

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



**UNIVERSITE EL HADJ LAKHDAR -BATNA-**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE**  
**FILIERE : CHIMIE**

**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

**En : CHIMIE**

**Spécialité : PHYSIQUE CHIMIE THEORIQUE CHIMIE INFORMATIQUE**

**Par**

**BOUSSEBBAT Wahiba**

**Sur le Sujet :**

**Etude théorique du ligand  $C_2$  ou apparentés en chimie  
organométallique : exemple des complexes à cœur  $M_4C_2$  et  $M_5C_2$**

Soutenu publiquement le 21/10/2012, devant le jury :

Mr	A. DIBI	Prof	U. Batna	Président
Mme	N. OUDDAI	Prof	U. Batna	Rapporteur
Mme	D. HAMMOUTENE	Prof	USTHB	Examineur
Mr	A. DJEBAILI	Prof	U. Batna	Examineur

---

# *Remerciements*

*Avant tout, Nous remercions "Allah" tout puissant de nous avoir donné la volonté, la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la réalisation de ce mémoire.*

*Mes sincères remerciements s'adressent à Mme Nadia OUDDAI, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir dirigé cette thèse ainsi que pour sa patience, ses conseils et ses encouragements durant la réalisation de ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Mr Amar DIBI, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie sincèrement Mme Dalila HAMMOUTENE, Professeur à l'USTHB, pour avoir accepté de venir à Batna et pour juger ce travail.*

*Je remercie également Mr Abdelbaki DJEBAILI, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire.*

*Je tiens à remercier vivement Mlle Douniazed HANNACHI pour sa gentillesse et son aide durant les difficiles moments.*

*J'exprime ma gratitude à Mr Abdelhamid BOULDJEDRI, Professeur à l'Université de Batna, pour sa faveur inoubliable.*

---

---

*Un remerciement particulier à Mme Kafia OULMI pour son aide et ses encouragements. Ses compétences scientifiques et ses qualités humaines témoignent d'une grande personnalité scientifique.*

*Ma plus fonde reconnaissance s'adresse à mes chers parents pour leurs prières, leurs encouragements et toute la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée.*

*Merci à mes sœurs : Yara, Hasna, Manar et Shada qui ont fait de leur mieux afin de m'offrir des bonnes conditions pendant la réalisation de ce travail.*

*À mon frère Sif Adine et notre petite fleur Malek.*

*Merci à tous mes proches : ma tante, mon oncle, Warda, Fadi, Nada, Basma, Fadia.*

*Merci à mes fidèles amies : Line, Maya, Sara, Kahina et Hanane.*

*Enfin je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée de loin ou de près.*

---

---

# *Introduction générale*

---

Au cours des dernières années et sur le plan expérimental et théorique, un intérêt croissant s'est orienté vers les complexes organométalliques acétylures qui présentent des propriétés photophysiques, spectroscopiques et électroniques.

Dans ce mémoire nous nous intéressons à l'étude théorique des certains composés polynucléaires du Ruthénium qui accueillent le ligand acétylure  $C_2$ , dont la formule  $Ru_nC_2$  ( $n=4, 5$ ). L'idée centrale est de comprendre à l'aide de calculs effectués en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT la nature de liaison chimique entre le ligand (le pont)  $C_2$  et son hôte métallique et de cibler le nombre des liaisons métalliques Ru-Ru.

Notre travail se présente sous forme de trois chapitres :

Le premier chapitre comporte un rappel sur les règles de comptage électronique les plus utilisées pour expliquer la relation entre la structure et le nombre d'électrons de valence des composés organométalliques, ainsi que la méthode de calculs de la chimie quantique utilisée dans notre travail qui est la DFT, où toutes les études théoriques ont montré qu'elle est la plus adaptée pour les composés organométalliques.

Nous nous attardons dans le deuxième chapitre sur les deux composés:  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_5)_2(\mu-CO)_2(CO)_8][1]$  et  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_4Me)_2(\mu-CO)_2(CO)_8][1]$ . Les paramètres structuraux obtenus en méthode DFT en utilisant les deux fonctionnelles GGA : PW91 et LDA sont présentés. L'analyse orbitale est consacrée à comprendre la nature des liaisons entre les atomes métalliques et le ligand  $C_2$ , et aussi à prévoir la stabilité et la réactivité de ces composés. L'analyse AIM (Atoms In Molecules) [2], est effectuée afin de déterminer le nombre exact des liaisons Ru-Ru.

Le troisième chapitre porte sur l'étude théorique du composé  $[\text{Ru}_5 (\mu_4\text{-C}_2) (\mu\text{-SMe})_2 (\mu\text{-PPh}_2)_2 (\text{CO})_{13}]$  [3] en se basant sur l'analyse orbitale et l'analyse AIM. Ces dernières sont sous forme comparative entre le composé  $[\text{Ru}_5 (\mu_4\text{-C}_2) (\mu\text{-SMe})_2 (\mu\text{-PPh}_2)_2 (\text{CO})_{13}]$  et le composé  $[\text{Ru}_4 (\mu_4\text{-C}_2) (\mu\text{-SMe})_2 (\mu\text{-PPh}_2)_2 (\text{CO})_{10}]$  [3] afin d'évaluer l'effet de l'ajout d'un fragment métallique  $\text{Ru}(\text{CO})_3$ .

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons les principaux résultats de notre travail.

## **Références**

- [1] L. T. Byrne, J. P. Hos, G. A. Koutsantonis, B. W. Skelton, A. H. White, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, 598, 28-35.
- [2] P. Coppens, *X-ray charge densities and chemical bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [3] C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, G. Frapper, *J. Chem. Soc.*, **1997**, 3, 371.

---

*Chapitre I*

*Les règles de comptage électronique et les méthodes de  
calculs utilisées*

---

## **I. Introduction**

Un complexe organométallique peut être défini comme un composé chimique comportant au moins une liaison métal-carbone. L'oxyde de diméthylarsanyle  $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$ , est le premier complexe organométallique préparé pour la première fois par Cadet en 1760. Sa structure n'a été élucidée qu'en 1843 par Bunsen. Une seconde famille d'organométalliques, celle des complexes oléfines de platine, a été développée plus tardivement par Zeise en 1827. Plus tard, en 1900, avec le développement des organomagnésiens par Barbier puis Grignard, a débuté une véritable métamorphose de la synthèse organique. Cependant, il a fallu attendre la découverte du ferrocène en 1951 et l'optimisation de sa structure sandwich par Wilkinson et Woodward pour que la chimie organométallique des métaux de transition prenne son essor [1].

L'électronique moléculaire impliquant les composés organométalliques est actuellement très étudiée en raison de leurs applications potentielles et de leurs propriétés optiques, magnétiques et électroniques spécifiques [2]. Il est par conséquent nécessaire de bien comprendre la structure électronique de ces complexes et les principaux modes de liaisons entre les métaux et les ligands courants.

