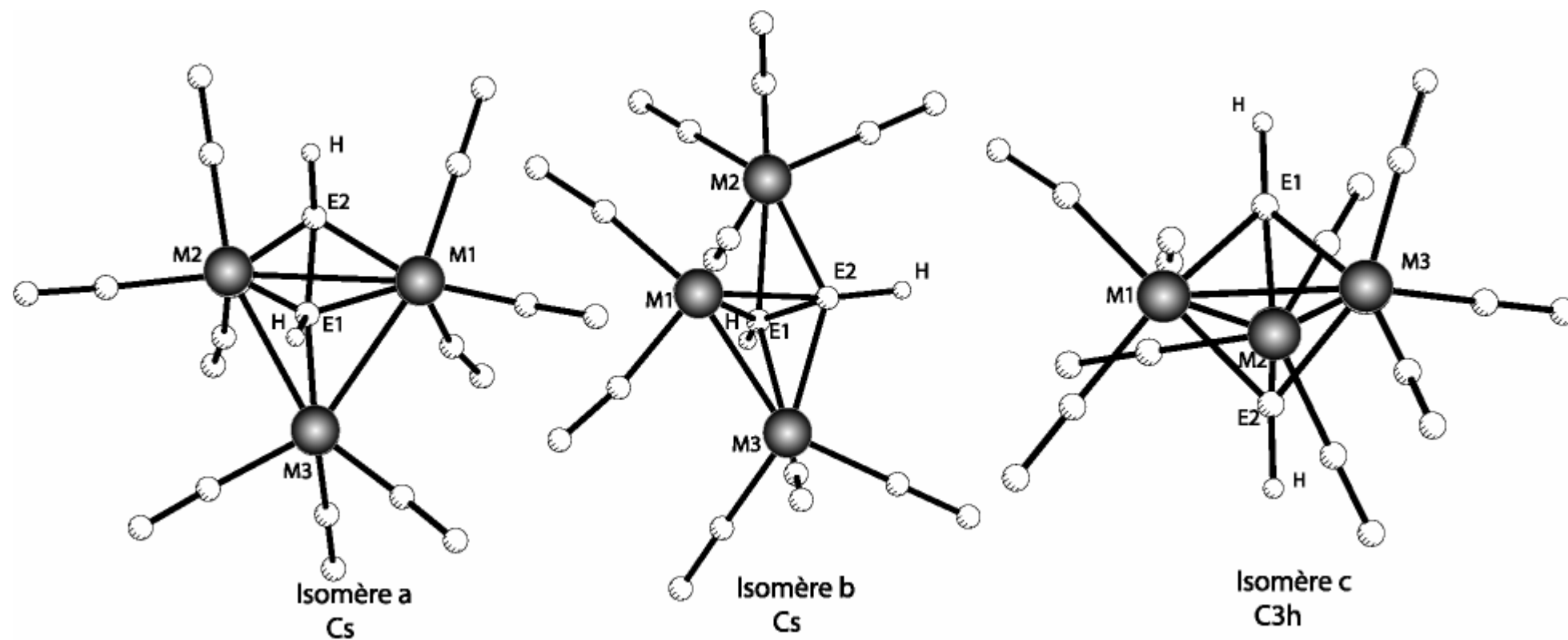


Figure 2.6- Structures des trois isomères de squelette du cluster $\text{Fe}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$ ($\text{M1} = \text{M2} = \text{M3} = \text{Fe}$), ($\text{E1} = \text{E2} = \text{C}$).

Tableau 2.35- Modes normaux de vibration du cluster $\text{Fe}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$ calculés en DFT/BP.

	Fréquences (cm^{-1})								
Isomère a C_s	16.3	31.7	33.8	49.4	67.2	73.0	73.7	76.4	78.4
	81.3	88.0	93.3	95.7	97.6	103.9	104.9	110.7	117.8
	169.6	180.7	216.0	284.4	355.0	371.5	376.3	378.0	381.6
	388.0	416.2	418.8	430.0	436.4	451.9	453.4	472.4	481.6
	483.2	491.5	492.6	507.0	508.6	513.7	516.6	537.7	556.0
	564.4	567.1	577.4	590.0	592.1	597.9	607.9	618.0	836.5
	884.1	885.0	1043.8	1233.0	1947.8	1956.7	1962.8	1974.3	1981.4
	1991.7	2007.3	2016.3	2056.0	3039.9	3140.6			
Isomère b C_s	86.8i	62.5i	16.5i	10.2i	54.0	57.5	69.9	71.9	80.8
	81.3	87.2	91.7	92.1	96.5	98.1	118.2	122.2	132.3
	149.4	171.9	194.9	217.0	315.0	356.3	368.8	371.8	376.1
	386.8	400.1	413.3	417.3	425.3	431.3	441.1	457.8	458.0
	477.0	487.1	491.9	494.2	507.8	509.4	517.2	521.0	550.8
	558.1	559.3	566.2	582.5	582.9	591.4	593.4	605.0	700.7
	758.5	842.7	890.7	1196.8	1951.7	1956.5	1964.7	1970.8	1978.7
	1983.6	2002.6	2019.6	2052.9	3103.8	3132.9			
Isomère c C_{3h}	24.7	26.9	35.2	60.8	61.0	65.6	76.5	78.0	78.3
	80.7	81.9	88.0	91.1	99.5	99.9	108.1	118.6	119.0
	214.2	214.3	252.6	363.1	363.5	375.4	400.9	401.0	401.9
	407.2	407.5	448.8	450.6	450.9	452.8	453.0	463.4	466.6
	489.9	490.3	495.3	495.6	501.8	530.8	531.3	546.5	560.4
	560.7	562.0	581.9	582.4	612.2	615.2	615.4	686.2	699.4
	905.3	906.0	935.1	935.7	1964.5	1976.7	1977.2	1992.8	1993.2
	1997.8	2021.8	2022.0	2060.9	3054.8	3057.6			

Dans le tableau 2.36, nous donnons les distances interatomiques calculées en DFT/BP et DFT/LDA pour les isomères considérés.

