

N° d'ordre : 06/2002-E/CH

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

THESE

Présentée à L'USTHB

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'ETAT ***Es-Sciences***

Mention : Chimie physique et Chimie théorique

Par

Nabila Suad LOKBANI-AZZOUZ

Sujet

ETUDE THEORIQUE DE CLUSTERS INORGANIQUES ET
ORGANOMETALLIQUES :
APPROCHE THEORIQUE DE LA FLUXIONALITE DE SQUELETTE

Soutenue le 15 Décembre 2002 devant le jury composé de

M. O. BENALI-BAITICH	Professeur à l'USTHB	Président
M. J.-Y. SAILLARD	Professeur à l'Université de Rennes 1	Directeur de Thèse
M. A. BABA-AHMED	Professeur à l'Université de Tlemcen	Examineur
M. S. E. BOUAOUD	Professeur à l'Université de Constantine	Examineur
M. A. BOUCEKKINE	Professeur à l'Université de Rennes 1	Examineur
Melle. R. KESRI	Professeur à l'USTHB	Examineur
M. H. MEGHEZZI	Maitre de conférence à l'USTHB	Examineur

Remerciements

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur J.-Y. Saillard, Professeur, à l'université de Rennes 1, et ce, dans le cadre de l'accord CMEP 01MDU 515 entre le Laboratoire de Chimie Théorique de l'U.S.T.H.B et le Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire (UMR, CNRS, 6511) de l'université de Rennes 1 (France).

Monsieur J.-Y. Saillard m'a proposé ce travail sur la chimie des clusters, un domaine que je ne connaissais pas auparavant, m'a accueillie pendant mes différents séjours au Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire et m'a donné tous les moyens matériels nécessaires pour effectuer cette étude. Sa patience, ses conseils, ses suggestions, son suivi et son aide enfin, tous ses encouragements m'ont permis de mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail malgré ses multiples tâches.

Je suis très heureuse de pouvoir remercier Monsieur A. Boucekkine, Professeur à l'université de Rennes 1 de m'avoir intégrée au sein du Laboratoire de Chimie Théorique (U.S.T.H.B); les enseignements, les cours de DEA sur la DFT qu'il m'a prodigués et sa grande contribution dans l'avancement de ce travail ont été pour moi déterminants. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude. Je suis très honorée de le voir participer à ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur J.-F. Halet, Directeur de recherche au CNRS et Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire de l'université de Rennes 1, pour son accueil chaleureux, son aide, ses encouragements tout au long de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve, ici, le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Monsieur O. Benali-Baitich, Professeur à l'USTHB pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence de ce jury.

J'adresse mes vifs remerciements à Mademoiselle R. Kesri, Professeur à l'USTHB, qui, malgré ses lourdes responsabilités, a accepté de juger ce travail.

Monsieur A. Baba Ahmed, Professeur à l'université de Tlemcen, a bien voulu faire le déplacement afin de participer à ce jury. Je lui exprime mes sincères remerciements.

Je remercie sincèrement Monsieur S. E. Bouaoud, Professeur à l'université de Constantine, d'avoir bien voulu venir à Alger pour juger ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur H. Meghezzi, Maître de Conférences à l'USTHB et Responsable du Laboratoire de Chimie Théorique de l'U.S.T.H.B pour les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués et pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes remerciements à Monsieur R. Frety, Professeur et Attaché de Coopération Scientifique à l'Ambassade de France en Algérie qui a montré un intérêt particulier à mon travail.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Madame G. Boucekkine, Professeur à l'USTHB, pour les enseignements qu'elle m'a dispensés, pour ses précieux conseils, son aide dans les moments difficiles et ses encouragements constants. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'adresse mes remerciements à tous les collègues du Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganiques Moléculaires, en particulier, à Madame S. Kahlal, Maître de Conférences à l'université de Rennes 1, pour son aide et ses encouragements, à Madame K. Costuas, Chargée de Recherche au CNRS, pour m'avoir initiée au logiciel ADF, à Monsieur A. Lebeuze pour m'avoir fourni la documentation et le logiciel Matlab et à Messieurs B. Leguennic et C. Jardin pour leur aide.

Ne pouvant tous les nommer, je remercie les collègues du Laboratoire de Chimie Théorique de l'U.S.T.H.B pour leur sympathie.

J'adresse mes sincères remerciements à mes collègues H. Meghezzi, I. Hadjebar, M. Nait Achour, M. Abdelatif et F. Boutaba pour leur aide dans mes tâches pédagogiques.

Je remercie mes amies et collègues, Z. Kerkouche, H. Kellou, H. Ammar Aouchiche et F. Haddad pour leur soutien dans mes tâches pédagogiques, mon amie F. Settifi pour la réalisation de certaines figures de la thèse, mes amies C. Benahamidèche, M. Madoun, H. Naimi, F. M^{ed} Belkebir, F. Kadem pour leur soutien constant tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur B. Y. Meklati, Professeur à l'U.S.T.H.B et Monsieur M. Meklati, Professeur à l'U.S.T.H.B, et son équipe pour leur soutien moral.

Je remercie Madame O. Chérifi, Doyenne de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B ainsi que tous les collègues et le personnel administratif de la Faculté de Chimie de l'USTHB pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je remercie Monsieur A. Hadjtaib, ingénieur à l'USTHB pour son aide technique efficace.

Ma plus profonde reconnaissance s'adresse à mon père et ma mère qui m'ont appris à aimer la science et qui m'ont inlassablement encouragée lors de la préparation de cette thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à ma belle-mère et ma grand-mère qui ont eu la charge de mes enfants durant tous mes stages.

Je remercie mon frère Mohamed pour son aide, mes sœurs Fadila et Samira et leurs petites familles respectives pour leur soutien moral.

Mes derniers remerciements, mais non les moindres, s'adressent à mon mari pour son soutien et son aide indéfectible et ses encouragements constants, ainsi qu'à Tinhinane et Malika qui ont supporté mes longues absences avec courage.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Les relations compte électronique/ structure dans les clusters de métaux de transition.....	2
1. Introduction	3
2. La règles des 18 électrons (E.A.N).....	4
3. Les règles de comptage d'électrons des systèmes délocalisés.....	6
4. La théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP).....	7
4.1 Ligand ponteur d'une face ou d'une arête	10
4.2 Principe du chapeau.....	11
4.3 Principe de condensation.....	11
5. La théorie des harmoniques des tenseurs de surface (TSH).....	13
6. La méthode TECT.....	13
7. Conclusion.....	15
Bibliographie.....	16
Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	18
1. Introduction.....	19
2. Le modèle de Thomas- Fermi.....	20
3. Les bases modernes de la DFT.....	21
4. La méthode de Kohn- Sham.....	25
5. Trois générations de fonctionnelles.....	30
5.1 Approximation de la densité locale et de la densité de spin.....	30
5.2 Corrections non locales.....	32
5.3 Les fonctionnelles hybrides.....	34

6. Application de la théorie de la fonctionnelle de densité à un système polyatomique dans le cadre relativiste.....	34
7. La théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste.....	35
8. Approximation de Foldy-Wouthuysen.....	36
9. Détails des calculs.....	38
Bibliographie.....	39

Chapitre III : Etude de réactions d'interconversion entre deux pyramides à base carrée <i>nido</i> dans des clusters d'éléments du groupe principal.....	42
--	----

1. Introduction.....	43
2. Méthode de calcul.....	44
3. Résultats et discussions.....	45
3.1.1 L'isomère $C_5H_5^+$ pyramidal à base carrée.....	45
3.1.2 Le réarrangement polytopal et l'état de transition.....	47
3.2 Les modèles P_5^+ et Sb_5^+ de structure pyramidale et leur réarrangement polytopal.....	48
3.3 Le modèle $C_3B_2H_5^-$ et les différents réarrangements polytopaux.....	50
4. Conclusion.....	60
Bibliographie.....	61

Chapitre IV : Etude du comportement fluxionnel de clusters $M_3L_n(ER)_2$	64
---	----

1. Introduction.....	65
2. Méthode de calcul.....	66
3. Résultats et discussion.....	67
3.1 Cluster $Co_3(CO)_9C_2H_2^+$	67
- L'isomère $Co_3(CO)_9C_2H_2^+$ de conformation (1).....	67
- Arrangement polytopal associé au mouvement d' "essuie glace ".....	67

3.2 Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{N}_2\text{H}_2$	68
- L'isomère $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{N}_2\text{H}_2$ de conformation (1).....	68
- Arrangement polytopal associé au mouvement d' "essuie glace ".....	68
3.3 Etude comparative entre les deux isomère de structure pyramide <i>nido</i>	68
3.3.1 L'isomère $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2\text{H}_2)^+$ de conformation (2)	68
3.3.2 L'isomère $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N}_2\text{H}_2)$ de conformation (2)	77
3.4 Etude comparative entre les deux isomère de structure bipyramide <i>closo</i>	77
3.4.1 $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2\text{H}_2)^{3+}$ de conformation (4) (symétrie C_s) et (5) (symétrie C_{3h}).....	77
3.4.2 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N}_2\text{H}_2)^{2+}$ de conformation (4) (symétrie C_s) et (5) (symétrie C_{3h}).....	80
3.5 Etude des formes oxydées de $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^+$	81
3.5.1 Les formes oxydées $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^{2+}$ et $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^{3+}$	81
3.5.2 Les formes oxydées $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)^+$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)^{2+}$	82
4. Conclusion.....	89
Bibliographie.....	91

Chapitre V : Etude de la stabilité des différents isomères de squelette de clusters $\text{M}_4(\text{CO})_{12}\text{E}_2$ et $\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\text{EH})_2$	93
1. Introduction.....	94
2. Méthode de calcul.....	96
3. Résultats et discussion.....	97
a) $\text{Ru}_4\text{Bi}_2(\text{CO})_{12}$ et $\text{Os}_4\text{Bi}_2(\text{CO})_{12}$	97
b) Autres espèces $\text{M}_4\text{E}_2(\text{CO})_{12}$	104
4. Conclusion.....	105
Bibliographie.....	106

Chapitre VI : Etude de la réaction d'interconversion d'un octaèdre <i>closo</i> en une pyramide à base carrée monocoffrée <i>nido</i>	109
1. Introduction.....	110
2. Méthode de calcul.....	111
3. Résultats et discussion.....	111
3.1.1 L'isomère $B_6H_6^{2-}$ de structure octaédrique <i>closo</i> (1).....	111
3.1.2 L'isomère $B_6H_6^{2-}$ de structure pyramide à base carrée monocoffrée <i>nido</i> (2).....	112
3.1.3 Arrangement polytopal de l'état de transition correspondant.....	112
3.2.1 L'isomère $Al_6H_6^{2-}$ de structure octaédrique <i>closo</i> (1).....	113
3.2.2 L'isomère $Al_6H_6^{2-}$ de structure pyramide à base carrée monocoffrée <i>nido</i> (2).....	113
3.2.3 Arrangement polytopal de l'état de transition correspondant.....	113
3.3.1 L'isomère Si_6^{2-} de structure octaédrique <i>closo</i> (1)...	116
3.3.2 L'isomère Si_6^{2-} de structure tétraèdre bicoiffé.....	116
3.3.3 Arrangement polytopal de l'état de transition correspondant.....	120
3.4.1 L'isomère $Os_6(CO)_6^{2-}$ de structure octaédrique <i>closo</i> (1).....	124
3.4.2 L'isomère $Os_6(CO)_6^{2-}$ de structure pyramide à base carrée monocoffrée <i>nido</i> (2).....	126
Bibliographie.....	128
Conclusion générale.....	131

Introduction générale

Dans la chimie des clusters la stabilité respective des isomères de squelette et leurs réactions d'interconversion ne peuvent pas toujours être expliquées à l'aide des règles simples qui relient la structure d'une molécule à son nombre d'électrons de valence, comme celles de la théorie PSEP. Des calculs en méthode de chimie quantique sont alors nécessaires afin de pouvoir interpréter les résultats expérimentaux. Le choix de la méthode quantique utilisée dépend de la nature du système afin de pouvoir traiter avec un temps de calcul raisonnable des résultats physiquement significatifs.

Dans ce travail nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier la stabilité des isomères de squelette des clusters et leurs comportements fluxionnels.

Dans un premier chapitre, nous exposons les différentes règles de comptage d'électrons qui permettent d'expliquer la relation entre l'arrangement des clusters dans l'espace et leurs comptes d'électrons.

Nous présentons dans le deuxième chapitre, le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité non relativiste et relativiste.

Dans le troisième chapitre, nous abordons l'étude de la réaction d'interconversion entre deux pyramides à base carrée *nido* dans des clusters d'éléments du groupe principal.

Nous avons étendu dans le quatrième chapitre cette étude aux clusters organométalliques isolobaux. De plus nous nous sommes intéressés à l'étude des formes oxydées et réduites et la stabilité des différentes espèces à 6 PES, 6,5 PES et 7 PES.

Dans le cinquième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la stabilité des différents isomères de squelette de clusters $M_4(CO)_{12}E_2$ et $M_4(CO)_{12}(EH)_2$ (M = métal de transition, E = élément principal).

Le dernier chapitre de cette thèse est consacré à l'étude de la réaction d'interconversion entre l'octaèdre *closo* et une pyramide monocoffrée à base carrée *nido* de clusters du groupe principal et de clusters organométalliques isolobaux.

Chapitre I

**Les relations compte électronique / structure
dans les clusters de métaux de transition**

1. Introduction

La définition du mot "cluster" en chimie a été proposée pour la première fois par F.A.Cotton en 1966.¹ Elle s'applique à un groupe d'atomes directement liés les uns aux autres formant un arrangement polygonal ou polyédrique auquel sont attachés des ligands situés à l'extérieur.² Afin d'expliquer le mode de liaison dans ce genre de composé, des approches théoriques et des règles empiriques ont été établies.³⁻⁸ Ces dernières montrent l'existence d'une relation entre le compte électronique d'un cluster et sa géométrie.

Avant d'aborder ces différentes approches et règles, il est important de savoir dans quel cas nous pouvons parler de stabilité thermodynamique et cinétique d'une molécule.⁹ D'une manière générale, un système moléculaire à couche fermée est stable si toutes les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes sont occupées alors que les OM antiliantes sont vacantes et tel que l'écart énergétique HOMO/LUMO soit important (voir figure 1).

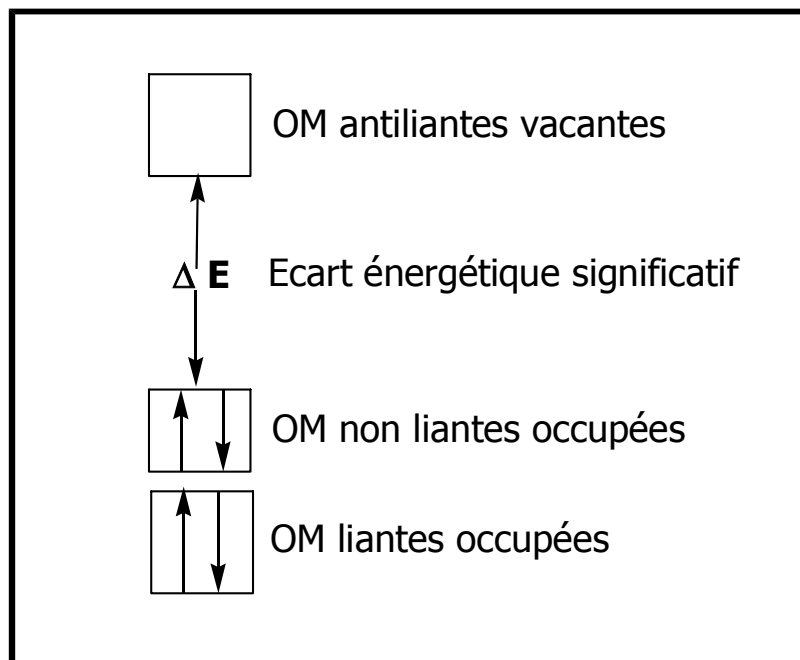


Figure 1 : Schéma orbitalaire simplifié d'une molécule stable

Une occupation partielle de ces OM correspond souvent à un faible écart énergétique HOMO/LUMO, ceci se traduit par une instabilité thermodynamique de type Jahn-Teller.¹⁰⁻¹² De plus, cette occupation incomplète des OM non liantes conduit également à un niveau vacant à basse énergie et donc très accepteur, ce qui confère à la molécule une instabilité cinétique. L'instabilité de type Jahn-Teller¹⁰⁻¹² résultant de l'occupation partielle des OM non liantes correspond à une structure instable dont l'énergie totale ne coïncide pas avec l'état stationnaire, et en fait cette structure ne sera stable que si elle subit une déformation qui abaisse sa symétrie et lève la dégénérescence ou quasi dégénérescence des niveaux électroniques (écart HOMO/LUMO important). Nous essayons d'exposer, dans ce qui suit, les différentes règles et approches qui permettent de relier le compte électronique à la structure d'une molécule et /ou d'un cluster.

2. La règle des 18 électrons (E.A.N)

Cette règle dite E.A.N (de l'anglais Effectif Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs³ pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle s'énonce de la façon suivante : dans une molécule covalente stable, tout atome doit s'entourer d'un nombre d'électrons de valence correspondant à la configuration électronique du gaz rare situé à la fin de la période auquel appartient l'atome considéré. Pour les éléments principaux, ce nombre est égal à huit (règle de l'octet), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (règle des 18 électrons). Cette dernière règle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'OM d'un complexe ML_n (L= ligand donneur d'un doublet électronique; $n \leq 9$) représenté par la figure 2.⁹ Cette figure montre l'interaction des n combinaisons des orbitales frontières des n ligands avec les 9 orbitales atomiques (OA) du métal de transition (cinq OA d, une OA s et trois OA p). Cette interaction conduit à la formation de n OM liantes et n OM antiliantes. Les $(9-n)$ OA du métal non engagées dans des liaisons forment les OM non liantes.

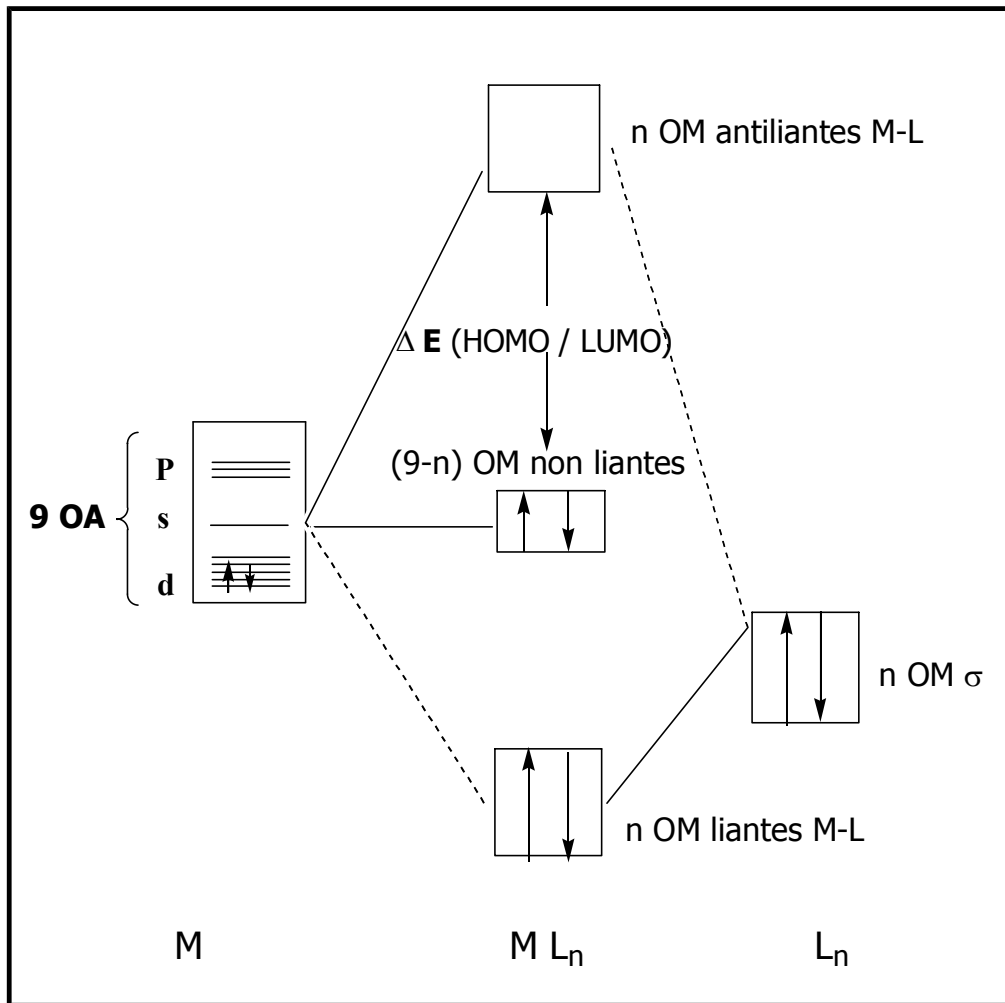


Figure 2 : Diagramme général d'interaction orbitalaire pour un complexe $M L_n$

Le principe de stabilité énoncé précédemment impose l'occupation des niveaux liants et non liants soit: $n+(9-n)=9$ orbitales de valence qui doivent être occupées par 18 électrons de valence, d'où la règle des 18 électrons. Cette règle comporte néanmoins des exceptions. Par exemple, les complexes plans sont stables pour un compte de 16 électrons et les complexes linéaires pour un compte de 14 électrons. Dans ces complexes une ou deux OM dérivant de la sous couche p de valence du métal sont non liantes par symétrie. Mais elles sont en fait inaccessibles aux électrons du fait de la haute énergie de cette sous-couche.

Dans le cadre de la règle E. A. N., les liaisons dans les clusters, sont décrites en terme d'arêtes localisées (liaison à deux électrons et deux centres). La configuration électronique des atomes peut alors atteindre la configuration effective d'un gaz rare (8 électrons de valence pour un élément du groupe principal et

électrons mis en jeu dans les liaisons B-H, et respectivement $2n+4$, $2n+6$, $2n+8$ électrons de squelette pour *nido*, *archano*, *hypho* soit $n+2$, $n+3$ et $n+4$ PES (n correspond au nombre de sommets occupés du deltaèdre).

Ces règles, développées initialement pour les clusters boranes et carboranes, ont été étendues aux clusters organométalliques ayant des fragments coniques, en s'appuyant sur le concept de l'analogie isolobale¹³ entre le fragment B-H et les fragments organométalliques de type ML_n . Des fragments sont dit isolobaux, (par exemple B-H et $Fe(CO)_3$ voir figure 4), s'ils ont des orbitales frontières similaires en nombre et en symétrie, occupées par un même nombre d'électrons, et ont approximativement une même énergie. Le diagramme d'interaction orbitale d'un cluster à partir des OMF des fragments est représenté sur la figure 5. La combinaison des OMF des différents fragments constituant le cluster, conduit à des OM de squelette localisées sur la cage cluster. Le cluster est dit stable si les combinaisons liantes et non liantes sont occupées.

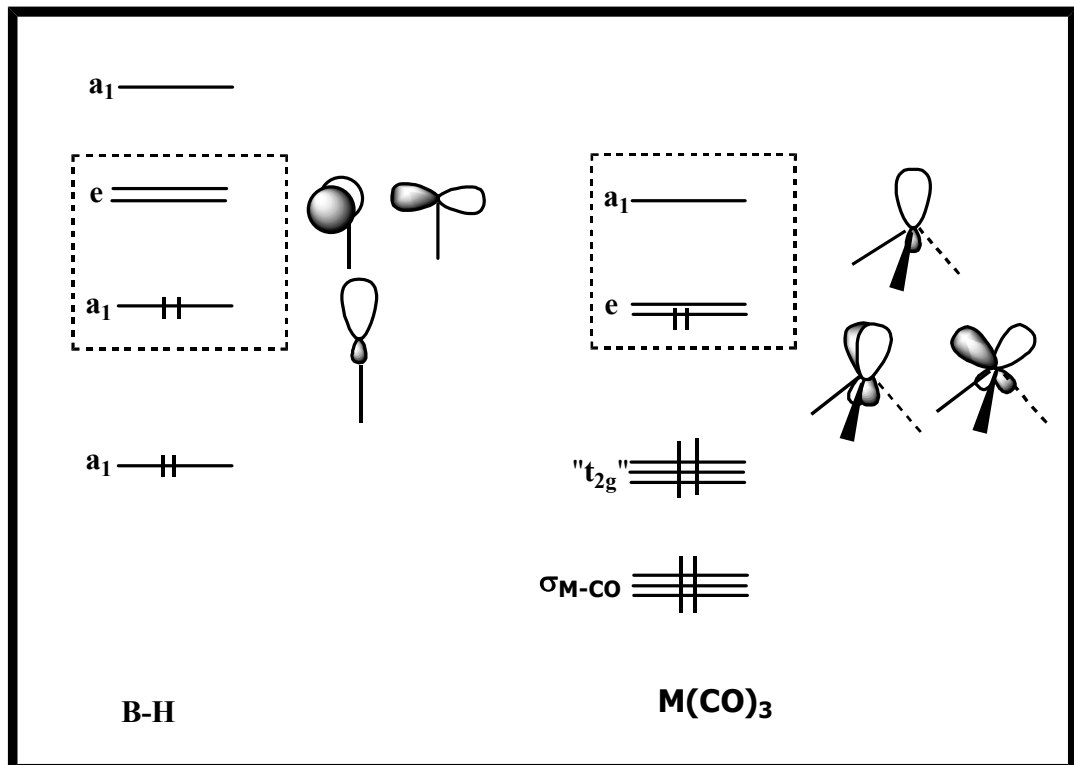


Figure 4 : Orbitales moléculaires frontières des fragments isolobaux B-H et $M(CO)_3$, $M(d^8)$.

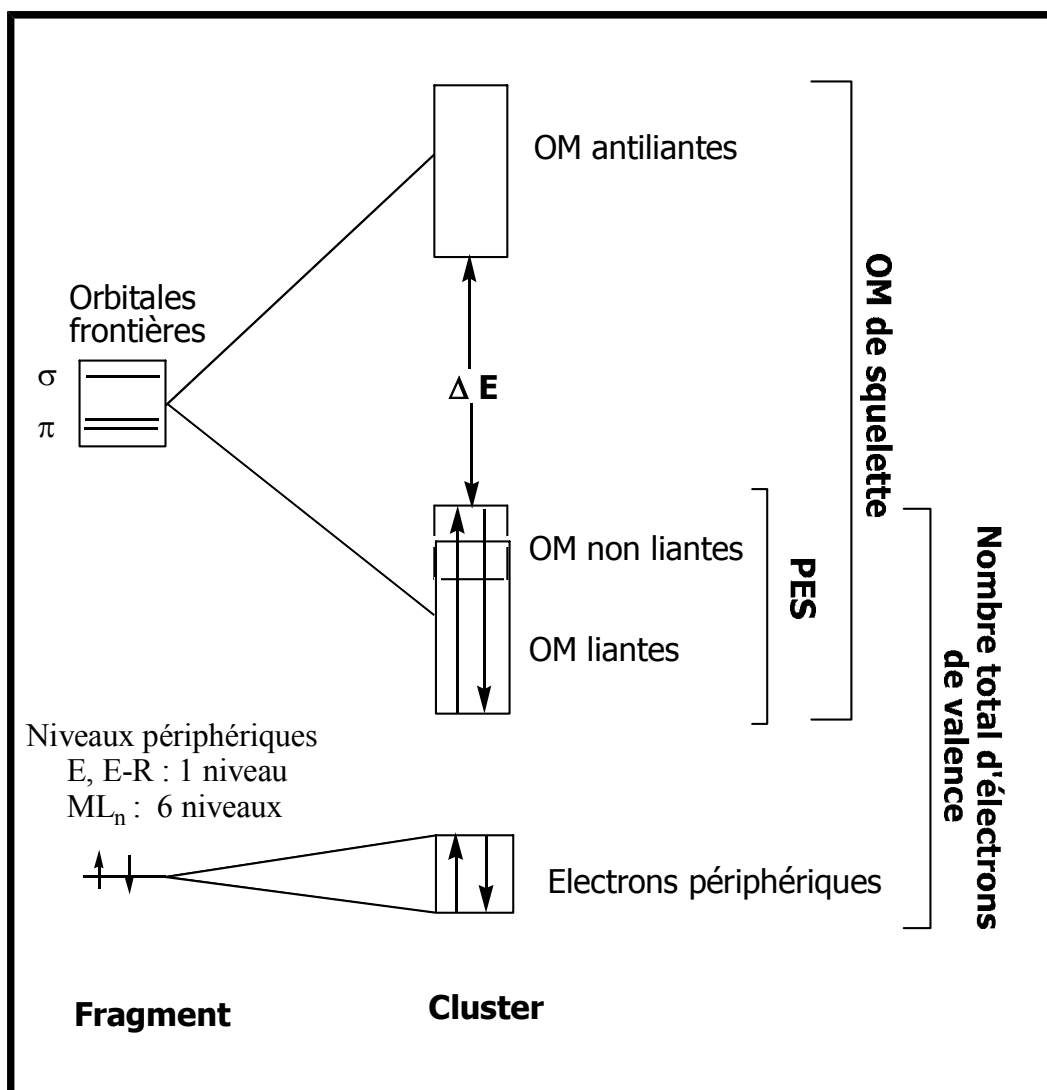


Figure 5 : Diagramme orbitalaire d'un cluster

Les règles de décompte décrites ci-dessus, ont été étendues à de nombreux systèmes qui ne vérifient plus l'approximation monosphérique du squelette du cluster⁵. Nous pouvons citer comme exemple les clusters à arêtes ou faces pontées, les clusters contenant un atome encapsulé et les clusters condensés.

4.1 Ligand ponteur d'une face ou d'une arête

Deux types de ligands ponteurs sont à considérer : les ligands qui permettent aux atomes constituant le squelette d'obtenir leur environnement conique et les ligands

supplémentaires. Ces derniers apportent leurs électrons au squelette cluster. Le tableau 1, regroupe des exemples de ligands ponteurs.^{5,j}

Tableau 1 : Caractères donneurs de quelques Ligands Ponteurs

<i>Arête pontée (μ_2)</i>	
Donneurs d'un électron	H, CH ₃ , Ph, AuPR ₃ , SiR ₃
Donneurs de deux électrons	CO, CS, CNR, CR ₂ , SO ₂ , Hg
Donneurs de trois électrons	PR ₂ , SR, OR, NO, Cl, Br, I
<i>face pontée (μ_3 ou μ_4)</i>	
Donneurs d'un électron	H, AuPR ₃
Donneurs de deux électrons	CO, CS, SnCl ₂ , Hg
Donneurs de trois électrons	NO, CR, P, As, Bi
Donneurs de quatre électrons	PR, S, O
Donneurs de cinq électrons	Cl, Br, I, OR

4.2 principe du chapeau

Le principe du chapeau a été développé par Mingos^{5,d,e,g,h}, pour évaluer le compte d'électrons des clusters deltaédriques à une ou plusieurs faces coiffées par des fragments coniques. D'après ce principe, le coiffage d'une face triangulaire d'un cluster par un fragment conique ne change pas son nombre d'orbitales moléculaires liantes du squelette. Ceci est dû au fait que les orbitales frontières (OMF) du fragment coiffant interagissent avec des OM du squelette du polyèdre non-coiffé de même symétrie et qui sont déjà occupées. Le coiffage d'une face ou de plusieurs faces augmente le nombre total d'électrons de valence du cluster sans modifier le nombre de PES responsables de la géométrie de la cage cluster.

4.3 Principe de condensation

Ce Principe¹⁴ est utilisé dans le cadre de la théorie des paires d'électrons

de squelette dans les polyèdres. Selon ce principe, le compte total d'électrons dans un cluster condensé résultant de la condensation de deux polyèdres parents **A** et **B** est égal à la somme des comptes d'électrons des polyèdres **A** et **B** de laquelle est soustrait le nombre d'électrons caractérisant l'atome, l'arête ou la face partagée. La condensation de deux polyèdres **A** et **B** de métaux de transition comptant respectivement, **a** et **b** comptes d'électrons et mettant en jeu un atome, une arête ou une face triangulaire a respectivement : **(a+b-18)**, **(a+b-34)**, **(a+b-48)** électrons (voir figure 6). Pour la condensation de deux polyèdres **A** et **B** des éléments du groupe principal comptant respectivement **a** et **b** comptes d'électrons mettant en jeu un atome, une arête ou une face triangulaire a successivement **(a+b-4)**, **(a+b-12)**, **(a+b-18)** électrons.

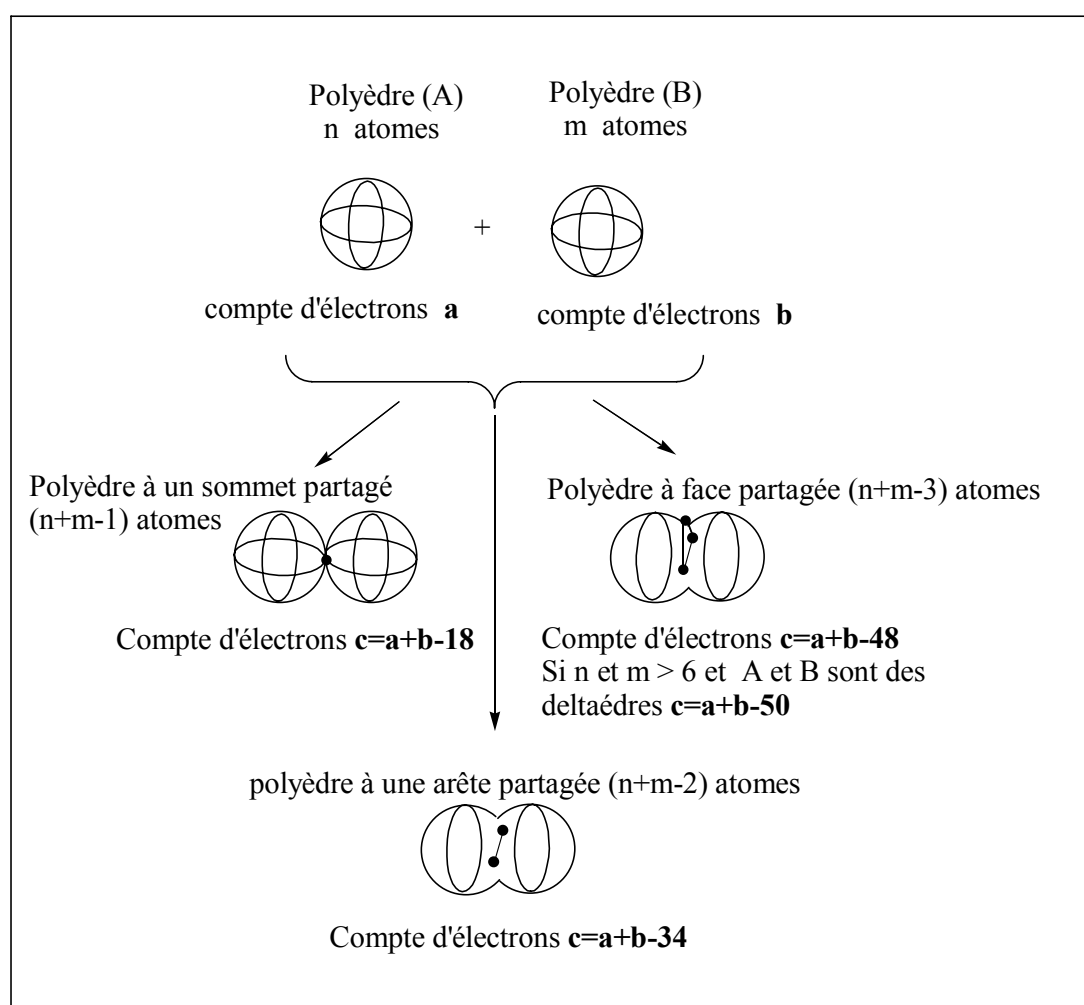


Figure 6 : Condensation de deux polyèdres

Ces règles de décompte électronique initialement empiriques ont été démontrées par la suite à l'aide des fondements théoriques établis par Stone.¹⁵

5. La théorie des harmoniques des tenseurs de surface (TSH)

La théorie des harmoniques de tenseur de surface (TSH), dans sa forme originale, a été présentée par Stone¹⁵ en 1980. Les règles de comptage d'électrons sont basées sur cette théorie (TSH), selon laquelle les atomes de cluster sont supposés être sur une surface sphérique. Les orbitales du cluster sont alors dérivées à partir d'un potentiel harmonique. Les orbitales du cluster sont alors classées selon leurs propriétés nodales, d'une manière approximative suivant la valeur de nombres quantiques L et M et de la parité (pour les orbitales clusters formées à partir des orbitales atomiques π et δ). Les énergies des orbitales du cluster sont obtenues approximativement en fonction des nombres quantiques (L,M) et de l'angle moyen ω entre deux sites voisins sur la sphère. Il existe en effet un cas particulier pour les orbitales clusters formées à partir des orbitales σ leurs énergies croient uniquement en fonction de L. Cette méthode fournit un modèle utile pour expliquer les liaisons dans les clusters de boranes et de métaux de transition.