Un métal de transition se définit par l'existence de sous-couches d ou f incomplètes pour l'un de ses états d'oxydation les plus stables. L'incorporation des métaux de transition, entraîne dans des matériaux fonctionnels une profonde modification des propriétés de ces matériaux.

L'étude des composés organométalliques a souvent contribué d'une façon notable au développement à la fois pratique et théorique de la chimie. Les outils et les méthodes modernes tels que la détermination rapide des structures par diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont récemment permis une analyse remarquablement précise des agencements moléculaires et intermoléculaires. En parallèle, les progrès de l'informatique, et le développement des méthodes théoriques, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, permettent de déterminer et d'analyser les structures géométriques et électroniques de ces composés, mais également de calculer de façon quantitative des grandeurs énergétiques. De plus en plus, ces méthodes sont donc employées pour traiter des problèmes de sélectivité, où la détermination précise de grandeurs thermodynamiques et cinétiques est indispensable [1].

## II. Les règles de comptage électronique

En chimie covalente, la structure d'une molécule (ou d'un solide) stable est fortement corrélée à son nombre d'électrons de valence. Les propriétés chimiques et physiques étant également étroitement reliées à l'arrangement structural, la connaissance des relations : nombre d'électrons-structure-propriétés est une clé indispensable pour une bonne compréhension de cette chimie. Ces relations sont nombreuses et varient en fonction de la nature des systèmes chimiques considérés et des éléments qui les composent. En chimie organométallique, Des approches théoriques et des règles empiriques qui sont basées sur le principe de structure électronique à couche fermée, ont été établies pour décrire les relations structure-nombre d'électrons dans les composés organométalliques.

Avant d'aborder ces différentes approches et règles et aussi leur base, on donne la définition du terme **agrégat (en Anglais cluster)** qui est utilisé pour qualifier des composés organométalliques.

Le terme "cluster" a été défini dans les années 60 par F. A. Cotton comme un groupe de plusieurs atomes métalliques contenant des liaisons directes métal-métal [3]. Plus récemment, le même auteur a proposé une définition plus générale: les clusters sont des composés dans lesquels un groupe d'atomes forme un arrangement polygonal ou polyédrique et auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur [4].

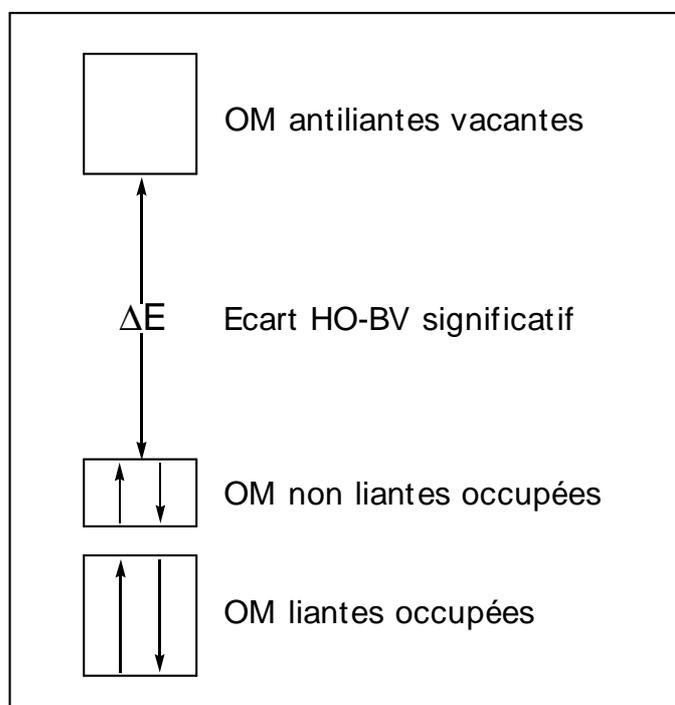
Donc la différence entre un complexe, (bi ou polymétalliques), et un cluster est la présence de la liaison métal-métal.

La chimie des clusters métalliques a connu un essor spectaculaire pendant les trois dernières décennies, à cause de la diversité structurale, des propriétés inattendues et du potentiel catalytique de ces composés [2].

Les clusters métalliques les mieux connus sont, sans aucun doute, les dérivés carbonylés certainement dû à la facilité de leur synthèse [5]. La substitution des ligands carbonyles par d'autres ligands s'est avérée être une bonne méthode pour obtenir de nouveaux composés comportant des nouvelles propriétés autant au niveau structural qu'au niveau électronique [2].

## II.1. Les conditions de stabilité d'un système chimique

Les règles de comptage électronique qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée (en Anglais closed-shell requirement principle). Selon ce principe, une molécule est thermodynamiquement stable si un écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et/ou non liantes, des OM vacantes, qui sont généralement antiliantes. Cette situation générale est schématisée sur la *Figure I. 1*.



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

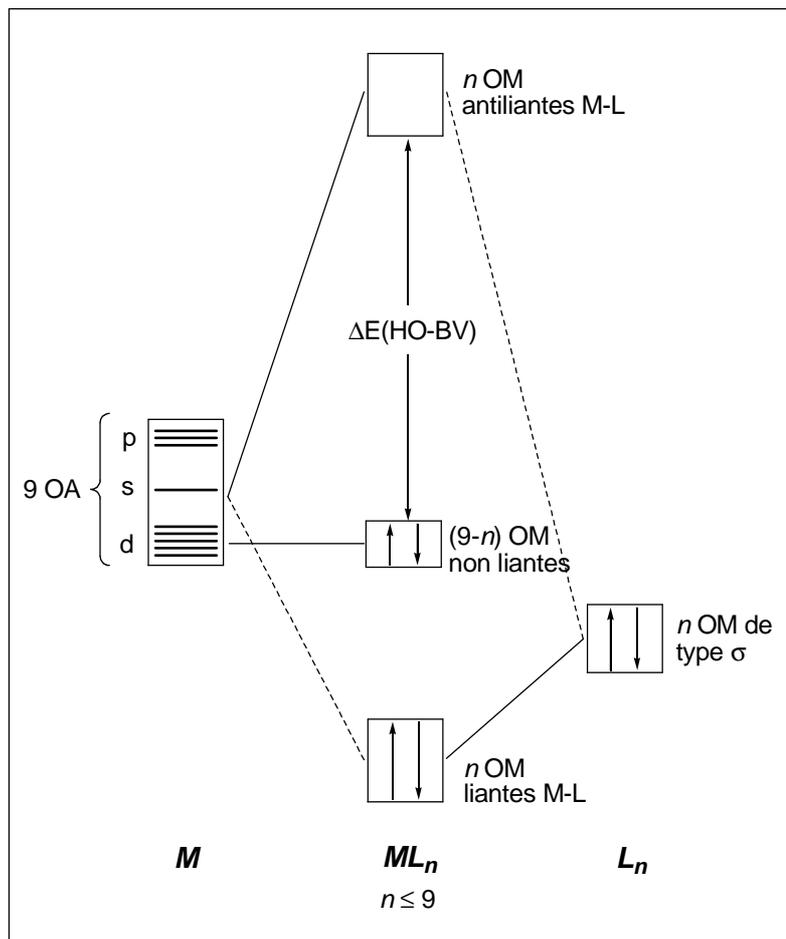
Si l'on comprend aisément que l'occupation des OM liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des OM antiliantes la défavorise [6], l'occupation totale ou partielle des OM non liantes apparaît neutre du point de vue de la stabilité thermodynamique. Néanmoins, une telle situation correspond généralement à une faible différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (HO) et l'orbitale la plus basse