Tableau 2.36- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Fe}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
$\text{M}_1\text{-M}_2$	2.587	2.668	2.416	2.488	2.486	2.554
$\text{M}_2\text{-M}_3$	2.460	2.546	3.724	3.830	2.487	2.555
$\text{M}_1\text{-M}_3$	2.460	2.546	2.416	2.488	2.486	2.554
$\text{M}_1\text{-E}_1$	2.024	2.077	2.017	2.056	1.925	1.959
$\text{M}_2\text{-E}_1$	2.024	2.077	2.037	2.087	1.925	1.959
$\text{M}_3\text{-E}_1$	2.032	2.072	2.037	2.087	1.925	1.958
$\text{M}_1\text{-E}_2$	1.930	1.967	2.035	2.076	1.925	1.959
$\text{M}_2\text{-E}_2$	1.930	1.967	2.006	2.054	1.925	1.958
$\text{M}_3\text{-E}_2$	3.083	3.136	2.006	2.054	1.925	1.958
$\text{E}_1\text{-E}_2$	1.385	1.391	1.394	1.399	2.564	2.576
$\text{E}_1\text{-H}$	1.090	1.087	1.090	1.088	1.098	1.095
$\text{E}_2\text{-H}$	1.097	1.094	1.093	1.088	1.098	1.095

2.4 Résultats et discussions de l'étude de la 4^{ème} série: $\text{Mv}=\text{Fe}$, $\text{E} = \text{NH}^+$, PH^+ .

Les clusters résultants de cette série ont la formule $\text{M}_3(\text{CO})_9(\text{E})_2^{2+}$.

Une optimisation complète de la géométrie a été faite pour les isomères de chaque cluster. Les principaux résultats énergétiques des différents isomères considérés, sont rassemblés dans le tableau 2.37.

Tableau 2.37- Résultats énergétiques DFT des isomères de cluster $\text{M}_3(\text{CO})_9\text{E}_2^{2+}$ à 6 PES (M = Fe, E = NH, PH).

Composé	Energie relative ΔE (Kcal/mole)		Ecart HOMO/LUMO (eV)		Moment dipolaire (D)		
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP	
Fe ₃ (CO) ₉ (NH) ₂ ²⁺							
	a	35.6	40.2	1.46	1.26	5.17	4.66
	b	50.8	51.9	1.58	1.44	1.93	2.20
	c	0.0	0.0	2.46	2.31	0.04	0.06
Fe ₃ (CO) ₉ (PH) ₂ ²⁺							
	a	28.8	30.7	1.37	1.30	7.00	6.26
	b	37.4	35.7	1.20	1.05	1.00	1.43
	c	0.0	0.0	2.58	2.32	0.03	0.04

a. Le Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{NH})_2^{2+}$.

Pour ce cluster, l'isomère **c** est plus stable que les autres isomères.

Dans le tableau 2.38, nous donnons les résultats des distances interatomiques calculées en méthode DFT avec les versions LDA et BP.

L'analyse du tableau 2.38 montre qu'on méthode LDA et dans le cas de l'isomère **c** le plus stable, la distance NH-NH est plus longue à celle des isomères **b** et **a**.

Plus que la distance entre les deux azotes qui sont très électronégatifs et qui portent les deux protons augmente, plus que l'isomère est plus stable. Parce que dans ce cas, il y aura moins d'interactions entre les deux groupements N-H.

Tableau 2.38- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{NH})_2^{2+}$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
$\text{M}_1\text{-M}_2$	2.636	2.765	2.406	2.482	2.537	2.607
$\text{M}_2\text{-M}_3$	2.445	2.550	3.747	3.847	2.542	2.615
$\text{M}_1\text{-M}_3$	2.445	2.550	2.406	2.482	2.534	2.602
$\text{M}_1\text{-E}_1$	2.019	2.079	2.023	2.083	1.882	1.919
$\text{M}_2\text{-E}_1$	2.019	2.079	2.051	2.102	1.881	1.917
$\text{M}_3\text{-E}_1$	2.035	2.057	2.051	2.102	1.881	1.918
$\text{M}_1\text{-E}_2$	1.892	1.928	2.014	2.072	1.882	1.919
$\text{M}_2\text{-E}_2$	1.892	1.928	2.020	2.066	1.881	1.917
$\text{M}_3\text{-E}_2$	3.026	3.078	2.020	2.066	1.881	1.918
$\text{E}_1\text{-E}_2$	1.366	1.393	1.387	1.414	2.361	2.376
$\text{E}_1\text{-H}$	1.033	1.035	1.034	1.034	1.030	1.026
$\text{E}_2\text{-H}$	1.029	1.030	1.029	1.030	1.030	1.026

b. Le Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PH})_2^{2+}$.

La considération des résultats donnés dans le tableau 2.37, montre que l'isomère **c** est le plus stable par comparaison aux autres isomères. Il présente aussi un écart HOMO/LUMO important.

Les données interatomiques calculées pour les trois structures de ce composé sont représentées dans le tableau 2.39.

Tableau 2.39- Distances interatomiques DFT du cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PH})_2^{2+}$.

Distances (Å)	Isomère a		Isomère b		Isomère c	
	C_s		C_s		C_{3h}	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
M_1-M_2	2.840	2.976	2.560	2.662	2.745	2.909
M_2-M_3	2.604	2.742	3.807	3.922	2.748	2.915
M_1-M_3	2.604	2.742	2.560	2.662	2.743	2.902
M_1-E_1	2.286	2.362	2.309	2.370	2.187	2.234
M_2-E_1	2.286	2.362	2.277	2.336	2.186	2.234
M_3-E_1	2.213	2.233	2.277	2.336	2.186	2.233
M_1-E_2	2.185	2.234	2.465	2.555	2.187	2.234
M_2-E_2	2.185	2.234	2.209	2.259	2.186	2.234
M_3-E_2	3.664	3.749	2.209	2.259	2.186	2.233
E_1-E_2	2.168	2.180	2.222	2.248	3.012	2.946
E_1-H	1.440	1.437	1.438	1.434	1.433	1.426
E_2-H	1.433	1.432	1.444	1.440	1.433	1.426

2.5- Etude comparée des différentes séries étudiées.

a. Etude récapitulative des composés de la 1^{ère} série.

De manière globale, l'étude théorique en méthode DFT avec les deux versions LDA et BP, de la 1^{ère} série des composés $M_3E_2(\text{CO})_9$ ($M = \text{Ru}$, $E = \text{Bi}$, Sb , As , P , N , CH) nous a permis de conclure que:

- Le même ordre de stabilité: **c** > **a** > **b** a été trouvé pour les trois clusters $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ru}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$ et $\text{Ru}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$, où l'isomère **c** de symétrie C_{3h} est plus stable que l'isomère **a** de symétrie C_s , qui est plus stable que l'isomère **b** de symétrie C_s .

- L'isomère **c** est le plus stable également, dans le cas du cluster $\text{Ru}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$, l'isomère **b** est plus stable que l'isomère **a**, soit le classement suivant: **c** > **b** > **a**.

- L'ordre de stabilité différent: **a** > **b** > **c** a été trouvé dans le cas de $\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$, où l'isomère **a** est plus stable que l'isomère **b**, lequel est plus stable que l'isomère **c**.

Ce nouvel ordre de stabilité est dû au transfert de charge vers l'atome d'azote qui est favorisé par sa plus grande électronégativité par rapport aux autres éléments de sa famille (VA), à laquelle s'ajoute sa faible taille. Un transfert de charge important favorise la structure **a** et défavorise la structure **c** qui est la plus stable parmi les isomères des autres clusters. Ainsi, dans l'isomère **c**, on observe un transfert de charge plus grand entraînant un réarrangement qui déstabilise ce composé.