6. La méthode TECT

La méthode TECT (de l'anglais Topological Electron Counting Theory), basée sur le théorème d'Euler et la règle des 18 électrons (E.A.N), a été développée par Teo⁸ en 1984 pour les clusters de métaux de transition et les clusters mixtes.

Dans cette théorie chaque polyèdre est caractérisé par son nombre de sommets et de faces et ainsi que par le nombre de paires d'électrons en excès par rapport à la règle des 18 électrons (appelé paramètre X). Ce paramètre X est déterminé à partir de certaines règles simples pour les polyèdres simples et les polyèdres coiffés ou condensés (par un sommet ou une arête ou une face respectivement partagé).

Pour un polyèdre convexe à V sommets, F faces, et E arêtes, le théorème d'Euler s'exprime par la relation :

$$E = V + F - 2 \quad (6.1)$$

En supposant que chaque atome de métal sur la surface du polyèdre tend à atteindre la configuration du gaz rare et que chaque arête peut être considérée comme une liaison metal-metal localisée et sachant que le nombre total d'électrons de valence est donné par la relation (2.2), le nombre d'OM de valence du cluster (CVMO) serait égal à :

$$CVMO = 9xV - E \quad (6.2)$$

La combinaison de la relation (6.2) et (6.1) conduit à l'équation suivante :

$$CVMO = 8xV - F + 2 \quad (6.3)$$

Dans le cas d'une cage cluster délocalisée, où les interactions métal-métal ne peuvent plus être considérées comme des liaisons localisées, un paramètre d'ajustement X est introduit dans la relation (6.3) :

$$CVMO = 8xV - F + 2 + X \quad (6.4)$$

X correspond au nombre d'OM de squelette antiliantes manquantes par rapport à un système localisé. Des règles simples ont été proposées par Teo⁸ pour estimer X (voir tableau 2).

Tableau 2 : Les règles utilisées pour la détermination de X

Règle	Polyèdre	Axe de haute symétrie				
		3	4	5	6	7
1	tri-connecté	0	0	0	0	0
2	coiffé ^a	0	1	2	3	4
3	Pyramide	0	0	0	0	0
4	Bipyramide ^b	0 ^c , 2 ^d	1 ^{c,d} , 3 ^d	2 ^{c,d}	3 ^{c,d}	4 ^{c,d}
5	Antiprisme ^e	1	3, 1	3	3	3
6	sommet ou arête partagé	$X = S$ (nombre de sommets ou arêtes partagés)				
	face partagée	$X = -H$ (nombre d'arêtes cachées)				
7	Perturbation	$\Delta X \leq \Delta F + Y$				

^acoiffage d'une face n-gonale, dans ce cas $X = n - 3$. ^bLa valeur de X pour la bipyramide peut être déterminée soit en coiffant la pyramide correspondante ou par comptage le nombre des orbitales antiliantes de Hückel. ^cLa valeur de X déterminée par coiffage, ^dLa valeur X déterminée par comptage d'orbitales antiliantes de Hückel. ^eLa valeur de X pour l'antiprisme peut être déterminée par comptage des orbitales liantes de Hückel.

Pour les clusters mixtes, le nombre de sommets dans un polyèdre est égal à :

$$V = V_n + V_m \quad (6.5)$$

où V_n et V_m sont, respectivement, les nombres de sommets occupés par les éléments du groupe principal et les métaux de transition. D'après la règle des 18 électrons pour les éléments du groupe principal et de métaux de transition et le théorème d'Euler, le nombre d'OM de valence du cluster est donné par :

$$T = 3xV_n + 8.V_m - F + 2 \quad (6.6)$$

où T est appelé nombre de paires d'électrons topologiques. Pour un système délocalisé, un paramètre d'ajustement X doit être ajouté à la relation (6.6) ceci qui conduit à l'expression :

$$T = 3xV_n + 8xV_m - F + 2 + X \quad (6.7)$$

il est lié au nombre PES (B) (paires d'électrons de squelette) par la relation :

$$T = V_n + 6xV_m + B \quad (6.8)$$

7. Conclusion

La théorie de paires d'électrons de squelette PSEP reste la théorie la plus utilisée dans le comptage d'électrons dans les clusters des éléments du groupe principal, de métaux de transition et mixte. Néanmoins, cette dernière présente certaines limites¹⁶⁻¹⁸ du fait qu'elle est basée sur un certain nombre d'hypothèses et qu'elle n'est plus applicable lorsque ces hypothèses ne sont plus vérifiées.

La principale limite de cette théorie se confond avec celle de l'analogie isolobale : deux fragments isolobaux sont comparables et non exactement identiques (voir figure 4). Cette situation est entre autre liée à la différence d'électronégativité entre eux, ce qui induit quelques différences en énergie et en étendue spatiale de leurs OMF. D'un autre côté, l'analogie isolobale ne fait pas la distinction entre les différents fragments isolobaux, ce qui implique que cette théorie ne permet pas de prédire la stabilité respective de clusters constitués des mêmes fragments coniques mais répartis de manière différente sur le polyèdre fondamental (isomères de squelette).

Bibliographie

1. Cotton, F. A., *Quart. Rev. Chem.*, **1966**, *20*, 389.
2. Cotton, F. A., *Chemical Applications of Group Theory*, John Wiley & Sons: New York, **1990**, 3^{ème} Ed, 230.
3. Sidgwick, N. V.; Powell, H. E., *Proc. Roy. Soc.*, **1940**, *A176*, 153.
4. (a) Williams, R. E., *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 210. (b) Williams, R. E. *Prog. Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, *18*, 67.
5. (a) Wade, K. J., *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 792. (b) Wade, K. J., *Inorg. Chem. Radiochem.*, **1976**, *18*, 1. (c) Wade, K. J., *Transition Metal Clusters*, Johnson, B. F. G., Ed.; Wiley : New York **1981**, 193. (d) Mingos, D. M. P., *Nature (London) Phys. Sci.*, **1972**, *236*, 99. (e) Masson, R. ; Thomas, K. M.; Mingos, D. M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3802. (f) Mingos, D. M. P., *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, 311. (g) Evans, D. G.; Mingos, D. M. P., *Organometallics*, **1983**, *2*, 435. (h) Mingos, D. M. P., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1983**, 706. (i) Mingos, D. M. P.; Johnston, R. L., *Struct. And Bond.* (Verlag), **1987**, *68*, 29. (j) Mingos, D. M. P.; Wales, D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, **1990**, Ed. Prentice-Hall International Editions. (k) Halet, J-F.; Jaouen, G.; McGlinchey, M.; Saillard, J.-Y., *L' Actualité Chimique*, **1985**, 23.
6. Lauher, J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 5305.
7. (a) King, R. B.; Rouvray, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7843 (b) King, R. B., *Inorg. Chim. Acta.*, **1986**, *116*, 99. (c) King, R. B., *Inorg. Chim. Acta.*, **1986**, *116*, 119. d) King, R. B., *Inorg. Chim. Acta.*, **1986**, *116*, 125.
8. (a) Teo, B. K., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 1251. (b) Teo, B. K.; Longoni, G.; Chung, F. R. K., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 1257. (c) Teo, B. K., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1627. (d) Teo, B. K., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 4209.
9. (a) Albright, T. A.; Burdett, J. K.; Whangbo, M.-H., *Orbital Interactions in Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, **1985**. (b) Jean, Y.; Volatron, F., *Les Orbitales Moléculaires en Chimie*, Ed . McGraw-Hill. **1991**.
10. Jahn, H. A. ; Teller, E. *Proc. Roy.Soc.*; **1937**, *A161*, 220.
11. Salem, L. *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*; Benjamin: New York **1966**.

12. Bartell, L. S. *J., Chem. Ed.*; **1968**, *45*, 754.
13. (a) Elian, M.; Chen, M.-L.; Mingos, D. M. P.; Hoffmann, R., *Inorg. Chem.*; **1976**, *15*, 1148. (b) Hoffmann, R., *Science.*; **1981**, *211*, 995. (c) Hoffmann, R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*; **1982**, *21*, 711.
14. Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y., *Struct. and Bond.* **1997**, *87*, 81.
15. (a) Stone, A. J., *Mol. Phys.* **1980**, *41*, 1339. (b) Stone, A. J., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 563. (c) Stone, A. J.; Alderton, M. J.; *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2297. (d) Stone, A. J., *Polyhedron.* **1984**, *3*, 2051.
16. Whitmire, K. H., *J. Coord. Chem.* **1988**, *197*, 233.
17. Halet, J.-F. *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 637.
18. Kahlal, S. *Thèse de Doctorat de l'université Rennes 1*, **1992**.

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité

1. Introduction

L'idée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**), est basée sur le fait que l'énergie électronique d'un système est fonction de sa densité électronique. Les premiers travaux concernant ce domaine remontent à Thomas,¹ Fermi,¹ Dirac.² En 1927 Thomas et Fermi¹ furent les premiers à établir une relation simple exprimant l'énergie totale d'un atome à partir de sa seule densité électronique, en utilisant un modèle de gaz homogène d'électrons libres non interagissants. Ce modèle de Thomas-Fermi¹ a été ensuite complété par Dirac,² qui y a ajouté un terme supplémentaire décrivant l'énergie d'échange. Cependant ces deux modèles sont insuffisants pour décrire correctement la structure électronique en couche des atomes et pour traiter la liaison chimique.³ En effet, ces modèles prédisent systématiquement que la molécule est moins stable que les atomes séparés.³ En 1935, Von Weisacker a eu l'idée qu'il est important de tenir compte de l'hétérogénéité de la distribution électronique dans la molécule.⁴ En se basant sur les travaux de Wigner (1932),⁵ il propose d'introduire un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique dans la fonctionnelle énergie cinétique. Bien que ce modèle permet d'expliquer la liaison chimique, il présente encore de grosses carences parmi lesquelles, l'impossibilité d'avoir des ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation.⁶ En 1951 Slater développa la méthode X_α ; celle-ci est considérée alors comme une approximation de la méthode de Hartree-Fock (**HF**).⁷ En effet, l'opérateur d'échange non local de la théorie **HF** est remplacé dans la méthode X_α par un potentiel local fonction de la densité électronique à la puissance $\frac{1}{3}$.⁸ La théorie moderne de la fonctionnelle de la densité est en fait née en 1964 quand Hohenberg et Kohn⁹ ont énoncé dans un premier théorème que pour tout système, l'énergie associée à un état fondamental non dégénéré est une fonctionnelle unique de la densité électronique $E[\rho(\mathbf{r})]$ et le deuxième théorème, qui montre que la densité exacte minimise l'énergie de l'état fondamental non dégénéré. Ces deux théorèmes ont été ensuite étendus aux états fondamentaux dégénérés et aux états excités. La théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT) a d'abord été employée dans le cadre non relativiste¹⁰ et étendue aux cas relativistes¹¹ ainsi qu'au calcul de différentes grandeurs physico-chimiques pouvant ou non dépendre du temps (propriétés électriques, magnétiques, optiques,...).

2. Le modèle de Thomas-Fermi

Dans ce modèle, l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique homogène est exprimée en fonction de sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ dans le cadre du modèle du gaz de Fermi :

$$E_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] = C_{\text{F}} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}_2 \quad (2-1)$$

On rappelle qu'une fonctionnelle est une application qui associe un nombre, par exemple l'énergie E à une fonction, ici la densité $\rho(\mathbf{r})$ (notation entre crochets, []).

Le premier terme correspond à la fonctionnelle énergie cinétique, évaluée à partir du modèle du gaz de Fermi¹ en utilisant la distribution de Fermi-Dirac. Le deuxième terme représente la fonctionnelle énergie d'attraction noyau-électron et le troisième terme représente la fonctionnelle énergie de répulsion coulombienne entre deux distributions de charge. La densité $\rho(\mathbf{r})$ est déduite en minimisant $E_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})]$ sous la contrainte suivante :

$$N = N[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2-2)$$

où N est le nombre d'électrons total d'un atome, cette contrainte peut être introduite par la méthode des multiplicateurs de Lagrange.

$$\delta \left\{ E_{\text{TF}}[\rho(\mathbf{r})] - \mu_{\text{TF}} \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0 \quad (2-3)$$

Le multiplicateur de Lagrange joue le rôle du potentiel chimique. La densité électronique de l'état fondamental doit satisfaire l'équation (2-3) qui conduit à l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\frac{5}{3} C_F \rho^{3/2}(\mathbf{r}) - \frac{Z}{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 - \mu_{TF} = 0 \quad (2-4)$$

3. Les bases modernes de la DFT

Les théorèmes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été établis par Hohenberg et Kohn⁹, ces théorèmes sont énoncés et démontrés ci-dessous.

Théorème(1) :

Pour un état fondamental non dégénéré, le potentiel externe $v(\mathbf{r})$ détermine d'une façon unique et à une constante additive près la densité électronique associée.

Démonstration par l'absurde

Considérant une densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ pour un état fondamental non dégénéré. Admettons qu'il y ait deux potentiels extérieurs $v(\mathbf{r})$ et $v'(\mathbf{r})$ qui génèrent cette même densité. Dans ce cas, il y aura deux hamiltoniens \hat{H} et \hat{H}' pour lesquelles correspondent respectivement des fonctions d'onde normalisées différentes Ψ et Ψ' . Nous aurons ainsi:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ &= E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3-1)$$

car Ψ' n'étant pas la fonction propre de \hat{H} , la quantité $\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle$ sera une borne supérieure à E_0 .

Où E_0 et E'_0 sont les énergies de l'état fondamental associées à chaque potentiel extérieur.

Appliquons maintenant l'hamiltonien \hat{H}' à la fonction d'onde Ψ , dans ce cas nous aurons :

$$\begin{aligned} E_0' < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi \rangle \\ &= E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [v(\mathbf{r}) - v'(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3-2)$$

Additionnons membre à membre les inégalités (3-1) et (3-2). Nous obtenons alors le résultat contradictoire $E_0 + E_0' < E_0' + E_0$; il ne peut donc y avoir deux potentiels pour la même densité $\rho(\mathbf{r})$ pour l'état fondamental. Ainsi $\rho(\mathbf{r})$ détermine N et $v(\mathbf{r})$ et par conséquent toutes les propriétés de l'état fondamental. L'énergie totale est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} E_v[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{où} \quad V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3-3)$$

et $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn,⁹ définie indépendamment du potentiel extérieur.

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3-4)$$

où

$$V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] = J[\rho(\mathbf{r})] + \text{terme non classique} \quad (3-5)$$

et

$$J[\rho(\mathbf{r})] = \iint \frac{\rho_1(\mathbf{r}) \rho_2(\mathbf{r})}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3-6)$$

$J[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique.

Le terme non classique représente la fonctionnelle d'échange et de corrélation, celui-ci contient les interactions électron-électron non classiques et sera explicité par la suite.

Théorème (2) :

Pour un potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ donné, la densité exacte du système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie. Ainsi toute autre densité $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ qui est elle-même fonctionnelle de la densité $\rho(\mathbf{r})$ s'écrit :

$$E_v[\bar{\rho}(\mathbf{r})] = \min_{\rho} E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int \bar{\rho}(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[\bar{\rho}(\mathbf{r})] \quad (3-7)$$

Le calcul variationnel (3-7) n'est valable que pour les densités qui ont un sens physique : compatibles avec le théorème de Hohenberg et Kohn⁹ et générées par la fonction d'onde exacte de l'état fondamental (fonction propre antisymétrique de l'hamiltonien exact du système électronique soumis au potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$). Ces densités sont dites v -représentables.⁶ Remarquons que l'équation (3-7) peut aussi admettre des solutions non v -représentables.⁶ Des exemples de ce type de densité sont étudiés dans la référence.^{13,14} Ceci nous oblige à introduire dans le calcul variationnel (3-7) une contrainte pour nous affranchir de ce genre de densités. Malheureusement on ne sait toujours pas identifier les densités v -représentables. Pour contourner ce problème, en 1975, Gilbert¹² a élargi l'espace des densités v -représentables à celui, plus général des densités générées par des fonctions d'onde antisymétriques (pas forcément de l'état fondamental) s'intégrant en $\rho(\mathbf{r})$, telles que :

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad , \quad \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \quad \text{et} \quad \int |\nabla \rho(\mathbf{r})|^{1/2} d\mathbf{r} < \infty \quad (3-8)$$

où N est le nombre total d'électrons.

Ces densités sont dites N -représentables.

En effet 1979 Levy¹³ montra que parmi le nombre infini de fonctions d'onde antisymétriques qui s'intègrent en $\rho(\mathbf{r})$, la fonction d'onde $\bar{\Psi}$ de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie totale, soit :

$$\langle \Psi_{\bar{\rho}} | \hat{H} | \Psi_{\bar{\rho}} \rangle \geq \langle \bar{\Psi} | \hat{H} | \bar{\Psi} \rangle = E_0 \quad (3-9)$$

ce qui conduit à , en explicitant \hat{H} , à :

$$\langle \Psi_{\bar{\rho}} | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi_{\bar{\rho}} \rangle + \int v(\mathbf{r})\bar{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \geq \langle \bar{\Psi} | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \bar{\Psi} \rangle + \int v(\mathbf{r})\bar{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3-10)$$

d'où

$$\langle \Psi_{\bar{\rho}} | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi_{\bar{\rho}} \rangle \geq \langle \bar{\Psi} | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \bar{\Psi} \rangle = F_{\text{HK}}[\bar{\rho}] \quad (3-11)$$

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn⁹ est donc minimisée par la fonction d'onde d'essai de l'état fondamental. Ce dernier résultat est important. Il permet de restreindre les recherches, dans l'espace des fonctions d'onde antisymétriques, aux seules fonctions d'onde qui s'intègrent en $\rho(\mathbf{r})$. On exploite ce résultat, en définissant une fonctionnelle:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle \quad (3-12)$$

qui est par définition, minimale pour des fonctions d'onde Ψ s'intégrant en $\rho(\mathbf{r})$, densité arbitraire.

En particulier pour l'état fondamental nous avons $F[\bar{\rho}(\mathbf{r})] = E_{\text{HK}}[\bar{\rho}(\mathbf{r})]$.

Reprenons le calcul variationnel habituel:

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{v=1}^N v(\mathbf{r}_v) | \Psi \rangle \quad (3-13)$$

qui peut se scinder en deux étapes :

$$\begin{aligned} E_0 &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_{v=1}^N v(\mathbf{r}_v) | \Psi \rangle \right\} \\ &= \min_{\rho} \left\{ \min_{\Psi \rightarrow \rho} \left[\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right] \right\} \end{aligned} \quad (3-14)$$

$$E_0 = \min_{\rho} \left\{ F[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \right\} = \min_{\rho} E[\rho(\mathbf{r})] \quad (3-15)$$

Dans une première étape, on procède à la minimisation interne, une recherche de fonctions d'onde antisymétriques, s'intégrant en $\rho(\mathbf{r})$ et donc une restriction aux densités N-représentables. Ensuite, la minimisation externe intervient, une recherche des densités N-représentables qui minimisent l'énergie totale et conduit enfin aux densités v-représentables cherchées. Le problème de v-représentabilité est donc contourné et de plus la non dégénérescence de l'état fondamental exigée dans le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn⁹ n'est plus nécessaire puisque la fonctionnelle $F[\bar{\rho}(\mathbf{r})]$ ne concerne que les fonctions d'onde de l'état fondamental qui s'intègrent en $\bar{\rho}(\mathbf{r})$ et donc associées

au même état d'énergie. La densité $\rho(\mathbf{r})$ est déduite en minimisant $E[\rho(\mathbf{r})]$ sous la contrainte (2-2)

$$\delta E[\rho(\mathbf{r})] - \mu \delta \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] = 0 \quad (3-16)$$

conduisant aux équations d'Euler-Lagrange

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ee}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3-17)$$

cette dernière équation donne une solution exacte, si seulement les formes fonctionnelles de $T[\rho(\mathbf{r})]$ et $V_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ sont connues exactement.

4. La méthode de Kohn et Sham

Kohn et Sham¹⁴ proposent de définir la densité électronique à partir de spin-orbitales, de telle sorte que l'énergie cinétique puisse être calculée de manière rigoureuse. La formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental est donnée dans ce cas par la relation :

$$T = \sum_{v=1}^N n_v \left\langle \varphi_v \left| -\frac{1}{2} \nabla_v^2 \right| \varphi_v \right\rangle \quad (4-1)$$

où φ_v et n_v désignent respectivement les spin-orbitales et leur nombre d'occupation. Selon le principe de Pauli n_v ne peut prendre que 0 ou 1. Dans ce cas, la densité électronique s'exprime elle-même en fonction des spin-orbitales.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^N n_v \sum_s |\varphi_v(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (4-2)$$

En 1965 Kohn et Sham¹⁴ ont calculé l'énergie cinétique pour un système d'électrons sans interaction (seule une répulsion électronique moyenne est considérée). L'énergie

cinétique et la densité électronique correspondantes sont données respectivement par les relations suivantes :

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{v=1}^N \langle \varphi_v | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_v \rangle \quad (4-3)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^N |\varphi_v(\mathbf{r})|^2 \quad (4-4)$$

On suppose que la densité du système réel est égale à celle du système fictif à électrons non interagissants.

L'hamiltonien de ce système s'écrit :

$$\hat{H}_s = \sum_{v=1}^N -\frac{1}{2} \Delta + \sum_{v=1}^N v(\mathbf{r}_v) \quad (4-5)$$

$$\hat{H}_s \varphi_s = \epsilon_s \varphi_s \quad (4-6)$$

La relation (4-3) fait réapparaître la contrainte de v -représentabilité de la densité vu que les φ_v sont obtenues à partir de l'équation (4-6). Pour éliminer ce problème, il suffit de procéder de façon analogue à celle développée par Levy¹³ dans l'approximation de Hohenberg et Kohn.⁹ Considérant un système d'électrons avec interaction, l'énergie dans le cadre du modèle Kohn et Sham¹⁴ s'écrit :

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] \\ &= \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (4-7)$$

où l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est donnée par :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] - J[\rho(\mathbf{r})] \quad (4-8)$$

La condition de minimisation de $E[\rho(\mathbf{r})]$, soumise à la contrainte (2-2), conduit à l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_c(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (4-9)$$

où $v_c(\mathbf{r})$ est potentiel total classique

$$v_c(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \quad (4-10)$$

et $v_{xc}(\mathbf{r})$ est le potentiel d'échange et de corrélation :

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4-11)$$

et μ est le multiplicateur de Lagrange associé à la contrainte (2-2).

Les équations (4-9), (4-10), (4-11) doivent être résolues de manière self-consistante à travers les équations suivantes :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_v = \varepsilon_v \phi_v = \hat{h}_{\text{KS}} \phi_v \quad (4-12)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{v=1}^N \sum_s |\phi_v(\mathbf{r}, s)|^2 \quad (4-13)$$

les $\phi_v(\mathbf{r})$ sont les orbitales qui minimisent l'énergie totale $E[\rho(\mathbf{r})]$, la sommation se calcule sur tous les états propres occupés. Le modèle de Kohn et Sham¹⁴ n'étant pas un modèle à électrons indépendants, comme dans le cas du modèle **HF**⁷, l'énergie électronique totale du système, E_{KS} n'est pas la somme des énergies ε_v des N spin-orbitales ϕ_v . Son expression est donnée par :

$$\begin{aligned} E_{\text{KS}} &= \sum_{v=1}^N \varepsilon_v - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (4-14)$$

Bien que les équations de Kohn-Sham¹⁴ données par la relation (4-6) ont la même forme que les équations Hartree- Fock⁷, elles sont en réalité différentes. En effet les équations de Kohn-Sham¹⁴ contiennent un potentiel local plus général, alors que les équations de HF⁷ ne tiennent pas compte de la corrélation pour des électrons de spin antiparallèles et font intervenir un potentiel d'échange non local. Si les équations de Kohn-Sham¹⁴ tiennent compte d'une manière exacte de l'énergie cinétique $T_s[\rho]$, la fonctionnelle d'échange et de corrélation reste inconnue. La recherche d'une forme explicite pour E_{xc} est donc nécessaire pour résoudre ces équations. On sait simplement qu'elle dépend du "trou d'échange - corrélation" $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ qui correspond à la zone de déplétion créée autour de l'électron par un autre électron pour les électrons de même spin (échange électronique) et de la répulsion de coulomb pour les électrons de spins opposés (corrélation électronique) qui empêchent deux électrons de se trouver au même endroit de l'espace.¹⁵

Définissons les éléments de la matrice densité d'ordre un ρ_1 et d'ordre deux ρ_2 par :

$$\rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = N \int \dots \int \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n) ds_1 dx_2 dx_3 \dots dx_n \quad (4-15)$$

$$\rho_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int \Psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n) \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n) ds_1 ds_2 dx_3 \dots dx_n \quad (4-16)$$

Les éléments diagonaux sont notés comme :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1) \quad \text{et} \quad \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (4-17)$$

Nous avons aussi

$$\rho(\mathbf{r}_1) = \frac{2}{N-1} \int \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (4-18)$$

En utilisant les éléments de la matrice densité, l'interaction électronique totale $V_{ee}[\rho]$ s'exprime de la manière suivante :

$$V_{ee}[\rho] = \iint_{r_{12}} \frac{1}{r_{12}} \rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4-19)$$

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

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint_{r_{12}} \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4-20)$$

Si l'on exprime $\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ par :

$$\rho_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \rho(\mathbf{r}_1) [\rho(\mathbf{r}_2) + \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (4-21)$$

où $\rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ est une fonction qui incorpore tous les effets non classiques. Elle définit le trou d'échange et de corrélation d'un électron à la position \mathbf{r}_1 .

introduisons la relation (4-21) dans (4-19) :

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \frac{1}{2} \iint_{r_{12}} \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4-22)$$

En introduisant la relation (4-18) dans (4-21), nous obtenons :

$$\int \rho_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = -1 \quad (4-23)$$

La relation (4-23) montre que le trou d'échange et de corrélation contient une charge de signe opposée à celle de l'électron. Dans la plupart des cas le trou d'échange et de corrélation est exprimé comme la somme de deux trous distincts : trou d'échange (dit trou de Fermi) ρ_x et trou de corrélation (dit trou de coulomb) ρ_c . D'une autre manière, l'énergie d'échange et de corrélation peut se décomposer en des contributions d'échange et de corrélation :

$$E_x[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4-24)$$

$$E_c[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho_c(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4-25)$$

Les énergies d'échange et de corrélation sont donc respectivement décrites par des interactions électrostatiques classiques entre la distribution de charge ρ du système, et les distributions de charges ρ_x et ρ_c . L'équation (4-24) illustre la liaison entre l'énergie d'échange et la topologie du trou de Fermi. L'interaction coulombienne ($\rho(\mathbf{r}_1)\rho_x(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)/r_{12}$) est d'autant plus forte que la densité ρ_x est localisée autour de l'électron situé en \mathbf{r}_1 . Pratiquement les trous de Fermi et de Coulomb sont exprimés par leur moyenne sphérique, notée $\bar{\rho}_{xc}$ qui est souvent plus facile à manipuler et qui s'approche le plus des trous vrais.⁶ La fonctionnelle E_{xc} s'exprime alors par la relation :

$$E_{xc}[\rho] = \frac{4\pi}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}_1, |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_1 (|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)^2 d(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \quad (4-26)$$

5. Trois générations de fonctionnelles

5.1 Approximation de la densité locale et de la densité de spin

On peut distinguer trois grandes familles de fonctionnelles E_{xc} qui sont utilisées en méthode **DFT**. La première est associée à l'approximation de la densité locale **LDA** (notée **LSDA** ou **LSD** dans le cas de calculs en spin polarisé), et qui est basée sur le comportement local d'un gaz d'électrons homogène. Elle suppose que l'énergie d'échange et de corrélation pour un système inhomogène peut être déduite en utilisant les résultats d'un gaz d'électrons homogène à des portions infinitésimales de la distribution électronique. Pour une variation suffisamment lente de $\rho(\mathbf{r})$, la fonctionnelle E_{xc} est donnée par⁶ :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d\mathbf{r} \quad \epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (5-1)$$

où $\epsilon_{xc}(\rho)$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. Cette énergie peut être directement déterminée à partir du trou d'échange-corrélation⁶ :

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}_1)) = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_{xc}^{\text{LDA}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad \rho \quad (5-2)$$

dans laquelle ρ_{xc}^{LDA} est la moyenne sphérique $\bar{\rho}_{xc}$.

Le terme d'échange est déjà connu et donné par la fonctionnelle de Dirac² :

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = C_x \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad (5-3)$$

Par contre, aucune forme analytique n'est connue pour la fonctionnelle d'énergie de corrélation. La fonction approchée proposée par Vosko, Wilk, et Nusair (VWN) est la plus utilisée.¹⁶ Elle est obtenue par interpolation numérique sur une base de données d'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons issue de calculs Monte-Carlo quantiques. Dans le cas où il existe une polarisation de spin, l'approximation **LDA** peut être généralisée. Nous avons alors l'approximation **LSD** (Local Spin Density).¹⁶ Dans ce cas la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ du système est remplacée par des densités $\rho_\alpha(\mathbf{r})$ et $\rho_\beta(\mathbf{r})$ dépendantes des spin α et β comme suit :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) \quad (5-4)$$

L'énergie d'échange et de corrélation, dans l'approximation **LSD**, s'écrit alors :

$$E_{xc}^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int (\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5-5)$$

où $\epsilon_{xc}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène à polarisation de spin avec des densités de spin α et β . Comme dans l'approximation **LDA**, la fonctionnelle $E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ est séparée en des contributions d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = E_x^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] + E_c^{\text{LSD}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] \quad (5-6)$$

Le terme d'échange est connu et donné par la fonctionnelle énergie d'échange de Dirac²:

$$E_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] = C_x \int (\rho_\alpha^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r}) + \rho_\beta^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (5-7)$$

L'énergie de corrélation $E_c[\rho_\alpha, \rho_\beta]$ ne peut être décomposée en une somme de deux contributions de spin différentes vu qu'elle contient les effets d'interactions électron - électron de spin parallèles et les effets de l'interaction électron - électron de spin anti - parallèles. Pour faciliter les calculs, Vosko, Wilk et Nusair ont proposé une formule extrapolée pour l'énergie de corrélation par particule contenant des termes paramagnétiques et non paramagnétiques.¹⁶

L'approximation de la densité locale surestime les énergies d'échange et de corrélation car la densité électronique est trop localisée autour de l'électron de référence du fait de l'utilisation d'un gaz homogène d'électrons, et ceci n'est pas valable dans le cas des électrons de cœur dont la densité varie rapidement. Cependant l'approximation **LDA** reproduit bien les longueurs de liaison et les fréquences vibrationnelles, alors que les énergies de liaisons sont surestimées.¹⁷

5.2 Corrections non locales

La seconde famille est celle de fonctionnelles $E_{xc}[\rho]$ dépendant de la densité $\rho(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Dès que la variation de la densité électronique devient non négligeable, l'équation (5.1) n'est plus satisfaite. Dans ce cas, il faut trouver une forme plus générale de fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ qui tienne compte de l'écart à l'homogénéité de la densité électronique. Ce sont des fonctionnelles dites non locales (**NLD** (Non - local density) ou (**GGA** (Generalized Gradient approximation)).⁶ La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être développée dans ce cas, selon les dérivées successives de $\rho(\mathbf{r})$:

$$E_{xc}[\rho] = \int A_{xc} \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} + \int B_{xc} \rho(\mathbf{r}) ((\nabla \rho(\mathbf{r}))^2 / \rho(\mathbf{r})^{4/3}) d\mathbf{r} + \dots \quad (5-8)$$

Le premier terme de ce développement correspond à l'approximation de densité locale. Le traitement des corrections non locales est fait généralement en conservant uniquement le terme du plus bas gradient de la densité, c'est - à - dire le deuxième terme figurant dans l'équation (5-8). La fonctionnelle E_{xc} est généralement décomposée en une contribution locale et une contribution non locale :

$$E_{xc}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] + E_x^{NLD}[\rho] + E_c^{NLD}[\rho] \quad (5-9)$$

Les fonctionnelles considérées ne peuvent être quelconques, elles doivent vérifier certaines propriétés mathématiques comme les comportements asymptotiques, les conditions des signes et les règles de somme.¹⁵ En 1988, Becke propose une fonctionnelle d'échange E_x^{NLD} (B88), construite de telle manière à respecter le comportement asymptotique $1/r$ que doit satisfaire la densité de spin d'énergie d'échange à longue distance.¹⁸

$$E_x[\rho_\sigma] = E_x^{LDA}[\rho_\sigma] - \beta \sum_\sigma \int \rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r}) \frac{x_\sigma^2}{(1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma)} d\mathbf{r} \quad (5-10)$$

où
$$x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma(\mathbf{r})|}{\rho_\sigma^{4/3}(\mathbf{r})}$$

Le paramètre β a été déterminé en cherchant à reproduire au mieux les énergies d'échanges du modèle **HF**⁷. La fonctionnelle de corrélation E_c^{NLD} proposée par Perdew en 1986 (P86) est dérivée de la fonctionnelle non locale due à Langreth et Mehl modifiée pour mieux tenir compte l'influence de la non - homogénéité de la distribution électronique.¹⁹

$$E_c[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_c^{LDA}(\rho_\alpha(\mathbf{r}), \rho_\beta(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \int d^{-1} e^{-\Phi C(\rho(\mathbf{r}))} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} d\mathbf{r} \quad (5-11)$$

avec

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_\alpha(\mathbf{r}) + \rho_\beta(\mathbf{r}) \quad ; \quad \Phi = 1.745\bar{f} \left(\frac{C(\infty)}{C(\rho(\mathbf{r}))} \right) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{7/6}} \quad ; \quad d = 2^{1/3} \left[\left(\frac{1+\varepsilon}{2} \right)^{5/3} + \left(\frac{1-\varepsilon}{2} \right)^{5/3} \right]$$

$$\varepsilon = \frac{\rho_\alpha(\mathbf{r}) - \rho_\beta(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{polarisation de spin}) \quad ; \quad C(\rho(\mathbf{r})) = 0.001667 + \frac{0.002568 + \alpha r_s + \beta r_s^2}{1 + \gamma r_s + \delta r_s^2 + 10^4 \beta r_s^3} \quad ;$$

$$r_s \text{ défini par } \rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3} \right)^{-1} \quad ; \quad \alpha = 0.023266 \quad ; \quad \beta = 7.389 \cdot 10^{-6} \quad ; \quad \gamma = 8.723 \quad ; \quad \delta = 0.472$$

\bar{f} paramètre de lissage égal à 0.11.