vacante (BV), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller [7] qui n'est pas autre chose qu'une instabilité thermodynamique. En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM non liantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et non liantes est égal au nombre de paires d'électrons de valence. Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de la **Figure I. 1** déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme plus stable qui, de nouveau, va satisfaire le principe de structure électronique à couche fermée. D'une façon très simplifiée, on peut dire qu'à un nombre d'électrons donné correspond une géométrie donnée, et réciproquement. Le principe de la structure électronique à couche fermée garantit aussi à la molécule une bonne stabilité cinétique, car l'occupation de toutes les OM de basse énergie minimise ses capacités électro-acceptrices (oxydantes) et évite la possibilité de réactions radicalaires.

## II.2. La règle des 18 électrons (E.A.N)

De façon générale: 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 (la règle de l'octet pour les composés organiques), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (la règle des 18 électrons).

Cette règle dite **E.A.N** (en Anglais Effectif Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [8], pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'Orbitales Moléculaires d'un complexe  $ML_n$  (L : un ligand donneur d'un doublet électronique,  $n \leq 9$ ) représenté sur la **Figure I. 2** [9]. Cette figure montre les interactions orbitales 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) conduisant à la formation de  $n$  OM liantes et  $n$  OM antiliantes. Les  $(9-n)$  OA du métal non engagées dans les liaisons forment les OM non liantes. La stabilité du complexe  $ML_n$  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.



**Figure I. 2 :** Cas général du diagramme d'interaction orbitale d'un complexe  $ML_n$ .

Selon cette règle, le compte électronique de ce complexe est égal à 18 électrons qui représentent aussi le nombre d'électrons de valence NEV du métal dans le complexe. Le NEV du métal dans un complexe est déterminé par la relation :

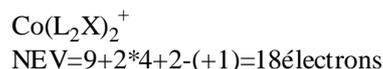
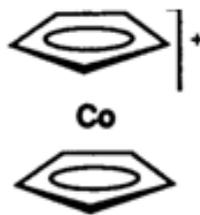
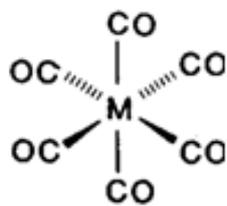
$$NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$$

Où  $n_M$  : nombre d'électrons initialement présente dans la couche de valence du métal.

$n_L$  : nombre des ligands L (ligand L : donne deux électrons au métal).

$n_X$  : nombre des ligands X (ligand X : donne un seul électron au métal).

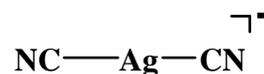
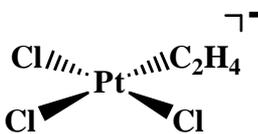
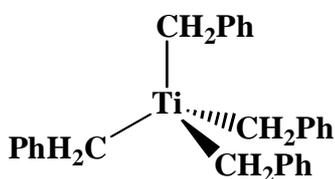
$q$  : charge du complexe.

**Exemple :**

Il existe bien entendu des exceptions :

- Les métaux situés à gauche dans le tableau périodique n'ont que peu d'électrons au départ et il leur est souvent difficile de compléter leur couche de valence à 18 électrons, par exemple  $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ : NEV=8 électrons,  $[\text{Ta Me}_5]$ : NEV=10 électrons.
- Les complexes des métaux des groupes 9-10 (2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> ligne) ont souvent une géométrie plan-carrée et un NEV de 16 électrons, par exemple le complexe  $[\text{Pt}(\text{Cl})_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ .
- Les complexes organométalliques du groupe 11 ont souvent un NEV de 14 électrons, par exemple le complexe  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

Les complexes plans carrés à 16 électrons ou linéaires à 14 électrons, par symétrie, une ou deux OM non liantes dérivant de la sous couche p de valence du métal ne sont pas accessibles aux électrons du fait de la haute énergie de cette sous couche.

**Exemple :**

- Les ligands inorganiques ayant des champs de ligands faibles conduisent, avec le cuivre et le zinc, à des complexes octaédriques dicationiques  $ML_6^{2+}$  ayant des NEV de 21 et 22 respectivement.

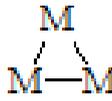
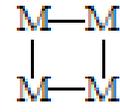
Dans le cadre de la règle E.A.N, les liaisons dans les clusters sont décrites en termes d'arêtes localisées (liaisons à deux électrons et deux centres). Le compte électronique ou le nombre d'électrons de valence associé au squelette de la cage métallique est donné par la relation :

$$NEVC = 18 \times V - 2 \times E$$

Où V : représente le nombre de sommets (nombre des atomes métalliques).

E : représente le nombre d'arêtes (nombre des liaisons métal-métal).

A partir de cette relation, précisément pour les petits clusters (di, tri, tétra et pentamétalliques), chaque arrangement structural du squelette est associé à un compte électronique (NEVC) (**Figure I. 3**).

Nombre d'atomes métalliques	Structure du squelette	NEVC
2	M—M Linéaire	34
3	 Triangle fermé	48
4	 Papillon	62
	 Carré	64
5	 pyramide Carré	74

*Figure I. 3: Le compte électronique et les structures des petits clusters.*

Pour les clusters octaédriques  $M_6$  et les clusters plus gros ne se conforment pas à ce schéma qui conduit souvent à de mauvais résultats en raison de la grande connectivité présente dans ces clusters [10].

Afin de rationaliser la structure de ce genre de clusters il faut faire appel à des modèles de liaisons délocalisées sur l'ensemble de la cage cluster au lieu de les considérer comme des liaisons bicentriques. Parmi ces différents modèles de liaisons délocalisées, les règles de Wade-Mingos ou la théorie des Paires d'Electrons de Squelette dans les Polyèdres qui est la plus appropriée pour décrire les relations structure-nombre d'électrons dans les complexes organométalliques.