- Dans le cas du cluster $\text{Ru}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$, L'ordre de stabilité des isomères de ce cluster est le suivant: **a** > **c** > **b**. C'est l'isomère **a** qui est le plus stable, c'est le même trouvé pour le cluster $\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$. Cela 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.

b. Etude récapitulative des composés de la 3^{ème} série.

De manière générale, l'étude théorique en méthode DFT avec les deux versions LDA et BP, de la 3^{ème} série des composés $\text{M}_3\text{E}_2(\text{CO})_9$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $\text{E} = \text{Bi, Sb, As, P, N, CH}$) nous a permis de conclure que:

- Le même ordre de stabilité: **c** > **b** > **a**, a été trouvé pour les trois clusters $\text{Fe}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$ et $\text{Fe}_3\text{P}_2(\text{CO})_9$, où l'isomère **c** de symétrie C_{3h} est plus stable que l'isomère **b** de symétrie C_s , qui est plus stable que l'isomère **a** de symétrie C_s .

- L'isomère **c** est le plus stable également, dans le cas du cluster $\text{Fe}_3\text{As}_2(\text{CO})_9$, l'isomère **a** est plus stable que l'isomère **b**, la différence énergétique entre eux est égale à 0.9 Kcal/mole, qui n'est pas importante. Soit le classement suivant: **c** > **a** > **b**.

- L'ordre de stabilité différent: **a** > **b** > **c** a été trouvé dans le cas de $\text{Fe}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$, où l'isomère **a** est plus stable que l'isomère **b**, lequel est plus stable que l'isomère **c**. Cet ordre différent s'explique de la même façon que dans le cas du cluster $\text{Ru}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$.

- Dans le cas du cluster $\text{Fe}_3(\text{CH})_2(\text{CO})_9$, l'isomère **a** est trouvé le plus stable. L'ordre de stabilité des isomères de ce cluster est le suivant: **a** > **c** > **b**. C'est le même trouvé pour le cluster $\text{Fe}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$. Cela 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.

c. Comparaison de toutes les séries.

Dans le tableau 2.40 suivant, nous rassemblons les énergies obtenues en méthode DFT/BP pour les isomères considérés des clusters des différentes séries que nous avons étudiées.

Tableau 2.40- Energies DFT/BP (Kcal/mole) entre les isomères **a**, **b** et **c** des clusters $\text{M}_3\text{E}_2(\text{CO})_9$ à 6 PES (M = Ru, Fe, E = Bi, Sb, As, P, N, CH, NH^+ , PH^+).

	Ru			Fe		
	a (C_s)	b (C_s)	c (C_{3h})	a (C_s)	b (C_s)	c (C_{3h})
Bi	10.9	11.9	0.0	14.5	6.9	0.0
Sb	13.1	14.5	0.0	16.6	14.0	0.0
As	12.1	14.0	0.0	15.2	16.1	0.0
P	9.9	6.4	0.0	11.7	7.6	0.0
N	0.0	18.8	40.9	0.0	14.2	39.6
CH	0.0	18.4	8.5	0.0	17.5	6.9
NH⁺	33.6	43.8	0.0	40.2	51.9	0.0
PH⁺	30.5	37.4	0.0	30.9	35.7	0.0

Dans le cas des clusters $\text{M}_3\text{E}_2(\text{CO})_9$ avec la série (M = Ru, Fe, E = Bi, Sb, As, P, NH^+ , PH^+), c'est l'isomère **c** qui est le plus stable.

Pour le cluster $M_3E_2(CO)_9$ avec la série ($M = Ru, Fe, E = N, CH$), c'est l'isomère **a** qui est le plus stable.

Le tableau 2.41 donne les différences entre les isomères **a** et **c** pour les clusters de ruthénium et de fer.

Tableau 2.41- Energies de liaisons E-E et différences d'énergies entre les isomères **a**, **c** (Kcal/mole).

		Bi	Sb	As	P	N
Energie de liaison (E_2) [67]		47.9	71.5	91.4	117.1	226.1
Ec-Ea	Fe	-14.5	-16.6	-15.2	-11.7	39.6
Ec-Ea	Ru	-10.9	-13.1	-12.1	-9.9	40.9

Nous remarquons que dans le tableau 2.41, la comparaison des séries étudiées et obtenues avec les métaux Fe, Ru, en présence des groupements du groupe principal: Bi, Sb, As, P, N montre la tendance à une plus grande stabilité de l'isomère **a** quand la force de liaison augmente entre les éléments du groupe principal.

De plus la préférence de l'isomère **a** est plus prononcée quand on passe du fer au ruthénium.

La différence d'énergie **Ec-Ea**, entre les isomères **c** et **a**, passe de 39.6 Kcal/mole à 40.9 Kcal/mole.

Dans le cas des composés $M_3E_2(CO)_9$ avec la série ($M = Ru, Fe, E = Bi, Sb, As, P$) et pour l'isomère **c** le plus stable, nous remarquons que les distances métalliques du triangle formant la base du cluster, sont plus longues dans le cas de l'atome bismuth et elles diminuent en passant de l'atome de bismuth à l'atome du fer. Nous constatons que ce résultat est dû à l'effet de taille. L'atome du bismuth influe plus sur les métaux du fait de sa grande dimension. Les rayons atomiques de ces éléments du groupe principal sont donnés dans le tableau 2.42.

Tableau 2.42- Rayon atomiques des éléments Bi, Sb, As, P.

Elément principal	Bi	Sb	As	P
Rayon atomique (Å) [71]	1.70	1.59	1.39	1.28

Bibliographie.

- [1] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Adv. Inorg. Chem.*, John Wiley and Sons, New York, (1997).
- [2] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, (1990).
- [3] J. F. Liebman, A. Greenberg, R. E. Williams, *Advances in Boron and the Boranes*, VCH, New York, (1988).
- [4] G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams, *Electron Deficient Boron and Carbon Clusters*, Wiley, New York, (1991).
- [5] S. Hermanek, *Boron Chemistry*, *Chem. Rev.*, **92** (1992) 1.
- [6] E. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, (1995).
- [7] W. Siebert, *Advances in Boron Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1997).
- [8] J. Plesek, *Chem. Rev.*, **92** (1992) 269.
- [9] R. N. Grimes, *Chem. Rev.*, **92** (1992) 251.
- [10] F. C. Mattacotta, G. Ottaviani, *Sci. and Tech. of Thin Films*, World Scientific, Singapore, (1995).
- [11] (a) K. J. Wade, *Transition Metal Cluster*, B. F. G. Johnson, Ed. John Wiley and Sons, New York, (1981) 193; (b) K. J. Wade, *Inorg. Chem. Radiochem.*, **18** (1976) 1. (c) K. J., Wade, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1971) 792; (d) D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struc. and Bond. (Verlag)*, **68** (1987) 29; (e) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.*, **17** (1984) 311; (f) R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 3802; (g) D. M. P. Mingos, *Nature (London) Phys. Sci.*, **236** (1972) 99.
- [12] L. A. Leites, *Chem. Rev.*, **92** (1992) 279.
- [13] T. Vondrak, *Polyhedron*, **6** (1987) 1559.
- [14] T. Vondrak, J. Plesek, S. Hermanek, B. Stibr, *Polyhedron*, **8** (1989) 805.
- [15] P. Brint, B. Sangchakr, M. McGrath, T. R. Spalding, R. J. Suffolk, *Inorg. Chem.*, **29** (1990) 47.
- [16] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 5231.
- [17] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 2662.