5.3 Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides proposées par Becke en 1993,²⁰ font intervenir à la fois la fonctionnelle d'échange calculée dans le modèle de **HF** et les fonctionnelles locales et non locales d'échange et de corrélation de la **DFT** à l'aide de la combinaison linéaire suivante :

$$E_{xc}[\rho] = aE_x^{\text{HF}}[\rho] + bE_x^{\text{LDA}}[\rho] + cE_x^{\text{NLD}}[\rho] + dE_c^{\text{LDA}}[\rho] + eE_c^{\text{NLD}}[\rho] \quad (5-12)$$

Dans cette équation, les coefficients doivent satisfaire les conditions $a + b = 1$ et $d = e$. On dispose donc de trois paramètres indépendants qui ont été ajustés par Becke de façon à reproduire au mieux les énergies de liaisons d'une série de molécules de référence: ce sont les fonctionnelles dites B3xxx (B3LYP, B3P86, B3PW91) qui sont utilisées dans les logiciels Gaussian94 et Gaussian98.²¹

6. Application de la théorie de la fonctionnelle de densité à un système polyatomique dans le cadre relativiste.

L'étude des molécules qui sont constituées d'éléments lourds ne peut se faire que dans le cadre relativiste, car les électrons voisins du noyau dans les atomes lourds atteignent des vitesses relativistes $v_e \approx c$ (vitesse de la lumière). Des corrections relativistes sont donc nécessaires. Pour mieux décrire le mouvement de ces électrons il est important d'utiliser l'équation d'onde relativiste de Dirac,²² indépendante du temps. Pour un électron plongé dans un potentiel extérieur v , (exprimé en unités atomiques), l'équation de Dirac s'écrit :

$$H^D \Psi_i^D = \begin{pmatrix} v & c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma}\mathbf{p}v - 2c^2 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_i^D \\ \chi_i^D \end{pmatrix} = E_i^D \begin{pmatrix} \phi_i^D \\ \chi_i^D \end{pmatrix} = E_i^D \Psi_i^D \quad (6.1)$$

$\boldsymbol{\sigma}$ sont les matrices de Pauli et \mathbf{p} est l'opérateur impulsion.

Ψ_i^D est la quatrième composante de la fonction d'onde de Dirac, ϕ_i^D et χ_i^D sont respectivement la grande et la petite composante de la fonction d'onde de Dirac.

7. La théorie de la fonctionnelle de la densité relativiste

Les théorèmes Hohenberg et Kohn⁹ ont été vérifiés dans le cas relativiste¹¹ en utilisant l'hamiltonien de Dirac^{11,22} pour l'état fondamental d'un système non dégénéré, de la même manière que dans le cas non relativiste.⁹

L'énergie totale relativiste d'un système à N électrons dans le cadre du modèle de Kohn-Sham supposant un système d'électrons sans interaction se mouvant dans un potentiel extérieur $v_N(\mathbf{r})$ est donnée par la relation :

$$E_{\text{TOT}}^{\text{Dirac}} = \sum_{i=1}^N \int (\phi_i^+ c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}\chi_i + \chi_i^+ c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}\phi_i - 2c^2\chi_i^+\chi_i) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r})v_N(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (7-1)$$

où

$$\rho = \sum_{i=1}^N (\phi_i^+\phi_i + \chi_i^+\chi_i) \quad (7-2)$$

et

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

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

$$c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}\chi_i + v\phi_i = E_i\phi_i \quad (7-3)$$

$$c\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p}\phi_i - 2c^2\chi_i + v\chi_i = E_i\chi_i \quad (7-4)$$

où

$$v(\mathbf{r}) = v_N(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (7-5)$$

En introduisant les équations relativistes (7-3)et (7-4) dans (7-1) :

$$E_{\text{TOT}} = \sum_{i=1}^N E_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (7-6)$$

8. Approximation de Foldy-Wouthuysen

Cette approximation consiste à trouver une matrice unitaire qui transforme la grande composante ϕ_i et la petite composante χ_i de la fonction d'onde de Dirac en terme de fonction d'onde transformée Φ^{FW} de Foldy-Wouthuysen^{11,23}. La matrice unitaire U est donnée par :

$$U = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} & \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} X^+ \\ \frac{1}{\sqrt{1+XX^+}} X & \frac{1}{\sqrt{1+XX^+}} \end{pmatrix} \quad (8.1)$$

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

L'énergie de Dirac-Kohn-Sham obtenue à partir de la transformation de Foldy-Wouthuysen^{11,23} est donnée par :

$$E_{\text{TOT}}^{\text{FW}} = \sum_{i=1}^N \int (\Phi_i^{\text{FW}})^+ \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} (c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} X + X^+ c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} - 2 c^2 X^+ X + v + X^+ v X) \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{\text{FW}} d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_2|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \quad (8-2)$$

où

$$\rho = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{\text{FW}} \right)^+ \left(\frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{\text{FW}} \right) + \left(X \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{\text{FW}} \right)^+ \left(X \frac{1}{\sqrt{1+X^+X}} \Phi_i^{\text{FW}} \right) \right] \quad (8-3)$$

et

$$X \approx (2c^2 - v)^{-1} c \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p}.^{11}$$

L'introduction de cette approximation dans l'équation de Dirac conduit aux expressions de l'hamiltonien d'ordre zéro (**ZORA** pour zeroth order regular approximation) et de l'hamiltonien de l'ordre un (**FORA** pour first order regular approximation) qui sont données par les relations suivantes :

$$\hat{H}^0 = v + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{(2c^2 - v)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \quad (8.4)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}^1 = \hat{H}^0 - \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{(2c^2 - v)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \hat{H}^0 \\ - \frac{1}{2} \hat{H}^0 \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{(2c^2 - v)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \end{aligned}$$

L'équation aux valeurs propres **ZORA** est donnée par l'expression suivante :

$$\left(v + \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{(2c^2 - v)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right) \Phi_i^{\text{FW}} = E_i^{\text{ZORA}} \Phi_i^{\text{FW}} \quad (8.5)$$

L'équation aux valeurs propres **ZORA** pondérée correspondante à l'équation de Dirac s'écrit :

$$\frac{\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{(2c^2 - v)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} + v}{1 + \left\langle \Phi_i^{\text{FW}} \left| \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{(2c^2 - v)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right| \Phi_i^{\text{FW}} \right\rangle} \Phi_i^{\text{FW}} = E_i^{\text{scaled}} \Phi_i^{\text{FW}} \quad (8.6)$$

Les équations (8.5) et (8.6) admettent les mêmes fonctions propres et l'énergie pondérée **ZORA** peut s'exprimer en fonction de l'énergie **ZORA** par la relation :

$$E_i^{\text{scaled}} = \frac{1}{1 + \left\langle \Phi_i^{\text{FW}} \left| \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \frac{c^2}{(2c^2 - v)} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \right| \Phi_i^{\text{FW}} \right\rangle} \cdot E_i^{\text{ZORA}} \quad (8.7)$$

L'énergie totale **ZORA** pondérée est donnée par la relation :

$$E_{\text{TOT}}^{\text{scaled}} = \sum_{i=1}^N E_i^{\text{scaled}} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho] - \int \rho(\mathbf{r}_1) \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_1 \quad (8.8)$$

9. Détails des calculs

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) a été appliquée dans ce travail à l'étude de clusters d'éléments du groupe principal et aux clusters organométalliques. Les calculs ont été effectués au moyen du logiciel **ADF** (Amsterdam Density Functional) développé à Amsterdam par Baerends, Ziegler, te Velde et collaborateurs²⁴, basé sur les équations de Kohn et Sham¹⁴. Pour les corrections locales, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle Vosko, Wilk et Nusair (V.W.N)¹⁶. Concernant les corrections non locales, les fonctionnelles non locales de l'échange et de la corrélation utilisées sont successivement B88¹⁸ et P86¹⁹. Des corrections relativistes de type scalaire (**ZORA**)^{11,25} sont également introduites. La résolution des équations Kohn et Sham¹⁴ se fait dans le cadre de l'approximation LCAO. Les éléments de la matrice de Fock **F** et de recouvrement **S** sont obtenus numériquement par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde.²⁶

Le logiciel **ADF** utilise à la fois trois bases de fonctions slatériennes de type N- zeta²⁷. La première est utilisée pour reproduire avec précision les orbitales de cœur, déterminées par des calculs rigoureux dans lesquels tous les électrons sont pris en compte. Ces orbitales de cœur sont gelées c'est à dire qu'elle ne sont pas optimisées lors du calcul SCF (approximation des cœurs gelés). La seconde base de fonctions slatériennes traite les orbitales de valence. Chaque OA est décomposée sur deux à trois fonctions slatériennes, augmentées d'une ou de deux orbitales de polarisation. La dernière base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire la densité électronique totale de la molécule qui sert à calculer l'énergie d'échange-corrélation (base d'ajustement dite base de "fit").

Le Logiciel **ADF** nous permet d'accéder à plusieurs grandeurs physico-chimiques, exemple l'énergie de liaison, fréquences de vibrations, la géométrie, le moment dipolaire, ...²⁸

Bibliographie

1. (a) Fermi, E. *Rend. Acad., Lincei* **1927**, 6, 602. (b) Thomas, L. H. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1927**, 23, 542.
2. Dirac, P. A. M. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1930**, 26, 376.
3. Lieb, E. H. *Rev. Mod. Phys.*, **1981**, 53, 603.
4. Von Weisacker, C. F. *Z. Physik.*, **1935**, 96, 431.
5. Wigner, E. *Phys. Rev.*, **1932**, 40, 749.
6. Parr, R. G., Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press : Oxford, **1989**.
7. (a) Hartree, D. R. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89. (b) Fock, V. *Z. Physik.*, **1930**, 61, 126.
8. (a) Slater, J. C. *Phys. Rev.*, **1951**, 81, 385. (b) Slater, J. C. *Quantum Theory of Atoms and Molecules*; McGraw-Hill: New-York, Vol. 4, **1974**. (c) Chermette, H. *New. J. Chem.*, **1992**, 16, 1081.
9. Hohenberg, P., Kohn, W. *Phys. Rev. B.*, **1964**, 136, 864.
10. Ogliaro, F., *Thèse, Université de Rennes 1*, **1997**.
11. Van Lenthe, E., *Thèse, Université Vrije d' Amsterdam*, **1996**.
12. (a) Gilbert, T. L. *Phys. Rev. B.*, **1975**, 12, 2111. (b) Lieb, E. H. *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, 24, 243.
13. (a) Levy, M. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1979**, 76, 6062. (b) Levy, M. *Phys. Rev. A.*, **1982**, 26, 625. (c) Levy, M. dans *Density Functional Theory, Lecture Notes in Physics*, Keller, J.; Gasquez, J. L., éd., Springer-Verlag : Berlin, **1983**, Vol 187, p. 9.
14. Kohn, W., Sham, L.J. *Phys. Rev. A.*, **1965**, 140, 1113.
15. (a) Chermette, H. *L'Actualité Chim.*, **1996**, 7, 10. (b) Buijse, M. A.; Baerends, E. J. *Density Functional Theory of Molecules, Clusters and Solids*; Kluwer Academic Publishers : Dordrecht, **1991**, p.1. (c) Perdew, J. P. *Electronic Structure of Solids* ; Alvarez, M. M.; Anz, S. J.; Ersching, H., éd., Academic Verlag : Berlin, **1991**. (d) Levy, M.; Ou-Yang, H. *Phys. Rev. A.*, **1988**, 38, 625. (e) Umrigar, C. J.; Gonze, X. *Phys. Rev. A.*, **1988**, 50, 3827.
16. Vosko, S. H., Wilk, L., Nusair, M. *Can. J. Phys.*, **1980**, 58, 1200.

17. Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 651.
18. Becke, A. D. *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.
19. Perdew, J. P. *Phys. Rev. B.*, **1986**, *33*, 7046; **1986**, *33*, 8822.
20. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 1372.
21. Gaussian 98 , Revision A.1; Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheesman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; and Pople, J. A. (Gaussian Inc.: Pittsburgh, **1998**).
22. (a) Dirac, P. A. M. *The principles of quantum Mechanics*; Oxford University Press : Oxford, **1970**. (b) Cohen-Tannoudji, C.; Diü, B.; Laloë, F. *Mécanique Quantique*; Edition Hermann, **1988**. (c) Landau, L. et Lifchitz, E.; *Théorie Quantique relativiste*; **1972**. (d) Griffith, J. S.; *The Theory of Transition Metal Ion*; Cambridge University Press **1964**. (e) A. Benmachiche Thèse Magister, Université de Constantine, **1994**
23. (a) Foldy, L. L.; Wouthuysen, S. A. *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 29. (b) Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J.G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597. (c) Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J.G. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783.
24. (a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P.; *Chem Phys.*, **1973**, *2*, 41. (b) Baerends, E. J.; Ros, P. *Int. J. Quantum. Chem.*, **1978**, *S12*, 169.
25. (a) Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Mol. Phys.*, **1978**, *36*, 1789. (b) Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Ros, P. *Mol. Phys.*, **1979**, *38*, 1909.
26. (a) Boerrigter, P. M.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *J. Comput. Phys.*, **1992**, *99*, 84.

27. Snijders, G. J.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *At. Nucl. Data Tables*, **1982**, 26, 483.
28. (a) Morokuma, K. *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 1236. (b) Kitaura, K.; Morokuma, K.; *Int. J. Quantum. Chem.*, **1976**, 10, 325. (c) Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta.*, **1977**, 46, 1. (d) Verluis, L.; Ziegler, T. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 322.

Chapitre III

**Etude de réactions d'interconversion entre deux
pyramides à base carrée *nido* dans des clusters
d'éléments du groupe principal**

1. Introduction

Le carbocation $C_5H_5^+$ a attiré un intérêt considérable des théoriciens¹⁻¹⁷ et expérimentateurs.¹⁵⁻¹⁸ Ce composé présente différents isomères possibles, les isomères les plus stables sont le cation vinylcyclopropenyl et le cation cyclopentadienyl (état triplet). L'isomère pyramidal à base carrée de symétrie C_{4v} (**1**) a quant à lui une énergie plus élevée.^{11, 13} Ce dernier a été prédit depuis longtemps dans l'étude de l'arrangement polytopal qui est décrit par le schéma 1. Dans la théorie de paires d'électrons de squelette,^{19, 20} $C_5H_5^+$ est décrit comme un cluster de type *nido*, cela veut dire dérivant d'un deltaèdre (dans ce cas un octaèdre ayant un sommet vacant). Par conséquent, l'interconversion entre deux pyramides à base carrée (voir schéma 1) peut être décrite comme un mécanisme de migration d'un sommet dans un octaèdre, comme il est montré dans le schéma 2.²¹⁻²³ Ces réarrangements polytopaux présentent un grand intérêt car ils constituent des modèles simples pour divers processus fluxionnels des clusters organométalliques isolobaux à 5 sommets. Certains interviennent dans des réactions catalytiques.²¹⁻²³ Dans ce travail nous reportons la première étude complète de la surface d'énergie potentielle associée à l'interconversion de deux pyramides à base carrée dans le cas de $C_5H_5^+$, étudié au moyen du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), MP2,²⁴ et CBS-Q(0°k).²⁵ Les calculs DFT ont été étendus aux modèles isoélectroniques du groupe principal P_5^+ , Sb_5^+ et $C_3B_2H_5^-$. Dans le cas de $C_3B_2H_5^-$, les 5 atomes formant les sommets de la pyramide sont de nature différente. Plusieurs isomères de squelette sont donc possibles, tous respectent la topologie d'une pyramide à base carrée (éventuellement déformée).

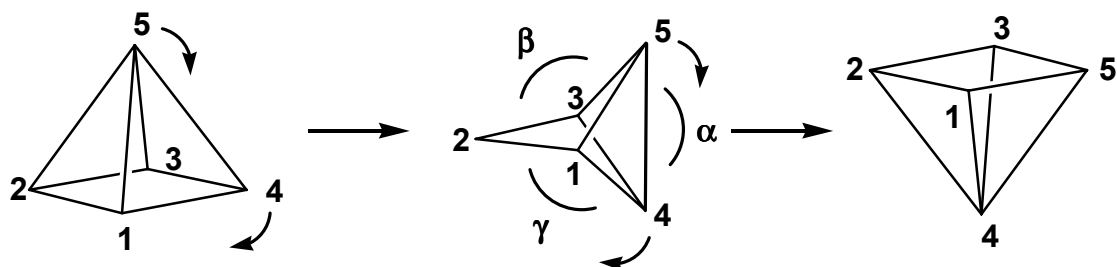


Schéma 1

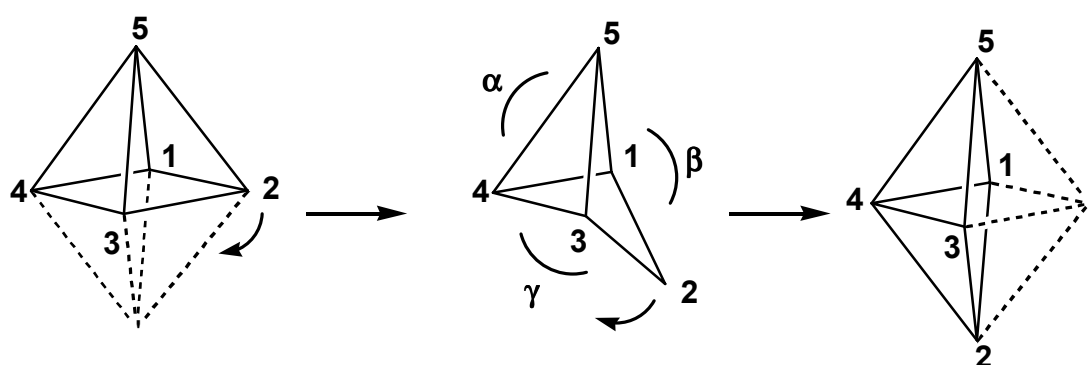


Schéma 2

2. Méthode de calcul

Les calculs DFT ont été faits au moyen du logiciel Amsterdam Density Functional (ADF)²⁶ développé par Baerends et collaborateurs,²⁷⁻³⁰ en utilisant la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair pour l'approximation de la densité locale (LDA)³¹ et les potentiels de Becke^{32,33} et Perdew^{34,35} pour les corrections non locales d'échange et de corrélation. La base standard IV de ADF est utilisée, cela veut dire que les couches de valence de H 1s, B 2s et 2p, C 2s et 2p, P 3s et 3p et Sb 5s et 5p sont décrites par des orbitales de type Slater (STO) triple- ζ et étendues avec une simple fonction de polarisation simple- ζ : 2p pour H, 3d pour B, C et P et 5d pour Sb.

L'approximation du potentiel du cœur est utilisée pour traiter les couches internes : 1s pour B et C, 2p pour P et 4p pour Sb. Les corrections relativistes quasi-scalaires ont été utilisées pour Sb.³⁶ Les structures sont optimisées totalement en utilisant la méthode du gradient analytique mise au point par Verluis et Ziegler.³⁷ Ce type de calcul sera noté dans ce qui suit par ADF-BP.

Les calculs DFT ont été effectués sur $C_5H_5^+$ au moyen du logiciel Gaussian98³⁸ en utilisant l'approximation non locale B3LYP^{39,40} avec la base standard 6-311G** et la méthode QST2^{41,42} pour la recherche des états de transition. Pour comparer les résultats obtenus en DFT, des calculs MP2²⁴ avec la base standard 6-311G** et les calculs CBS-Q (0°K)²⁵ ont été faits au moyen du logiciel Gaussian98.³⁶ Pour les méthodes de calcul ADF-BP, B3LYP/6-311G** et MP2/6-311G**, tous les extrema ont été caractérisés par des calculs de fréquence.

3. Résultats et discussion

3.1.1 L'isomère $C_5H_5^+$ pyramidal à base carrée

Les données géométriques de $C_5H_5^+$, pyramide à base carrée de symétrie C_{4v} optimisée au moyen des différents calculs sont portées dans le tableau 1 ainsi que d'autres résultats trouvés dans la littérature.^{3,13} Les résultats obtenus par différentes méthodes sont comparables. Les fréquences des modes normaux de vibration obtenues au moyen de ADF-BP, B3LYP/6-311G**, MP2/6-311G** et CBS-Q (0°K) sont portées dans le tableau 2. L'analyse de ce tableau montre que toutes les valeurs sont positives ce qui confirme que la pyramide C_{4v} est un minimum. L'écart HOMO/LUMO est très important (6.94 eV en ADF-BP). Comme cela a été déjà mentionné cette pyramide est moins stable que l'isomère cation cyclopentadiényl qui est un état triplet, l'écart énergétique entre les deux isomères est de 25.9 kcal/mol.

Tableau 1 : Géométrie optimisée du cluster $C_5H_5^+$ pyramide à base carrée de symétrie C_{4v} (structure **1** dans le schéma 1).

	ADF-BP ^a	MP2/6-311G** ^a	CBS-Q ^a	B3LYP/6-311G** ¹³	MP2/6-31G* ¹³	MINDO/3 ³
C_1-C_2 (Å)	1.465	1.471	1.454	1.466	1.463	1.493
C_1-C_5 (Å)	1.591	1.575	1.560	1.574	1.564	1.583
C_1-H_1 (Å)	1.086	1.082	1.071	1.079	1.083	1.088
C_5-H_5 (Å)	1.087	1.079	1.069	1.077	1.080	1.091
$H_1-C_1-C_5$ (°)	130.7	122.9	123.8			

^a Résultats obtenus dans ce travail.

Tableau 2 : Les modes normaux de vibration de $C_5H_5^+$, pyramide à base carrée de symétrie C_{4v} .

Méthode	Fréquences (cm ⁻¹)					
ADF-BP ^a	377.3 (E)	615.2 (B ₂)	749.4 (E)	802.6 (A ₁)	876.1 (B ₂)	916.9 (E)
	941.6 (B ₁)	959.3 (E)	1004.1 (B ₂)	1113.8 (A ₂)	1180.1 (A ₁)	1212.9 (B ₁)
	1278.4 (A ₁)	1336.2 (E)	3173.9 (B ₂)	3186.4 (E)	3188.9 (A ₁)	3201.8 (A ₁)
B3LYP/6-311G** ^a	479.0 (E)	620.8 (B ₂)	795.2 (E)	819.6 (A ₁)	949.7 (B ₂)	956.5 (E)
	990.2 (B ₁)	1023.3 (E)	1044.9 (B ₂)	1171.5 (A ₂)	1212.1 (A ₁)	1234.9 (B ₁)
	1312.9 (A ₁)	1379.3 (E)	3254.9 (B ₂)	3266.5 (E)	3275.7 (A ₁)	3297.0 (A ₁)
MP2/6-311G** ^a	518.1 (E)	600.0 (B ₂)	787.3 (E)	824.2 (A ₁)	929.3 (B ₂)	954.3 (E)
	997.1 (B ₁)	1020.6 (E)	1040.1 (B ₂)	1167.1 (A ₂)	1206.6 (A ₁)	1248.5 (B ₁)
	1321.0 (A ₁)	1383.1 (E)	3288.0 (B ₂)	3300.0 (E)	3308.7 (A ₁)	3329.0 (A ₁)
CBS-Q (0°K) ^a	502.0 (E)	684.2 (B ₂)	866.4 (E)	900.3 (A ₁)	1047.9 (B ₂)	1048.3 (E)
	1071.6 (B ₁)	1128.0 (E)	1138.4 (B ₂)	1279.6 (A ₂)	1342.3 (A ₁)	1354.7 (B ₁)
	1408.9 (A ₁)	1518.6 (E)	3452.4 (B ₂)	3464.3 (E)	3473.1 (A ₁)	3488.8 (A ₁)

^a Résultats obtenus dans ce travail.

3.1.2 Le réarrangement polytopal et l'état de transition

La surface de l'énergie potentielle associée à ce réarrangement polytopal représentée par le schéma 1 a été explorée complètement au moyen du programme ADF en méthode BP. Bien que les calculs aient été faits en symétrie C_1 , la symétrie C_s s'est maintenue pour tout le chemin réactionnel. Par conséquent, la surface de l'énergie potentielle peut être décrite en fonction de deux paramètres géométriques. Cette surface est représentée par la figure 1. Les coordonnées réactionnelles choisies, sont les angles dièdres α et β qui sont définis dans le schéma 1. (notant que $\alpha+\beta+\gamma=360^\circ$). Cette figure montre clairement que c'est une réaction à une seule étape avec un état de transition unique de symétrie C_{2v} ($\beta=\gamma$), comme cela a été prévu par le passé par Stohrer et Hoffmann,¹ et confirmé par des calculs ab initio de Wales et

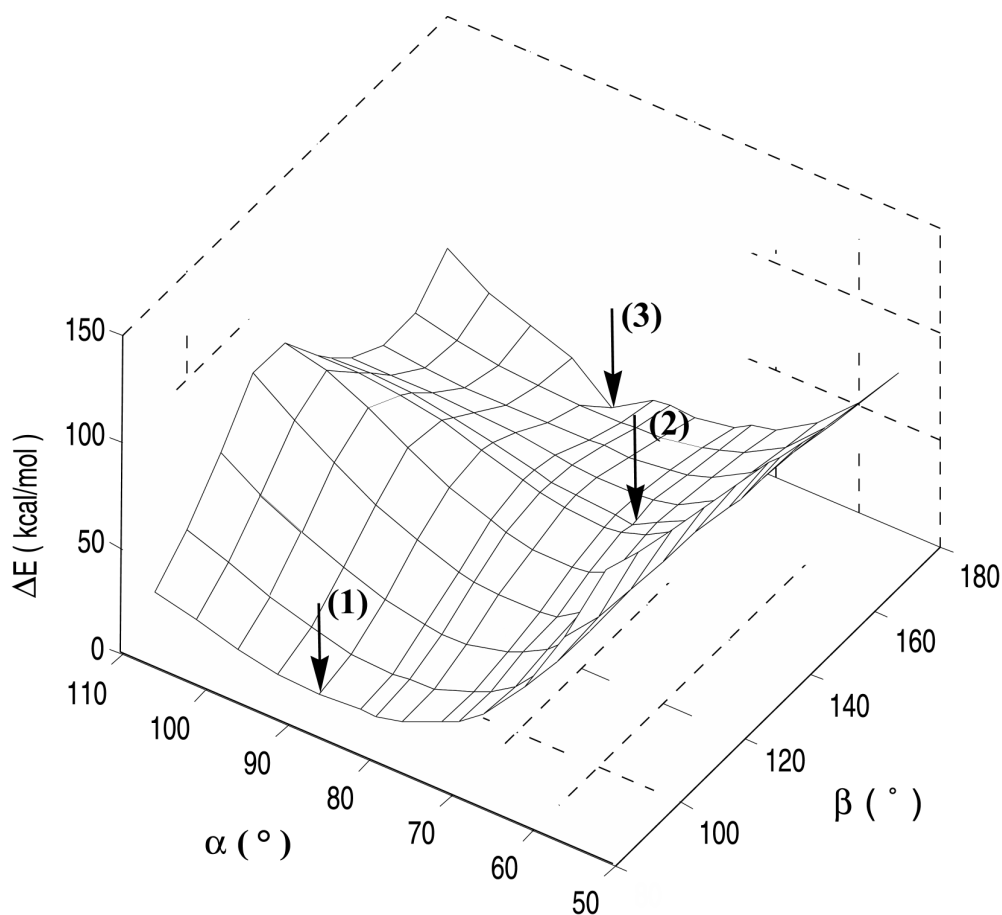


Figure 1 : Surface de l'énergie potentielle associée au réarrangement polytopal de $C_5H_5^+$ décrit dans les schémas 1 et 2.

Bone.¹¹ La géométrie de l'état de transition (2) a été optimisée en méthodes ADF-BP, B3LYP/6-311G**, MP2/6-311G** et CBS-Q (0°K). Les données structurales correspondantes sont reportées dans le tableau 3, avec les résultats trouvés dans la littérature.³ Elles sont en bon accord et la charge cationique est localisée sur C₂.

L'analyse vibrationnelle confirme la nature de l'état de transition (2), avec une seule fréquence imaginaire de symétrie B₁ (555.6i cm⁻¹, 415.9i cm⁻¹, 492.5i cm⁻¹ et 464.1i cm⁻¹ obtenues respectivement en méthodes ADF-BP, B3LYP/6-311G**, MP2/6-311G** et CBS-Q (0°K)). La valeur de la plus basse fréquence positive est de symétrie A₂ et correspond à 409.8 cm⁻¹ en ADF-BP, 449.2 cm⁻¹ en B3LYP/6-311G**, 302.0 cm⁻¹ en MP2/6-311G** et 640.6 cm⁻¹ en CBS-Q (0°K). Les fréquences obtenues en méthode B3LYP/6-311G** sont légèrement plus élevées que celles obtenues en méthode ADF-BP. Bien que la structure pyramide de symétrie C_{4v} (1) corresponde à un état stationnaire, l'écart HOMO/LUMO de l'état de transition (2) est important (3.56 eV en méthode ADF-BP). De ce résultat, on peut conclure que l'état de la surface d'énergie est un singulet comme celui de l'état fondamental.

Les barrières d'activation calculées respectivement en méthode ADF-BP, B3LYP/6-311G**, MP2/6-311G** et CBS-Q(0°K) sont égales à 19.5 kcal/mol, 21.9 kcal/mol, 28.1 kcal/mol et 23.9 kcal/mol). Les valeurs obtenues en méthodes ADF-BP, B3LYP/6-311G** et CBS-Q (0°K) sont comparables à la valeur obtenue en méthode MINDO/3 (18.6 kcal/mol).⁹ Elles sont significativement plus faibles par comparaison au résultat MP2 de Wales et Bone (30.2 kcal/mol),¹¹ à l'exception de la valeur obtenue en méthode MP2/6-311G** qui est de 28.1 kcal/mol.

3.2. Les modèles P₅⁺ et Sb₅⁺ de structure pyramidale et leur réarrangement polytopal.

L'exploration approfondie au moyen de ADF-BP de la surface d'énergie potentielle associée à l'interconversion entre deux pyramides C₅H₅⁺ nous a incités à étendre cette étude aux systèmes modèles isoélectroniques inorganiques de modèles simples P₅⁺ et Sb₅⁺. Les données géométriques optimisées des pyramides à base carrée de P₅⁺

et Sb_5^+ sont données dans le tableau 4. Les fréquences de vibrations harmoniques sont portées dans le tableau 5.

Tableau 3 : Géométrie optimisée de C_5H_5^+ de l'état de transition (**2**), de symétrie C_{2v} .

	ADF-BP ^a	B3LYP/6311G** ^a	MP2/6-311G** ^a	CBS-Q ^a	MINDO/3 ³
$\text{C}_1\text{-C}_2$ (Å)	1.442	1.430	1.430	1.425	1.447
$\text{C}_1\text{-C}_4$ (Å)	1.566	1.574	1.578	1.561	1.588
$\text{C}_4\text{-C}_5$ (Å)	1.407	1.376	1.382	1.368	1.406
$\text{C}_1\text{-H}_1$ (Å)	1.085	1.077	1.080	1.070	1.102
$\text{C}_2\text{-H}_2$ (Å)	1.100	1.090	1.093	1.082	1.110
$\text{C}_4\text{-H}_4$ (Å)	1.084	1.077	1.079	1.069	1.093
$\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3$ (°)	90.8	90.8	91.7	90.4	
$\text{H}_1\text{-C}_1\text{-C}_2$ (°)	137.2	137.3	138.3	136.9	
$\text{H}_1\text{-C}_1\text{-C}_4$ (°)	129.6	129.1	128.5	128.9	
$\text{H}_2\text{-C}_2\text{-C}_1$ (°)	134.6	134.3	134.1	134.8	
$\text{H}_4\text{-C}_4\text{-C}_5$ (°)	152.4	152.9	154.5	152.9	
$\alpha =$ $\text{C}_5\text{-C}_1\text{-C}_3\text{-C}_4$ (°)	73.0	70.0	70.4	70.3	
$\beta = \gamma =$ $\text{C}_2\text{-C}_1\text{-C}_3\text{-C}_5$ (°)	143.5	145.0	144.8	144.8	

^a résultats obtenus dans ce travail.

Tableau 4 : Les géométries optimisées en méthodes ADF-BP des clusters pyramidaux à base carrée de symétrie C_{4v} P_5^+ et Sb_5^+ (structure **1** dans le schéma 1).

	P_5^+	Sb_5^+
1-2 (Å)*	2.245	2.863
1-5 (Å)	2.382	3.013
1-5-2 (°)	56.2	56.7
1-5-3 (°)	83.6	84.4

* voir la numérotation des atomes dans le schéma 1

L'analyse de ce tableau montre qu'elles sont toutes positives indiquant que la pyramide C_{4v} est bien un minimum pour les deux espèces. Comme attendu, les fréquences calculées dans le cas de l'atome lourd antimoine sont plus basses que celles obtenues pour l'atome léger le phosphore. Les distances calculées P-P dans P_5^+ (tableau 4) sont comparables à celles obtenues par le même type de calcul pour P_4 (2.256 Å). P_5^+ est plus stable que $P_4 (T_d) + P^+$ de 125.4 kcal/mol. Les mêmes conclusions sont tirées pour Sb_5^+ , lequel est plus stable que $Sb_4 (T_d) + Sb^+$ de 97.8 kcal/mol. La distance optimisée Sb-Sb pour Sb_4 est de (2.876 Å), elle est en bon accord avec celle obtenue pour Sb_5^+ (Tableau 4). Les écarts HOMO/LUMO des minima (1) sont respectivement 2.57 eV pour P_5^+ et 1.91 eV pour Sb_5^+ .

La géométrie de l'état de transition de structure (2) est optimisée pour P_5^+ et Sb_5^+ (voir tableau 6). L'analyse vibrationnelle pour cet état pour chaque espèce a conduit à une fréquence imaginaire unique, de symétrie B_1 et qui correspond à la valeur $124.3i \text{ cm}^{-1}$ pour P_5^+ et $53.1i \text{ cm}^{-1}$ pour Sb_5^+ . La plus basse fréquence positive est de symétrie A_1 , et qui est égale à 236.3 cm^{-1} pour P_5^+ et 73.2 cm^{-1} Sb_5^+ . Les deux géométries de l'état de transition de ces espèces sont comparables à celle obtenue pour $C_5H_5^+$. Les écarts HOMO/LUMO correspondants sont 1.56 eV pour P_5^+ et 0.97 eV pour Sb_5^+ . La barrière d'activation pour le réarrangement polytopal décrit dans (schéma 1) est de 9.3 kcal/mol (P_5^+) et 9.2 kcal/mol (Sb_5^+). Ces valeurs sont plus faibles que celle calculée pour $C_5H_5^+$. Ce résultat suggère qu'une telle réaction est facile avec les éléments lourds. Par conséquent, les clusters de métal de transition isoélectroniques doivent subir les mêmes réarrangements polytopaux (voir chapitre IV).

3.3. Le modèle $C_3B_2H_5^-$ et les différents réarrangements polytopaux

L'ion $C_3B_2H_5^-$ peut avoir trois isomères possibles de structure pyramidale (voir figure 2). Les principaux résultats en méthode ADF-BP pour ces trois isomères sont résumés dans le tableau 7.

Tableau 5 : Les fréquences de vibrations harmoniques calculées pour les pyramides à base carrée P_5^+ et Sb_5^+ de symétrie C_{4v}

	Fréquences (cm^{-1})			
P_5^+	222.7 (B_1)	226.7 (E)	304.5 (B_1)	401.7 (A_1)
	449.5 (E)	487.6 (B_2)	499.0 (A_1)	
Sb_5^+	82.2 (B_1)	94.4 (E)	108.4 (B_1)	150.5 (A_1)
	175.2 (E)	182.1 (B_2)	197.7 (A_1)	

Tableau 6 : Les géométries optimisées en méthode ADF-BP des clusters P_5^+ et Sb_5^+ de l'état de transition de symétrie C_{2v} (structure **2** dans le schéma 1).