---

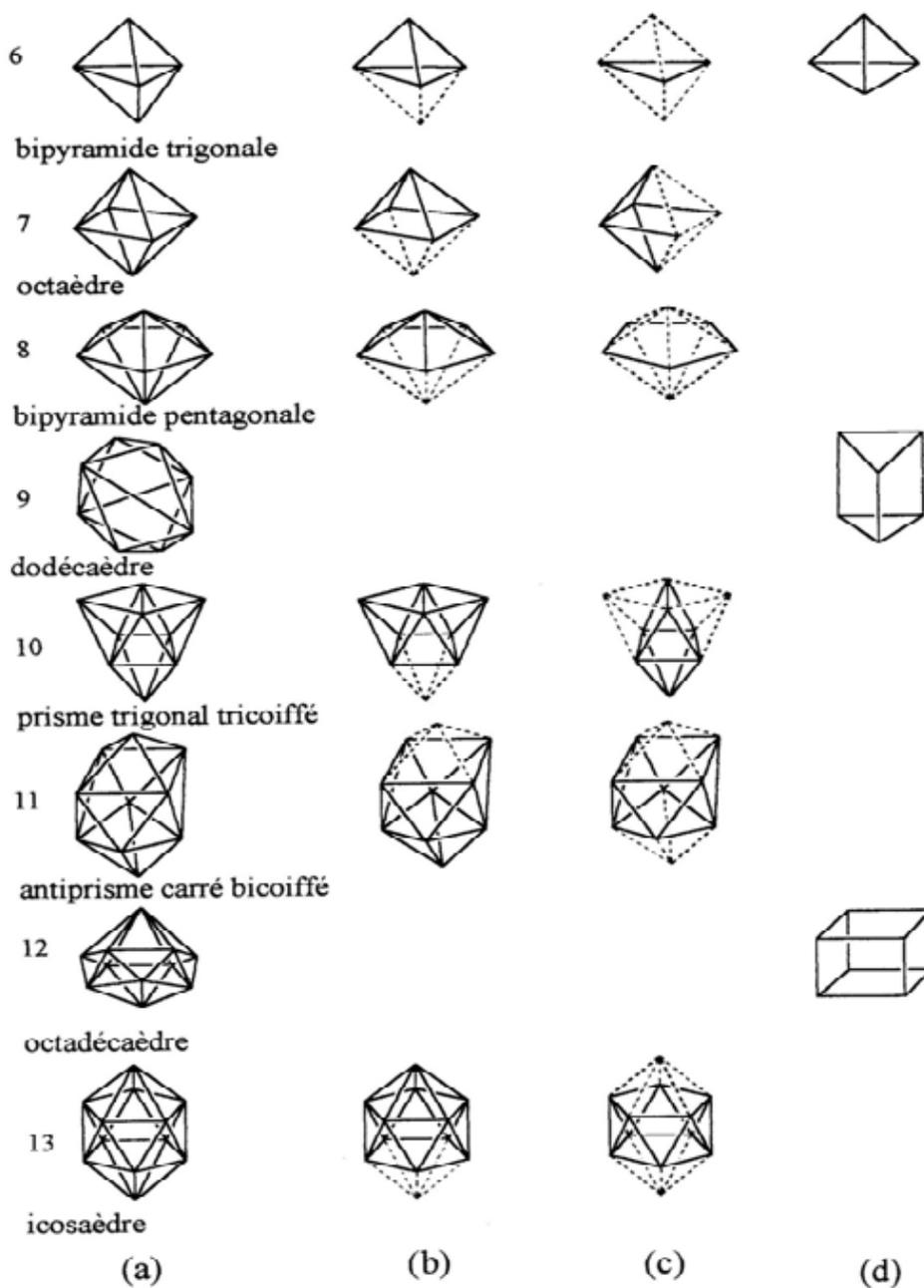
### II.3. La théorie des Paires d'Electrons de Squelette dans les Polyèdres PESP

(En Anglais: Polyhedrol Skeletal Electron Pair theory)

Le terme des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres a été introduit pour la première fois par Mason et collaborateurs [11]. Mais les règles de cette théorie ont été développées par Wade [12], puis par Mingos [13]. Ces règles ont été établies pour décrire la corrélation entre le nombre d'électrons de valence d'un cluster borane et sa géométrie, et ont été étendues par la suite aux clusters organométalliques et aux clusters mixtes.

Les clusters borane s'inscrivent dans des polyèdres réguliers convexes appelés deltaèdres (polyèdres réguliers convexes ayant toutes les faces triangulaires) et ils se divisent en trois catégories principales appelées : closo, nido, arachno, représentées par la *Figure I. 4* [10].

Les clusters de la première catégorie sont les clusters **closo**, de formule  $B_nH_n^{2-}$  où chaque sommet est occupé par un fragment B-H. A partir de la formule closo, si on enlève un fragment  $BH^{2+}$ , on ne soustrait aucun électron de squelette du cluster, donc celui-ci reste de structure inchangée, sauf un sommet en moins. Cette famille est appelée **nido**, de formule  $B_nH_n^{4-}$ . Si on enlève un deuxième fragment  $BH^{2+}$  on obtient une nouvelle famille nommée **arachno** dont la structure est déduite des précédentes par soustraction de deux sommets et dont la formule  $B_nH_n^{6-}$  [10].



**Figure I.4:** Polyèdre réguliers souvent observés dans les structures de boranes, closo(a), nido(b), arachno(c), deltaédrique et tri-connectés(d). Le nombre de paires d'électrons de squelette est indiqué à gauche.

Dans cette théorie les électrons de squelette ou les paires d'électrons de squelette PES sont délocalisés sur la cage cluster, leur nombre est directement relié au nombre des sommets du cluster. Il est de  $n + 1$ , quel que soit le nombre de sommets du deltaèdre effectivement occupés par un atome.

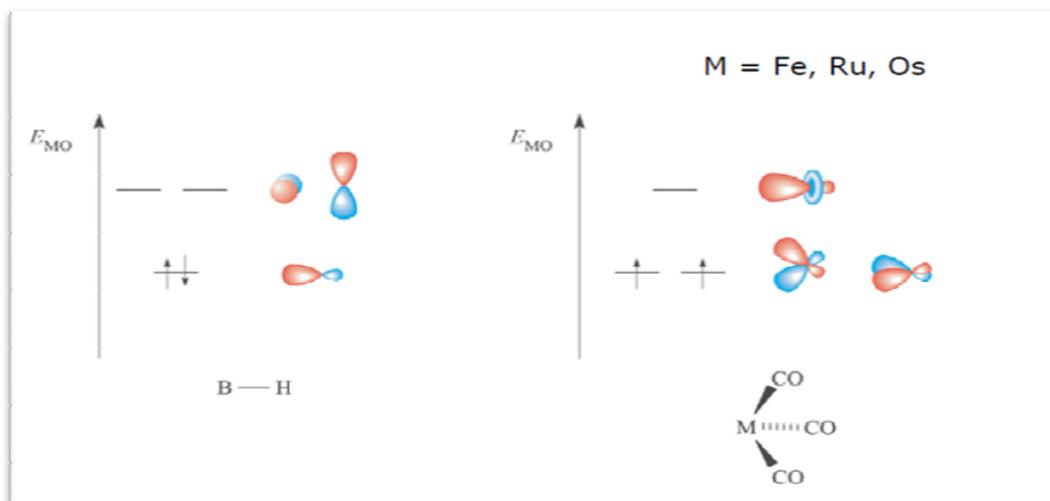
- **Extension de la théorie PESP**

L'analogie entre les boranes et les clusters organométalliques est la base des travaux de Hoffman et collaborateurs [14] qui ont permis d'étendre la théorie PESP aux grande variétés des clusters.