- [18] S. Lee, D. Li, P. A. Dowben, F. K. Perkins, M. Onellion, J. T. Spencer, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** (1991) 8444.
- [19] S. Lee, P. A. Dowben, A. T. Wen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A 10** (1992) 881.
- [20] M. J. S. Dewar, C. Jie, E. J. Zuebisch, *Organometallics*, **7** (1988) 513.
- [21] A. P. Hitchcock, S. J. Urquhart, A. Wen, A. L. D. Kilcoyne, T. Tyliczszak, E. Rühl, N. Kosugi, J. D. Bozek, J. T. Spencer, D. N. McIlroy, P. A. Dowben, *J. Phys. Chem.*, **A101** (1997) 3483.
- [22] M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **119** (1997) 4220.
- [23] J. J. Ott, B. M. Gimarc, *J. Comput. Chem.*, **7** (1986) 673.
- [24] P. v. R. Schleyer, K. Najafian, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 3454.
- [25] A. Salam, M. S. Deleuze, J.-P. François, *Chem. Phys.*, **271** (2001) 17.
- [26] R. E. Williams, Early carboranes and their Structural Legacy, in *advances in Organometallic Chemistry*, F. G. A. Stone, R. West, Ed., Academic Press, New York, **36** (1994) 1.
- [27] I. Shapiro, B. Keilin, R. E. Williams and C. D. Good, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 3167.
- [28] C. D. Good and R. E. Williams, *Chem. Abstr.*, **57** (1962) 12534b.
- [29] I. Shapiro, C. D. Good, R. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 3837.
- [30] R. E. Williams, C. D. Good and I. Shapiro, 140th National Meeting of the Amer. Chem. Soc., Chicago, **III** (1961) 14N.
- [31] A. B. Burg and T. J. Reilly, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 1962.
- [32] (a) J. F. Ditter, E. B. Klusmann, J. D. Oakes and R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **9** (1970) 889; (b) J. F. Ditter, *Inorg. Chem.*, **7** (1968) 1748.
- [33] (a) M. L. McKee, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 9273; (b) M. L. McKee, *Theochem.*, **168** (1988) 191.
- [34] (a) M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 12385; (b) M. Bühl, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 477.
- [35] P. v. R. Schleyer, M. Bühl, R. A. Greatrex, M. A. Fox, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23** (1993) 1766.
- [36] M. Hofmann, M. A. Fox, R. A. Greatrex, P. v. R. Schleyer, J. W. Bausch, R. E. Williams, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 6170.
- [37] M. Diaz, J. Jaballas, J. Arias, H. Lee, T. Onak, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 4405.

- [38] (a) P. v. R. Schleyer, G. Subramanian, H. Jiao, K. Najafian, M. Hofmann, In *Advances In Boron Chemistry*, W. Siebert, Ed., the Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, (1997); (b) P. v. R. Schleyer, G. Subramanian, A. Dransfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 9988.
- [39] M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 8001.
- [40] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Startman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Pettersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. B. Keith, M. L. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
- [41] B. M. Gimarc, M. Zhao, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 825.
- [42] R. E. Williams, *Chem. Rev.*, **92** (1992) 177.
- [43] M. W. Wong, *Chem. Phys. Lett.*, **256** (1996) 391.
- [44] R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 1895.
- [45] C. C. S. Cheung, R. A. Beaudet, G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 4158.
- [46] J. J. Ott, B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 4303.
- [47] (a) Indira H. Srivastava and Shridhar R. Gadren, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 6445; (b) M. R. Belmecheri, *Thèse de Magister*, Alger, (1998).
- [48] Cambridge Structural Data Base, Version 5.20., Cambridge Crystallographic Data Center, (2002).
- [49] V. Busetto, G. Granozzi, S. Aime, R. Gobetto and D. Ossela, *Organometallics*, **3** (1984) 1510.
- [50] L. Busetto, J. C. Jeffrey, R. M. Mills, F. G. A. Stone, M. J. Went and P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 101.
- [51] (a) L. Busetto, M. Green, B. Hessner, J. A. K. Howard, J. C. Jeffrey and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 519; (b) L. Busetto, M. Green, J. A. K. Howard, B. Hessner, J. C. Jeffrey, R. M. Mills, F. G. A. Stone and P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 1101.

- [52] W.-K. Wong, K. W. Chiu, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton trans.*, (1983) 1557.
- [53] D. Lentz, H. Michael, *Chem. Ber.*, **123** (1990) 1481.
- [54] W.-Y. Yeh, S. R. Wilson, J. R. Shapley, *J. Organomet. Chem.*, **371** (1989) 257.
- [55] (a) D. Ossela, L. Pospisil and J. Fiedler, *Organometallics*, **12** (1993) 3140; (b) A. J. Carty., N. J. Taylor and E. Sappa, *Organometallics*, **7** (1988) 405; (c) J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand and W. J. Hübel, *J. Am. Chem. Soc.*, **88** (1966) 292.
- [56] J.-F. Halet, *Coord. Chem. Rev.*, **635** (1995) 637.
- [57] R. B. A. Pardy, G. W. Smith and M. E. Vickers, *J. Organomet. Chem.*, **252** (1983) 341.
- [58] M. R. Churchill, J. C. Fettingner and K. H. Whitmire, *J. Organomet. Chem.*, **284** (1985) 13.
- [59] L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski and D. W. McBride, *J. C. S. Dalton*, (1973) 307.
- [60] L. J. Arnold, K. M. Mackay and B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.*, **387** (1990) 197.
- [61] H. G. Ang, C. M. Hay, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby and A. J. Whitton, *J. Organomet. Chem.*, **330** (1987) C5.
- [62] C. M. Hay, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, and A. J. Whitton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1988) 2091.
- [63] Amsterdam Density Functional (ADF) Program, Version 2002, Vrije Universiteit, Amsterdam, Netherlands, (2002).
- [64] R. K. Grasselli and J. D. Burrington, *Adv. Catal.*, **30** (1981) 133.
- [65] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **91** (1991) 651.
- [66] M. R. Churchill, F. J. Hollander and J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 2655.
- [67] D. E. Kerr, *Handbook of Chemistry and Physics*, Chapman and Hall CRG Press, Boca Raton, (2002).
- [68] W. Hieber, J. Gruber and F. Lux, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **300** (1959) 275.
- [69] F. A. Cotton and J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 4155.
- [70] F. Y.-K. Lo, G. Longoni, P. Chini, L. D. Lower and L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) 7691.
- [71] O. Kahn, M. F. Koenig, *Données Fondamentales pour la Chimie*, Hermann, Paris, (1972).