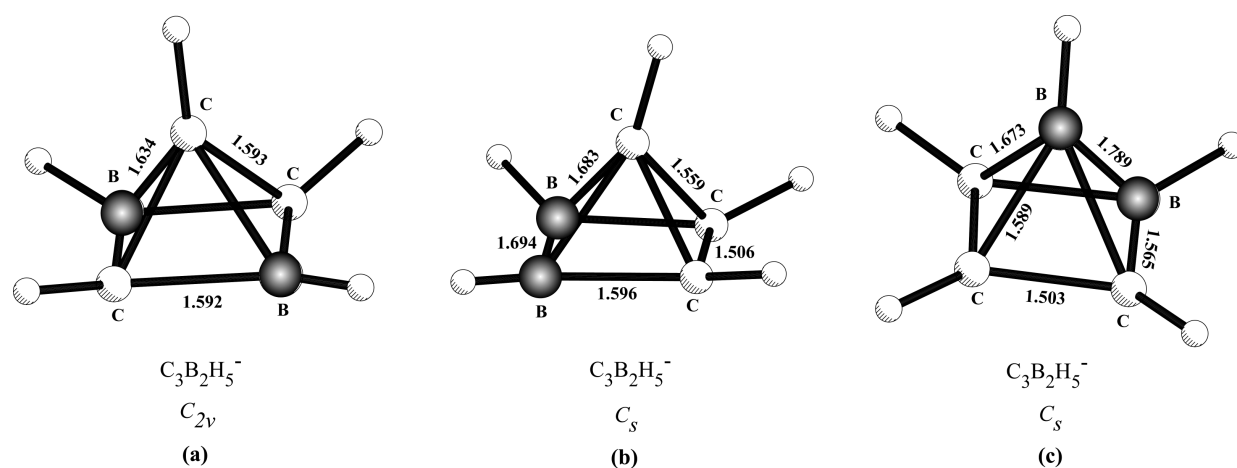
	P_5^+	Sb_5^+
1-2 (Å)*	2.220	2.832
1-5 (Å)	2.332	2.955
4-5 (Å)	2.184	2.820
1-2-3 (°)	92.4	92.2
$\alpha = 5-1-3-4$ (°)	80.2	82.5
$\beta = \gamma$ = 2-1-3-5 (°)	139.9	138.7

*voir la numérotation des atomes dans le schéma 1

Tableau 7 : Les principaux résultats ADF-BP pour les trois isomères de $C_3B_2H_5^-$

	(a)	(b)	(c)
Ecart HOMO/ LUMO (eV)	3.603	3.633	3.827
ΔE (kcal/mol)	10.0	20.5	0.0

L'analyse du tableau 7 montre que la structure (c) est la plus stable par comparaison à la structure (a) et (b). Les écarts HOMO/LUMO sont importants pour les trois structures. Les données structurales calculées en ADF-BP sont portées sur la figure 2.

Figure 2 : Structures des trois isomères de $C_3B_2H_5^-$

Le calcul des fréquences des modes normaux de vibration a été fait pour chaque isomère. L'analyse du tableau 8 montre que les fréquences sont toutes positives pour chaque isomère, ce qui permet de conclure que les trois isomères (a), (b), (c) correspondent à des états stationnaires.

Les réarrangements polytopaux ($c \rightarrow a$), ($c \rightarrow b$) et ($c \rightarrow c$) sont décrits respectivement par les figures 3, 4, 5. Les coordonnées réactionnelles choisies, sont les angles dièdres α et β qui sont définis dans le schéma 1. La géométrie optimisée de l'état de transition (2) correspondante à chaque réarrangement polytopal est portée sur les figures 3,4 et 5.

Tableau 8 : Les modes normaux de vibration de $C_3B_2H_5^-$ calculés en méthode ADF-BP.

	Fréquences (cm^{-1})					
(a) C(2v)	284.3 (B ₁)	513.9 (A ₁)	573.6 (B ₂)	586.8 (B ₁)	632.5 (A ₁)	740.8 (B ₂)
	776.5(A ₂)	786.9 (B ₂)	791.2 (B ₁)	806.5 (A ₁)	839.6 (A ₁)	864.4 (B ₁)
	915.0 (A ₂)	935.6 (B ₂)	971.1 (A ₂)	1060.2 (A ₁)	1131.3 (A ₁)	1134.8 (B ₂)
	1136.2 (B ₁)	2457.0 (B ₁)	2467.1 (A ₁)	3005.4 (B ₂)	3010.1 (A ₁)	3132.2 (A ₁)
(b) C(s)	424.2 (A'')	524.7 (A')	528.3 (A'')	598.9 (A')	700.8 (A')	704.7 (A'')
	770.4 (A'')	774.5 (A')	819.2 (A'')	836.2 (A'')	852.0 (A')	903.2 (A')
	906.5 (A'')	948.4 (A')	980.9 (A'')	1046.9 (A')	1124.5 (A')	1192.2 (A')
	1205.0 (A'')	2412.7 (A'')	2433.6 (A')	2954.8 (A'')	2983.4 (A')	3082.8 (A')
(c) C(s)	346.5 (A')	496.4 (A')	505.9 (A'')	590.7 (A'')	599.0 (A')	699.2 (A')
	742.1 (A')	762.1 (A'')	771.0 (A')	823.6 (A'')	872..4 (A')	886.9 (A'')
	894.0 (A')	1002.2 (A'')	1020.1 (A')	1059.6 (A'')	1133.8 (A'')	1216.3 (A'')
	1230.4 (A')	2468.9 (A')	2530.6 (A')	3038.6 (A'')	3039.9 (A')	3088.9 (A'')

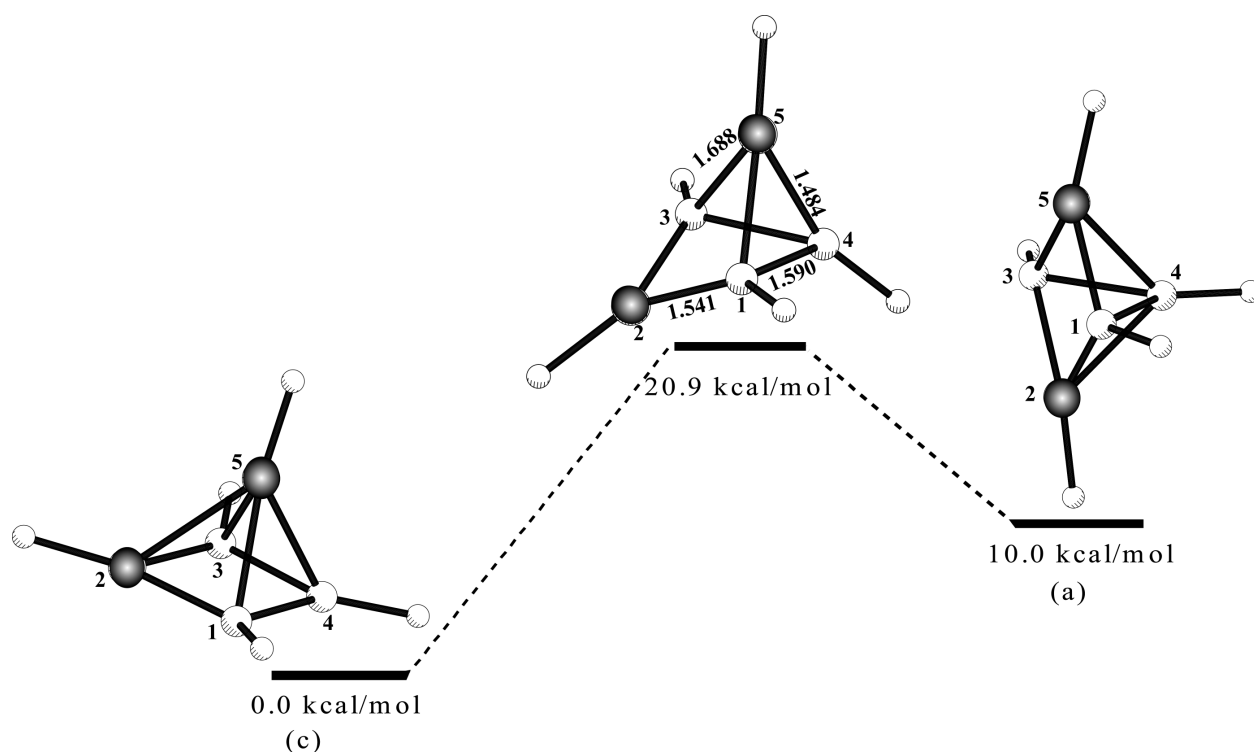


Figure 3 : Chemin réactionnel (c)→(a)

Les angles dièdres $\alpha(^{\circ})$ et $\beta(^{\circ})$ pour cet état sont égaux respectivement à $\alpha=73.4$, $\beta=142.2$ (c→a), $\alpha=69.1$, $\beta=164.4$ (c→b) et $\alpha=69.4$, $\beta=145.3$ (c→c). L'analyse vibrationnelle confirme la nature de l'état de transition (2), avec une seule fréquence imaginaire ($359.1i \text{ cm}^{-1}$ (A') (c→a), $512.8i \text{ cm}^{-1}$ (A) (c→b) et $477.4i \text{ cm}^{-1}$ (B_1) (c→c)) et la plus basse fréquence positive (369.7 cm^{-1} (A'') (c→a), 233.5 (A) (c→b) et 95.7 cm^{-1} (A_2)). L'écart HOMO/LUMO est de respectivement 3.101 eV (c→a), 2.377 eV (c→b) et 2.578 eV (c→c). La barrière d'activation pour chaque réarrangement polytopal est de 20.8 kcal/mol (c→a), 41.5 kcal/mol (c→b) et de 32.1 kcal/mol (c→c). Le chemin réactionnel (b→a) peut être représenté par un mécanisme à deux étapes : (b→c) et (c→a). ce mécanisme passe par une structure intermédiaire (c), les états de transition des deux étapes ont été identifiés précédemment, les

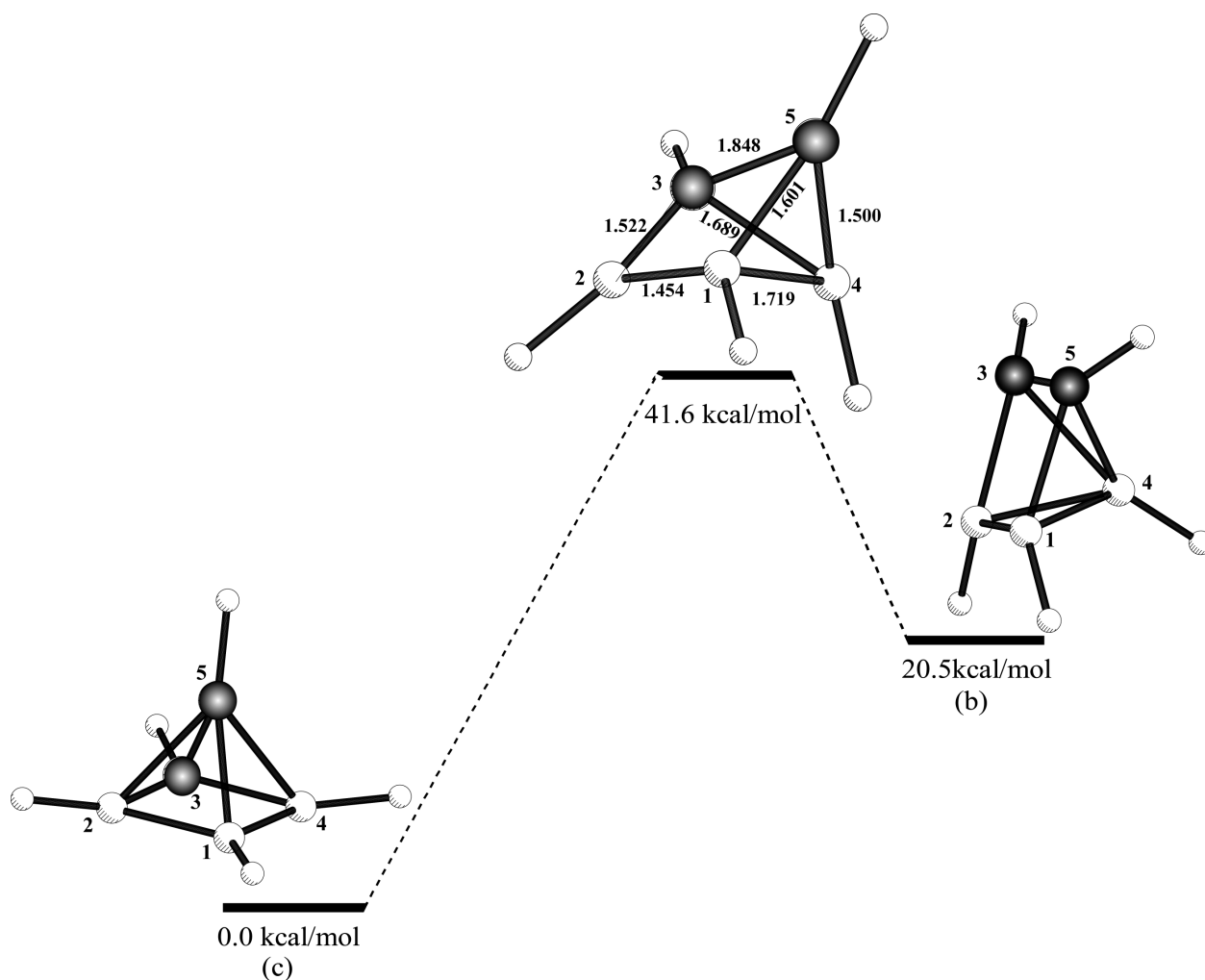


Figure 4 : Chemin réactionnel (c)→(b)

barrières d'énergie sont déjà calculées (voir figure 6). Les réarrangements polytopaux (a→a) et (b→b) sont représentés respectivement par les figures 7 et 8. Les coordonnées réactionnelles choisies, sont les angles dièdres $\alpha(^{\circ})$ et $\beta(^{\circ})$ qui sont indiqués dans le schéma 1. La géométrie optimisée de l'état de transition (2) correspondant à chaque réarrangement polytopal est donnée sur les figures 7 et 8. Les angles dièdres α et β pour cet état sont égaux respectivement à $\alpha=78$, $\beta=141$ (a→a) et $\alpha=77$, $\beta=141.5$ (b→b). L'analyse vibrationnelle confirme la nature de l'état de

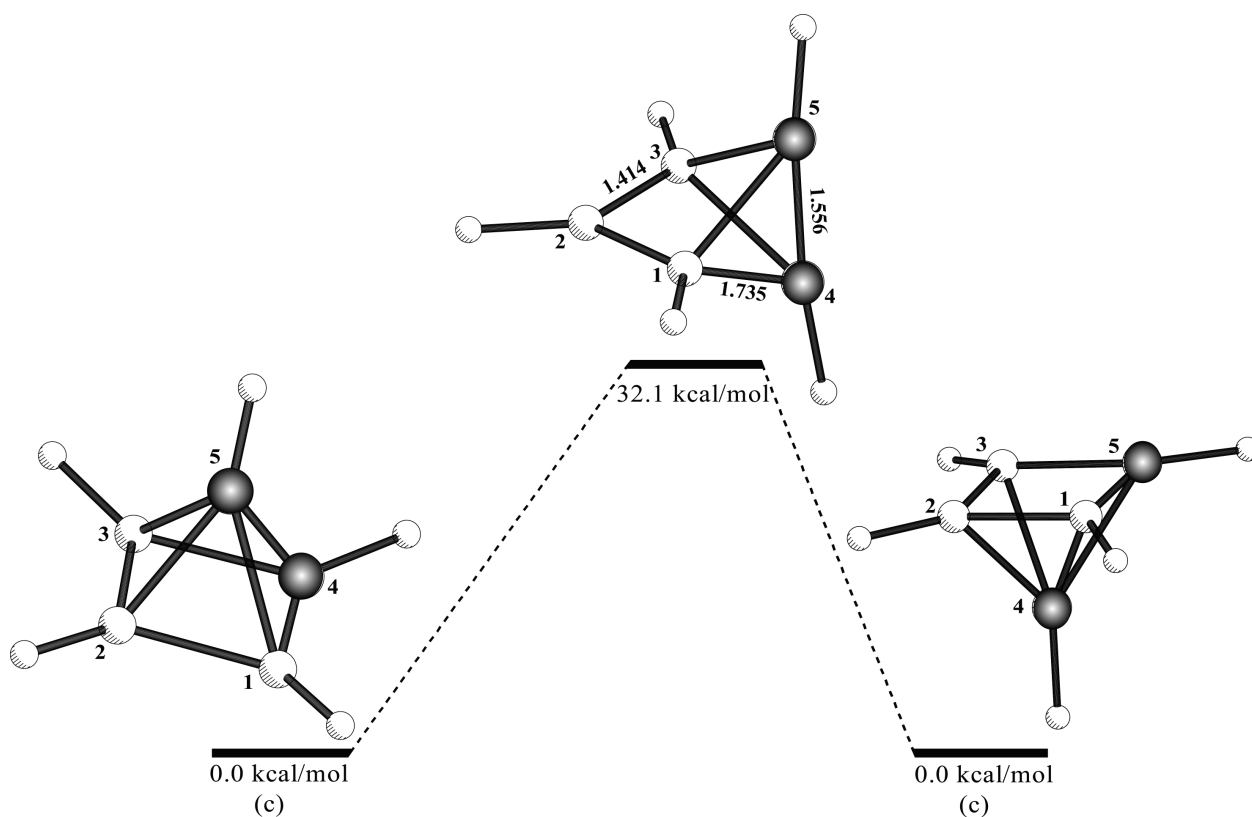


Figure 5 : Chemin réactionnel (c)→(c)

transition (2), avec une seule fréquence imaginaire ($690.4i \text{ cm}^{-1}$ (B_2) ($a \rightarrow a$) et $398.7i \text{ cm}^{-1}$ (A'') ($b \rightarrow b$)) et la plus basse fréquence positive correspond respectivement à 227.9 cm^{-1} (B_1) ($a \rightarrow a$) et à 375.8 cm^{-1} (A') ($b \rightarrow b$). L'écart HOMO/LUMO est de respectivement 1.958 eV ($a \rightarrow a$) et 2.862 eV ($b \rightarrow b$). La barrière d'activation pour chaque réarrangement polytopal est de 38.7 kcal/mol ($a \rightarrow a$) et 18.8 kcal/mol ($b \rightarrow b$). Les résultats énergétiques (en kcal/mol) de tous les arrangements polytopaux de $C_3B_2H_5^-$ sont résumés dans le schéma 3.

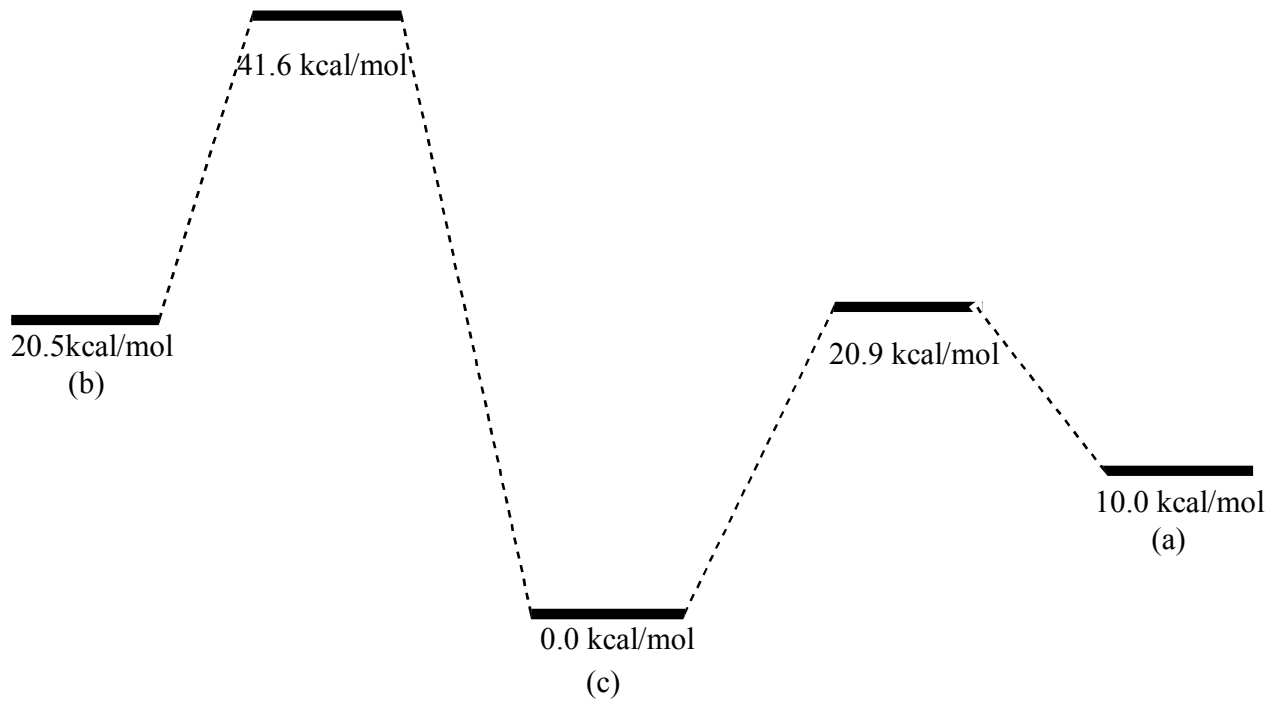


Figure 6: Chemin réactionnel (b) → (a)

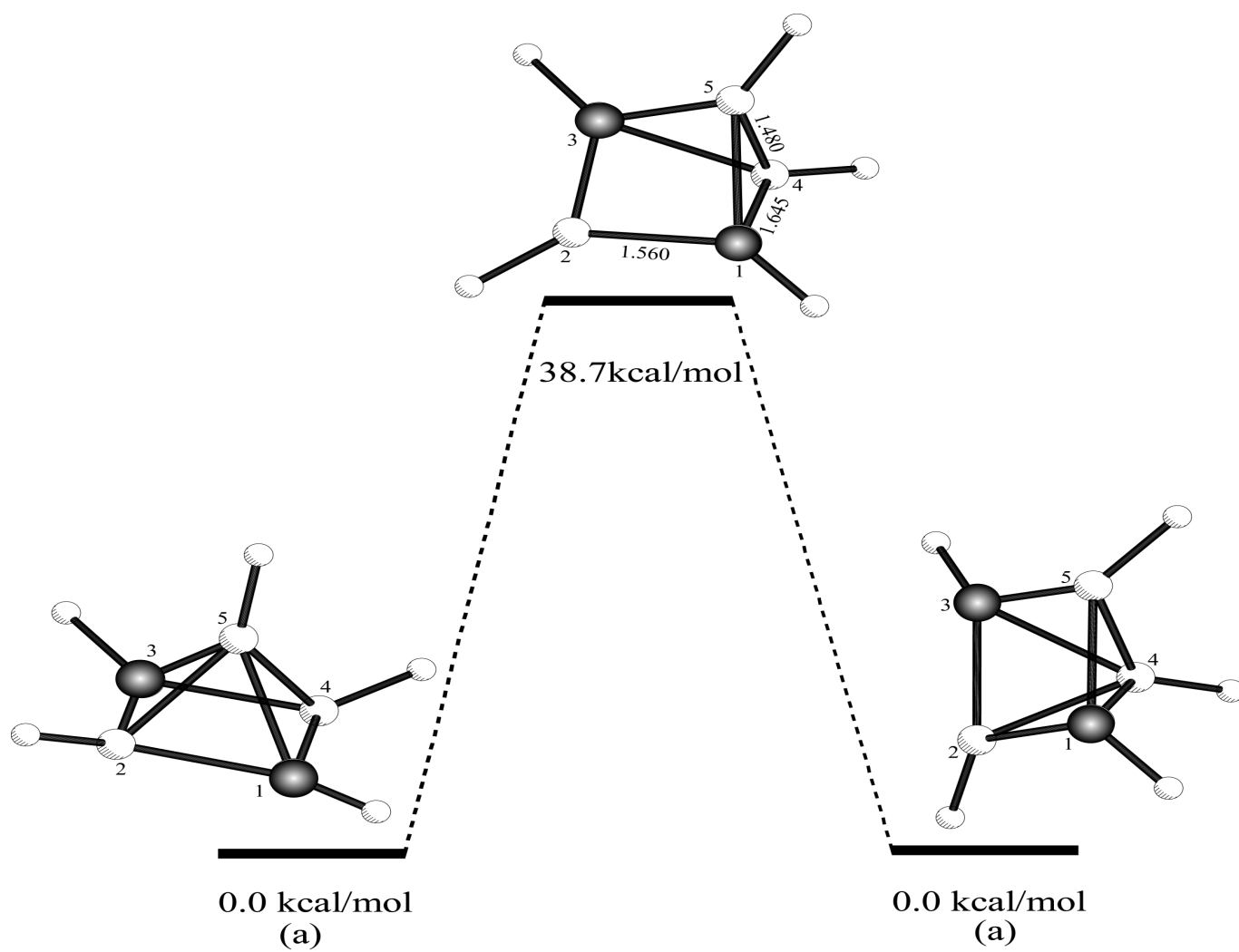


Figure 7: Chemin réactionnel (a)→(a)

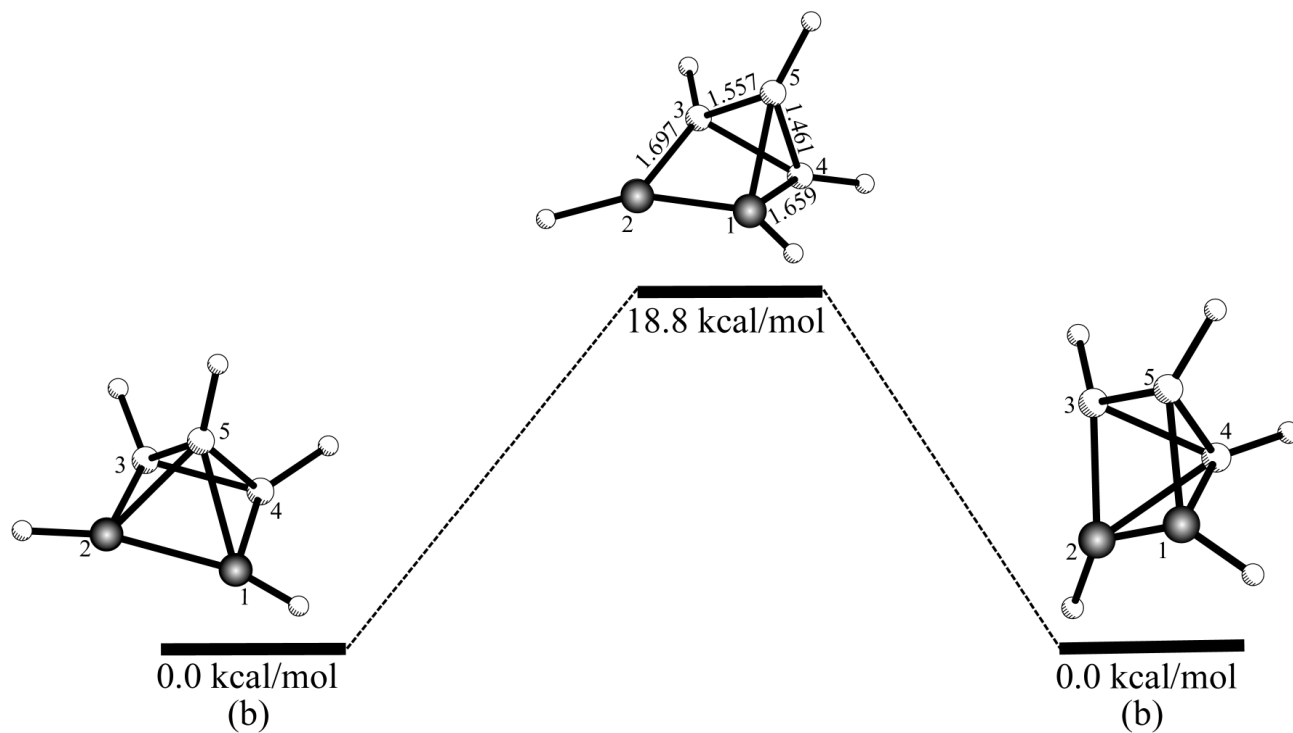
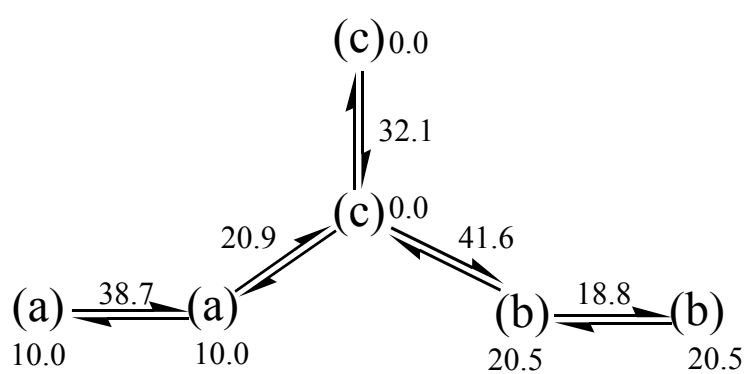
Figure 8: Chemin réactionnel (b) \rightarrow (b)

Schéma 3

4. Conclusion

L'exploration complète de la surface d'énergie potentielle correspondant au réarrangement polytopal de $C_5H_5^+$ a été effectuée dans un premier temps. Les résultats obtenus confirment les prédictions de Stohrer et Hoffmann¹ et par la suite de Wales et Bones¹¹, à savoir que l'interconversion entre deux pyramides conduit à un état de transition unique de symétrie C_{2v} . La barrière d'activation calculée indique que cette réaction est thermiquement possible. Cette étude a été étendue aux systèmes isoélectroniques P_5^+ et Sb_5^+ , les calculs montrent que ce processus est facile à réaliser avec les atomes lourds. Les différents arrangements polytopaux calculés pour $C_3B_2H_5^-$ montrent que les barrières d'activations sont faibles quand il s'agit des ruptures des liaisons B(sommet)-B(base) et B(base)-C(sommet) alors que celles-ci sont grandes quand il s'agit des liaisons C(sommet)-C(base) et B(sommet)-C(base). Toutes ces études nous permettent d'étendre ce travail aux clusters organométalliques isolobaux tel que $[Co_3(CO)_12(C_2H_2)]^+$ dans lequel le processus d'interconversion entre deux pyramides à base carrée déformée Co_3C_2 peut être décrit comme un mouvement d' "essuie glace " du ligand C_2H_2 au dessus du triangle métallique Co_3 .²¹⁻²³ Ces systèmes organométalliques sont décrits dans le chapitre suivant.

Bibliographie

1. Stohrer, W. D.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1661.
2. Kollmar, H.; Smith, H. O.; Rague Schleyer, P. v., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 5834.
3. Dewar, M. J. S.; Haddon, R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 5836.
4. Hehre, W. J.; Rague Schleyer, P. v., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 5837.
5. Köhler, H. J.; Lischka, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 3479.
6. Schwarz, H., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 991.
7. Minkin, V. I.; Minyaev, R. M., *Russ. Chem. Rev.*, **1982**, *51*, 332.
8. Minkin, V. I.; Minyaev, *Progress in Theoretical Chemistry*, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, **1982** (p.121).
9. Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Ya.; Minkin, V. I., *Russ. Chem. Rev.* **1985**, *54*, 54.
10. Bouman, T. D.; Duncan, C. D.; Trindle, C., *Int. J. Quantum Chem.* **1977**, *11*, 399.
11. Wales, D. J.; Bone, R. G. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5399.
12. Feng, J.; Leszczynski, J.; Weiner, B.; Zerner, M. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 4648.
13. Glukhovtsev, M. N.; Reindl, B.; Rague Schleyer, P. v., *Mendeleev. Commun.*, **1993**, 100.
14. Glukhovtsev, M. N.; Bach, R. D.; Laiter, S., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 10952.
15. Masamune, S.; Sakai, M.; Ona, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8955.
16. Masamune, S.; Sakai, M.; Ona, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8956.
17. Hart, H.; Kuzuya, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8958.
18. Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebman, J. F.; Holmes, J. L.; Levin, R. D., Mallard, W. G., *J. Phys. Chem. Ref. Data Suppl.*, **1988**, *1*, 17.
19. Wade, K., in: B. F. G. (Ed.), *Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester, **1982**, p. 193.
20. Mingos, D. M. P.; Wales, D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, NJ, **1990**.
21. Jaouen, G.; Marinetti, A.; Saillard, J.-Y.; Sayer, B. G.; McGlinchey, M. J., *Organometallics*, **1982**, *1*, 225.

22. McGlinchey, M. J.; Mlekuz, M.; Bougeard, P.; Sayer, B. G.; Marinetti, A.; Saillard, J.-Y.; Jaouen, G., *Can. J. Chem.*, **1983**, *61*, 1319.
23. Saillard, J.-Y.; Garland, M. T.; Kahlal, S.; Halet, J.-F., in: L.J. Farrugia(Ed.), *The Synergy between Dynamics and Reactivity at Clusters and Surfaces*, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 465, Kluwer Academic, Dordrecht, **1995**, p. 285.
24. (a) Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *153*, 503. (b) Frisch, M.J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *166*, 275. (c) Frisch, M.J.; Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *166*, 281. (d) Head-Gordon, M.; Head-Gordon, T., *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *220*,122. (e) Saebo, S; Almløf, J.; *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, *94*, 5579.
25. (a) Petersson, G.; Al-Laham, M. A.; *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 6081. (b) Petersson, G.; Tensfeldt, T.; Montgomery, J. A., **1991**, *94*, 609
26. *Amsterdam Density Functional (ADF) Program*, version 2.0.3, Vrije Universiteit, Amsterdam, **1997**.
27. Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P.; *J. Chem. Phys.*, **1973**, *2*, 41.
28. Baerends, E. J.; Ros, P., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1978**, *S12*, 169.
29. Boerriger, P. M.; te Velde, G.; Baerends, E. J., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1988**, *33*, 87.
30. te Velde, G.; Baerends, E. J., *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
31. Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Chem.*, **1990**, *58*, 1200.
32. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*,4524.
33. Becke, A. D., *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.
34. Perdew, J. P., *Phys. Rev. B.*, **1986**, *33*, 8882.
35. Perdew, J. P., *Phys. Rev. B.*, **1986**, *33*, 7406.
36. Ziegler, T., *J. Phys. Chem.*, **1989**, *93*, 3050.
37. Verluis, L.; Ziegler, T., *J. Chem. Phys.*, **1988**, *322*, 88.
38. Gaussian 98 , Revision A.1; Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheesman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Stratmann, R. E.; Burant, J. C.; Dapprich, S.; Millam, J. M.; Daniels, A. D.; Kudin, K. N.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.;

Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G. A.; Ayala, P. Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D.K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Ortiz, J. V.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P. M.; Johnson, B. G.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E. S.; and Pople, J. A. (Gaussian Inc.: Pittsburgh, **1998**).

39. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.

40. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G., *Phys. Rev. B.*, **1988**, *41*, 785.