- **L'analogie isolobale**

La définition formelle, donnée par Hoffmann et Mingos, est :

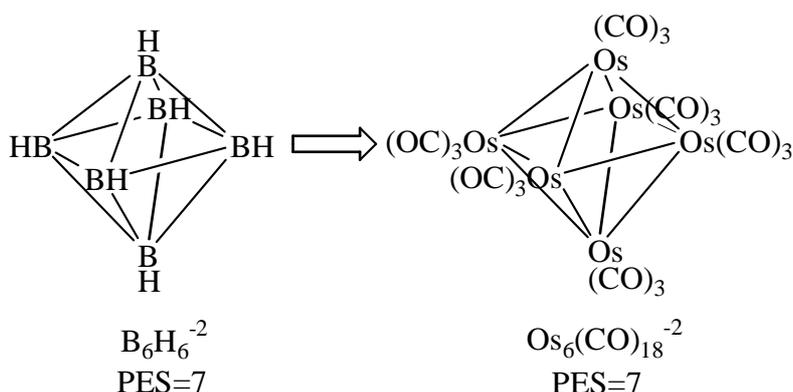
Deux fragments sont isolobaux : si le nombre, les propriétés de symétrie, l'énergie approximative et la forme de leurs orbitales frontières ainsi que le nombre d'électrons qui les occupent sont semblables, par exemple les fragments B-H et  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (*Figure I. 5*).



*Figure I. 5: Les OMF du fragment BH et son analogue  $M(\text{CO})_3$ .*

La substitution des fragments B-H par des fragments organométalliques coniques  $ML_n$  conduit à des analogues aux boranes, les clusters boranes et leurs analogues ont le même nombre des PES, mais avec des nombres d'électrons de valence différents.

**Exemple :**



La **Figure I. 6** représente le diagramme d'interaction orbitalaire d'un cluster à partir des orbitales moléculaires frontières des fragments. 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 [15].

Les clusters métalliques closo, nido, arachno possèdent  $14n+2$ ,  $14n+4$ ,  $14n+6$  électrons de valence respectivement [16].

**Exemple :**



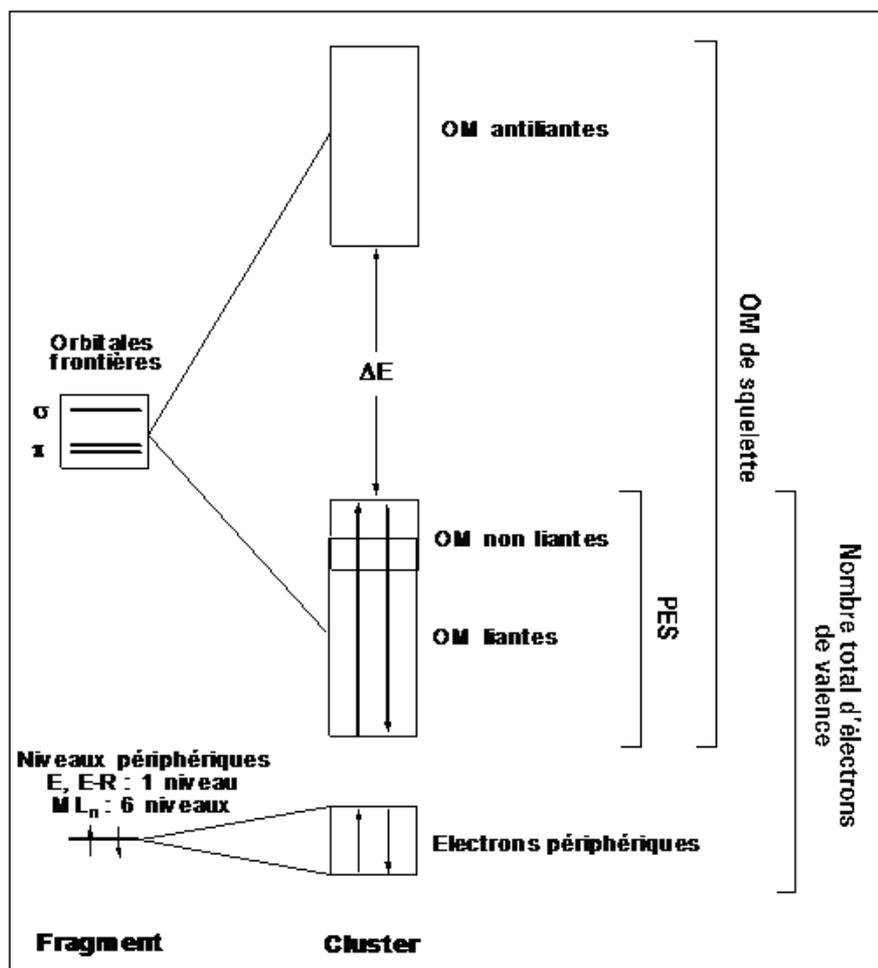
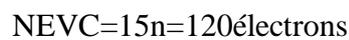
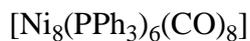
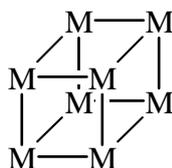
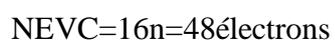
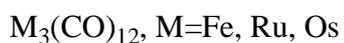
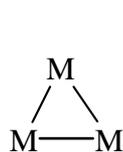


Figure I. 6: Le diagramme orbitalaire d'un cluster.

Ces simples règles de compte d'électrons ont été étendues à d'autres composés polyédriques non-deltaédriques comme par exemple les composés tri-connectés ou encore les composés cycliques [16]; qui possèdent respectivement  $15n$  et  $16n$  électrons de valence.

### Exemple :



De nouveaux formalismes comme le principe de ‘condensation polyédrique’, sont venus enrichir les règles PESP afin de rationaliser les structures de clusters plus complexes [16]. Selon ce principe, le compte total d’électrons dans un cluster condensé résultant de la condensation de deux polyèdres A et B est égal à la somme des comptes d’électrons des deux polyèdres auquel on soustrait le nombre d’électrons caractérisant l’atome, l’arête ou la face partagées [10]. Ce nombre d’électrons est généralement de 18 s’il s’agit d’un métal, 34 s’il s’agit d’une arête métallique, 48 ou 64 s’ils s’agissent d’une face triangulaire ou carrée respectivement. Par exemple le composé  $[\text{Co}_6\text{Ni}_2(\text{CO})_{16}(\mu_{10}\text{-C}_2)]^{2-}$  qui résulte de la condensation de deux prismes triangulaires dont le compte de 90 électrons de valence se partageant une face carrée; possède un compte de 116 électrons.

- **Les limites de la théorie PESP**

La théorie de paires d’électrons de squelette PESP reste la théorie la plus utilisée pour le comptage d’électrons des clusters organométalliques. Néanmoins, cette dernière présente certaines limites [17-18-19]. La principale limite de cette théorie se confond avec celle de l’analogie isolobale : deux fragments isolobaux sont comparables et non exactement identiques. 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 orbitales moléculaires frontières [10].