CHAPITRE V

CONCLUSION GENERALE

Les résultats de nos calculs effectués en méthode DFT, en version B3LYP avec la base 6-311G** (programme Gaussian 98 [1]) sur le carborane et l'anion borane, ainsi qu'avec l'utilisation de la méthode DFT versions LDA et BP (programme ADF [2]) sur les clusters organométalliques, à 6 PES, adoptant une géométrie bipyramide à base triangulaire *closa*, indiquent que:

- Dans le cas du carborane $C_2B_3H_5$, la stabilité des isomères de squelette dépend largement de la position de l'hétéroatome, soit le carbone. Il existe une préférence énergétique pour la structure dans laquelle les atomes de carbone adoptent le plus petit nombre de coordination. En effet, le carbone occupe les positions qui lui permettent de former moins de liaisons et d'être tétravalent. En conséquence, la structure la moins stable est celle dans laquelle les deux atomes de carbone adoptent le plus grand nombre de coordination, , soit une plus grande connectivité [3].

- La comparaison entre les deux clusters isoélectroniques $C_2B_3H_5$ et $B_5H_5^{2-}$, montre que les distances bore-bore du triangle équilatéral formant la base du cluster carborane, devenant plus longues que leurs distances homologues dans l'anion.

Ce résultat a révélé l'effet de l'électronégativité de l'hétéroatome sur la structure et confirme que l'hétéroatome occupe les positions ayant la plus grande densité de charge.

- Dans la première et la troisième série, les atomes du groupe principal, occupent les positions axiales, dans le cas de l'isomère le plus stable.

- L'étude effectuée sur la stabilité des isomères de squelette conduit au même ordre de stabilité, que ce soit dans le cas du carborane $C_2B_3H_5$, que dans le cas des clusters organométalliques $M_3E_2(CO)_9$ avec ($M = Ru, Fe$; $E = N, P, As, Sb, Bi$). C'est l'isomère **c** qui est trouvé le plus stable.

Ces composés ont le même ordre de stabilité parce que leurs éléments principaux ont des électronégativités similaires.

- Concernant le cluster organométallique $M_3N_2(CO)_9$ avec $M = Fe, Ru$, nous obtenons un ordre de stabilité différent que le premier, cela est dû à la grande électronégativité de cet élément par rapport aux autres éléments de sa famille, ajoutant l'effet de sa petite taille.

- Dans le cas du cluster $M_3(CH)_2(CO)_9$, avec $M = Fe, Ru$, l'isomère le plus stable est le même trouvé dans le cas de $M_3N_2(CO)_9$ avec $M = Fe, Ru$, cela peut s'expliquer par la dimension des deux atomes d'azote et de carbone qui est très proche et qui entraîne le même comportement.

- La comparaison des séries étudiées et obtenues avec les métaux Fe, Ru, en présence des groupements principaux: Bi, Sb, As, P, N montre la tendance à une plus grande stabilité de l'isomère **a** quand la force de liaison augmente entre les éléments du groupe principal. De plus la préférence de l'isomère **a** est plus prononcée quand on passe du fer au ruthénium.

La nature des éléments du groupe principal E des clusters ayant un cœur M_3E_2 , est à l'origine de la préférence d'une structure par rapport aux autres.

Une liaison forte entre les éléments du groupe principal favorise l'isomère ayant les deux atomes du groupe principal liés.

- Les deux clusters $M_3P_2(CO)_9$, $M_3(CO)_9(PH)_2^{2+}$, $M = Ru, Fe$ ont le même ordre de stabilité, l'ajout de deux protons dans le cas de phosphore n'influe pas sur la stabilité.

- L'isomère qui était plus stable dans le cas de $M_3N_2(CO)_9$ devient le moins stable dans le cas de $M_3(CO)_9(NH)_2^{2+}$, avec $M = Fe, Ru$. L'ajout de deux protons influe sur la stabilité. Quand la distance NH-NH est grande, il y aura moins d'interactions entre les groupements NH, ce qui confère au cluster un arrangement plus stable.

- Pour les clusters organométalliques $M_3E_2(CO)_9$ avec la série ($M = Ru, Fe, E = Bi, Sb, As, P$) et dans l'isomère le plus stable, les distances métalliques M-M diminuent en passant de bismuth au phosphore. Ce résultat est dû à un effet de taille. Plus l'atome principal a une grande dimension, plus il entraîne de tension sur le triangle métallique, plus il sera plus étendu [4,5].

Références.

- [1] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Startman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Pettersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. B. Keith, M. L. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
- [2] Amsterdam Density Functional (ADF) Program, Version 2002, Vrije Universiteit, Amsterdam, Netherlands, (2002).
- [3] N. Guechtouli, N.-S. Azzouz, H. Meghezzi, J.-Y. Saillard, A. Boucekkine, J.-F. Halet, 6^{ème} journées d'étude en Chimie Quantique (JECQ 6), 17-18 Mai, Constantine, Algérie, (2003).
- [4] N. Guechtouli, H. Meghezzi, A. Boucekkine, J.-Y. Saillard, résumé accepté au XXX CHITEL, 8-12 / 09 / 2004, Porto, Portugal.
- [5] N. Guechtouli, H. Meghezzi, A. Boucekkine, J.-Y. Saillard, publication à soumettre.

ANNEXE A

TABLEAUX DE DONNEES ET DE RESULTATS OBTENUS EN METHODE DFT

Fichier de données.