41. Gonzalez, C.; Schlegel, H. B., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*, 5523.

42. Gonzalez, C.; Schlegel, H. B., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 2154.

Chapitre IV

**Etude du comportement fluxionnel de
clusters $M_3L_n(ER)_2$**

1. Introduction

Les clusters à cinq sommets possédant 7 paires d'électrons de squelette (PES) adoptent la topologie d'une pyramide à base carrée *nido* qui elle-même s'inscrit dans un octaèdre en laissant un sommet vacant.^{1, 2} c'est le cas par exemple de l'un des isomères du cation $C_5H_5^+$ qui est le prototype de ce genre de cluster *nido* à 5 sommets et 7 PES. Lorsque les 5 atomes constituant les sommets de la pyramide sont de nature différente, plusieurs isomères de squelette, tous respectant la topologie d'une pyramide à base carrée (éventuellement déformée), sont possibles. C'est le cas des clusters organométalliques à 7 PES de formule générale $M_3L_n(ER)_2$ (E=C, N) pour lesquels deux géométries de pyramide à base « carrée » sont observées. Dans l'une de ces géométries, notée $M_3L_n(\mu_3-\eta^2-\parallel E_2R_2)$, l'entité E_2R_2 est orientée parallèlement à l'une des trois liaisons métal- métal (1). Dans l'autre géométrie notée $M_3L_n(\mu_3-E_2R_2)$, (2), les deux groupements ER pontent de part et d'autre un triangle isocèle ouvert d'atomes métalliques. Le processus d'interconversion entre deux pyramides à base carrée *nido* à 7 PES proposé par Stohrer et Hoffmann³ dans le cas de $C_5H_5^+$ peut être décrit comme mécanisme concerté, impliquant la rupture d'une liaison de squelette et la formation d'une autre liaison équivalente (voir chemin (A) dans la figure 1). Ce réarrangement structural est rigoureusement identique au mécanisme de "migration des sommets" dans les polyèdres *nido* (ici un octaèdre) proposé par McGlinchey et collaborateurs pour rendre compte du comportement fluxionnel de clusters organométalliques.⁴⁻⁸ Ce mécanisme est présenté dans la figure 1 (chemin (B)) et montre que l'interconversion entre différents isomères est facilitée lorsqu'un sommet vacant est présent dans le polyèdre fondamental du cluster *nido* à 7 PES isoélectronique à (1). Ce mouvement est analogue au mouvement d' "essuie-glace" du ligand E_2R_2 au dessus du triangle métallique proposé par Schilling et Hoffmann à partir de calculs en méthode de Hückel étendue.⁹ Le comportement fluxionnel des clusters organométalliques à 7 PES *nido* a été mis en évidence expérimentalement par Deeming à partir des résultats RMN.¹⁰

Dans ce travail, nous proposons d'étudier en détail le chemin de la réaction d'interconversion du cluster modèle $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel \text{C}_2\text{H}_2)^+$, selon le chemin (B) en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'état de transition de réarrangement polytopal a une structure panier (**3**), où les trois atomes de cobalt et un atome de carbone forment le cœur du panier et l'autre atome de carbone forme l'anse du panier. Ce travail a été étendu aussi au cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel \text{N}_2\text{H}_2)$. Nous avons étudié aussi les isomères *nido* (**2**) correspondant respectivement aux formes modèles $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\text{C}_2\text{H}_2)^+$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\text{N}_2\text{H}_2)$. De plus nous nous sommes intéressés aux formes oxydées et réduites. On sait en particulier que pour un compte de 6 PES ce type de clusters adopte deux géométries possibles de bipyramide à base « triangulaire ». Dans l'une de ces géométries notées $\text{M}_3\text{L}_n(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp \text{E}_2\text{R}_2)$, l'entité E_2R_2 est orientée perpendiculairement à l'une des trois liaisons métal- métal (**4**). Dans l'autre géométrie notée $\text{M}_3\text{L}_n(\mu_3\text{-}\text{E}_2\text{R}_2)$, (**5**), les deux groupements ER pontent de part et d'autre un triangle équilatéral d'atomes métalliques.

2. Méthode de calcul

Les calculs en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été faits au moyen du logiciel Amsterdam Density Functional (ADF)¹¹ développé par Baerends et collaborateurs,¹²⁻¹⁵ en utilisant la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair pour l'approximation de la densité locale (LDA)¹⁶ et les potentiels de Becke^{17, 18} et Perdew^{19, 20} (BP) pour les corrections non locales d'échange et de corrélation. La base standard IV de ADF est utilisée, cela veut dire que les couches de valence de H 1s, C 2s et 2p, N 2s et 2p, O 2s et 2p, Co 3d et 4s, Fe 3d et 4s sont décrites par des orbitales de type Slater (STO) triple- ζ et étendues avec une simple fonction de polarisation simple- ζ : 2p pour H, 4p pour Co et Fe, 3d pour C, O et N. L'approximation du potentiel du cœur est employée pour traiter les couches internes : 1s pour C, N, et O, 3p pour Co et Fe. Les structures sont optimisées totalement en utilisant la méthode du gradient analytique mise au point par Verluis et Ziegler.²¹

3. Résultats et discussion

3.1 Cluster $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{H}_2^+$

- *L'isomère $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{C}_2\text{H}_2)^+$ de conformation (1)*

Les principales données géométriques de $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{C}_2\text{H}_2)^+$ optimisées en méthodes LDA et BP sont résumées dans le tableau 1. Les fréquences des modes normaux de vibration obtenues en méthode BP pour cette structure de symétrie C_s sont portées dans le tableau 2. L'examen de ce tableau montre que pour cet état, les fréquences sont toutes positives ce qui montre que l'on est en présence d'un minimum stable. L'écart HOMO/LUMO est de 1.77 eV en méthode BP.

- *Arrangement polytopal associé au mouvement d' "essuie-glace"*

Le chemin réactionnel associé à ce réarrangement polytopal décrit par la figure 1 (chemin (B)) a été traité en méthode BP. Le chemin réactionnel est de symétrie C_1 . La coordonnée réactionnelle CR choisie est l'angle dièdre C(2)-C(1)-Co(3)-Co(5), défini dans la figure 1 (chemin (B)). La symétrie de l'état de transition (**3**) (figure 2) est C_s . La structure de l'état de transition correspond à la structure panier où le ligand C_2H_2 est dirigé perpendiculairement à la liaison métal- métal vers l'autre atome de métal comme le montre la figure 1. La géométrie de cet état (**3**) a été optimisée en méthodes LDA et BP. Les résultats correspondants sont portés dans le tableau 4. L'analyse vibrationnelle confirme la nature de l'état de transition de (**3**), avec une fréquence imaginaire importante ($352.6i \text{ (A") cm}^{-1}$). L'écart énergétique HOMO/LUMO pour (**3**) est de 1.43 eV en méthode BP. La barrière d'activation calculée est de 13.3 kcal/mol. La réaction est donc possible. Cette valeur est en très bon accord avec les données expérimentales sur le cluster isoélectronique.¹⁰

3.2 Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{N}_2\text{H}_2$

- L'isomère $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{N}_2\text{H}_2)$ de conformation (1)

Les principales données structurales optimisées en méthodes LDA et BP pour $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{N}_2\text{H}_2)$ sont portées dans le tableau 1. Les fréquences des modes normaux de vibration obtenues en méthode BP pour cette structure de symétrie C_s sont rassemblées dans le tableau 3. L'analyse de ce tableau montre l'existence d'une seule fréquence imaginaire dont la valeur très faible ($20.8i \text{ (Å}^{-1}\text{) cm}^{-1}$) n'est pas significative au niveau de la précision considérée. Il est donc très probable qu'une telle structure corresponde à un état stationnaire stable. L'écart HOMO/LUMO est de 1.98 eV en méthode BP.

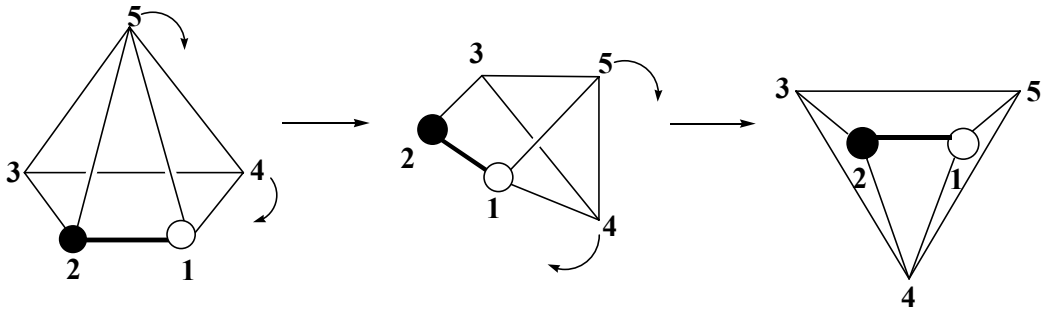
- Arrangement polytopal associé au mouvement d' "essuie-glace"

Le processus réactionnel associé à ce réarrangement polytopal décrit par la figure 1 (chemin (B)) a été traité en méthode BP. La symétrie du chemin réactionnel est C_1 . La coordonnée réactionnelle CR choisie est l'angle dièdre N(2)-N(1)-Fe(3)-Fe(5), défini dans la figure 1 (chemin (B)), la symétrie de l'état de transition (3) est C_s . La structure de l'état de transition correspond à la structure panier où le ligand N_2H_2 est orienté perpendiculairement à la liaison métal- métal vers l'autre atome de métal comme le présente la figure 1. La géométrie de cet état (3) (figure 2) a été optimisée en méthodes LDA et BP. Les résultats correspondants sont résumés dans le tableau 4. L'analyse vibrationnelle confirme la nature de l'état de transition de (3), avec une fréquence imaginaire importante ($381.0i \text{ (Å}^{-1}\text{) cm}^{-1}$). L'écart énergétique HOMO/ LUMO pour (3) est de 0.84 eV en méthode BP. La barrière d'activation de ce processus est de 22.22 kcal/mol. La réaction est donc possible.

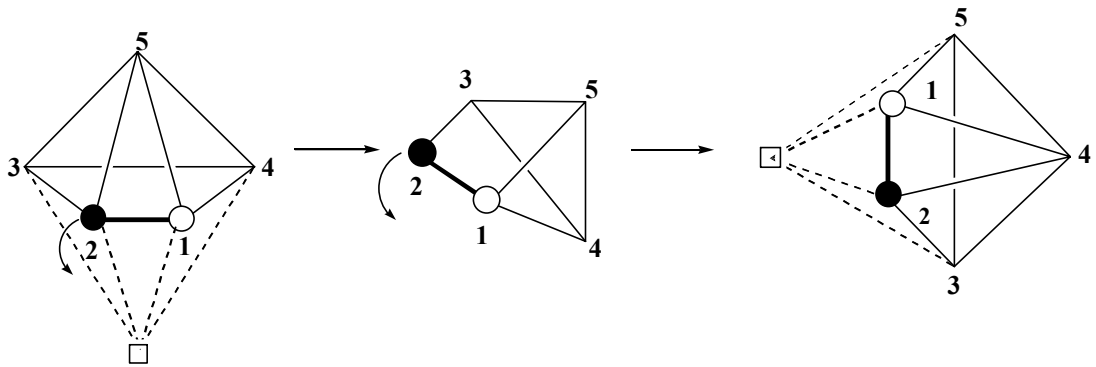
3.3 Etude comparative entre les deux isomères de structure pyramide nido

3.3.1 L'isomère $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}C_2H_2)^+$ de conformation (2)

Les résultats essentiels obtenus en méthodes LDA et BP pour les structures (1) et (2) (figure 2), sont rassemblés dans le tableau 5. L'examen de ce tableau montre que l'écart HOMO/LUMO est important pour la structure (2) par comparaison à la



Chemin (A)



Chemin (B)

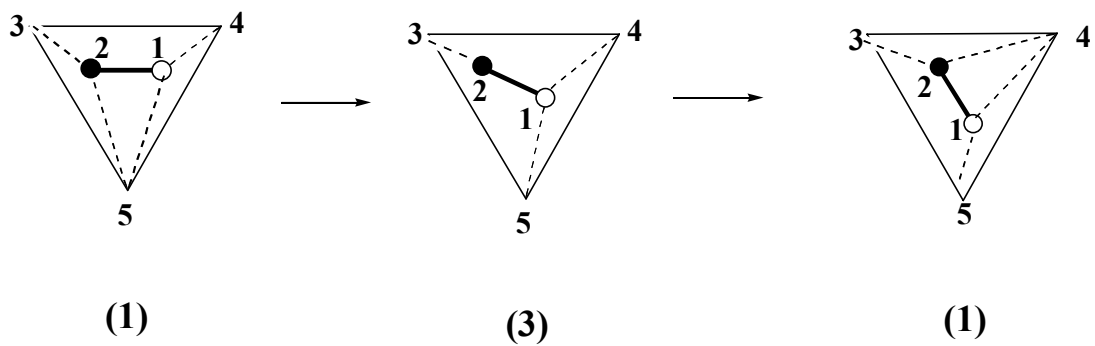


Figure 1

Tableau 1: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\|\text{C}_2\text{H}_2)^+$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\|\text{N}_2\text{H}_2)$ dans leurs conformations de type (1) (symétrie Cs).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\ \text{C}_2\text{H}_2)^+$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\ \text{N}_2\text{H}_2)$	
	LDA	BP	LDA	BP
M ₃ -M ₄	2.511	2.607	2.533	2.635
M ₃ -M ₅	2.443	2.528	2.554	2.667
E ₁ -E ₂	1.360	1.363	1.348	1.369
E ₂ -M ₃	1.930	1.963	1.907	1.936
E ₂ -M ₅	2.024	2.075	1.936	1.987
E ₂ -H ₂	1.097	1.093	1.028	1.025
M ₃ -CO(terminal)	1.801	1.851	1.770	1.810
M ₅ -CO(terminal)	1.790	1.837	1.770	1.807
E ₂ -M ₅ -M ₃	50.1	49.3	47.8	46.4
E ₂ -M ₃ -M ₅	53.6	53.2	48.8	48.0
E ₁ -M ₅ -E ₂	39.3	38.4	40.7	40.3
H ₂ -E ₂ -M ₃	124.9	124.1	134.2	134.3
E ₁ -E ₂ -H ₂	127.2	126.9	116.7	115.3
$\alpha =$ M ₅ -E ₁ -M ₃ -M ₄	88.4	88.6	94.1	95.3
$\beta =$ E ₂ -E ₁ -M ₃ -M ₅	91.6	91.4	85.9	84.9

Tableau 2 : Les fréquences des modes normaux de vibration calculées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\|\text{C}_2\text{H}_2)^+$ dans la conformation de type (1) (symétrie Cs).

Méthode	Fréquences (cm^{-1})				
BP	11.2(A'')	40.0(A'')	43.5(A')	48.7(A'')	50.0(A')
	62.7(A'')	71.12(A')	74.6(A'')	79.7(A')	82.8(A'')
	88.4(A')	89.2(A'')	90.4(A')	92.6(A')	93.9(A'')
	99.5(A')	102.3(A')	105.5(A')	165.6(A')	174.3(A'')
	208.4(A')	266.8(A'')	321.5(A'')	323.1(A')	341.4(A')
	342.2(A'')	363.5(A')	367.0(A'')	367.0(A'')	390.2(A')
	401.5(A'')	403.7(A')	410.5(A'')	414.3(A'')	423.0(A'')
	430.5(A'')	432.2(A')	447.1(A')	449.6(A'')	450.6(A')
	471.0(A')	471.7(A')	483.8(A'')	485.2(A'')	492.0(A'')
	493.1(A')	499.2(A')	503.4(A'')	509.6(A')	511.5(A')
	518.5(A'')	559.0(A'')	606.3(A')	802.0(A')	908.5(A'')
	987.9(A')	1124.5(A')	1377.1(A'')	2026.8(A')	2038.0(A'')
	2044.9(A'')	2053.8(A')	2055.0(A'')	2063.4(A')	2079.3(A'')
	2080.0(A')	2109.0(A')	3061.1(A'')	3080.1(A')	

Tableau 3: Les fréquences des modes normaux de vibration calculées en méthode DFT pour $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel \text{N}_2\text{H}_2)$ dans la conformation de type (1) (symétrie Cs).

Méthode	Fréquences (cm^{-1})				
BP	20.8i(A'')	25.1(A'')	43.7(A')	59.1(A'')	66.3(A')
	68.4(A'')	74.8(A')	75.0(A'')	83.7(A')	87.0(A'')
	94.6(A')	95.5(A'')	96.3(A')	99.7(A')	101.7(A'')
	110.5(A')	111.0(A'')	117.3(A')	169.4(A')	172.0(A'')
	204.0(A')	305.9(A'')	344.3(A'')	351.9(A')	380.3(A')
	383.0(A'')	404.5(A')	413.7(A'')	429.6(A'')	432.5(A')
	439.4(A'')	442.2(A')	451.8(A'')	461.8(A')	466.9(A'')
	469.2(A'')	470.9(A')	484.6(A')	484.7(A'')	486.5(A')
	509.1(A')	527.2(A')	528.4(A'')	540.4(A'')	553.2(A'')
	560.5(A')	577.8(A')	577.9(A'')	578.5(A')	593.3(A')
	603.9(A'')	609.3.0(A'')	612.4(A')	733.0(A')	752.8(A'')
	1131.4(A')	1228.3(A')	1372.6(A'')	1942.1(A')	1947.4(A'')
	1959.2(A'')	1965.3(A')	1967.6(A'')	1987.5(A')	2003.7(A'')
	2004.6.0(A')	2050.2.0(A')	3377.2(A'')	3389.9(A')	

Tableau 4: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)$ dans leurs conformations de type (3) (symétrie C_s).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^+$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)$	
	LDA	BP	LDA	BP
M_3-M_4	2.487	2.575	2.628	2.734
M_4-M_5	2.423	2.508	2.432	2.532
E_1-E_2	1.350	1.355	1.333	1.353
E_1-M_4	1.966	2.012	1.942	1.986
E_2-M_3	1.900	1.935	1.837	1.869
$E_2\dots M_5$	2.406	2.481	2.423	2.502
H_1-E_1	1.095	1.093	1.026	1.024
H_2-E_2	1.105	1.101	1.037	1.033
$M_3\text{-CO}(\text{terminal})$	1.806	1.855	1.769	1.809
$M_5\text{-CO}(\text{terminal})$	1.797	1.844	1.769	1.806
$M_3-M_5-E_1$	75.0	73.3	71.7	75.0
$M_3-E_2-H_2$	120.0	120.0	126.7	127.5
$E_2-E_1-H_1$	127.9	126.8	116.0	115.2
$E_1-E_2-H_2$	125.8	126.1	114.8	114.2
$\alpha=$ $M_5-E_1-M_3-M_4$	89.4	89.0	86.6	87.2
$\beta = \gamma$ $E_2-E_1-M_3-M_5$	135.3	135.5	136.7	136.4

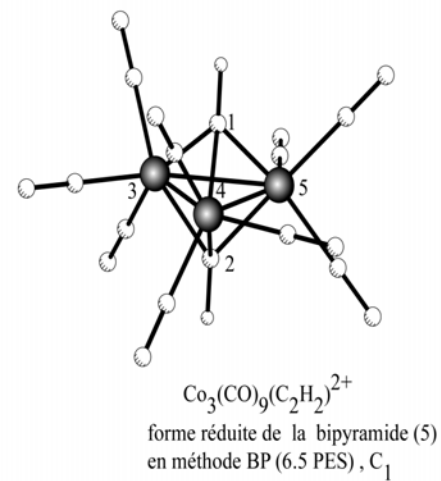
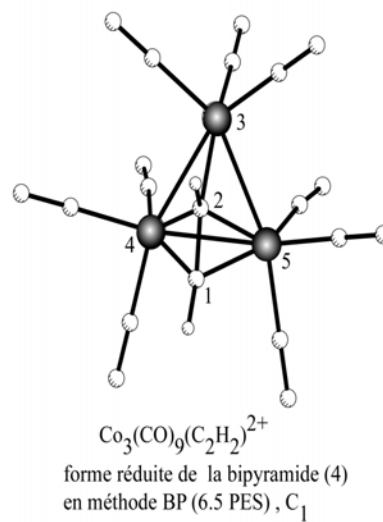
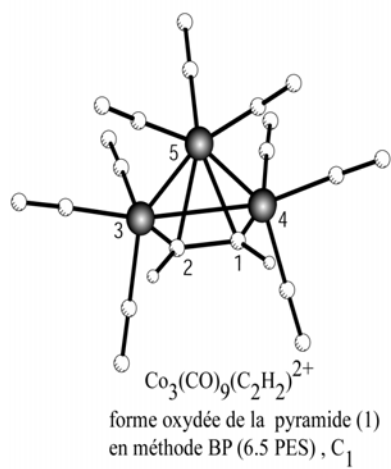
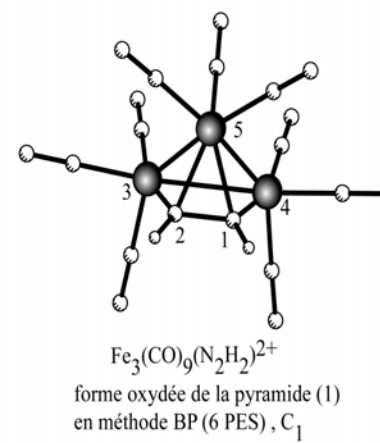
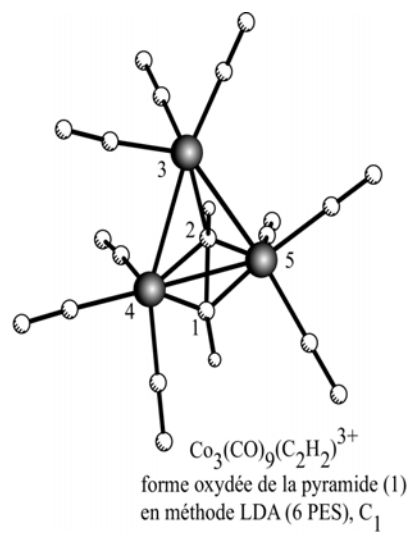
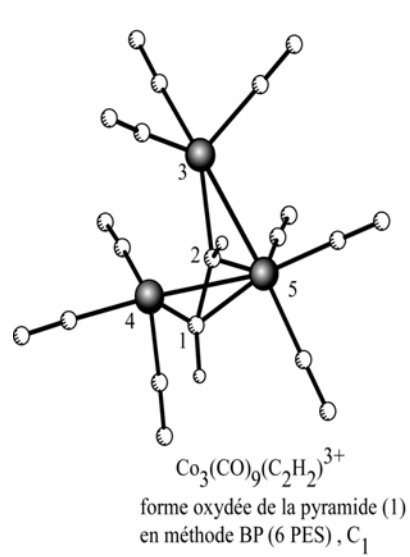


Figure 3

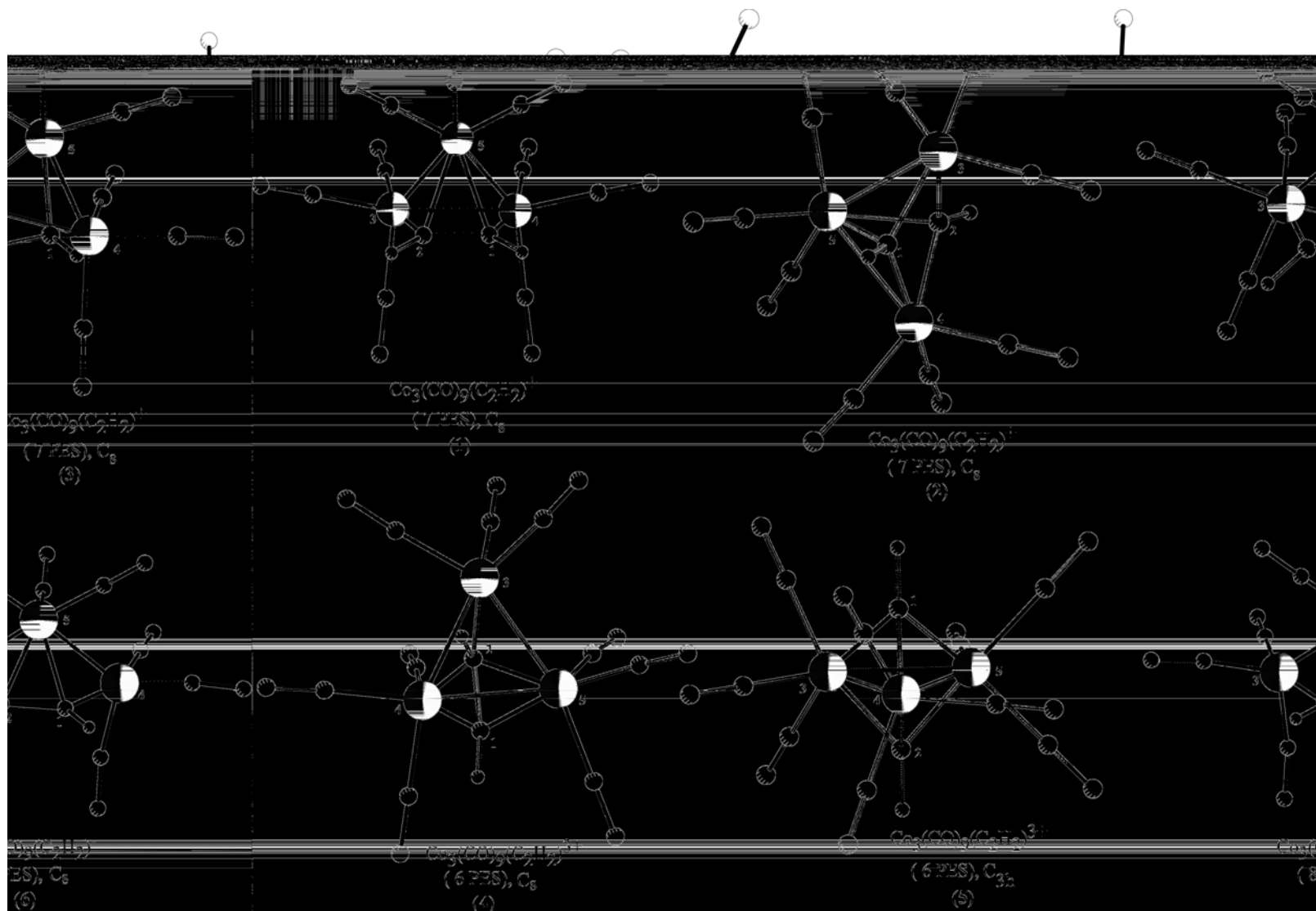


Figure 2

Tableau 5 : Les principaux résultats en méthode DFT de $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^m$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)^m$

	Energie de liaison (eV)		Energie relative kcal/mol		Ecart HOMO/LUMO (eV)	
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^-$ (8 PES) (6)	-205.5	-187.6			1.68	0.89
$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ (7 PES) (1)	-195.6	-178.0	0.0	0.0	2.08	1.77
(2)	-194.2	-176.7	32.1	30.7	2.64	2.32
(3)	-194.9	-177.5	16.6	13.4	1.54	1.43
$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^{2+}$ (6.5 PES) forme oxydée de (1)	-182.9	-165.8	11.5	8.4	0.40	0.59
forme réduite de (4)	-183.4	-166.2	0.0	0.0	0.57	0.88
forme réduite de (5)	-182.4	-165.3	21.8	19.9	0.48	0.76
$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^{3+}$ (6 PES) forme oxydée de (1)	-166.4	-149.4	25.4	13.4	0.46	0.78
(4)	-167.5	-150.4	0.0	0.0	1.46	1.19
(5)	-167.2	-150.2	6.4	5.5	2.44	2.14
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)^{2-}$ (8 PES) (6)	-207.1	-189.1			1.37	1.19
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)$ (7 PES) (1)	-205.8	-187.7	10.6	16.4	2.26	1.98
(2)	-206.3	-188.4	0.0	0.0	2.13	2.36
(3)	-204.6	-186.4	37.8	22.4	1.00	0.84
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)^+$ (6.5 PES) forme oxydée de (1)	-197.7	-179.9	19.0	22.2	0.36	0.48
forme réduite de (4)	-197.2	-179.4	31.0	35.5	0.36	0.57
forme réduite de (5)	-198.5	-180.9	0.0	0.0	0.34	0.54
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)^{2+}$ (6 PES) forme oxydée de (1)	-185.5	-168.2	46.1	43.6	0.28	0.79
(4)	-185.8	-168.1	39.4	45.4	1.31	1.09
(5)	-187.5	-170.1	0.0	0.0	2.47	2.31

structure (1), alors que la stabilité relative prévoit que la structure (1) est plus stable que la seconde (2). Notons que l'écart énergétique entre les deux structures est de l'ordre de 30.7 kcal/mol en méthode BP. Les principales données structurales optimisées en méthodes LDA et BP pour cette structure de symétrie Cs sont consignées dans le tableau 6. Les fréquences des modes normaux de vibration sont portées dans le tableau 7. L'examen de ce tableau montre l'existence d'une seule fréquence imaginaire dont la valeur faible ($21.5i$ (A") cm^{-1}), n'est pas significative au niveau de calcul considéré. Il est donc probable qu'une telle structure corresponde à un état stationnaire.

3.3.2 L'isomère $Fe_3(CO)_9(\mu_3-N_2H_2)$ de conformation (2)

Les grandeurs énergétiques calculées en méthodes LDA et BP pour les structures (1) et (2) (figure 2), sont résumées dans le tableau 5. L'analyse de ce tableau montre que l'écart HOMO/LUMO est important pour la structure (2) par comparaison à la structure (1), alors que la stabilité relative prévoit que la structure (2) est plus stable que la première (1). Nous relevons un écart énergétique entre les deux structures de 16.5 kcal/mol en méthode BP. Les principales données structurales optimisées en méthodes LDA et BP pour cette structure de symétrie Cs sont portées dans le tableau 6. Les fréquences des modes normaux de vibration sont résumées dans le tableau 8. L'analyse de ce tableau montre l'existence d'une seule fréquence imaginaire dont la valeur faible ($24.6i$ (A") cm^{-1}), n'est pas significative au niveau de la précision considérée. Il est donc probable qu'une telle structure corresponde à un état stationnaire.

3.4 Etude comparative entre les deux isomères de structure bipyramide *closo*.

3.4.1 $Co_3(CO)_9(\mu_3-C_2H_2)^{3+}$ de conformation (4) (symétrie C_2) et (5) (symétrie C_{3h})

Les principaux résultats obtenus en méthodes LDA et BP pour les structures (4) et (5) (figure 2), sont portés dans le tableau 5. L'analyse de ce tableau montre que l'écart HOMO/LUMO est important pour la structure (5) par comparaison à la structure (4), alors que la structure (4) est plus stable que la structure (5) de 6.4 kcal/mol en méthode LDA et de 5.5 kcal/mol en méthode BP. Les données structurales

Tableau 6: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^+$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)$ dans leurs conformations de type (2) (symétrie Cs).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^+$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)$	
	LDA	BP	LDA	BP
$\text{M}_3\text{-M}_5$	2.412	2.473	2.430	2.502
$\text{M}_3\text{.....M}_4$	3.064	3.106	3.054	3.112
$\text{E}_1\text{...E}_2$	2.229	2.255	2.226	2.253
$\text{E}_1\text{-M}_3$	1.912	1.936	1.911	1.944
$\text{E}_1\text{-M}_5$	1.952	1.993	1.931	1.978
$\text{E}_2\text{-M}_3$	1.914	1.946	1.916	1.954
$\text{E}_2\text{-M}_5$	1.949	1.982	1.947	1.988
$\text{H}_1\text{-E}_1$	1.100	1.098	1.026	1.024
$\text{M}_3\text{-CO}(\text{terminal})$	1.819	1.871	1.781	1.822
$\text{M}_5\text{-CO}(\text{terminal})$	1.798	1.845	1.773	1.811
$\text{M}_3\text{-E}_2\text{-M}_4$	106.4	105.9	105.7	105.6
$\text{E}_1\text{-M}_5\text{-M}_3$	50.6	50.0	50.4	50.0
$\text{E}_1\text{-M}_3\text{-E}_2$	71.3	71.0	71.1	70.6
$\text{H}_2\text{-E}_2\text{-M}_3$	124.5	124.4	125.6	125.5

Tableau 7: Les fréquences des modes normaux de vibration calculées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2\text{H}_2)^+$ dans la conformation de type (2) (symétrie Cs).

Méthode	Fréquences (cm^{-1})				
BP	21.5i(A'')	31.0(A'')	38.1(A')	55.3(A'')	59.5(A')
	65.8(A'')	67.2(A')	70.1(A'')	71.6(A')	75.5(A')
	80.7(A'')	81.8(A')	81.9(A'')	90.1(A'')	99.2(A')
	100.2(A')	100.6(A'')	113.5(A')	181.7(A')	215.3(A'')
	240.9(A')	296.6(A')	314.7(A'')	340.2(A'')	355.1(A')
	355.2(A'')	364.3(A')	370.3(A'')	373.7(A'')	383.7(A')
	386.2(A')	394.0(A')	397.3(A'')	413.3(A')	416.3(A')
	434.9(A'')	437.1(A')	450.0(A')	456.5(A'')	468.3(A'')
	469.8(A')	477.8(A'')	483.6(A'')	483.7(A')	497.2(A')
	498.6(A'')	498.8(A')	507.5(A'')	508.4(A')	542.2(A')
	558.0(A'')	621.2(A'')	635.1(A')	641.3(A')	819.0(A')
	878.9(A')	923.3(A'')	965.4(A'')	2045.0(A'')	2052.9(A'')
	2054.5(A')	2060.5(A')	2066.2(A'')	2068.8(A')	2080.7(A')
	2090.7(A'')	2116.0(A')	3023.7(A')	3029.8(A')	

Tableau 8: Les fréquences des modes normaux de vibration calculées en méthode DFT pour $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N}_2\text{H}_2)$ dans la conformation de type (2) (symétrie C_s).

Méthode	Fréquences (cm^{-1})				
BP	24.6i(A'')	10.6i(A'')	39.1(A')	55.5(A'')	59.3(A')
	66.3(A')	69.6(A'')	71.2(A')	73.7(A')	76.5(A'')
	82.7(A'')	83.6(A')	87.2(A'')	92.1(A')	101.6(A')
	103.7(A'')	109.1(A'')	115.9(A')	191.0(A')	218.9(A'')
	265.6(A')	333.5(A')	355.2(A'')	397.8(A'')	398.4(A')
	406.8(A'')	417.5(A')	427.6(A')	430.4(A'')	435.4(A'')
	440.2(A'')	447.6(A')	451.8(A')	457.8(A')	468.3(A')
	474.5(A'')	484.0(A')	487.9(A'')	492.9(A'')	499.5(A')
	523.2(A')	529.9(A')	544.0(A'')	553.7(A')	557.7(A'')
	562.5(A'')	581.0(A'')	591.0(A')	604.8(A'')	607.1(A')
	618.1(A')	624.6(A'')	634.2(A')	675.3(A')	823.7(A')
	874.5(A')	956.9(A'')	978.8(A'')	1964.5(A'')	1970.5(A')
	1976.4(A'')	1982.7(A')	1984.3(A'')	1987.8(A')	2016.1(A')
	2028.8(A'')	2060.8(A')	3415.8(A')	3422.3(A')	

essentielles, optimisées en méthodes LDA et BP pour la structure (4) de symétrie C_s et pour la structure (5) de symétrie C_{3h} sont résumées respectivement dans les tableaux 9 et 10.

3.4.2 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N}_2\text{H}_2)^{2+}$ de conformation (4) (symétrie C_s) et (5) (symétrie C_{3h})

Les résultats les plus importants calculés en méthodes LDA et BP pour les structures (4) et (5) (figure 2), sont consignés dans le tableau 5. L'analyse de ce tableau montre que l'écart HOMO/LUMO est important pour la structure (5) par comparaison à la structure (4), alors que la structure (5) est plus stable que la structure (4) de 39.4 kcal/mol en méthode LDA et de 45.4 kcal/mol en méthode BP. Les principales

données structurales optimisées en méthodes LDA et BP pour la structure (4) de symétrie Cs et pour la structure (5) sont résumées respectivement dans les tableaux 9 et 10.