D’autres limitations surviennent lorsque le problème d’isomérisation de squelette se pose [20], comme par exemple dans les clusters organométalliques mixtes (métal de transition/élément du groupe principal) [20]. En effet, il y a souvent plusieurs façons de distribuer les fragments de nature différente dans le polyèdre fondamental, chaque isomère de squelette obéit aux règles de la théorie PESP mais rien dans ces règles ne permet de prédire leur stabilité relative. C’est pourquoi, des calculs d’orbitales moléculaires s’avèrent alors nécessaires.

### III. Méthodes de calculs quantiques utilisées

La tâche fondamentale de toute méthode de chimie quantique est de résoudre, dans le cas de problèmes stationnaires indépendants du temps, l'équation de Schrödinger [21] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où :  $\hat{H}$  : l'opérateur hamiltonien.

$\Psi$  : la fonction d'onde.

$E$  : l'énergie du système.

L'hamiltonien pour un système à couches fermées et composé de charges ponctuelles (2n électrons et N noyaux), sans prise en compte des effets relativistes, est donné par la relation:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ne} \quad (2)$$

$\hat{T}_n$  : l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux.

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{M_I}$$

$\hat{T}_e$  : l'opérateur d'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{m_e}$$

$\hat{U}_{nn}$  : l'opérateur d'énergie potentielle entre les noyaux :

$$\hat{U}_{nn} = \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}}$$

$\hat{U}_{ee}$  : l'opérateur d'énergie potentielle entre les électrons :

$$\hat{U}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$\hat{U}_{ne}$  : l'opérateur d'énergie potentielle entre les noyaux et les électrons :

$$\hat{U}_{ne} = - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}}$$

$h$  : la constante de Planck universelle.

$m_e$  : la masse de l'électron.

$e$  : la charge de l'électron.

$M_I$  : la masse du noyau de l'atome I.

$r_{Ii}$  : la distance entre l'électron  $i$  et le noyau de l'atome I.

$R_{IJ}$  : la distance entre le noyau de l'atome I et le noyau de l'atome J dont les charges nucléaires respectivement  $Z_I e$ ,  $Z_J e$ .

L'utilisation des unités atomiques, permet de simplifier cette expression:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{M_I} + \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} \quad (3)$$

L'équation permettant d'obtenir les états stationnaires du système, est ainsi donnée par :

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i \Psi_k + \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I \Psi_k}{2M_I} + \left( E_k - \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} \right) \Psi_k = 0 \quad (4)$$

On constate que l'équation de Schrödinger, basée sur cet opérateur hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale, pour la résoudre.

## • L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser [22] :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \quad (5)$$

$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  : la fonction d'onde totale à  $n$  électrons et  $N$  noyaux.

$\Psi_R(\vec{r})$  : la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $R$  de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre.

$\phi(\vec{R})$  : la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux;  $r$  et  $R$  symbolisent les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

La fonction électronique ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_k(\vec{r}) \phi(\vec{R}) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \phi(\vec{R}) + \hat{U}_{ne} \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) + \hat{U}_{ee} \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \\ & - \sum_I^M \frac{1}{2M_I} \frac{\partial^2 \phi(\vec{R})}{\partial \vec{R}^2} \Psi_R(\vec{r}) - \sum_I^M \frac{1}{2M_I} \left( 2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial R} \frac{\partial \phi(\vec{R})}{\partial R} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial R^2} \phi(\vec{R}) \right) + \hat{U}_{nn} \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \end{aligned}$$

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante.

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) &= (\hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee})\Psi_R(\vec{r}) + (\hat{T}_n + \hat{U}_{nn})\phi(\vec{R}) \\ &= (E^e + \hat{T}_n + \hat{U}_{nn})\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R})\end{aligned}\quad (7)$$

Et moyennant certaines approximations :

$$H^e\Psi_R(\vec{r}) = E_R^e\Psi_R(\vec{r})\quad (8)$$

Avec :

$$H^e = -\frac{1}{2}\sum_i^N \Delta_i - \sum_I^M \sum_i^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_i^N \sum_{j=i}^N \frac{1}{r_{ij}}\quad (9)$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron. Ce hamiltonien ne prend donc pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple la résonance paramagnétique électronique RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (visibles par exemple en résonance magnétique nucléaire RMN).

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'onde électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée, dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où pour un choix différent de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

### • L'approximation orbitale

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si  $2n$  est le nombre d'électrons,  $\Psi$  est une fonction à  $(2n) \times 3$  variables que l'on note communément  $\Psi(1,2,\dots,2n)$ .

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [23], consiste à découpler les  $2n\Psi$  électrons en développant la fonction  $\Psi(1,2,\dots,2n)$  en un produit de  $2n$  fonctions monoélectroniques, de sorte que:

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (10)$$

Où l'indice  $i$  désigne l'orbitale  $i$ .

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $s$  doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ . Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+)  $z$  sera  $\alpha(s)$  et celle pour le spin aligné le long de (-)  $z$  sera  $\beta(s)$ . La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction  $\phi$  est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\phi(r, s) = \chi(r) \eta(s) \quad (11)$$

Où  $r$  et  $s$  sont les coordonnées d'espace et de spin respectivement.

Pour un système à  $2n$  électrons la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi$  la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \cdot \dots \cdot \phi_{2n}(2n) \quad (12)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [24]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin  $1/2$ ), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons, il vient par exemple:

$$\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, 2n) = -\Psi(1, k, \dots, 2, \dots, 2n) \quad (13)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément la spin-orbitale  $i$ .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n$  spin-orbitales [25]; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater» :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_{2n}) & \phi_2(x_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Les variables  $x_i$  représentent ici les coordonnées d'espace et de spin.  $1/\sqrt{2n!}$  est le facteur de normalisation;  $2n$  étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli: l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales  $\phi_i$  doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (13) s'annule.

### III.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Elle connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory), la DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ses dernières années montrent que les calculs en méthode DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques,

organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

- **Les fondements**

L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de chercher à formuler l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ .

La densité électronique  $\rho$  de l'état fondamental est une fonctionnelle du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Hohenberg et Kohn ont démontré par l'absurde, en 1964, que la réciproque est également vraie: le potentiel externe est  $V_{ext}(r)$ , à une constante près, une fonctionnelle unique de  $\rho(r)$ . Cette relation biunivoque entre densité  $\rho$  de l'état fondamental et potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est le fondement du premier théorème énoncé par Hohenberg et Kohn.

## 1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn [26]

Le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est, à une constante près, une fonctionnelle de  $\rho(r)$ ; par conséquent, comme  $V_{ext}(r)$  définit l'Hamiltonien du système, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de  $\rho(r)$ .

D'après le premier théorème, il existe une et une seule fonctionnelle de la densité donnant l'énergie de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons. Le second théorème assure que cette fonctionnelle obéit au principe variationnel.

## 2. Second théorème de Hohenberg et Kohn [26]

La fonctionnelle de  $\rho$  qui donne l'énergie de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons n'atteint son minimum que pour la densité électronique exacte correspondant à cet état.