*** Fichier de Calcul relativiste d'optimisation de géométrie en DFT/BP pour l'isomère c du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$.**

```
$ADFBIN/adf <<eor
create Ru file=$ADFHOMe/atomicdata/TZP/Ru.4p
eor
mv TAPE21 t21Ru
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/adf <<eor
create C file=$ADFHOMe/atomicdata/TZP/C.1s
eor
mv TAPE21 t21C
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/adf <<eor
create O file=$ADFHOMe/atomicdata/TZP/O.1s
eor
mv TAPE21 t21O
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/adf <<eor
create Bi file=$ADFHOMe/atomicdata/TZP/Bi.5d
eor
mv TAPE21 t21Bi
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/adf <<eor
```

```
title Ru3 Bi2(CO)9 (c)
```

```
integration 6.0
```

```
SYMMETRY C(S)
```

```
ATOMS
```

Ru	0.356966	1.643503	0.000000
Ru	1.246918	-1.138460	0.000000
Ru	-1.605603	-0.516857	0.000000
Bi	0.001932	-0.006647	2.222760
Bi	0.001932	-0.006647	-2.222760
C	-1.225976	2.647631	0.000000
C	1.253264	2.608323	-1.386594
C	1.253264	2.608323	1.386594
C	2.908450	-0.269727	0.000000
C	1.627679	-2.398951	-1.386995
C	1.627679	-2.398951	1.386995
C	-1.686871	-2.389972	0.000000
C	-2.890079	-0.217054	-1.384848

C	-2.890079	-0.217054	1.384848
O	-2.171805	3.307016	0.000000
O	1.762876	3.300078	-2.154660
O	1.762876	3.300078	2.154660
O	3.951198	0.222020	0.000000
O	1.964699	-3.188587	-2.155441
O	1.964699	-3.188587	2.155441
O	-1.783230	-3.538884	0.000000
O	-3.741309	-0.117751	-2.154589
O	-3.741309	-0.117751	2.154589

END

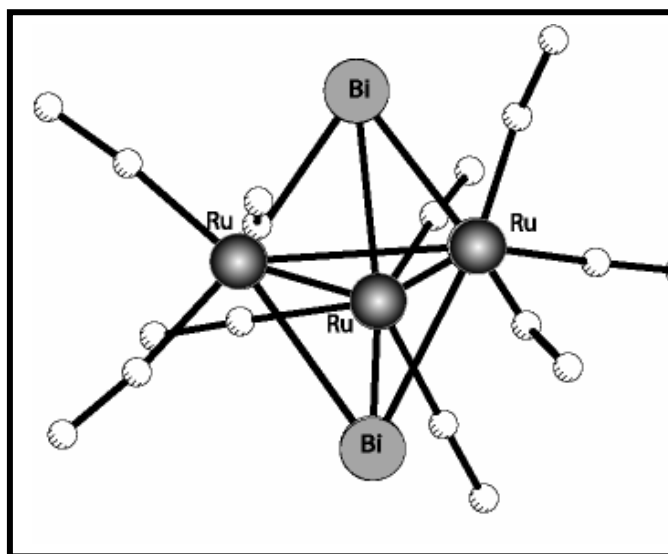
GEOMETRY
iterations 90
END

XC
lda vwn
gradients becke perdew
END

relativistic scalar ZORA
corepotentials t12rel <++
Ru 1
C 2
O 3
Bi 4
end

FRAGMENTS
O t210
C t21C
Ru t21Ru
Bi t21Bi
END

end input



Isomère c du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$.

*** Fichier de calcul non relativiste d'optimisation de géométrie en DFT/LDA pour l'isomère a du cluster $\text{Fe}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$.**

```
$ADFBIN/adf <<eor
create Fe file=$ADFHOMe/atomicdata/TZP/Fe.3p
eor
mv TAPE21 t21Fe
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/adf <<eor
create C file=$ADFHOMe/atomicdata/TZP/C.1s
eor
mv TAPE21 t21C
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/adf <<eor
create O file=$ADFHOMe/atomicdata/TZP/O.1s
eor
mv TAPE21 t21O
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/adf <<eor
create N file=$ADFHOMe/atomicdata/TZP/N.1s
eor
mv TAPE21 t21N
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/adf <<eor
title opt
```

integration 6.0

ATOMS

N	-0.185726	-1.340844	0.000000
Fe	-0.831301	0.102242	-1.262975
Fe	-0.831301	0.102242	1.262975
N	-1.376284	-1.554766	0.000000
Fe	1.458011	-0.577654	0.000000
C	-0.112191	1.710825	-1.587580
O	0.281558	2.767260	-1.857768
C	-2.527575	0.667132	-1.560691
O	-3.599010	1.045207	-1.772705
C	-0.547202	-0.623664	-2.918004
O	-0.381228	-1.082663	-3.966204
C	-0.112191	1.710825	1.587580
O	0.281558	2.767260	1.857768
C	-2.527575	0.667132	1.560691
O	-3.599010	1.045207	1.772705

```

C  -0.547202 -0.623664  2.918004
O  -0.381228 -1.082663  3.966204
C   2.325889  1.008162  0.000000
O   2.931949  1.992664  0.000000
C   2.447405 -1.252752 -1.363104
O   3.079586 -1.689268 -2.225186
C   2.447405 -1.252752  1.363104
O   3.079586 -1.689268  2.225186
END

```

```

SCF
iterations 200
END

```

```

GEOMETRY
END

```

```

SYMMETRY C(s)

```

```

FRAGMENTS
Fe  t21Fe
C   t21C
O   t21O
N   t21N
END

```

```

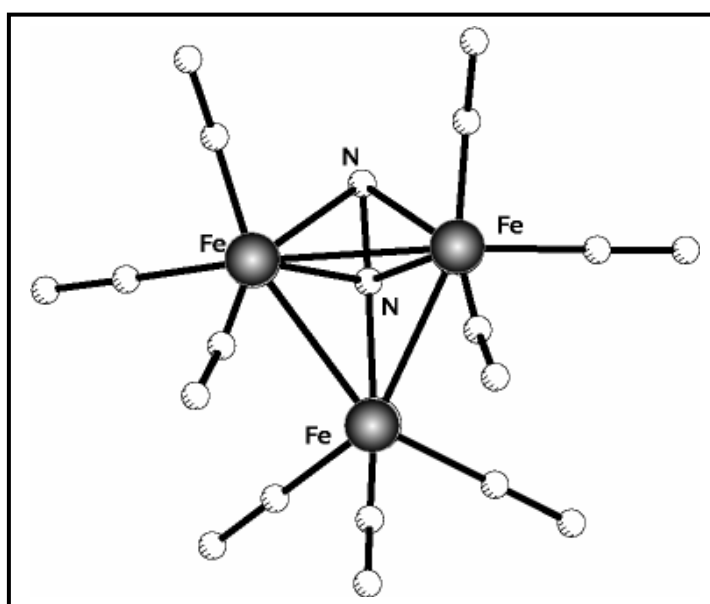
end input
eor

```

```

rm [A-Z]* logfile

```



Isomère a du cluster $\text{Fe}_3\text{N}_2(\text{CO})_9$.