3.5 Etude des formes oxydées de $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^+$

3.5.1 Les formes oxydées $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^{2+}$ et $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^{3+}$

L'oxydation à un électron de la pyramide *nido* à 7 PES, (1) a conduit à un état doublet de structure pyramide *nido* à 6,5 PES (figure 3). La différence d'énergie entre les deux espèces est de 12.7 eV en méthode LDA et 12.2 eV en méthode BP. Les principales données structurales de la forme oxydée de la structure (1), obtenues en méthodes LDA et BP sont réunies dans le tableau 11. L'oxydation à deux électrons de la pyramide *nido* à 7 PES, (1) a conduit à un état triplet de structure bipyramide (figure 3), la différence d'énergie entre les deux entités est de 29.2 eV (LDA) et 28.2 eV (BP). Les principales données géométriques obtenues en méthodes LDA et BP sont reportées dans le tableau 12. La réduction à un électron de la bipyramide *closo* à 6 PES, (4), donne un état doublet de structure bipyramide *closo* à 6,5 PES, la différence d'énergie entre les deux espèces est de -15.9 eV (LDA) et de -15.8 eV (BP). Les données géométriques obtenues en méthodes LDA et BP sont consignées dans le tableau 13. La réduction à un électron de la bipyramide *closo* à 6 PES, (5), a conduit à un état doublet de structure bipyramide *closo* à 6,5 PES, la différence d'énergie de liaison des deux espèces est de -15.2 eV en LDA et -15.1 eV en BP. Les données géométriques obtenues en méthodes LDA et BP sont résumées dans le tableau 14. Du point de vue de la stabilité structurale, l'oxydation à un électron de la pyramide *nido* (1) donne lieu à un état doublet de structure pyramide *nido* à 6,5 PES, la réduction de la structure *closo* (4) a conduit à un état doublet de structure bipyramide *closo* à 6,5 PES et la réduction de la structure (5) a conduit à un état doublet de structure bipyramide *closo* à 6,5 PES. Les résultats obtenus en méthode BP (tableau 5) montrent que la structure bipyramide *closo* à 6,5 PES, (forme réduite de la structure 4) est plus stable de 8.4 kcal/mol par comparaison à la structure pyramide *nido* à 6,5 PES et aussi plus stable de 19.9 kcal/mol par rapport

à la bipyramide *closo* (forme réduite de la structure **5**). De même l'oxydation à deux électrons de la pyramide *nido* (**1**) conduit à un état triplet de structure bipyramide à 6 PES. Les résultats obtenus en méthode BP montrent que la structure bipyramide *closo* à 6 PES (**4**) est plus stable de 5.5 kcal/mol par comparaison à la structure bipyramide *closo* à 6 PES (**5**) et de 13.4 kcal/mol par rapport à l'état triplet de structure bipyramide à 6 PES (forme oxydée de la pyramide *nido* (**1**)).

3.5.2 Les formes oxydées $Fe_3(CO)_9(N_2H_2)^+$ et $Fe_3(CO)_9(N_2H_2)^{2+}$

L'oxydation à un électron de la pyramide *nido* (7 PES), (**1**) donne lieu à un état doublet de structure pyramide *nido* à 6,5 PES (figure 3), la différence d'énergie entre les deux entités est de 8.1 eV (LDA) et 7.8 eV (BP). Les principales données géométriques de la forme oxydée de la structure (**1**), obtenues en méthodes LDA et BP sont reportées dans le tableau 11. L'oxydation à un électron de la pyramide *nido* à 7 PES, (**1**) a conduit à un état triplet de structure pyramide *nido* et non à une bipyramide comme dans le cas de $Co_3(CO)_9(C_2H_2)^{2+}$ (figure 3), la différence d'énergie de liaison des deux espèces est de 20.3 eV (LDA) et 19.5 eV (BP). Les principales données structurales calculées en méthodes LDA et BP sont réunies dans le tableau 12. La réduction à un électron de la bipyramide *closo* à 6,5 PES, (**4**), donne un état doublet de structure bipyramide *closo* à 6,5 PES, la différence d'énergie entre les deux entités est de -11.4 eV (LDA) et -11.3 eV (BP). Les données structurales obtenues en méthodes LDA et BP sont consignées dans le tableau 13. La réduction à un électron de la bipyramide *closo* à 6 PES, (**5**), donne lieu à un état doublet de structure bipyramide *closo* à 6,5 PES, la différence d'énergie entre les deux espèces est de -11.0 eV (LDA) et -10.8 eV (BP). Les principales données géométriques obtenues en méthodes LDA et BP sont résumées dans le tableau 14. L'analyse de ce tableau montre un allongement important de la liaison Fe_3-Fe_5 , ceci peut s'expliquer par le fait que l'électron occupe la LUMO qui a un caractère antiliant métal-métal. Du point de vue de la stabilité structurale, l'oxydation à un électron de la pyramide *nido* (**1**) a conduit à un état doublet de structure pyramide *nido* à 6,5 PES, la réduction de la

Tableau 9: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{C}_2\text{H}_2)^{3+}$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{N}_2\text{H}_2)^{2+}$ dans leurs conformations de type (4) (symétrie Cs).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{C}_2\text{H}_2)^{3+}$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{N}_2\text{H}_2)^{2+}$	
	LDA	BP	LDA	BP
M ₃ -M ₄	2.463	2.565	2.466	2.596
M ₄ -M ₅	2.532	2.622	2.673	2.773
E ₁ -E ₂	1.377	1.379	1.364	1.386
E ₁ -M ₄	1.927	1.961	1.894	1.925
E ₂ -M ₃	1.985	2.025	1.996	2.073
E ₂ -M ₅	2.015	2.071	2.055	2.058
H ₁ -E ₁	1.098	1.093	1.036	1.030
H ₂ -E ₂	1.109	1.105	1.036	1.031
M ₃ -CO(terminal)	1.825	1.880	1.789	1.832
M ₅ -CO(terminal)	1.837	1.895	1.800	1.840
M ₄ -M ₃ -M ₅	61.8	61.5	65.6	64.6
E ₂ -M ₃ -M ₅	52.5	52.0	51.4	51.3
M ₄ -E ₂ -M ₅	77.8	78.5	84.0	83.9
E ₁ -E ₂ -H ₂	119.1	119.1	116.0	114.0
H ₁ -E ₁ -E ₂	136.9	136.7	118.1	116.7

Tableau 10: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2\text{H}_2)^{3+}$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N}_2\text{H}_2)^{2+}$ dans leurs conformations de type **(5)** (symétrie C_{3h}).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2\text{H}_2)^{3+}$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N}_2\text{H}_2)^{2+}$	
	LDA	BP	LDA	BP
$\text{M}_3\text{-M}_4$	2.442	2.514	2.536	2.614
$\text{E}_1\text{-M}_4$	1.902	1.930	1.882	1.919
$\text{E}_1\text{...E}_2$	2.547	2.544	2.362	2.376
$\text{E}_1\text{-H}_1$	1.104	1.100	1.031	1.026
$\text{M}_3\text{-CO}(\text{terminal})$	1.856	1.921	1.812	1.860
$\text{H}_1\text{-E}_1\text{-M}_4$	132.0	131.2	128.9	128.3
$\text{E}_1\text{-M}_3\text{-M}_5$	50.1	49.4	47.6	47.2

structure *closo* (**4**) a conduit à un état doublet de structure bipyramide *closo* à 6,5 PES et la réduction de la structure (**5**) a conduit à un état doublet de structure bipyramide *closo*. Les résultats obtenus en méthode BP montrent que la structure bipyramide *closo* à 6,5 PES (forme réduite de la structure (**5**)) est plus stable de 22.2 kcal/mol par comparaison à la structure pyramide *nido* à 6,5 PES et aussi plus stable de 35.5 kcal/mol par rapport à la bipyramide *closo* (forme réduite de la structure (**4**)). De même pour l'oxydation à deux électrons de la pyramide *nido* (**1**) a conduit à un état triplet à 6 PES. Les résultats obtenus en méthode BP montrent que la structure bipyramide *closo* à 6 PES (**5**) est plus stable de 43.6 kcal/mol par comparaison à la structure pyramide *nido* à 6 PES (**1**) et de 45.4 kcal/mol par rapport à la structure bipyramide à 6PES (**4**).

Tableau 11: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{C}_2\text{H}_2)^{2+}$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{N}_2\text{H}_2)^+$, forme oxydée de la structure (**1**) (symétrie C_1).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{C}_2\text{H}_2)^{2+}$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\parallel\text{N}_2\text{H}_2)^+$	
	LDA	BP	LDA	BP
M ₃ -M ₄	2.654	2.771	2.662	2.769
M ₃ -M ₅	2.451	2.549	2.508	2.618
M ₄ -M ₅	2.451	2.551	2.507	2.618
E ₁ -E ₂	1.376	1.375	1.352	1.372
E ₁ -M ₄	1.897	1.940	1.895	1.936
E ₂ -M ₃	1.898	1.940	1.894	1.936
E ₁ -M ₅	2.032	2.076	1.941	1.976
E ₂ -M ₅	2.033	2.075	1.941	1.976
E ₁ -H ₁	1.100	1.095	1.031	1.026
E ₂ -H ₂	1.100	1.095	1.031	1.026
M ₃ -CO(terminal)	1.820	1.879	1.785	1.829
M ₄ -CO(terminal)	1.820	1.879	1.785	1.828
M ₅ -CO(terminal)	1.810	1.864	1.786	1.824

Tableau 12: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\|\text{C}_2\text{H}_2)^{3+}$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\|\text{N}_2\text{H}_2)^{2+}$, forme oxydée de la structure **(1)** (symétrie C_1).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\ \text{C}_2\text{H}_2)^{3+}$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\ \text{N}_2\text{H}_2)^{2+}$	
	LDA	BP	LDA	BP
M ₃ -M ₄	2.608	3.066	2.690	2.845
M ₃ -M ₅	2.487	2.726	2.542	2.740
M ₄ -M ₅	2.439	2.546	2.546	2.739
E ₁ -E ₂	1.339	1.358	1.352	1.380
E ₁ -M ₄	1.912	1.900	1.911	1.938
E ₂ -M ₃	2.139	2.153	1.915	1.939
E ₁ -M ₅	2.043	2.144	1.931	1.977
E ₂ -M ₅	1.951	1.973	1.928	1.978
E ₁ -H ₁	1.106	1.102	1.035	1.030
E ₂ -H ₂	1.098	1.095	1.034	1.030
M ₃ -CO(terminal)	1.893	1.986	1.798	1.842
M ₄ -CO(terminal)	1.832	1.889	1.799	1.853
M ₅ -CO(terminal)	1.839	1.893	1.845	1.887

Tableau 13: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{C}_2\text{H}_2)^{2+}$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{N}_2\text{H}_2)^+$, forme réduite de la structure (4) (symétrie C_1).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{C}_2\text{H}_2)^{2+}$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}\perp\text{N}_2\text{H}_2)^+$	
	LDA	BP	LDA	BP
M ₃ -M ₄	2.490	2.602	2.516	2.615
M ₃ -M ₅	2.490	2.604	2.515	2.616
M ₄ -M ₅	2.454	2.533	2.586	2.682
E ₁ -E ₂	1.343	1.345	1.364	1.382
E ₁ -M ₄	1.959	1.998	1.906	1.946
E ₁ -M ₅	1.959	1.998	1.907	1.947
E ₂ -M ₃	2.053	2.067	1.989	2.031
E ₂ -M ₄	2.030	2.088	2.025	2.079
E ₂ -M ₅	2.030	2.091	2.017	2.078
H ₁ -E ₁	1.093	1.089	1.029	1.025
H ₂ -E ₂	1.100	1.100	1.031	1.029
M ₃ -CO(terminal)	1.829	1.892	1.782	1.827
M ₄ -CO(terminal)	1.816	1.867	1.788	1.830
M ₅ -CO(terminal)	1.816	1.867	1.788	1.830

Tableau 14: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2\text{H}_2)^{2+}$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N}_2\text{H}_2)^+$, forme réduite de la structure (**5**) (symétrie C_1).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2\text{H}_2)^{2+}$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-N}_2\text{H}_2)^+$	
	LDA	BP	LDA	BP
M ₃ -M ₄	2.491	2.565	2.487	2.571
M ₃ -M ₅	2.492	2.565	2.835	2.896
M ₄ -M ₅	2.493	2.567	2.473	2.553
E ₁ -M ₃	1.903	1.935	1.904	1.945
E ₁ -M ₄	1.903	1.937	1.913	1.945
E ₁ -M ₅	1.903	1.936	1.901	1.937
E ₂ -M ₃	1.903	1.935	1.903	1.945
E ₂ -M ₄	1.903	1.937	1.913	1.945
E ₂ -M ₅	1.903	1.936	1.901	1.937
E ₁ ...E ₂	2.491	2.493	2.320	2.332
E ₁ -H ₁	1.100	1.097	1.026	1.023
E ₂ -H ₂	1.100	1.097	1.026	1.023
M ₃ -CO(terminal)	1.847	1.906	1.794	1.839
M ₄ -CO(terminal)	1.847	1.907	1.788	1.838
M ₅ -CO(terminal)	1.847	1.907	1.799	1.845

Tableau 15: Principales données structurales optimisées en méthode DFT pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^-$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)^{2-}$ dans leurs conformations de type (6) (symétrie C_s).

Distances(Å) et Angles (°)	$\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{C}_2\text{H}_2)^-$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{N}_2\text{H}_2)^{2-}$	
	LDA	BP	LDA	BP
$\text{M}_3\text{-M}_5$	2.543	2.724	2.650	2.833
$\text{M}_3\text{...M}_4$	3.516	3.271	3.609	3.834
$\text{E}_1\text{-E}_2$	1.375	1.387	1.372	1.400
$\text{E}_1\text{-M}_4$	1.968	1.996	1.917	1.957
$\text{E}_1\text{-M}_5$	2.006	2.047	1.947	2.004
$\text{H}_1\text{-E}_1$	2.543	2.724	2.650	2.833
$\text{M}_3\text{-CO}(\text{terminal})$	1.765	1.789	1.748	1.780
$\text{M}_5\text{-CO}(\text{terminal})$	1.774	1.814	1.768	1.795
$\text{M}_3\text{-M}_5\text{-M}_4$	87.5	73.8	85.8	85.1
$\text{E}_1\text{-M}_5\text{-M}_4$	49.6	46.9	46.2	43.7
$\text{E}_1\text{-M}_5\text{-E}_2$	40.1	39.6	41.3	40.8
$\text{H}_2\text{-E}_2\text{-M}_3$	116.4	119.3	121.8	120.9
$\text{E}_1\text{-E}_2\text{-H}_2$	120.7	122.0	112.5	110.6

4. Conclusion

En résumé, les résultats trouvés en méthode DFT pour la réaction d'interconversion d'une pyramide *nido* à 7 PES (1) \rightarrow (1) sont en bon accord avec les données expérimentales.¹⁰ Du point de vue de la stabilité, les structures (1) et (4) sont plus stables pour $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{H}_2^+$ et $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{H}_2^{3+}$ par comparaison

respectivement à **(2)** et **(5)** alors que dans le cas de $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{N}_2\text{H}_2$ et $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{N}_2\text{H}_2^{2+}$ c'est l'inverse qui se produit, ceci est du à la nature du ligand qui est différente. La première oxydation de la pyramide *nido* à 7 PES, **(1)** et la réduction de la bipyramide *closo* à 6 PES, **(4)** et la bipyramide *closo* à 6 PES, **(5)** conduisent à trois structures possibles pour un compte de 6,5 PES. Du point de vue de la stabilité, la forme réduite de la structure **(4)** est favorisée dans le cas de $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{H}_2^{2+}$, alors que la forme réduite de la structure **(5)** est favorisée dans le cas de $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{N}_2\text{H}_2^+$. L'oxydation à $2 e^-$ de la pyramide *nido* **(1)** conduit à un état triplet de structure bipyramide dans le cas du cluster $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{C}_2\text{H}_2^{3+}$ et à un état triplet de structure pyramide *nido* dans le cas du cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{N}_2\text{H}_2^{2+}$. La réduction de la pyramide *nido* à 7 PES, a conduit dans les deux cas à la structure papillon *arachno* à 8 PES (figure 2), où la paire d'électrons, supplémentaire à tendance à occuper un niveau antilient, ce qui entraîne la rupture d'une liaison métal-métal (voir tableau 15).

Bibliographie

1. Wade, K., in: B. F. G. (Ed.), *Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester, **1982**, p. 193.
2. Mingos, D. M. P.; Wales, D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall, Engelwood Cliffs, NJ, **1990**.
3. Stohrer, W. D.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 1661.
4. Jaouen, G.; Marinetti, A.; Saillard, J.-Y.; Sayer, B. G.; McGlinchey, M. J., *Organometallics*, **1982**, *1*, 225.
5. McGlinchey, M. J.; Mlekuz, M.; Bougeard, P.; Sayer, B. G.; Marinetti, A.; Saillard, J.-Y.; Jaouen, G., *Can. J. Chem.*, **1983**, *61*, 1319.
6. Saillard, J.-Y.; Garland, M. T.; Kahlal, S.; Halet, J.-F., in: L.J. Farrugia(Ed.), *The Synergy between Dynamics and Reactivity at Clusters and surfaces*, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 465, Kluwer Academic, Dordrecht, **1995**, p. 285.
7. Wucherer, E. J.; Tasi, M.; Hansert, B.; Powell, A. K.; Garland, M.-T.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y.; Vahrenkamp, H., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 3564.
8. Halet, J.-F., *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 637.
9. Schilling, B. E. R. and Hoffmann, R., *Acta. Chem. Scand.*, **1979**, *B33*, 231.
10. Deeming, A. J., *J. Organomet. Chem.*, **1978**, *150*, 123.
11. *Amsterdam Density Functional (ADF) Program*, version 2.0.3, Vrije Universiteit, Amsterdam, **1997**.
12. Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P.; *J. Chem. Phys.*, **1973**, *2*, 41.
13. Baerends, E. J.; Ros, P., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1978**, *S12*, 169.
14. Boerriger, P. M.; te Velde, G.; Baerends, E. J., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1988**, *33*, 87.
15. te Velde, G.; Baerends, E. J., *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
16. Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Chem.*, **1990**, *58*, 1200.
17. Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 4524.
18. Becke, A. D., *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.

19. Perdew, J. P., *Phys. Rev. B.*, **1986**, 33, 8882.
20. Perdew, J. P., *Phys. Rev. B.*, **1986**, 33, 7406.
21. Verluis, L.; Ziegler, T., *J. Chem. Phys.*, **1988**, 322, 88.

Chapitre V

**Etude de la stabilité des différents isomères de squelette
de clusters $M_4(CO)_{12}E_2$ et $M_4(CO)_{12}(EH)_2$**

1. Introduction

La structure et le mode de liaison dans les clusters organométalliques de métaux de transition sont généralement bien compris dans le cadre de la théorie des paires d'électrons du squelette dans le polyèdre (PSEP).¹ Cette théorie fournit des règles simples, appelées souvent règles de Wade-Mingos, lesquelles décrivent une relation entre la géométrie du cœur du cluster et le nombre d'électrons de valence. L'architecture octaédrique fournit des exemples simples pour l'application de ces règles de comptage d'électrons. Selon la théorie PSEP, cet arrangement structural est stable pour un compte de 7 paires d'électrons du squelette (PES). C'est le cas pour $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ qui possède un total de 86 électrons de valence métal (EVM), dont 14 électrons sont utilisés dans les liaisons du squelette (2 électrons fournis par chaque unité $\text{Os}(\text{CO})_3$ et 2 électrons de la charge négative).² Un compte d'électrons différent pour un cluster héxanucléaire favorise une structure différente, comme ceci est observée pour $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ (6 PES, tétraèdre bicoiffé).³ Les clusters mixtes, métal de transition (M)/groupe principal (E), ayant un cœur M_4E_2 octaédrique ont aussi été bien étudiés.⁴⁻⁶ Cette série de composés soulève la question de l'isomérisation de squelette, étant donné que deux topologies octaédriques différentes sont possibles, comme il est illustré sur la figure 1. Dans la structure **A** les atomes du groupe principal occupent des sommets opposés, alors que dans la structure **B** ils sont liés. Dans la structure **A** les 4 atomes de métal forment un carré, alors que dans la structure **B** ils forment un papillon.

Plus de 100 composés caractérisés structuralement avec la structure **A**, bipyramide à base carrée, peuvent être identifiés^{6, 7} par une recherche sur le Cambridge Structural Database (CSD).⁸ les ligands μ_4 -coiffants dans ces composés sont aussi divers que S,^{6e} Se,^{6h} Te,^{6f} Bi,⁷ NR,^{6k} PR,^{6a,c} AsR,⁶ⁱ SbR,^{6j} SiR,^{6g} GeR...^{6d} Une particularité intéressante de la structure **A** est qu'elle n'est pas uniquement stable pour le compte attendu de 7 PES, mais

aussi pour le compte de 8 PES (ou 64 MVE) en violation avec les règles de Wade-Mingos, mais en accord avec la règle des 18 électrons.^{6a, d, g, i, j, l} Cette exception de la théorie PSEP constitue la majorité des clusters M_4E_2 ayant la structure **A**.⁹ Il a été montré qu'elle est due à la présence dans la structure **A** d'une orbitale moléculaire antiliante M-M (OM) suffisamment basse en énergie pour recevoir une paire d'électrons, supplémentaire, pourvu que M soit assez électronégatif.⁵ Un très grand nombre d'exemples de la structure **B**, moins symétrique, peut être identifié par la recherche CSD⁸ dans le cas de $E = C$, les atomes de carbone appartenant à un ligand C_2R_2 (alcyne) sont liés dans le mode $\mu_4-\eta^2-\eta^2-$ au papillon M_4 .¹⁰ Pour cette structure, des exemples avec $E = B^{11}$, Al^{12} et Bi^{7a} sont connus. A notre connaissance, toutes les espèces M_4E_2 connues qui ont la structure **B** obéissent aux règles de Wade-Mingos avec 7 PES (62 MVE).

Dans le cas des espèces à 7 PES, selon la théorie PSEP, il n'y a a priori aucun argument pour la préférence de l'une des structures de la figure 1 par rapport à l'autre. $Ru_4Bi_2(CO)_{12}$ et $Os_4Bi_2(CO)_{12}$ constituent un exemple intéressant de deux clusters à 7 PES très apparentés. Lewis, Johnson et collaborateurs ont montré qu'ils adoptent des arrangements différents à l'état solide : la structure **A** pour le premier et la structure **B** pour le second.⁷ Les deux composés sont préparés dans des conditions similaires, et dans chaque cas, il n'y a aucune évidence spectroscopique pour l'existence de plusieurs isomères de squelette au cours de la synthèse.^{7a} Dans ce travail nous explorons les principaux résultats structuraux et énergétiques des isomères de squelettes octaédriques à 7 PES de $M_4E_2(CO)_{12}$ pour les séries ($M = Ru, Os, Fe$; $E = Bi, As, P, N, SiH, CH$). Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

2. Méthode de calcul

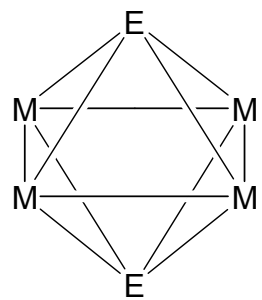
Les calculs en méthode DFT ont été faits au moyen du logiciel Amsterdam Density Functional (ADF)¹³ développé par Baerends et collaborateurs,¹⁴ en utilisant la paramétrisation de Vosko- Wilk- Nusair pour l'approximation de la densité locale (LDA)¹⁵ et les potentiels de Becke¹⁶ et Perdew¹⁷ (BP), respectivement pour les corrections non locales d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus pour les composés contenant Ru, Os, et Bi sont calculés en ajoutant les corrections relativistes par l'utilisation de l'hamiltonien scalaire ZORA (Zeroth Order Regular Approximation). La procédure de l'intégration numérique appliquée pour les calculs est celle développée par te Velde.^{14d} La base standard IV de ADF est utilisée, où les couches de valence de H 1s, C, N et O 2s et 2p, Si et P 3s et 3p, As 4s et 4p, Bi 6s et 6p sont décrites par la base des orbitales de type de Slater (STO) triple - ζ et étendues avec une simple fonction de polarisation simple - ζ : 2p pour H, 3d pour C, N et O, Si et P, 4d pour As et 4f pour Bi. La base des orbitales de type de Slater (STO) triple - ζ est utilisée pour Fe 3d et 4s, Ru 4d et 5s, Os 5d et 6s étendues avec une simple fonction de polarisation simple - ζ : 4p pour Fe, 5p pour Ru, et 6p pour Os. L'approximation du cœur gelé est utilisée pour traiter les couches internes : 1s pour C, N, O, 2p pour Si et P, 3p pour As, 5d pour Ru et 4d pour Os.^{14a} les géométries optimisées sont obtenues en utilisant la méthode du gradient analytique, de Verluis et Ziegler.¹⁹ La caractérisation des extrema de l'énergie dans cette série nécessite un temps de calcul très important, Les calculs des fréquences de modes normaux de vibration sont effectués en méthode BP seulement pour les structures A(C_{4h}) et A(D_{4h}) de Ru₄Bi₂(CO)₁₂ et pour les structures A(C_{4h}) et B(C_{2v}) de Os₄Bi₂(CO)₁₂.

3. Résultats et discussion

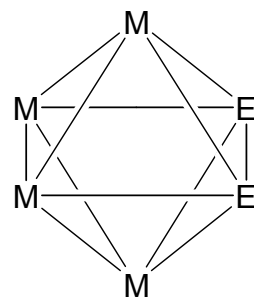
a) $Ru_4Bi_2(CO)_{12}$ et $Os_4Bi_2(CO)_{12}$

La structure cristalline de $Ru_4Bi_2(CO)_{12}$, est proche de la symétrie idéale C_{4h} représentée dans la figure 1. Nous avons montré aussi la possibilité de l'existence de carbonyles ponteurs correspondant à la structure D_{4h} représentée sur la figure 1. Par conséquent, nous avons considéré deux géométries différentes pour la structure **A**, à savoir $A(C_{4h})$ et $A(D_{4h})$. Les géométries correspondantes sont optimisées sous ces contraintes de symétrie. La structure cristalline de $Os_4Bi_2(CO)_{12}$ adopte l'arrangement **B** et est proche de la symétrie idéale C_{2v} . Les géométries optimisées sont donc effectuées sous la contrainte de symétrie C_{2v} sur la structure $B(C_{2v})$ représentée dans la figure 1. Notons que les optimisations de la géométrie sous la contrainte de symétrie C_2 ne fournit pas une distorsion significative par rapport à C_{2v} . Une orientation différente des carbonyles pour l'isomère C_{2v} est aussi testée pour $Os_4Bi_2(CO)_{12}$. On a trouvé que cette dernière est isoénergétique à $B(C_{2v})$ montrée dans la figure 1, laquelle, sera la seule conformation de type **B** considérée dans la suite des calculs. Les trois structures optimisées de $Os_4Bi_2(CO)_{12}$ en méthode BP sont décrites dans la figure 2. Les structures optimisées obtenues pour les autres composés ne sont pas représentées, étant donné qu'elles ne donnent lieu à aucune différence significative. Les principales données énergétiques et structurales calculées en méthode locale (LDA) et en méthode non locale (BP) sont données dans les tableaux 1-3.

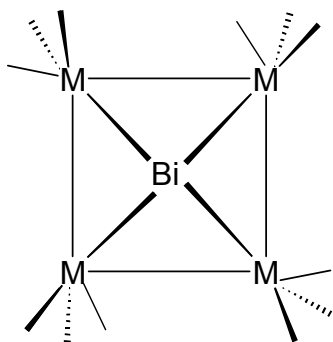
La géométrie $A(D_{4h})$ calculée est considérée la plus stable pour $Ru_4Bi_2(CO)_{12}$. En méthode BP, la géométrie $A(C_{4h})$, laquelle correspond à la structure observée aux rayons X, est moins stable de 4.7 kcal/mol par comparaison à $A(D_{4h})$, alors que la différence est plus grande en méthode LDA (tableau 1). Cette différence entre les deux méthodes de calculs est probablement due au fait que les distances M-M sont sousestimées en méthode LDA et surestimées en méthode BP (voir le tableau 2).²⁰ Par conséquent, les



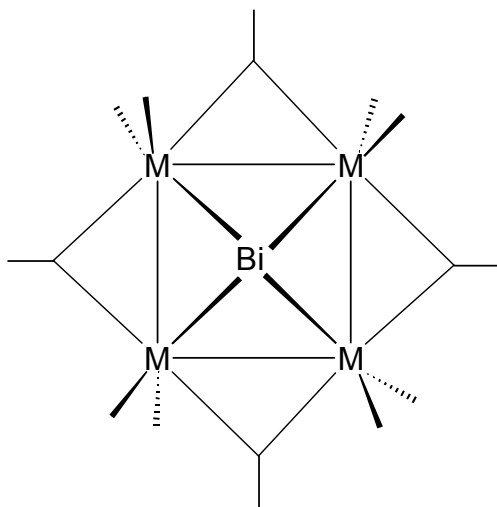
A



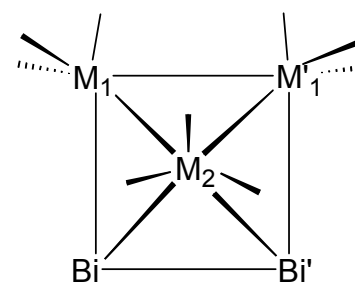
B



A(C_{4h})

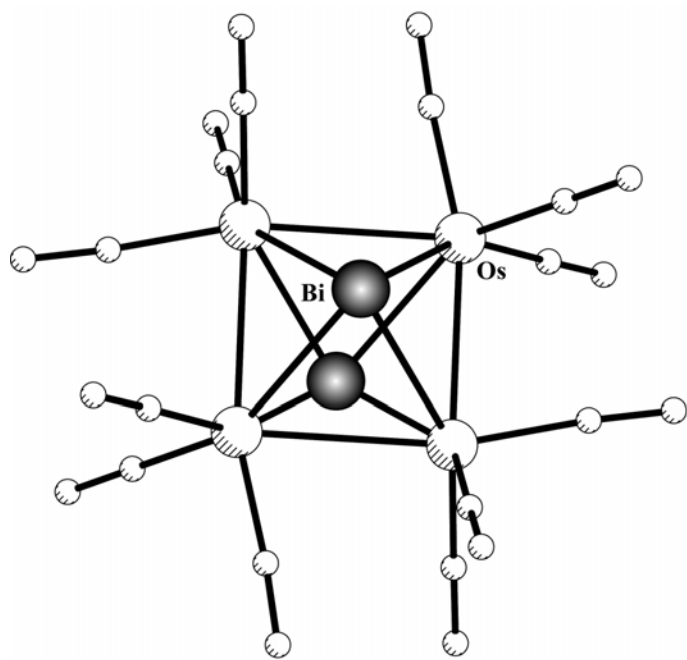


A(D_{4h})

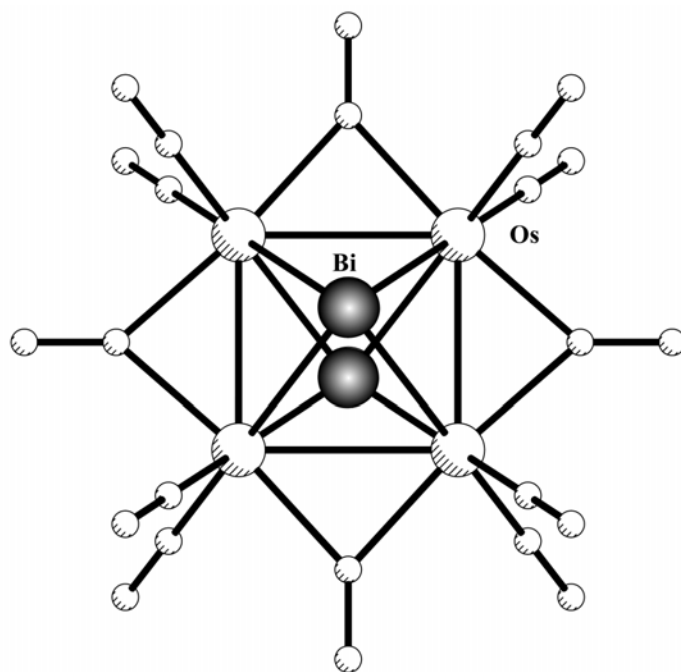


B(C_{2v})

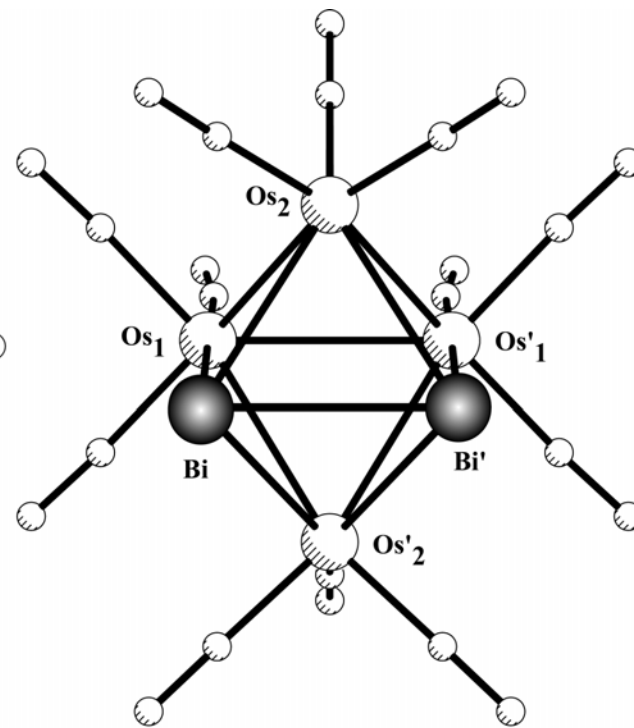
Figure 1



A(C_{4h})



A(D_{4h})



B(C_{2v})

Figure 2

Tableau 1 : Principales grandeurs énergétiques et moments dipolaires calculés

		Energie relative ΔE (kcal/mol)		Moment dipolaire (D)		Ecart HOMO/LUMO (eV)	
		LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP
Ru ₄ Bi ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	12.3	4.7	0.0	0.0	1.68	1.52
	A(D _{4h})	0.0	0.0	0.0	0.0	1.63	1.56
	B(C _{2v})	15.2	10.2	4.4	4.2	2.07	1.94
Os ₄ Bi ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	0.0	0.0	0.0	0.0	2.06	1.93
	A(D _{4h})	6.5	16.7	0.0	0.0	1.92	1.92
	B(C _{2v})	2.3	5.1	4.1	4.1	2.49	2.40
Os ₄ As ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	0.0	0.0	0.0	0.0	1.65	1.66
	A(D _{4h})	6.7	14.3	0.0	0.0	2.33	2.29
	B(C _{2v})	3.0	3.2	1.7	1.7	2.28	2.15
Os ₄ P ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	0.0	0.0	0.0	0.0	1.43	1.41
	A(D _{4h})	6.3	14.6	0.0	0.0	2.08	2.12
	B(C _{2v})	0.5	1.7	1.2	1.0	2.14	1.95
Fe ₄ As ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	(*)	4.0	(*)	(*)	(*)	0.89
	A(D _{4h})	0.0	0.0	0.0	0.0	1.37	1.34
	B(C _{2v})	16.4	10.6	1.8	1.6	1.61	1.39
Fe ₄ P ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	12.6	3.6	0.0	0.0	0.75	0.75
	A(D _{4h})	0.0	0.0	0.0	0.0	1.19	1.21
	B(C _{2v})	12.9	7.4	1.0	0.9	1.45	1.28
Fe ₄ N ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
	A(D _{4h})	10.8	15.5	0.0	0.0	0.81	0.79
	B(C _{2v})	0.0	0.0	0.3	0.5	1.28	1.08
Fe ₄ (SiH) ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	6.9	0.0	0.0	0.0	1.23	1.08
	A(D _{4h})	0.0	2.1	0.0	0.0	1.11	1.09
	B(C _{2v})	13.1	6.3	2.6	2.2	1.81	1.54
Fe ₄ (CH) ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
	A(D _{4h})	9.1	15.6	0.0	0.0	1.96	1.81
	B(C _{2v})	0.0	0.0	2.3	2.1	1.94	1.63

(*) L'optimisation en LDA de Fe₄As₂(CO)₁₂, Fe₄N₂(CO)₁₂ et Fe₄(CH)₂(CO)₁₂ sous la contrainte de symétrie C_{4h} conduit à la structure pontée A(D_{4h}).