Le problème majeur de la DFT est que l'expression de cette fonctionnelle, reste inconnue.

Abordons maintenant l'approche de Kohn et Sham [27], pour obtenir  $E$ .

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{nn} \quad (15)$$

$T$  étant l'énergie cinétique,  $E_{en}$  - l'énergie d'interaction électron-noyau,  $E_{ee}$  - l'énergie d'interaction électron-électron. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie d'interaction noyau-noyau  $E_{nn}$  est une constante. Nous ne la considérons plus par la suite. De plus,  $E_{ee}$  peut s'écrire comme la somme d'un terme de Coulomb  $J$  et d'un terme d'échange  $K$ . L'équation (15) s'écrit alors:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] + E_{nn} \quad (16)$$

Les expressions analytiques de  $E_{en}$  et  $J$  sont bien connues :

$$E_{ne}[\rho] = \sum_i \int \frac{Z_i \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (17)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (18)$$

Tandis que les termes d'énergie cinétique  $T$  et d'échange  $K$  ne peuvent être exprimés analytiquement à ce jour. L'idée fondatrice de l'approche de Kohn et Sham est d'écrire l'énergie cinétique  $T$  en deux termes, un terme calculable exactement et un terme de correction plus petit. Le terme calculable exactement est évalué en introduisant un système fictif de  $N$  électrons indépendants ayant la même densité électronique que le système réel. L'équation de Schrödinger de ce système fictif admet comme solution exacte le déterminant de Slater des orbitales moléculaires  $\Psi_i$ . L'énergie cinétique de ce même système est donc donnée par :

$$T_s = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (19)$$

La différence entre  $T_s$  et  $T$  est petite. Elle est absorbée dans un terme d'échange-corrélation. En effet, une expression générale de l'énergie DFT peut être donnée par :

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (20)$$

En écrivant  $E_{\text{DFT}} = E$ , cette expression définit  $E_{\text{xc}}$  :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T[\rho] + T_s[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \quad (21)$$

La première parenthèse de l'équation (21) peut être considérée comme l'énergie cinétique de corrélation tandis que le deuxième terme de cette équation contient à la fois un terme d'échange et celui d'énergie potentielle de corrélation. Ce terme d'échange-corrélation concentre les approximations de la DFT.

## III.2. Les fonctionnelles utilisées en DFT

### A. L'approximation de la densité locale

Dans l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation), la densité est localement traitée comme un gaz uniforme d'électrons, c'est à dire variant peu localement. Même en introduisant la densité de spin (LSDA pour Local Spin Density Localisation), ce type d'approximation conduit généralement à des erreurs supérieures à l'énergie de corrélation.

### B. L'approximation du gradient généralisé

Les améliorations de la LDA doivent considérer un gaz d'électron non-uniforme. Une manière de réaliser cela est de rendre  $E_{\text{xc}}$  dépendante non seulement de la densité  $\rho$  mais également de ses variations à travers les dérivées de  $\rho$ . Ce sont les méthodes de gradient corrigé ou approximation du gradient généralisé (GGA pour Generalized Gradient Approximation). Pour aller plus loin, les méthodes méta GGA introduisent également une dépendance en densité d'énergie cinétique  $\tau$ . Dans le cadre de ces méthodes, l'énergie d'échange-corrélation peut donc s'écrire sous la forme suivante:

$$E_{\text{xc}} = \int e^{\text{xc}}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r}), \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}) d\vec{r} \quad (22)$$

### C. Les fonctionnelles hybrides

Dans le cas d'un gaz d'électrons sans interaction, l'échange est évalué exactement par la théorie Hartree-Fock et la corrélation est nulle. Nous pouvons introduire le terme d'échange Hartree-Fock évalué sur les orbitales de Kohn-Sham  $\Psi_i$ , dans l'évaluation de l'énergie d'échange  $E_x^{KS}$ , par exemple sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a) E_x^{LSDA} + a E_x^{KS} + b \Delta E_x^{GGA} + E_c^{LSDA} + c \Delta E_c^{GGA} \quad (23)$$

Les trois paramètres a, b, c sont choisis de façon à rendre compte le mieux possible des résultats expérimentaux. Ils dépendent de la fonctionnelle GGA choisie. Cette forme correspond aux fonctionnelles de type B3 (fonctionnelles de Becke à 3 paramètres). Les méthodes qui introduisent l'échange exact  $E_x^{KS}$  sont appelées méthodes hybrides. L'introduction de ce terme nécessite un calcul de type Hartree-Fock, pouvant devenir l'étape limitante du calcul de l'énergie. Ces fonctionnelles sont donc moins performantes en temps de calcul mais sont généralement plus précises.

### IV. Présentation générale du logiciel ADF

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) a été développé à Amsterdam par Baerends et collaborateurs [28]. Il s'appuie sur les équations de Kohn et Sham. Par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [29]. Concernant les corrections non locales, les fonctionnelles non locales de l'échange et de la corrélation utilisées, par exemple, sont successivement B88 [30], et P86 [31]. Des corrections relativistes de type scalaires (ZORA) sont également proposées [32]. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait dans le cadre de l'approximation CLOA. Les éléments de la matrice de Fock F et de recouvrement S sont calculés numériquement par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde [33].

Le logiciel ADF utilise simultanément trois bases de fonctions slatériennes de type  $n\zeta$  [34]. Une base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire, avec précision, les

orbitales de cœur, déterminées par des calculs très précis dans les quels tous les électrons sont pris en compte (calcul dits tout électrons). Ces orbitales de cœur sont gelées c'est-à-dire qu'elles ne sont optimisées au cours du calcul SCF (approximation des cœurs gelées). La seconde base de fonctions slatériennes traite les orbitales de valence. Chaque OA est décomposée sur deux à trois fonctions slatériennes, augmentées éventuellement d'une ou de deux orbitales de polarisation. Enfin, une 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").

A l'instar des codes classiques de chimie quantique comme Gaussian par exemple, le logiciel ADF donne à la quasi-totalité des observables d'un système. Une de ses particularités est de calculer l'énergie de liaison totale de la molécule. Dans le même esprit que la décomposition de l'énergie de Morokuma [35], cette dernière est décomposée en un terme d'interaction stérique (lui-même scindé en une contribution électrostatique et une contribution de Pauli qui rend compte de la répulsion entre orbitales occupées) et un terme d'interaction orbitaire. La procédure de calcul de l'énergie de liaison qui s'appuie sur des états de transition étendus (ETS), a été mise au point par Ziegler [36]. Cet auteur a également développé les procédures de calculs de fréquences et d'optimisation de structure utilisées dans le code ADF [37]. Les charges (qui ne sont pas des observables physiques) sont calculées selon plusieurs schémas, dus à Mulliken, Voronoi, ou Hirshfeld [38].