***Fichier de calcul de fréquences en méthode DFT/BP
de l'isomère c du cluster Fe₃Sb₂(CO)₉.***

```
$ADFBIN/start $ADFBIN/adf <<eor
create Fe   file=$ADFHOMe/atomicdata/IV/Fe.3p
eor
mv TAPE21 t21Fe
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/start $ADFBIN/adf <<eor
create Sb   file=$ADFHOMe/atomicdata/IV/Sb.4d
eor
mv TAPE21 t21Sb
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/start $ADFBIN/adf <<eor
create C    file=$ADFHOMe/atomicdata/IV/C.1s
eor
mv TAPE21 t21C
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/start $ADFBIN/adf <<eor
create O    file=$ADFHOMe/atomicdata/IV/O.1s
eor
mv TAPE21 t21O
rm [A-Z]* logfile
```

```
$ADFBIN/start $ADFBIN/adf <<eor
```

```
title freq Fe3Sb2(CO)9 C BP
```

```
integration 6.0
```

ATOMS

1.Fe	0.346615	1.594358	0.000000
2.Fe	1.211729	-1.104942	0.000000
3.Fe	-1.558771	-0.503330	0.000000
4.Sb	-0.000073	-0.005898	2.064552
5.Sb	-0.000073	-0.005898	-2.064552
6.C	-1.167048	2.530010	0.000000
7.C	1.216244	2.537680	-1.285051
8.C	1.216244	2.537680	1.285051
9.C	2.776507	-0.257528	0.000000
10.C	1.594047	-2.330086	-1.284490
11.C	1.594047	-2.330086	1.284490
12.C	-1.612522	-2.281719	0.000000
13.C	-2.810347	-0.219855	-1.284411
14.C	-2.810347	-0.219855	1.284411
15.O	-2.104019	3.215620	0.000000
16.O	1.777227	3.243524	-2.014181

```

17.0      1.777227      3.243524      2.014181
18.0      3.837040      0.215043      0.000000
19.0      1.925094     -3.168767     -2.013607
20.0      1.925094     -3.168767      2.013607
21.0     -1.737589     -3.436019      0.000000
22.0     -3.702006     -0.086830     -2.013686
23.0     -3.702006     -0.086830      2.013686
END

SCF
iterations 200
END

GEOMETRY
frequencies
END

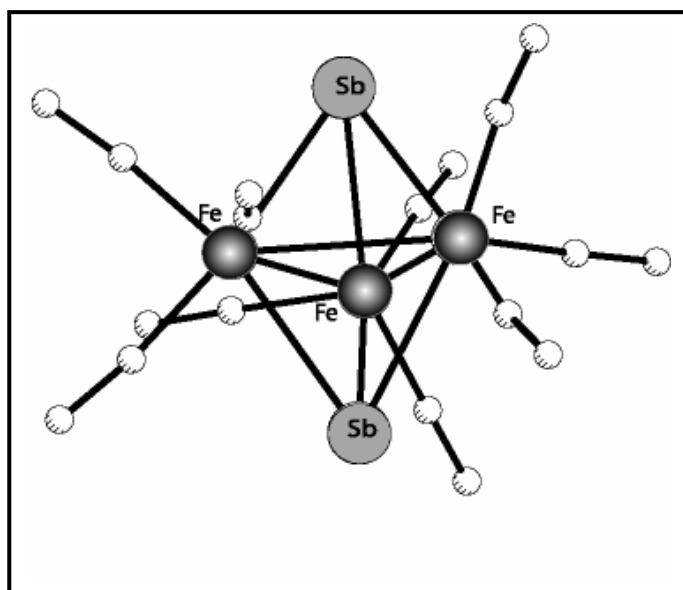
SYMMETRY  C(s)

XC
GRADIENTS BECKE PERDEW
END

FRAGMENTS
Fe  t21Fe
Sb  t21Sb
C   t21C
O   t21O
END

end input

```



Isomère c du cluster $\text{Fe}_3\text{Sb}_2(\text{CO})_9$.
Fichier de résultats.

*** Fichier de résultats d'un calcul d'optimisation de géométrie en méthode DFT/BP pour l'isomère c du cluster $\text{Ru}_3\text{Bi}_2(\text{CO})_9$.**

SCF CONVERGED

E (eV)	with prev. cycle	Occup	E (au)

		Diff (eV)	

AA			
	28	2.000	-0.41699888217385E+00
-11.347		8.37E-07	
	29	2.000	-0.32342556002949E+00
-8.801		-5.94E-07	
	30	2.000	-0.29879972647644E+00
-8.131		-3.01E-07	
	31	2.000	-0.29875741862403E+00
-8.130		-3.45E-07	
	32	2.000	-0.27603196247309E+00
-7.511		-1.79E-07	
	33	2.000	-0.27523664999395E+00
-7.490		-1.78E-07	
	34	2.000	-0.27521406740935E+00
-7.489		7.73E-08	
	35	2.000	-0.24173646954565E+00
-6.578		2.00E-07	
	36	2.000	-0.22792345256857E+00
-6.202		-2.51E-07	
	37	2.000	-0.22782935740652E+00
-6.200		-8.61E-08	
	38	0.000	-0.14256136621634E+00
-3.879			
	39	0.000	-0.14253838310615E+00
-3.879			
	40	0.000	-0.13000974300514E+00
-3.538			
	41	0.000	-0.90203290203872E-01
-2.455			
	42	0.000	-0.71240401763656E-01
-1.939			
	43	0.000	-0.71213913486226E-01
-1.938			
	44	0.000	-0.66003879249528E-01
-1.796			
	45	0.000	-0.65980845038481E-01
-1.795			
	46	0.000	-0.61882067844592E-01
-1.684			
	47	0.000	-0.59176966427333E-01
-1.610			
AAA			

	16	2.000	-0.42050604797530E+00
-11.443		3.81E-07	
	17	2.000	-0.41966794080674E+00
-11.420		4.48E-07	
	18	2.000	-0.41797804351170E+00
-11.374		6.23E-07	
	19	2.000	-0.41794901618108E+00
-11.373		8.08E-07	
	20	2.000	-0.29472657901352E+00
-8.020		-2.51E-07	
	21	2.000	-0.29468916224547E+00
-8.019		1.05E-07	
	22	2.000	-0.28846222470799E+00
-7.849		-1.61E-07	
	23	2.000	-0.23911893881153E+00
-6.507		1.68E-07	
	24	2.000	-0.23761412272407E+00
-6.466		-3.18E-08	
	25	2.000	-0.23753772877921E+00
-6.464		7.63E-08	
	26	0.000	-0.97862948540871E-01
-2.663			
	27	0.000	-0.97785055863383E-01
-2.661			
	28	0.000	-0.97280612036872E-01
-2.647			
	29	0.000	-0.76817882783733E-01
-2.090			
	30	0.000	-0.73213539829024E-01
-1.992			
	31	0.000	-0.73189608976032E-01
-1.992			
	32	0.000	-0.61122631340429E-01
-1.663			
	33	0.000	-0.61028549670578E-01
-1.661			
	34	0.000	-0.59255578761874E-01
-1.612			
	35	0.000	-0.56016796930342E-01
-1.524			