Tableau 2 : Les principales distances optimisées en considérant la conformation **A**.
Les distances expérimentales de Ru₄Bi₂(CO)₁₂ sont données entre parenthèses.^{7b}

Distances (Å)	M-M		M-E		M-CO (terminal) ^a		M-CO (ponteur) ^a		
	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP	LDA	BP	
Ru ₄ Bi ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	2.874	2.967 (2.908)	2.893	2.948 (2.837)	1.896	1.929(1.908)		
	A(D _{4h})	2.819	2.900	2.895	2.953	1.905	1.933	2.092	2.136
Os ₄ Bi ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	2.900	2.980	2.923	2.973	1.883	1.910		
	A(D _{4h})	2.801	2.870	2.919	2.976	1.890	1.912	2.099	2.137
Os ₄ As ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	2.820	2.870	2.627	2.673	1.889	1.915		
	A(D _{4h})	2.758	2.817	2.642	2.689	1.900	1.927	2.096	2.130
Os ₄ P ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	2.787	2.843	2.544	2.585	1.891	1.922		
	A(D _{4h})	2.737	2.777	2.552	2.587	1.900	1.934	2.094	2.130
Fe ₄ As ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	(*)	2.698	(*)	2.517	(*)	1.808	(*)	
	A(D _{4h})	2.540	2.618	2.460	2.515	1.778	1.820	1.948	1.995
Fe ₄ P ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	2.564	2.656	2.365	2.420	1.773	1.816		
	A(D _{4h})	2.516	2.579	2.371	2.419	1.782	1.828	1.949	1.995
Fe ₄ N ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
	A(D _{4h})	2.393	2.447	2.021	2.060	1.791	1.839	1.938	1.982
Fe ₄ (SiH) ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	2.647	2.745	2.353	2.407	1.770	1.805		
	A(D _{4h})	2.582	2.645	2.353	2.395	1.776	1.821	1.954	2.004
Fe ₄ (CH) ₂ (CO) ₁₂	A(C _{4h})	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)
	A(D _{4h})	2.418	2.474	2.039	2.084	1.786	1.831	1.936	1.979

(*) voir le tableau 1, ^a valeur moyenne.

calculs en méthode LDA favorisent plus fortement l'existence de carbonyles ponteurs. Il est bien connu que, dans plusieurs clusters carbonyles, l'énergie exigée pour qu'un ligand soit ponteur est souvent très faible.^{1b} C'est en accord avec la faible différence d'énergie trouvée en méthode BP entre A(D_{4h}) et A(C_{4h}). Néanmoins, la structure B(C_{2v}) de Ru₄Bi₂(CO)₁₂ est trouvée significativement moins stable que les conformations **A** dans les deux méthodes de calculs. Les distances interatomiques expérimentales de la structure A(C_{4h}) sont dans l'ensemble en meilleur accord avec les distances calculées en méthode LDA que celles obtenues par la méthode BP. Cette dernière surestime les longueurs de liaison (Tableau 2).²⁰ Pour les données structurales, nous privilégierons donc les résultats en méthode LDA, alors que pour les énergies nous avons considéré les résultats en méthode BP. Dans le cas du Os₄Bi₂(CO)₁₂, l'arrangement A(C_{4h}) calculé est plus stable (Tableau 1). Contrairement à Ru₄Bi₂(CO)₁₂, la géométrie observée pour Os₄Bi₂(CO)₁₂ aux rayons X est celle qui correspond à B(C_{2v}). Cette dernière est trouvée très proche en énergie à la structure A(C_{4h}), alors que la conformation pontée A(D_{4h}) est défavorisée, résultat attendu avec un métal de la troisième période. Pour Ru₄Bi₂(CO)₁₂, la plupart des distances obtenues en méthode LDA sont plus proches des valeurs expérimentales que celles obtenues en méthode BP (Tableau 3).

Dans l'ensemble, il y a un accord satisfaisant entre les résultats obtenus par la méthode DFT et les résultats expérimentaux, obtenus pour Ru₄Bi₂(CO)₁₂ et Os₄Bi₂(CO)₁₂. Ecartant la question du choix pour les ligands CO entre la position en pont et la position terminale, la structure **A** de Ru₄Bi₂(CO)₁₂ est trouvée être la plus stable, en accord avec les données expérimentales aux rayons X. La différence d'énergie en méthode BP entre les arrangements A(D_{4h}) ponté et A(C_{4h}) non ponté de Ru₄Bi₂(CO)₁₂ est trouvée plus faible, comme attendu dans le cas du ruthenium. Ainsi, la différence entre les structures calculées et expérimentales peut provenir des petites erreurs de calcul, aussi bien que des interactions intermoléculaires à l'état solide. Dans le cas de Os₄Bi₂(CO)₁₂, les structures **A** (non pontée) et **B** sont plus proches en

énergie, suggérant ainsi que ces deux isomères de squelette peuvent être isolés. Dans ce cas, dans nos calculs, la principale différence calculée entre ces deux arrangements est la valeur du moment dipolaire qui est égale à zéro pour **A** et à 4,1 D pour **B** (tableau 1).

Par conséquent, nous suggérons que l'isolation, de l'unique isomère **B** dans le cas de $\text{Os}_4\text{Bi}_2(\text{CO})_{12}$,^{7a} provient des effets de solvant (méthanol) qui tend à stabiliser en solution la forme **B** qui est la plus polaire en solution.

b) Autres espèces $M_4E_2(\text{CO})_{12}$

L'origine de la différence en énergie des structures **A** et **B** est subtile. L'effet de la dimension (M par rapport à E) peut jouer un rôle. Les différences dans les topologies sont probablement plus importantes. La structure **A** a 4 liaisons M-M et 8 liaisons M-E, alors que la structure **B** a 5 liaisons M-M, 6 liaisons M-E et une liaison E-E. En principe, la force de liaison M-M et/ou la force de liaison E-E favorisent la structure **B** et la force de la liaison M-E favorise la structure **A**. Cependant pour des atomes d'électronégativités similaires, on s'attend à ce que l'énergie de liaison M-E varie comme la racine carrée du produit des énergies de liaisons de M-M et E-E.²¹ Ainsi, la structure **B** est aussi favorisée pour la force de liaison M-M et/ou la force de liaison E-E. Une manière d'évaluer, l'importance relative de la liaison M-M par rapport à la liaison E-E, dans la préférence de l'isomère de squelette, est d'effectuer des calculs en faisant varier la nature de M et de E. Conservant $M = \text{Os}$, nous avons changé Bi par As et ensuite par P.²² Nous avons pu constater que la liaison E-E devient plus forte quand E varie de Bi à As et ensuite P. L'optimisation en méthode DFT, des isomères **A** et **B** pour $\text{Os}_4\text{As}_2(\text{CO})_{12}$ et $\text{Os}_4\text{P}_2(\text{CO})_{12}$ conduit à des résultats énergétiques qui sont très proches de ceux obtenus pour $\text{Os}_4\text{Bi}_2(\text{CO})_{12}$, avec une légère préférence pour la structure **A** (Tableau 1). Cette tendance se retrouve en méthode BP : cette préférence est réduite quand E varie de Bi à P.

Le cas de $\text{Os}_4\text{N}_2(\text{CO})_{12}$ n'a pas été calculé à cause de l'incompatibilité de taille entre Os et N. D'un autre côté, le cas de $M = \text{Fe}$ nous permet d'explorer l'ensemble de la série $\text{Fe}_4\text{E}_2(\text{CO})_{12}$ ($E = \text{As}, \text{P}, \text{N}$) sans avoir à effectuer de corrections relativistes (voir méthode de calcul). L'allure obtenue pour la série $M = \text{Fe}$ est qualitativement similaire à celle obtenue pour la série $M = \text{Os}$, mais elle est plus prononcée (Tableau 1). Dans le cas du fer, la structure **A** est significativement plus stable pour $E = \text{As}$, faiblement préférée pour $E = \text{P}$, alors que la structure **B** est significativement préférée dans le cas $E = \text{N}$. Les calculs effectués sur les modèles $\text{Fe}_4(\text{SiH})_2(\text{CO})_{12}$ et $\text{Fe}_4(\text{CH})_2(\text{CO})_{12}$ fournissent des résultats énergétiques très similaires à ceux obtenus pour les systèmes $\text{Fe}_4\text{P}_2(\text{CO})_{12}$ et $\text{Fe}_4\text{N}_2(\text{CO})_{12}$ (Tableau 1). Ils sont en très bon accord avec le fait que seulement la structure **B** ait été observée jusque là pour les clusters $\text{M}_4(\text{CR})_2\text{L}_n$ à 7 PES (voir l'introduction).

4. Conclusion

La préférence de la structure **A** par rapport à la structure **B** pour les clusters à 7 PES ayant un cœur M_4E_2 dépend d'abord de la nature de E. Plus la liaison E-E est forte, plus la préférence pour la structure **B** est prononcée. C'est pourquoi, dans le cas $E = \text{C}$ et Al, seule la structure **B** a été observée expérimentalement à ce jour. La différence entre les deux arrangements de squelette tend à diminuer significativement quand le métal M est un 4d ou 5d. C'est pour cette raison que $\text{Os}_4\text{Bi}_2(\text{CO})_{12}$ a été caractérisé expérimentalement avec la structure **B**.^{7a} Dans ce cas particulier, nos calculs suggèrent que la structure **A** est aussi possible, bien qu'elle n'a pas été encore observée. En effet, la probabilité de l'existence des deux isomères de squelettes est attendue d'être grande quand les deux M et E sont des éléments lourds.

Bibliographie

1. Voir par exemple: (a) Wade, K. J., *Transition Metal Clusters*, Johnson, B. F. G., Ed.; Wiley and Sons : New York **1981**, p193. (b) Mingos, D. M. P.; Wales, D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, Ed. Prentice- Hall International Editions, **1990**.
2. McPartlin, M.; Eady, C. R.; Jonhson, B. F. G.; Lewis, J., *Chem.Comm.*, **1976**, 883.
3. Mason, R.; Thomas, K. M. and Mingos, D. M. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 3802.
4. Whitmire, K. H., *J. Coord. Chem.*, **1988**, *17*, 95.
5. (a) Halet, J.-F.; Hoffmann, R.; and Saillard, J.-Y., *Inorg. Chem.*, **1985**, *25*, 1695. (b) Halet, J.-F. and Saillard, J.-Y., *New. J. Chem.*, **1987**, *11*, 315. (c) Halet, J.-F., *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 637. (d) Kahlal, S.; Udachin, K. A.; Scoles, L.; Carty, A. J. and Saillard, J.-Y., *Organometallics*, **2000**, *19*, 2251. (e) Kahlal, S.; Halet, J.-F. and Saillard, J.-Y., *New. J. Chem*, **1991**, *15*, 843.
6. Voir par exemples: (a) Vahrenkamp, H. and Wucherer, E. J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1981**, *20*, 680. (b) Vahrenkamp, H. and Wolters, D., *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *224*, C17. (c) Vahrenkamp, H.; Wucherer, E. J.; Wolters, D., *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 1219. (d) Foster, S. P.; Mackay, K. M. and Nicholson, B. K., *Chem. Comm.*, **1982**, 1156. (e) Adams, R. D.; Babin, J. E. and Tasi, M., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 4514. (f) Shieh, M.; Chen, H.-S.; Yang, H.-Y.; and Ueng, C.-H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 1252. (g) Van Tiel, M.; Mackay, K. M.; and Nicholson, B. K., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, *326*, C101. (h) Cauzzi, C.; Graiff, C.; Predieri, G.; Tripicchio, A.; Vignali, C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 237. (i) De Silva, R. M.; Mays, M. J.; Raithby, P. R.; Rennie, N. A. and Shields,

- G. P., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 439. (j) Luo, S.; and Whitmire, K. H., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 376, 297. (k) Hansert, B.; Powell, A. K. and Vahrenkamp, H., *Chem. Ber.*, **1991**, 124, 2697. (l) Krautscheid, H.; Matern, E.; Fritz, G.; and Pikies, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 1087.
7. (a) Ang, H. G.; Hay, C. M.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R. and Whitton., *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 330, C5. (b) Hay, C. M.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R. and Whitton, A. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1988**, 2091.
8. Cambridge Structural Data Base Version 5.20. Cambridge Crystallographic Data Center, **2002**.
9. Un très petit nombre de clusters M_4E_2 ayant la structure **A** possède un compte d'électrons (PES) différent de 7 ou 8 : (a) Burckhardt, E. W.; Mercer, W. C.; Geoffroy, G. L. ; Rheingold, A. L.; and Fultz, W. C.; *Chem. Comm*, **1983**, 1251. (b) Frenske, D.; Hollnagel, A.; and Merzweiler, K., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 965. (c) Frenske, D. and Hollnagel, A., *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1390. (d) Mezailles, N.; Le Floch, P.; Waschbusch, K.; Ricard, L.; Mathey, F. and Kubiak, C. P., *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 541, 277. (e) Cauzzi, D.; Graiff, C.; Massera, C.; Mori, G.; Predieri, G.; and Tiripicchio, A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 312.
10. Voir par exemples: (a) Jackson, P. F.; Johnson, B. F. G.; Lewis, J.; Raithby, P. R.; Will, G. J.; and McPartin, M., *Chem. Comm.*, **1980**, 1190. (b) Fox, J. R.; Gladfelter, W. L.; Geoffroy, G. L.; Tavanaiepour, I.; Abdel-Mellik, S.; and Day, V. W., *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 3230. (c) Rumin, R.; Courtot, P.; Guerchais, J. E.; Pétillon F. Y.; Manojlovic-Muir, L. and Muir, K. W., *J. Organomet. Chem.*, **1986**, 301, C1. (d) Bantel, H.; Powell, A. K. and Vahrenkamp H., *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 677. (e) Bruce, M. I.; Skelton, B. W.; White, A. H. and Zaitseva, N. N., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**, 1445. (f) Ferrand, V.; Süß-Fink, G.; Neels, A. and Stoeckli-Evans, H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 853.

11. Feilong, J.; Fehlner, T. P. and Rheingold, A. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1987.
12. Schneider, J. J., in Braunstein, P.; Oro, L. A. and Raithby, P. R., (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, p105.
13. Amsterdam Density Functional (ADF) Program, version 2000, Vrije Universiteit, Amsterdam, Netherlands, **2000**.
14. (a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P.; *J. Chem. Phys.*, **1973**, *2*, 41. (b) Baerends, E. J.; Ros, P., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1978**, *S12*, 169. (c) Boerriger, P. M.; te Velde, G.; Baerends, E. J., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1988**, *33*, 87. (d) te Velde, G.; Baerends, E. J., *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
15. Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Chem.*, **1990**, *58*, 1200.
16. (a) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*,4524. (b) Becke, A. D., *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.
17. (a) Perdew, J. P., *Phys. Rev. B.*, **1986**, *33*, 8882. (b) Perdew, J. P., *Phys. Rev. B.*, **1986**, *33*, 7406.
18. (a) van Lenthe, E.; Baerends, E. J. and Snijders, J. G., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4597. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. J. and Snijders, J. G., *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 9783. (c) van Lenthe, E.; van Leeuwen, R. and Baerends, E. J., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1996**, *57*, 281.
19. Verluise, L.; Ziegler, T., *J. Chem. Phys.*, **1988**, *322*, 88.
20. Garland, M. T.; Halet, J.-F. and Saillard, J.-Y., *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3342.
21. Pauling, L.; *The nature of the Chemical Bond*, Third Edition, Cornell University Press, Ithaca, **1960**, p91.
22. (a) Elmsley, J., *The Elements*, Clarendon Press, Oxford, **1989**. (b) *Handbook of Chemistry and Physics*, Kerr, D. E., (Ed.), Chapman & Hall CRC Press, Boca Raton, **2000**.

Chapitre VI

Etude de la réaction d'interconversion d'un octaèdre *closo* en une pyramide à base carrée monocoiffée *nido*

1. Introduction

Le borane $B_6H_6^{2-}$, les carboranes isolobaux à $B_6H_6^{2-}$, les clusters d'aluminium et les hydrures d'aluminium ainsi que les clusters de silicium ont fait l'objet de plusieurs études théoriques et expérimentales.¹⁻¹⁹ Dans la théorie des paires d'électrons du squelette,^{20,21} les clusters de structures octaédriques *closo* sont stables pour un compte de 7 PES, ce qui correspond à 14 électrons délocalisés sur la cage cluster. Ce compte d'électrons est observé par exemple dans les clusters $B_6H_6^{2-}$ et $Os_6(CO)_{18}^{2-}$. Pour ce même compte, il peut y avoir un autre arrangement de squelette. Par exemple dans le cas des clusters à 6 sommets, en plus de la structure octaédrique *closo*, nous avons la structure pyramide monocoiffée à base carrée *nido*. Cette dernière a été observée dans $H_2Os_6(CO)_{18}$ à l'état solide.²² Bien que la forme déprotonée $Os_6(CO)_{18}^{2-}$ adopte la structure octaédrique *closo*, son dérivé protoné $H_2Os_6(CO)_{18}$ présente un arrangement de squelette différent. Le processus réactionnel d'interconversion entre l'octaèdre *closo* (1) et la pyramide monocoiffée à base carrée *nido* (2) a été étudié en méthode semi-empirique.²³ Ce chemin réactionnel est décrit par le schéma 1. Il correspond un déplacement minimum des atomes. Dans ce travail nous proposons dans un premier temps d'étudier au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ce type de réaction pour les clusters d'éléments du groupe principal exemples $A_6H_6^{2-}$ (A = B ou Al) et A_6^{2-} (A = Si) puis d'étendre ce travail aux clusters organométalliques isolobaux, exemple $Os_6(CO)_{18}^{2-}$.²²

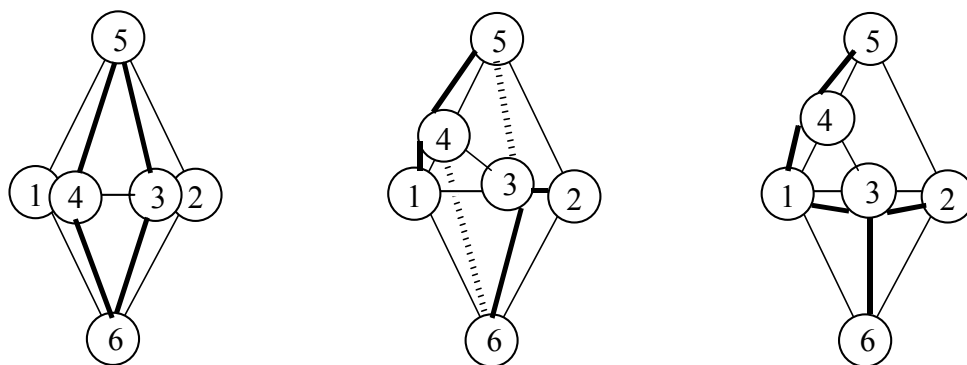


Schéma 1

2. Méthode de calcul

Les calculs en méthode DFT ont été faits à l'aide du logiciel Amsterdam Density Functional (ADF)²⁴ développé par Baerends et collaborateurs²⁵ en utilisant, la paramétrisation de Vosko-Wilk-Nusair pour l'approximation de la densité locale²⁶ (LDA), et le potentiel de Becke²⁷ et Perdew²⁸ (BP) pour les corrections non locales d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus pour le composé contenant Os sont calculés en introduisant les corrections relativistes et ceci par l'utilisation de l'hamiltonien scalaire ZORA (Zeroth Order Regular Approximation).²⁹ La base standard IV de ADF est utilisée, où les couches de valence H 1s, B 2s et 2p, C 2s et 2p, O 2s et 2p, Al 3s et 3p et Si 3s et 3p sont décrites par la base des orbitales de type Slater (STO) triple - ζ et étendues par une simple fonction de polarisation simple - ζ : 2p pour H, 3d pour B, C, O, Al et Si. La base des orbitales de type de Slater (STO) triple - ζ est aussi utilisée pour Os 5d et 6s étendue avec une simple fonction de polarisation simple - ζ : 6p pour Os. L'approximation du cœur gelé est utilisée pour traiter les couches internes : 1s pour B, C et O 2p pour Al et Si et 4d pour Os. Les géométries optimisées sont obtenues en utilisant la méthode du gradient analytique, de Verluis et Ziegler.³⁰

3. Résultats et discussion

3.1.1 L'isomère $B_6H_6^{2-}$ de structure octaédrique closo (1):

Les résultats que nous avons obtenus en méthode DFT non locale BP pour l'isomère (1) de $B_6H_6^{2-}$ et les résultats obtenus dans la littérature pour ce même isomère, sont portés dans le tableau 1. Les fréquences des modes normaux de vibrations calculées en méthode BP et celles observées pour cette structure de symétrie O_h sont résumées dans le tableau 2. L'examen de ce tableau montre que pour cet état les fréquences sont toutes positives ce qui confirme que c'est un état stationnaire, notant aussi que les résultats obtenus en méthode BP sont en bon accord avec les quelques fréquences de vibration expérimentales correspondantes disponibles dans la littérature. L'écart HOMO/LUMO est important et vaut 4.09 eV en méthode BP.

3.1.2 L'isomère $B_6H_6^{2-}$ de structure pyramide à base carrée monocoffrée nido (2) :

Les principales données structurales et les populations de recouvrements de certaines liaisons de $B_6H_6^{2-}$ pyramide monocoffrée (2) de symétrie C_s sont résumées dans le tableau 3. Nous constatons que les populations de recouvrement des liaisons B_1-B_2 , B_1-B_4 , B_1-B_6 , B_2-B_3 , B_3-B_4 , B_3-B_6 , B_4-B_5 sont toutes positives mettant en évidence des interactions liantes entre les atomes de bore, l'interaction liante la plus faible correspond à la liaison B_2-B_3 alors que la population de recouvrement de B_3-B_5 est négative, mettant en évidence le caractère répulsif de l'interaction entre les atomes B_3 et B_5 . Les fréquences des modes normaux de vibration calculées en méthode BP sont regroupées dans le tableau 4. Les valeurs obtenues sont toutes positives et confirment bien que cette structure correspond à un minimum. L'écart HOMO/LUMO est de 2.62 eV. La différence d'énergie entre la structure octaédrique (1) et la pyramide monocoffrée (2) est de 62.10 kcal/mol.

3.1.3 Arrangement polytopal et l'état de transition correspondant:

Le chemin réactionnel associé à ce réarrangement polytopal, décrit par la figure 1, a été traité en méthode BP, où les coordonnées réactionnelles CR1 et CR2 sont des angles dièdres correspondant respectivement à $B_4-B_3-B_2-B_1$ et à $B_6-B_1-B_2-B_5$. Ce chemin réactionnel et l'état de transition sont de symétrie C_1 et la géométrie de l'état de transition (3) est optimisée en méthode BP. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 5, l'analyse vibrationnelle confirme la nature de l'état de transition de (3), avec une seule fréquence imaginaire ($351.0i\text{ cm}^{-1}$) et la plus basse fréquence positive valant 125.2 cm^{-1} . L'écart HOMO/LUMO est de 2.42 eV. La barrière d'activation calculée est de 73.52 kcal/mol (figure 2), valeur plus grande que celle calculée, par d'autres pour la barrière d'activation de la réaction d'isomérisation du carborane $1,6-C_2B_4H_6$ à $1,2-C_2B_4H_6$,^{1a-b,3,8b,9a,f} par contre elle est plus proche de la barrière d'activation de 174 kcal/mol obtenue pour $B_6H_6^{2-}$, prenant en compte un état de transition prismatique.³

3.2.1 L'isomère $Al_6H_6^{2-}$ de structure octaédrique closo (1):

Dans le tableau 1 sont réunis les résultats de l'optimisation de la géométrie en méthode BP de l'isomère (1) de $Al_6H_6^{2-}$ et dans le tableau 2 sont portées les fréquences de vibration calculées en méthode BP pour la structure O_h (1); ces fréquences sont toutes positives, indiquant l'existence d'un minimum stable. L'écart HOMO/LUMO est important et vaut 2.25 eV en méthode BP.

3.2.2 L'isomère $Al_6H_6^{2-}$ de structure pyramide à base monocoffrée nido (2) :

Les résultats des données structurales et les populations de recouvrement de $Al_6H_6^{2-}$ pyramide monocoffrée (2) de symétrie C_s obtenus en méthode BP sont résumés dans le tableau 3. Nous remarquons que les populations de recouvrements des liaisons Al_1-Al_2 , Al_1-Al_4 , Al_1-Al_6 , Al_2-Al_3 , Al_3-Al_4 , Al_3-Al_6 , Al_4-Al_5 sont toutes positives mettant en évidence des interactions liantes entre les atomes d'aluminium, l'interaction liante la plus faible correspond à la liaison Al_1-Al_2 au lieu de Al_2-Al_3 comme celle correspondant au cas de $B_6H_6^{2-}$ alors que la population de recouvrement de Al_3-Al_5 est négative, mettant en évidence le caractère antiliant de l'interaction entre les atomes Al_3 et Al_5 . Les fréquences des modes normaux de vibration calculées sont portées dans le tableau 4, les valeurs obtenues sont toutes positives confirmant que c'est un minimum. L'écart HOMO/LUMO est de 1.58 eV et l'écart énergétique entre la structure octaédrique et pyramide monocoffrée est de 25.0 kcal/mol en méthode BP.

3.2.3 Arrangement polytopal et l'état de transition correspondant:

Le chemin réactionnel associé à ce réarrangement polytopal est identique à celui de $B_6H_6^{2-}$ décrit par la figure 1. Les coordonnées réactionnelles CR1 et CR2 sont définies de la même façon que dans $B_6H_6^{2-}$. La géométrie de l'état de transition (3) a été optimisée en méthode BP, les résultats obtenus sont portés dans le tableau 5. L'analyse vibrationnelle confirme la nature de l'état de transition de (3), avec une seule fréquence imaginaire ($104.5i\text{ cm}^{-1}$) et la plus basse fréquence positive étant de 50.8 cm^{-1} . L'écart HOMO/LUMO est de 1.12 eV en méthode BP. Pour la barrière d'activation calculée, est de 26,41 kcal/mole (figure 2) nous retrouvons un bon ordre de grandeur par rapport à d'autres réactions d'isomérisation.

Tableau 1 : Les géométries optimisées en méthode DFT pour $B_6H_6^{2-}$, $Al_6H_6^{2-}$ et Si_6^{2-} structure octaédrique (**1**), symétrie O_h

Distances en (Å) et Angles en (°)	$B_6H_6^{2-}$ BP	$Al_6H_6^{2-}$ BP	Si_6^{2-} BP
A_1-A_2	1.735 (1.731) ^{11a} , (1.759) ^{12b} (1.739) ^{12b} , (1.69) ²	2.648	2.521
A_1-H_2	1.230	1.638	
CR1 = $A_4-A_3-A_2-A_1$	0.0	0.0	0.0
CR2 = $A_6-A_1-A_2-A_5$	109.5	109.5	109.5

Tableau 2 : Les fréquences normales de vibration de $B_6H_6^{2-}$, $Al_6H_6^{2-}$ et Si_6^{2-} , structure octaédrique (**1**), de symétrie O_h .

	Fréquences (cm^{-1})			
$B_6H_6^{2-}$ BP	440.3 (T_{2u})	621.5 (T_{1g})	732.1 (T_{1u})	783.7 (E_g)
	841.8 (A_{1g})	907.5 (T_{2g})	936.5 (T_{2g})	1043.6 (T_{1u})
	1151.8 (T_{2u})	2302.9 (E_g)	2358.5 (T_{1u})	2412.3 (A_{1g})
IR ^{13a}			731 (T_{1u})	
				1051 (T_{1u})
			2432 (T_{1u})	
$Al_6H_6^{2-}$ BP	154.4(T_{2u})	227.7(T_{1g})	299.8(E_g)	317.6(T_{1u})
	336.9(T_{2g})	423.2(A_{1g})	477.1(T_{2g})	480.0(T_{1u})
	611.6(T_{2u})	1653.2(T_{1u})	1672.4(E_g)	1697.4(A_{1g})
Si_6^{2-} BP	172.4(T_{2u})	326.2(E_g)	333.8(T_{2g})	353.7(T_{2g})
	392.8(A_{1g})			

Tableau 3 : Les géométries optimisées et les populations de recouvrements Interatomiques de $B_6H_6^{2-}$, $Al_6H_6^{2-}$ de structure pyramide monocoiffée (2), de symétrie C_s .

Distances en (Å) et Angles en (°)	$B_6H_6^{2-}$ BP	$Al_6H_6^{2-}$ BP
A_1-A_2	1.812 (0.158)	2.870 (0.087)
A_1-A_5	1.887 (0.221)	2.926 (0.180)
A_1-A_6	1.694 (0.360)	2.559 (0.411)
A_2-A_3	2.114 (0.098)	3.026 (0.173)
A_3-A_4	1.711 (0.396)	2.612 (0.397)
$A_3\dots\dots A_5$	2.519 (-0.022)	3.792 (-0.088)
A_3-A_6	1.667 (0.415)	2.627 (0.331)
A_4-A_5	1.616 (0.595)	2.498 (0.500)
A_1-H_1	1.237	1.654
A_2-H_2	1.235	1.649
A_3-H_3	1.253	1.659
A_4-H_4	1.239	1.660
A_5-H_5	1.235	1.642
A_6-H_6	1.221	1.643
$A_2-A_1-A_5$	55.1	53.6
$A_3-A_2-A_5$	81.6	84.2
$A_4-A_1-A_5$	50.7	50.6
$A_2-A_6-A_3$	78.7	63.6
$A_2-A_1-A_3$	71.4	73.3
$A_5-A_2-A_3-A_4$	0.0	0.0
CR1 = $A_4-A_3-A_2-A_1$	64.8	63.2
CR2 = $A_6-A_1-A_2-A_5$	159.9	166.4

Tableau 4 : Les fréquences normales de vibration obtenues en méthode DFT de $B_6H_6^{2-}$ et $Al_6H_6^{2-}$ (2), pyramide monocoiffée de symétrie C_s .

	Fréquences(cm^{-1})				
$B_6H_6^{2-}$ BP	137.2(A'')	309.2(A')	319.3(A'')	409.4(A')	448.8(A'')
	463.0(A'')	585.1(A')	591.0(A')	602.7(A')	638.0(A'')
	683.5(A'')	688.9(A')	699.3(A'')	758.2(A')	774.1(A'')
	784.5(A')	785.1(A'')	804.6(A')	832.1(A')	849.3(A'')
	851.5(A')	925.6(A')	977.1(A'')	1048.6(A')	2194.8(A'')
	2225.4(A')	2261.5(A')	2299.2(A'')	2323.5(A')	2413.8(A')
$Al_6H_6^{2-}$ BP	86.7(A'')	99.7(A')	108.6(A'')	136.1(A')	148.6(A'')
	182.0(A'')	244.0(A')	257.9(A')	269.4(A')	274.4(A'')
	320.2(A'')	327.5(A')	330.5(A'')	342.3(A')	362.8(A'')
	363.7(A')	369.9(A'')	407.5(A')	421.7(A')	422.7(A'')
	449.9(A')	450.7(A')	518.6(A'')	525.8(A')	1544.8(A'')
	1564.9(A')	1590.6(A')	1595.1(A'')	1607.2(A')	1622.6(A')

3.3.1 L'isomère Si_6^{2-} de structure octaédrique closo (1):

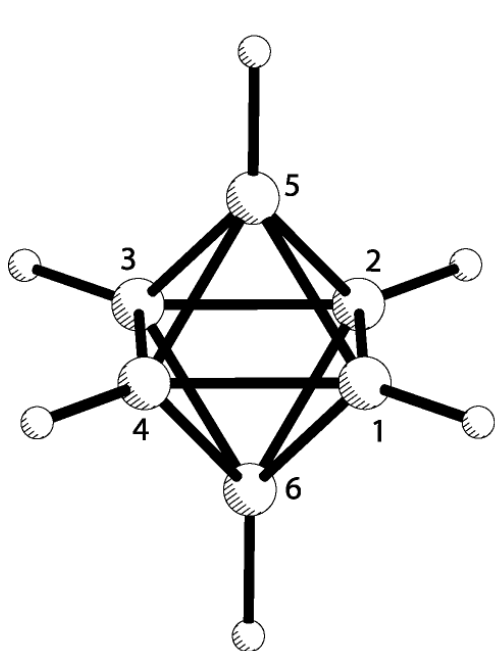
Les données structurales correspondant à l'optimisation complète de la géométrie de l'isomère (1) de Si_6^{2-} sont portées dans le tableau 1. Les valeurs des fréquences calculées en méthode BP pour cette structure de symétrie O_h sont portées dans le tableau 2. Les fréquences de vibration pour cet état sont toutes positives confirmant l'existence d'un minimum stable. L'écart HOMO/LUMO est de 2.04 eV en méthode BP.