HOMO :	37 AA	-0.22782935740652E+00
LUMO :	38 AA	-0.14256136621634E+00

=====

M U L L I K E N P O P U L A T I O N S

=====

Gross Charges per Atom (Z minus electrons)

	0.2196	0.2185	0.2187	0.3697	0.3697
0.2577	0.1424	0.1424	0.2578	0.1425	
	0.1425	0.2578	0.1426	0.1426	-0.3462
-0.3311	-0.3311	-0.3462	-0.3310	-0.3310	
	-0.3462	-0.3310	-0.3310		
Net Total:	0.00000000				

Atom-Atom Population Matrix (off-diagonal elements not doubled)

```

1 :      7.8314
    2 :      -0.1840      7.8307
    3 :      -0.1851     -0.1837      7.8312
    4 :       0.1360      0.1361      0.1362      4.2437
    5 :       0.1360      0.1361      0.1362     -0.0061      4.2437
    6 :       0.1230     -0.0621      0.0050     -0.0149     -0.0149
3.2217
    7 :       0.0939     -0.0600     -0.0752     -0.0285      0.0551
0.0229      3.3991
    8 :       0.0939     -0.0600     -0.0752      0.0551     -0.0285
0.0229      0.0553      3.3991
    9 :       0.0050      0.1233     -0.0619     -0.0149     -0.0149
0.0001      0.0047      0.0047      3.2215
   10 :      -0.0750      0.0938     -0.0600     -0.0285      0.0552
-0.0010     -0.0026     -0.0018      0.0228      3.3988
   11 :      -0.0750      0.0938     -0.0600      0.0552     -0.0285
-0.0010     -0.0018     -0.0026      0.0228      0.0553
      3.3988
   12 :      -0.0622      0.0048      0.1231     -0.0149     -0.0149
0.0001     -0.0010     -0.0010      0.0001      0.0047
      0.0047      3.2218
   13 :      -0.0602     -0.0750      0.0940     -0.0286      0.0552
0.0047     -0.0026     -0.0018     -0.0010     -0.0026
      -0.0018      0.0230      3.3989
   14 :      -0.0602     -0.0750      0.0940      0.0552     -0.0286
0.0047     -0.0018     -0.0026     -0.0010     -0.0018
      -0.0026      0.0230      0.0550      3.3989
   15 :       0.0165      0.0022     -0.0075     -0.0028     -0.0028
0.4414     -0.0050     -0.0050     -0.0001      0.0000
      0.0000      0.0004     -0.0021     -0.0021      5.9099
   16 :       0.0208      0.0015      0.0034      0.0008     -0.0149
-0.0048      0.4152     -0.0082     -0.0006      0.0001
      0.0001      0.0000      0.0000      0.0000      0.0012
5.9145
   17 :       0.0208      0.0015      0.0034     -0.0149      0.0008
-0.0048     -0.0082      0.4152     -0.0006      0.0001
      0.0001      0.0000      0.0000      0.0000      0.0012
0.0015      5.9145
   18 :      -0.0075      0.0164      0.0022     -0.0028     -0.0028
0.0004     -0.0021     -0.0021      0.4414     -0.0050
      -0.0050     -0.0001      0.0000      0.0000      0.0000
0.0005      0.0005      5.9098
   19 :       0.0034      0.0208      0.0015      0.0008     -0.0150
0.0000      0.0000      0.0000     -0.0048      0.4152
      -0.0082     -0.0006      0.0001      0.0001      0.0000
0.0000      0.0000      0.0012      5.9144
   20 :       0.0034      0.0208      0.0015     -0.0150      0.0008
0.0000      0.0000      0.0000     -0.0048     -0.0082
      0.4152     -0.0006      0.0001      0.0001      0.0000
0.0000      0.0000      0.0012      0.0015      5.9144
   21 :       0.0022     -0.0074      0.0165     -0.0028     -0.0028
-0.0001      0.0000      0.0000      0.0004     -0.0020
      -0.0020      0.4414     -0.0050     -0.0050      0.0000
0.0000      0.0000      0.0000      0.0005      0.0005
      5.9097
   22 :       0.0015      0.0034      0.0208      0.0008     -0.0149
-0.0006      0.0001      0.0001      0.0000      0.0000

```

```

      0.0000   -0.0048   0.4152   -0.0082   0.0005
0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0000
      0.0012   5.9144
    23 :   0.0015   0.0034   0.0208   -0.0149   0.0008
-0.0006   0.0001   0.0001   0.0000   0.0000
      0.0000   -0.0048   -0.0082   0.4152   0.0005
0.0000   0.0000   0.0000   0.0000   0.0000
      0.0012   0.0015   5.9144

```

```
=====
```

```
Dipole Moment   ***   (Debye)   ***
```

```
=====
```

```

Vector   :           -0.00200260   -0.00564877
0.00000000
Magnitude:           0.00599324
1

```

```
<Oct14-2002> <18:24:04> Geometry Converged
```

```
Coordinates in Geometry Cycle 6
```

Atom	X	Y	Z (Angstrom)
1.Ru	0.358490	1.680406	0.000000
2.Ru	1.279801	-1.157809	0.000000
3.Ru	-1.638746	-0.535564	0.000000
4.Bi	0.000459	-0.005377	2.267404
5.Bi	0.000459	-0.005377	-2.267404
6.C	-1.243789	2.718910	0.000000
7.C	1.275641	2.669776	-1.409626
8.C	1.275641	2.669776	1.409626
9.C	2.981109	-0.290550	0.000000
10.C	1.675358	-2.447812	-1.409496
11.C	1.675358	-2.447812	1.409496
12.C	-1.740688	-2.442472	0.000000
13.C	-2.953466	-0.234144	-1.410088
14.C	-2.953466	-0.234144	1.410088
15.O	-2.184021	3.399288	0.000000
16.O	1.801149	3.378438	-2.163041
17.O	1.801149	3.378438	2.163041
18.O	4.040633	0.183168	0.000000
19.O	2.024043	-3.257552	-2.163565
20.O	2.024043	-3.257552	2.163565
21.O	-1.861260	-3.596736	0.000000
22.O	-3.828689	-0.133710	-2.165025
23.O	-3.828689	-0.133710	2.165025

```
<Oct14-2002> <18:27:37> Acc.Num.Int.= 6.000
```

```
<Oct14-2002> <20:02:59> SCF converged
```

```
<Oct14-2002> <20:25:22> + GGA-XC -170.47731193 eV
```

```
<Oct14-2002> <20:25:22> NORMAL TERMINATION
```

```
<Oct14-2002> <20:25:22> END
```

ANNEXE B

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