3.3.2 L'isomère Si_6^{2-} de structure tétraèdre bicoiffé (2):

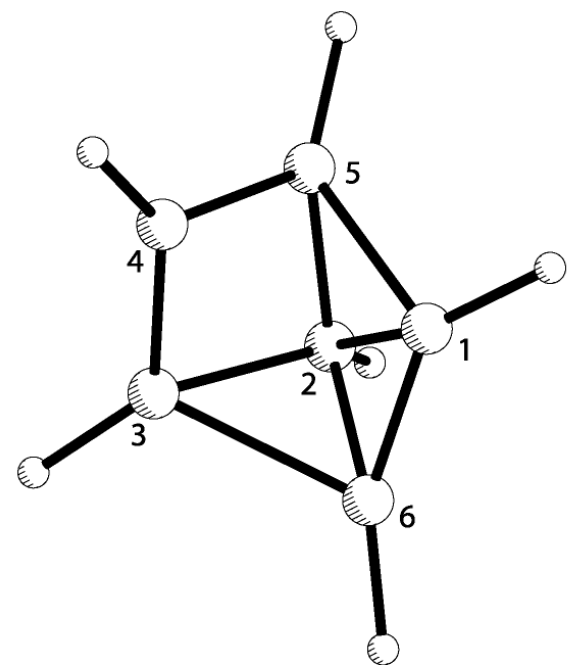
Nous résumons, dans le tableau 6, les résultats de l'optimisation de la géométrie et les populations de recouvrements de Si_6^{2-} tétraèdre bicoiffé de symétrie C_s (2), obtenus en méthode BP. Les fréquences de vibration calculées sont portées dans le tableau 7, celles-ci sont toutes positives, ce qui confirme que c'est un minimum, bien que cette structure possède 7 PES, en désaccord avec la théorie PSEP.^{20,21}

Tableau 5 : Les géométries optimisées en méthode DFT de $B_6H_6^{2-}$ et de $Al_6H_6^{2-}$ de l'état de transition, (**3**) de symétrie C_1

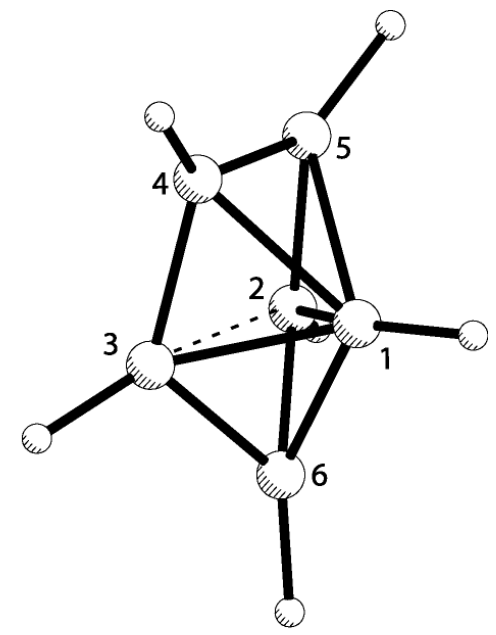
Distances en (Å) et Angles en (°)	$B_6H_6^{2-}$ BP	$Al_6H_6^{2-}$ BP
A_1-A_2	1.872	3.058
A_1-A_5	1.831	2.677
A_1-A_6	1.592	2.492
A_2-A_3	1.835	2.723
A_2-A_5	1.673	2.582
A_2-A_6	1.681	2.625
A_3-A_4	1.631	2.540
A_3-A_6	1.947	2.846
A_4-A_5	1.713	2.592
A_1-H_1	1.237	1.654
A_2-H_2	1.235	1.649
A_3-H_3	1.253	1.659
A_4-H_4	1.239	1.660
A_5-H_5	1.235	1.642
A_6-H_6	1.221	1.643
$A_5-A_1-A_2$	53.7	53.0
$A_2-A_6-A_3$	60.2	59.5
$A_5-A_2-A_3$	79.1	78.1
$A_5-A_2-A_3-A_4$	-7.7	-12.9
CR1 = $A_4-A_3-A_2-A_1$	55.5	44.3
CR2 = $A_6-A_1-A_2-A_5$	152.7	149.3



$B_6H_6^{2-}$
 O_h
(1)



$B_6H_6^{2-}$
 C_1
(3)



$B_6H_6^{2-}$
 C_s
(2)

Figure 1

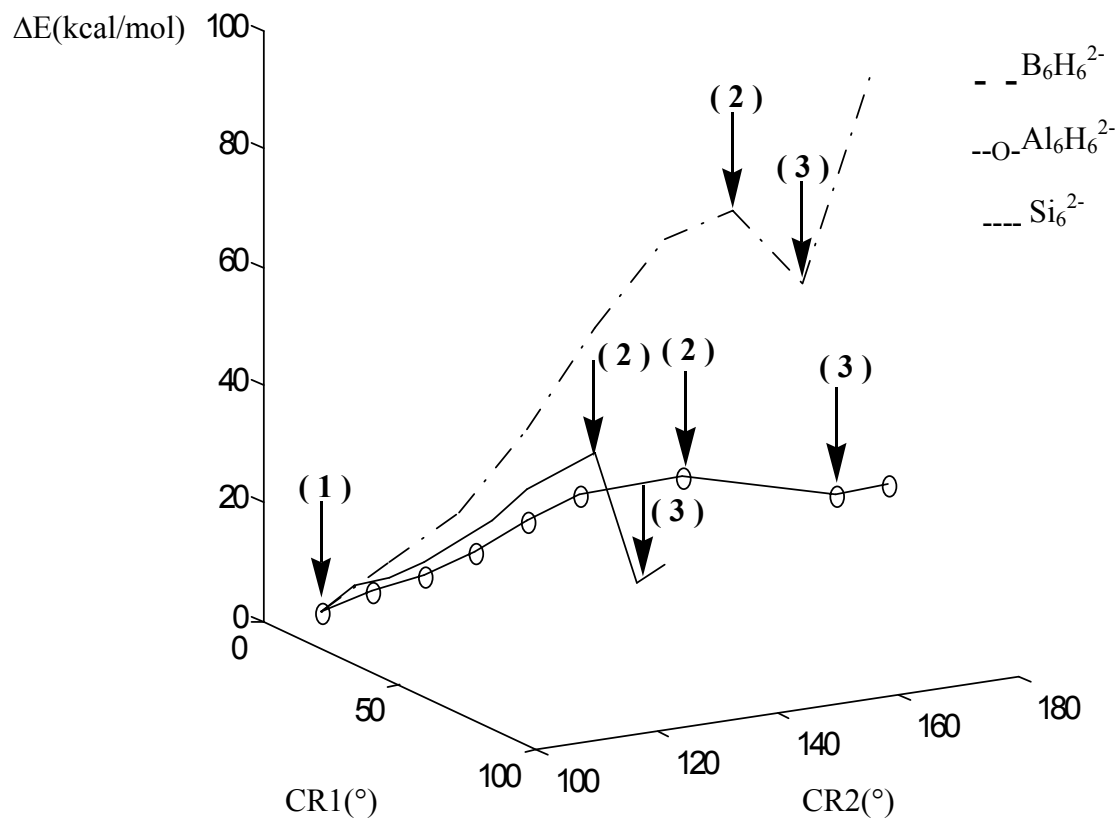


Figure 2 : Chemins réactionnels de $B_6H_6^{2-}$, $Al_6H_6^{2-}$ et Si_6^{2-}

D'autres auteurs ont aussi montré que le monoanion de Si_6^{2-} adopte la structure d'un tétraèdre bicoiffé.^{19d} L'écart énergétique HOMO/LUMO est de 0.91 eV en méthode BP. L'écart énergétique entre la structure octaédrique et le tétraèdre bicoiffé est de 9.0 kcal/mol. Afin de mieux interpréter les résultats dans le cas de Si_6^{2-} , des calculs ont été effectués en méthode BP sur Si_6 , tétraèdre bicoiffé à 6 PES. Les résultats montrent que Si_6^{2-} est plus stable que Si_6 de 1.0 kcal/mol, une différence non significative, l'écart HOMO/LUMO de Si_6 (2.122 eV) est plus important que dans le cas de Si_6^{2-} . Dans l'analyse du diagramme énergétique, nous relevons que la paire d'électrons, supplémentaire de Si_6^{2-} occupe l'OM antiliante $4b_2$ (voir figure 3). Le calcul des fréquences des modes normaux de vibration en méthode BP pour Si_6 sont résumés dans le tableau 7. l'analyse de ce tableau met en évidence une fréquence imaginaire faible, le mouvement qui lui associe correspond à l'ouverture du papillon $\text{Si}_4\text{-Si}_1\text{-Si}_3\text{-Si}_6$, ce dernier passe de 102.1° dans Si_6 à 160.6° dans Si_6^{2-} .

3.3.3 Arrangement polytopal et l'état de transition correspondant:

Le chemin réactionnel associé à la variation des deux angles dièdres CR1 et CR2 a conduit à un autre réarrangement polytopal décrit par la figure 4. La géométrie de l'état de transition **3**, et le chemin réactionnel ont été traités en méthode BP en considérant la symétrie C_1 . Les résultats obtenus sont portés dans le tableau 8. L'analyse vibrationnelle confirme la nature de l'état de transition de (**3**), avec une seule fréquence imaginaire ($158.2i \text{ cm}^{-1}$) et avec la plus basse fréquence positive de 131.3 cm^{-1} . L'écart énergétique HOMO/LUMO pour (**3**) est moins significatif (0.53 eV en méthode BP). La barrière d'activation calculée est de 30.78 kcal/mol (figure 2).

Tableau 6 : Les géométries optimisées et les populations de recouvrement interatomiques calculées en méthode DFT pour Si_6^{2-} et Si_6 (2), tétraèdre bicoiffé de symétrie C_s

Distances en (Å) et Angles en (°)	Si_6^{2-} BP	Si_6 BP
$\text{Si}_1\text{-Si}_3$	2.497 (0.0024)	2.742 (0.0871)
$\text{Si}_1\text{-Si}_5$	2.658 (0.1166)	2.429 (0.1912)
$\text{Si}_1\text{-Si}_6$	2.424 (0.2978)	2.390 (0.2332)
$\text{Si}_2\text{-Si}_5$	2.444 (0.2471)	2.582 (0.1650)
$\text{Si}_2\text{-Si}_6$	2.482 (0.1686)	2.775 (0.1100)
$\text{Si}_4\text{.....Si}_6$	4.100 (-0.0775)	3.045 (0.0585)
$\text{Si}_2\text{-Si}_1\text{-Si}_5$	54.94	
$\text{Si}_4\text{-Si}_1\text{-Si}_5$	58.36	
$\text{Si}_1\text{-Si}_6\text{-Si}_3$	62.15	
$\text{Si}_1\text{-Si}_4\text{-Si}_5$	65.45	
$\text{Si}_3\text{-Si}_1\text{-Si}_6$	58.93	
$\text{Si}_4\text{-Si}_1\text{-Si}_3\text{-Si}_6$	160.64	102.1
CR1 = $\text{Si}_4\text{-Si}_3\text{-Si}_2\text{-Si}_1$	41.77	
CR2 = $\text{Si}_6\text{-Si}_1\text{-Si}_2\text{-Si}_5$	142.88	

Tableau 7 : Les fréquences normales de vibration calculées en méthode DFT pour Si_6^{2-} et Si_6 (2), tétraèdre bicoiffé de symétrie C_s

	Fréquences(cm^{-1})				
Si_6^{2-} BP	130.8 (A_2)	149.4 (B_1)	156.6 (A_1)	223.5 (B_2)	233.8 (B_1)
	286.6 (A_1)	329.7 (A_2)	335.5 (B_2)	335.6 (A_1)	343.1 (A_1)
	411.7 (A_1)	422.8 (B_2)			
Si_6 BP	19.7i (B_2)	55.2 (A_1)	136.8 (A_2)	246.4 (A_1)	301.9 (A_1)
	303.7 (B_1)	369.2 (B_2)	383.4 (B_1)	384.9 (A_2)	429.9(A_1)
	435.9 (B_2)	436.9 (A_1)			

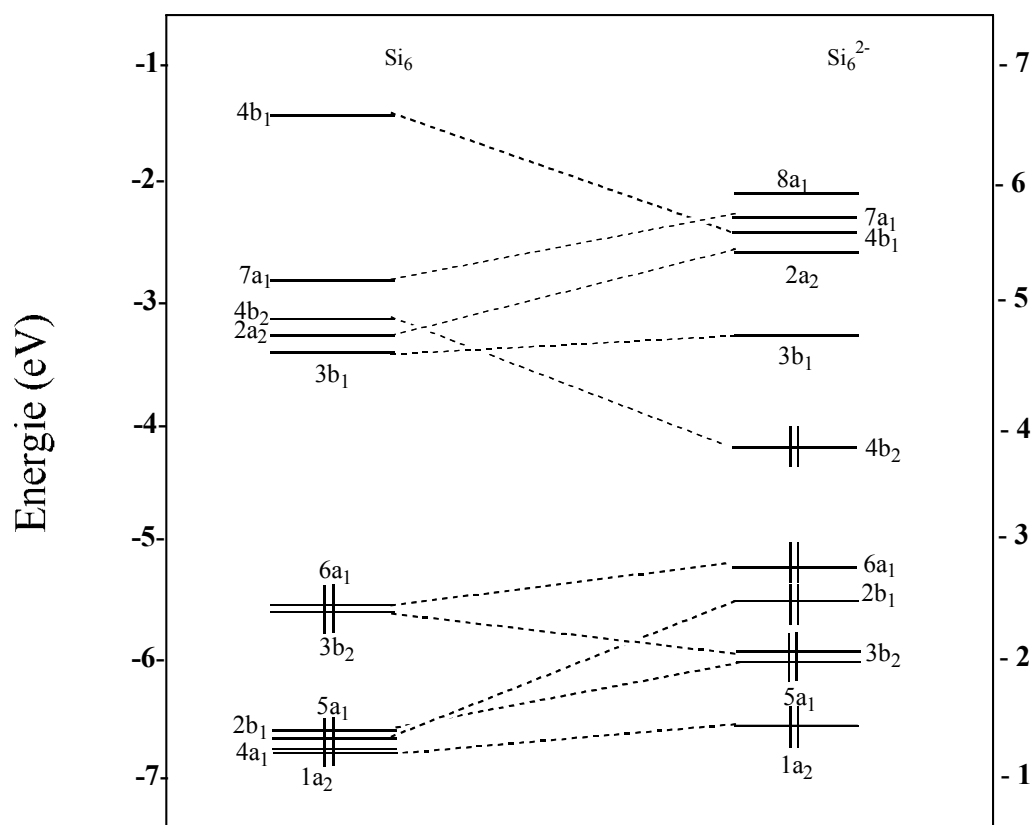
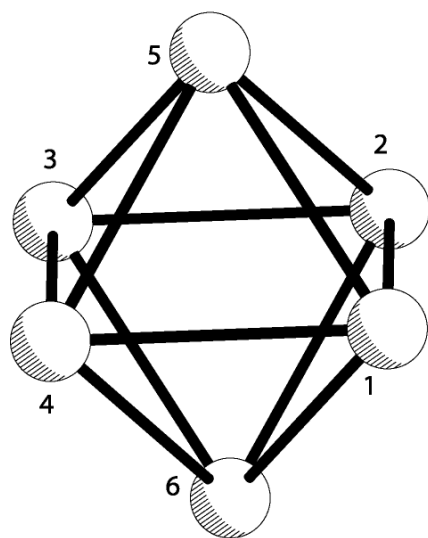
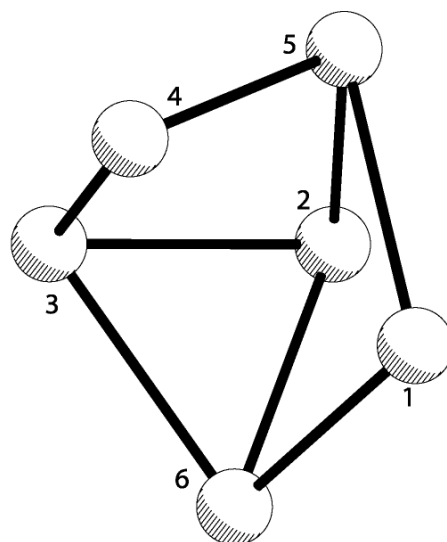


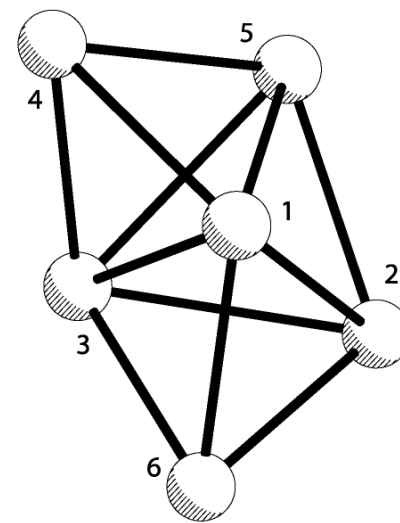
Figure 3 : Diagramme de corrélation orbitale de Si_6 et Si_6^{2-}



Si_6^{2-}
 O_h
(1)



Si_6^{2-}
 C_1
(3)



Si_6^{2-}
 C_s
(2)

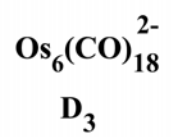
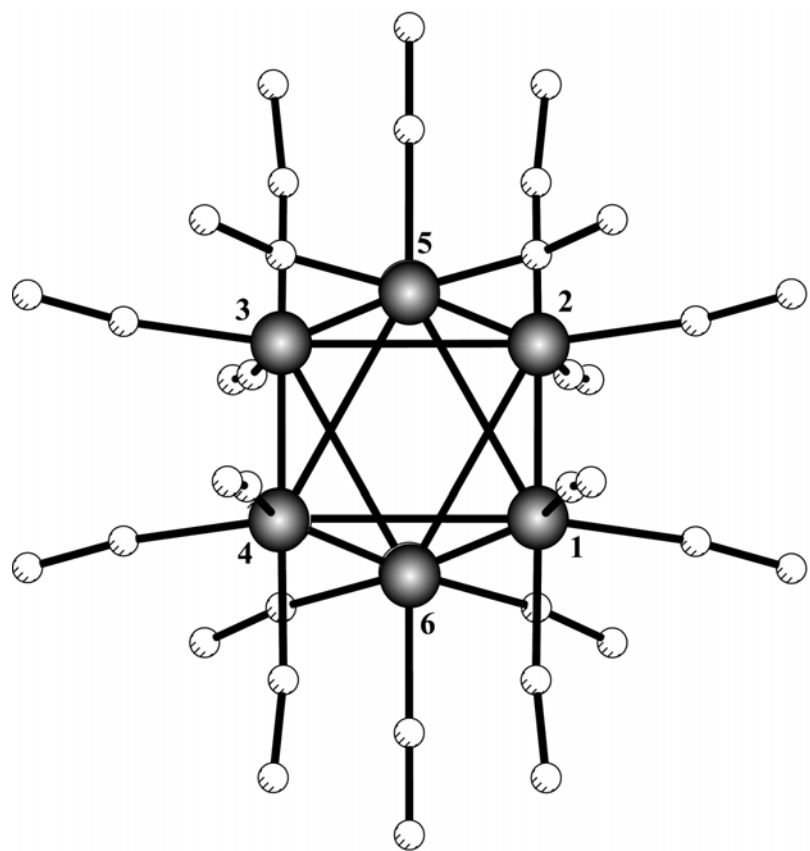
Figure 4

Tableau 8 : Géométrie optimisée de l'état de transition (3) de Si_6^{2-} de symétrie C_1

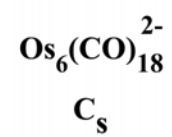
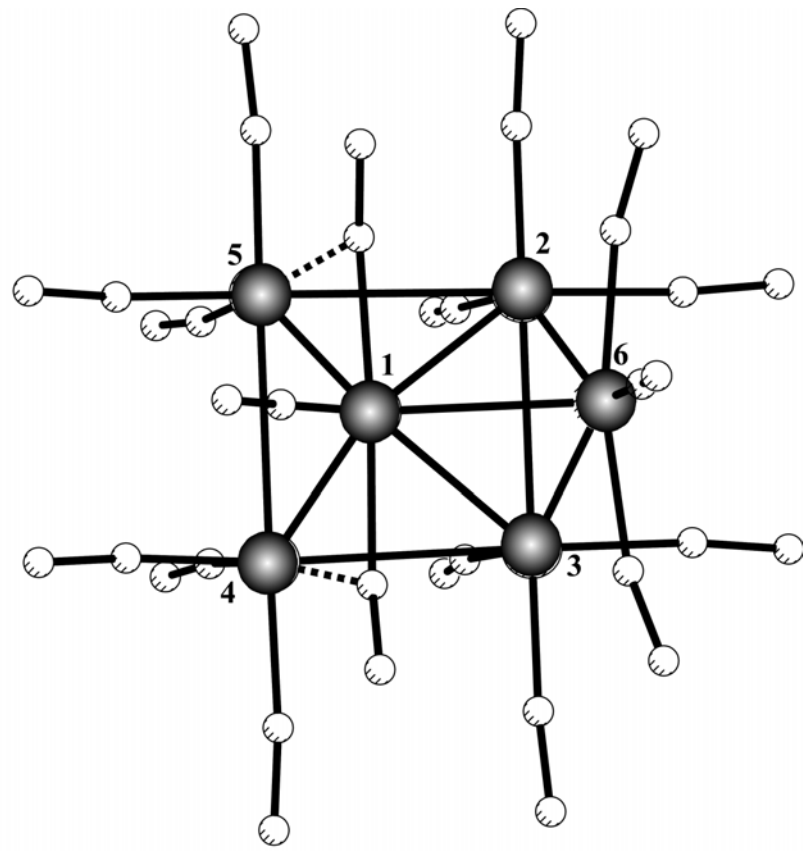
Distances en (Å) et angles (°)	Si_6^{2-} BP
Si ₁ -Si ₅	2.550
Si ₁ -Si ₆	2.341
Si ₂ -Si ₃	2.476
Si ₂ -Si ₅	2.327
Si ₂ -Si ₆	2.540
Si ₃ -Si ₄	2.424
Si ₃ -Si ₆	2.543
Si ₄ -Si ₅	2.368
Si ₅ -Si ₁ -Si ₆	99.69
Si ₃ -Si ₂ -Si ₅	73.30
Si ₂ -Si ₅ -Si ₄	104.61
Si ₂ -Si ₃ -Si ₄	98.58
Si ₃ -Si ₄ -Si ₅	73.57
Si ₂ -Si ₆ -Si ₃	58.31
CR1 = Si ₄ -Si ₃ -Si ₂ -Si ₁	37.11
CR2 = Si ₆ -Si ₁ -Si ₂ -Si ₅	138.32

3.4.1 L'isomère $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$ de structure octaédrique closo (1):

Les principales données géométriques de $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$, de symétrie D_3 , (1) (figure 5), en méthode DFT-ZORA sont résumées dans le tableau 10. L'examen de ce tableau montre que les résultats obtenus en méthode LDA sont dans l'ensemble en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que ceux obtenus en méthode BP. L'écart HOMO/LUMO est important dans les deux méthodes. L'identification de la nature de cet état par un calcul de fréquence n'a pas encore été fait en raison du temps de calcul élevé qui lui est nécessaire.



(1)



(2)

Figure 5

Tableau 9: Les principaux résultats en méthode DFT-ZORA pour $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$, **(1)** de symétrie D_3 et $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$, **(2)** de symétrie C_s .

	$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$ (1)		$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$ (2)	
	LDA	BP	LDA	BP
Ecart HOMO/LUMO (eV)	2.647	2.359	0.670	0.577
Energie de liaison (eV)	-380.1	-345.0	-378.1	-343.2
ΔE (kcal/mol)	0.0	0.0	45.3	41.6

Tableau 10 : Les principales données structurales de $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$ **(1)**, de symétrie D_3 obtenues en méthode DFT-ZORA. Les données expérimentales sont données entre parenthèses.²²

Distances en (Å) et Angles en (°)	$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$	
	LDA	BP
$\text{Os}_1\text{-Os}_2$	2.893	2.987(2.814)
$\text{Os}_1\text{-Os}_5$	2.849	2.915(2.876)
$\text{Os}_3\text{-Os}_4$	2.888	2.976(2.886)
$\text{Os}\text{-CO}$	1.899	1.877
$\text{CR1} = \text{Os}_4\text{-Os}_3\text{-Os}_2\text{-Os}_1$	0.1	0.3
$\text{CR2} = \text{Os}_6\text{-Os}_1\text{-Os}_2\text{-Os}_5$	110.0	110.4

3.4.2 L'isomère $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$ de structure pyramide à base carrée monocoffrée nido **(2)**:

Nous résumons dans le tableau 11, les principales données structurales de $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$ de symétrie C_s **(2)**, (figure 5), obtenues en méthode DFT-ZORA. L'analyse de ce tableau montre que les valeurs calculées en méthode LDA reproduisent mieux les données expérimentales que la méthode BP. L'identification

de la nature de cet état par un calcul de fréquence n'a pas été faite pour la même raison que

Tableau 11 : Les principales données structurales de $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$ (**2**), de symétrie C_s obtenues en DFT-ZORA. Les données expérimentales sont données entre parenthèses.²²

Distances en (Å) et Angles en (°)	$\text{Os}_6(\text{CO})_{18}^{2-}$	
	LDA	BP
Os ₁ -Os ₂	3.086	3.147 (2.829)
Os ₁ -Os ₃	3.086	3.147 (2.828)
Os ₁ -Os ₄	2.688	2.755 (2.849)
Os ₁ -Os ₅	2.688	2.755 (2.851)
Os ₁ -Os ₆	2.636	2.722 (2.850)
Os ₂ -Os ₃	2.895	2.906 (2.892)
Os ₂ -Os ₅	2.970	3.048 (2.860)
Os ₂ -Os ₆	2.846	3.000 (2.805)
Os ₃ -Os ₄	2.970	3.048 (2.868)
Os ₃ -Os ₆	2.846	3.000 (2.805)
Os ₄ -Os ₅	3.027	3.109 (2.965)
Os ₁ -CO	1.927	1.950
Os ₂ -CO	1.877	1.898
Os ₄ -CO	1.878	1.902
Os ₆ -CO	1.906	1.921
CR1 = Os ₄ -Os ₃ -Os ₂ -Os ₁	45.6	45.7
CR2 = Os ₆ -Os ₁ -Os ₂ -Os ₅	189.5	187.3

précédemment. L'écart HOMO/LUMO est faible dans les deux méthodes, LDA et BP, par rapport à celui obtenu pour la structure (**1**) (tableau 9). L'écart énergétique par rapport à la structure (**1**) est de 45.3 kcal/mol en méthode LDA et de 41.6 kcal/mol en méthode BP (tableau 9). Le calcul du chemin réactionnel d'interconversion entre l'octaèdre *closo* (**1**) et la pyramide monocoffrée (**2**) nécessite un temps de calcul très important, nous espérons le faire ultérieurement.

Bibliographie

1. (a) Lipscomb, W. N., *Science.*, **1966**, *153*, 373. (b) Halgren, T. A.; Pepperberg, I. M.; Lipscomb, W. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1248. (c) Dixon, D. A.; Kleir, D. A.; Halgren, T. A.; Hall, J. H. and Lipscomb, W. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6226. (d) Kleir, D. A.; Dixon, D. A.; and Lipscomb, W. N., *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 166. (e) Camp, R. N.; Marynick, D. S.; Graham, G. D. and Lipscomb, W. N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 6781. (f) Kleier, D. A. and Lipscomb, W. N., *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 1312. McKee, M. L.; Lipscomb, W. N., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 765.
2. Schaffer, R.; Johnson, Q.; Smith, G. S., *Inorg. Chem.*, **1965**, *4*, 917.
3. Cheung, C.-C. S.; Beaudet, R. A. and Segal, G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 4158.
4. (a) Fuller, D. J. and Kepert, D. L., *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 163. (b) Fuller, D. J. and Kepert, D. L., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3273.
5. (a) Housecroft, C. E. and K. Wade, K., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1391.
6. Fowler, P. W., *Polyhedron.*, **1985**, *4*, 2051.
7. (a) Gimarc, B. M. and Ott, J. J., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 83. (b) Gimarc, B. M. and Ott, J. J., *Inorg. Chem.*, **1986**, *25*, 2708.
8. (a) Wales, D. J. and Stone, A. J., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 3845. (b) Mingos, D. M. P. and Johnston, R., *Polyhedron.*, **1988**, *7*, 2437. (c) Wales, D. J. and Mingos, D. M. P., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2748. (d) Wales, D. J.; Mingos, D. M. P.; Zhenyang, L., *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2754. (e) Wales, D. J. and Bone, R. G. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5399.
9. (a) McKee, M. L., *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4241. (b) McKee, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4208. (c) McKee, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 5317. (d) McKee, M. L., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 9273. (e) McKee, M. L., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 6519. (f) McKee, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 879. (g) McKee, M. L., *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 1679. (h) McKee, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*,

- 1992**, *114*, 5856. (i) McKee, M. L., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6213. (j) McKee, M. L., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 6213. (k) McKee, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 8001. (l) McKee, M. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 421.
10. Rodger, A.; Johnson, B. F., *Polyhedron.*, **1988**, *7*, 2437
11. (a) Schleyer, P. v. R.; Subramanian, G.; Jiao, H. ; Najafian, K. and Hofmann, M., *Royal. Soc. Chem.*, **1997**, *21*, 3. (b) Mebel, A. M.; Schleyer, P. v. R.; Najafian, K.; Charkin, O. P.; *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 1693.
12. (a) Onak, T. P. and Williams, R. E., *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 5471. (b) Jaballas, J.; Onak, T. P.; *J. Organometal.*, **1998**, *550*, 101. (c) Abdou, Z. J.; Soltis, M.; OH, B. ; Siwap, G.; Banuelos, T.; Nam, W. and Onak, T., *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 2363. (d) Woonam, W. and Onak, T., *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 48.
13. (a) Preetz, W. and Fritze, J., *Z. Naturforsch.*, 1984, *39b*, 1472. (b) Fritze, J. and Preetz, W.; Marsmann, H. C., *Z. Naturforsch.*, 1987, *42b*, 287. (c) Preetz, W.; Franken, A. and Rath, *Z. Naturforsch.*, **1993**, *48b*, 598.
14. Lloyd, L. D. and Johnston, R. L., *Chem. Phys.*, **1998**, *236*, 107.
15. Vajenine, G. V. and Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, *120*, 4200.
16. (a) Manyako, N. B.; Yanson, T. I. ; Zarechnyuk, O. S., *Izv. Akad. Nauk SSSR. Met.*, **1985**, 185. (b) Manyako, N. B.; Zarechnyuk, O. S.; Yanson, T. I., *Kristallografiya.*, **1987**, *32*, 1389.
17. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements.*, Pergamon press : New York, **1989**, p258.
18. (a) Jarrold, M. F. and Bower, J. E., *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 180. (b) Müller, J.; Liu, B.; Shvartsburg, A. A.; Ogut, S.; Chelikowosky, J. R.; Siu, K. W. M.; Ho, K.- M. and Gantefor G., *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 1666. (c) Hudgins, R. R.; Motoharu, I. and Jarrold, P.; Duggourd P., *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 7865. (d) Xu, C.; Taylor, T. R.; Burton, G. R.; Neumark, D. M., *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 1395.
19. (a) Nagase, S.; Nakano, M. and Kudo, T., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1987**, 60. (b) Fournier, R.; Sinnott, S. B. and Depristo, E., *J. Chem. Phys.*, **1992**, *97*, 4149.

- (c) Raghavachari, K., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*, 5672. (d) Shvartsburg, A. A.; Liu, B.; Jarrold M. F.; Ho, K.-M., *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*, 4517.
20. Mingos, D. M. P.; Wales, D. J., *Introduction to Cluster Chemistry*, prentice-Hall, Engelwood Cliffs, NJ, **1990**.
21. Halet, J.-F.; Jaouen, G; McGlinchey, M.; Saillard, J.-Y., *l'Actualité Chimique.*, **1985**, 23.
22. McPartlin, M.; Eady, C. R.; Jonhson, B. F. G.; Lewis, J., *Chem. Comm.*, **1976**, 883.
23. (a) Kahlal, S.; Halet, J.-F. and Saillard, J.-Y., *New. J. Chem.*, **1991**, *15*, 843. (b) Kahlal, S.; Halet, J.-F. and Saillard, J.-Y., *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2567. (c) Saillard, J.-Y.; Garland, M. T.; Kahlal, S., Halet, J.-F., in: L.J. Farrugia(Ed.), *The Synergy between Dynamics and Reactivity at Clusters and surfaces*, NATO ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 465, Kluwer Academic, Dordrecht, **1995**, p. 285. (d) Halet, J.-F., *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, *143*, 637.
24. Amsterdam Density Functional (ADF) Program, version 2000, Vrije Universiteit, Amsterdam, Netherlands, **2000**.
25. (a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P.; *J. Chem. Phys.*, **1973**, *2*, 41. (b) Baerends, E. J.; Ros, P., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1978**, *S12*, 169. (c) Boerriger, P. M.; te Velde, G.; Baerends, E. J., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1988**, *33*, 87. (d) te Velde, G.; Baerends, E. J., *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.
26. Vosko, S. D.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Chem.*, **1990**, *58*, 1200.
27. (a) Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1986**, *84*,4524. (b) Becke, A. D., *Phys. Rev. A.*, **1988**, *38*, 3098.
28. (a) Perdew, J. P., *Phys. Rev. B.*, **1986**, *33*, 8882. (b) Perdew, J. P., *Phys. Rev. B.*, **1986**, *33*, 7406.
29. (a) van Lenthe, E.; Baerends, E. J. and Snijders, J. G., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *99*, 4597. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. J. and Snijders, J. G., *J. Chem. Phys.*, **1994**, *101*, 9783. (c) van Lenthe, E.; van Leeuwen, R. and Baerends, E. J., *Int. J. Quantum. Chem.*, **1996**, *57*, 281.
30. Verluis, L.; Ziegler, T., *J. Chem. Phys.*, **1988**, *322*, 88

Tableau 3 : Les distances optimisées et les angles en considérant la conformation **B**. Les distances expérimentales de Os₄Bi₂(CO)₁₂ sont données entre parenthèses.^{7a}

Distances (Å)		M ₁ -M' ₁	M ₁ -M ₂	M' ₁ -M ₂	M ₁ -E	M ₂ -E	M ₂ -E'	E-E'	M-CO ^a	α ^b
B(C _{2v})										
Ru ₄ Bi ₂ (CO) ₁₂	LDA	2.855	2.850	2.850	2.896	2.909	2.909	3.062	1.889	108.5
	BP	2.936	2.931	2.931	2.903	2.981	2.981	3.114	1.926	110.5
Os ₄ Bi ₂ (CO) ₁₂	LDA	2.845	2.860	2.860	2.871	2.947	2.947	3.083	1.880	110.8
	BP	2.930 (2.879)	2.939 (2.864)	2.939 (2.897)	2.914 (2.803)	3.011 (2.923)	3.011 (2.859)	3.107 (3.016)	1.909 (1.900)	111.8
Os ₄ As ₂ (CO) ₁₂	LDA	2.840	2.826	2.826	2.581	2.614	2.614	2.521	1.886	108.4
	BP	2.931	2.910	2.910	2.606	2.660	2.660	2.560	1.914	108.4
Os ₄ P ₂ (CO) ₁₂	LDA	2.83	2.813	2.813	2.503	2.512	2.512	2.320	1.888	107.7
	BP	2.944	2.891	2.891	2.508	2.541	2.541	2.359	1.919	107.5
Fe ₄ As ₂ (CO) ₁₂	LDA	2.638	2.598	2.598	2.433	2.448	2.448	2.483	1.767	107.0
	BP	2.761	2.709	2.709	2.464	2.510	2.510	2.508	1.805	107.7
Fe ₄ P ₂ (CO) ₁₂	LDA	2.642	2.578	2.578	2.341	2.348	2.348	2.262	1.770	107.4
	BP	2.753	2.682	2.682	2.381	2.405	2.405	2.274	1.806	107.9
Fe ₄ N ₂ (CO) ₁₂	LDA	2.628	2.516	2.516	2.077	2.044	2.044	1.270	1.770	112.4
	BP	2.752	2.610	2.610	2.133	2.108	2.108	1.267	1.810	113.3
Fe ₄ (SiH) ₂ (CO) ₁₂	LDA	2.633	2.645	2.645	2.287	2.317	2.317	2.342	1.765	103.7
	BP	2.778	2.764	2.764	2.332	2.370	2.370	2.354	1.804	103.5
Fe ₄ (CH) ₂ (CO) ₁₂	LDA	2.648	2.514	2.514	2.014	2.035	2.035	1.430	1.767	111.4
	BP	2.782	2.612	2.612	2.050	2.090	2.090	1.432	1.804	112.1

^a valeur moyenne, ^b angle du papillon M₄

Conclusion générale

Les résultats obtenus dans ce travail ont permis d'expliquer le comportement fluxionnel de clusters inorganiques et organométalliques. Ainsi, dans le cas de la réaction d'interconversion de deux pyramides, l'exploration complète de la surface de l'énergie potentielle correspondant au réarrangement polytopal de $C_5H_5^+$ a été effectuée. Les résultats obtenus confirment les prédictions de Stohrer et Hoffmann⁸ et par la suite de Wales et Bones³³, à savoir que l'interconversion entre deux pyramides conduit à un état de transition unique de symétrie C_{2v} . La barrière d'activation calculée indique que cette réaction est thermiquement possible. Nous avons étendu cette étude aux systèmes isoélectroniques (P_5^+ et Sb_5^+). Les calculs montrent que ce processus est facile à réaliser avec les atomes lourds. Ce travail a permis d'aborder l'étude de clusters organométalliques isolobaux tels que $Co_3(CO)_12(C_2H_2)^+$ et $Fe_3(CO)_12(N_2H_2)$, les barrières d'énergie obtenues sont en bon accord avec les données expérimentales.³⁴

Nous avons aussi étudié la réaction d'interconversion entre un octaèdre *closo* et une pyramide monocoiffée à base carrée *nido*. Nos résultats sont aussi en accord avec les données de la littérature.

D'autre part, l'étude théorique sur la stabilité des différents isomères de squelette M_4E_2 à 7 PES a permis d'expliquer que la préférence de la structure **A** par rapport à la structure **B** dépend d'abord de la nature de E. Plus la liaison E-E est forte, plus la préférence pour la structure **B** est prononcée.

Publications

1. Lokbani-Azzouz, N. S.; Costuas, K.; Halet, J.-F.; Saillard, J.-Y., *J. Mol. Struc (Theochem)*, **2001**, *571*, 1.
2. Lokbani-Azzouz, N. S.; Boucekkine, A.; Halet, J.-F. and Saillard, J.-Y., *J. Cluster. Science* (acceptée).

Classement des fichiers de la thèse

Thesepage
remerciements
sommaire
chapitreintr
introdgen
chapitre 1
chapi11f
chapi12f
chapi13f
chapi14f
chapi15f
chapitre 2
chapi2
chapitre 3
chapi3
chapitre 4
chapi4
fig2chp4p74
fig3chp4p75
chapitre 5
chapi5
fig1chp5pg98
fig2chp5p99
tab2chp5p101
tab3chp5p102
chapitre 6
chapi6
fig1chp6p118
fig2chp6p119
fig3chp6p122
fig4chp6p123
fig5chp6p125
chapitrecon
concgene
publications