## **Quelques caractéristiques disponibles dans le programme ADF**

- **Optimisation des géométries**

L'optimisation de la géométrie a été mise en application dans l'ADF par Ziegler et autres [37]. Dans ce calcul, il est possible de calculer des états de transition ou de calculer des propriétés thermodynamiques.

- **Calcul de fragment**

Le programme ADF construit une molécule à partir des fragments, qui peuvent être des atomes ou plus grandes parties, par exemple ligands dans un complexe, groupes fonctionnels ou molécules organiques ....etc.

L'utilisation des fragments facilite également l'analyse des énergies. Le programme ADF permet la décomposition de l'énergie de liaison, en énergie d'interaction électrostatique (interaction entre les charges portées par les fragments) et énergie de répulsion de Pauli (répulsion entre les orbitales doublement occupées). Et une autre partie, c'est l'énergie d'interaction orbitalaire.

- **Incorporation des effets relativistes**

L'étude des molécules qui sont constituées des 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  $V_e \approx C$  ( $C$  : la vitesse de la lumière). Des corrections relativistes sont donc nécessaires. Le programme ADF offre la possibilité d'introduire les effets relativistes en deux différentes manières :

Par la théorie de premier ordre de perturbation (le prétendu Pauli hamiltonien) [38-39], et plus récemment par ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [32]. Ces deux approximations fournissent une description précise des effets relativistes.

## Références

- [1] N. Barros, Thèse de Doctorat de l'université de Montpellier II, **2007**.
- [2] E. L. Diz, Thèse de Doctorat de l'université de Séville, **1999**.
- [3] F. A. Cotton, quart. Rev. Chem. Soc, **1966**, 20, 389.
- [4] F. A. Cotton, Chemical applications of group theory, John Wiley & sons: New York, 3ème Ed, **1990**, 230.
- [5] M. I. Bruce, C. M. Jensen, N. L. Jones, Inorg. Synth, **1989**, 26, 256.
- [6] Y. Jean, F. Volatron, Les Orbitales Moléculaires en Chimie, McGraw-Hill: Paris **1991**.
- [7] H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc, **1937**, A161, 220.
- [8] N. V. Sidgwick, H. E. Powell, Proc. Roy. Soc, **1940**, A176, 153.
- [9] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, John Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [10] N. S. Lokbani-Azzouz, Thèse de Doctorat d'USTHB, **2002**.
- [11] R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, J. Am. Chem. Soc, **1973**, 96, 3802.
- [12] K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem, **1976**, 18, 1.
- [13] D. M. P. Mingos, Nature (London) Phys. Sci, **1972**, 236, 99.
- [14] a): M. Elian, M. M. -L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, Inorg. Chem, **1976**, 15, 1148. b): R. Hoffmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, **1982**, 21, 711.
- [15] K. Costuas, Thèse de Doctorat de l'université de RENNES1, **2000**.
- [16] G. Frapper, Thèse de Doctorat de l'université de RENNES1, **1996**.
- [17] K. H. Whitmire, J. Coord. Chem, **1988**, 197, 233.

- [18] J.-F. Halet, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 637.
- [19] S. Kahlal, Thèse de doctorat de l'université de RENNES1, **1992**.
- [20] a): P. Dyson, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**, 2, 1028–1052. b): O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, P. Braunstein, L. A. Oro, P.R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**, 2, 1053–1072. c): K. H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 17, 95.
- [21] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, 79, 361; **1926**, 79, 489.
- [22] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457. Translated by S M Blinder, January 23, **2002**.
- [23] a): D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos.*, **1928**, 24, 89. b): D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos.*, **1928**, 24, 426.
- [24] W. Pauli, *Phys. Rev.*, **1940**, 58, 719-722.
- [25] J. C. Slater, *Adv. Quantum. Chem.*, **1972**, 6, 1.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864-B871.
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133-A1138.
- [28] a) : E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem Phys*, **1973**, 2, 41. b) : E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum. Chem.*, **1978**, S12, 169.
- [29] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.*, **1990**, 58, 1200.
- [30] a): A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4524. b): A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 84, 4524.
- [31] a): J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8882. b) : J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 7406.

[32] a): J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Mol. Phys*, **1978**, 36, 1789. b): J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *J. Mol. Phys*, **1979**, 10, 325.

[33] a) : P. H. Boerrigter, G. te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum. Chem*, **1988**, 33, 87.  
b): G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys*, **1992**, 99, 84.

[34] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *At. Nucl. Data. Tables*, **1982**, 26, 483.

[35] a): K. Morokuma, *J. Chem. Phys*, **1971**, 46, 1. b) : K. Kitaura, K. Morokuma, *Int. J. Quantum. Chem*, **1976**, 10, 325.

[36] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta*, **1977**, 46, 1.

[37] L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys*, **1988**, 88, 332.

[38] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys*, **1955**, 23, 1883.

[39] T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys*, **1981**, 74, 1271.

---

## *Chapitre II*

*L'étude théorique des complexes :*



*R = H, Me*

---

## I. Introduction

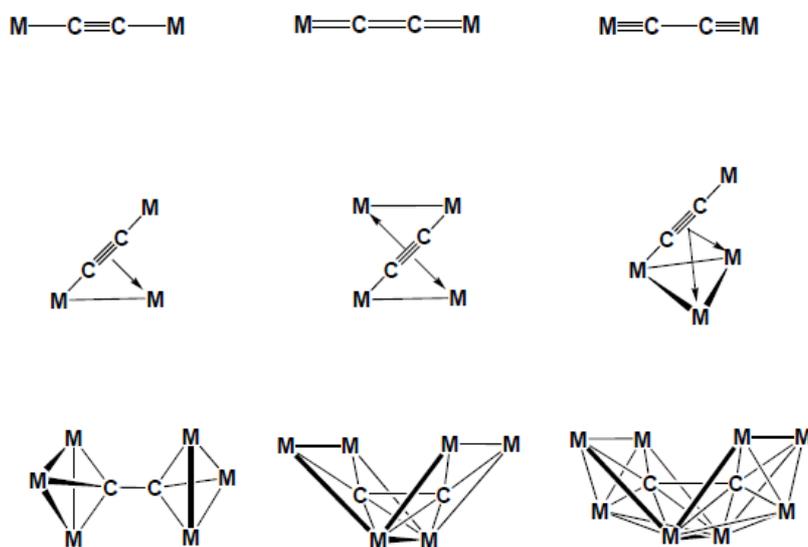
D'une manière générale, les composés organométalliques riches en carbone et contenant des chaînes  $\pi$ -conjuguées sont des matériaux intéressants pour l'étude des processus de transfert d'électrons [1-2-3], la formation de cristaux liquides [4], la conception de composants moléculaires [5-6], ou encore pour des applications en Optique Non Linéaire [7].

Les complexes organométalliques acétylures sont constitués d'un ou plusieurs atomes métalliques associés à des molécules  $C_n$  ( $n=2$  ou plus). Leur composition leur confère des qualités qui intéressent chercheurs et industriels : particulièrement ceux possédant de multiples liaisons métal - carbone, leurs propriétés sont mises à profit en optique non linéaire. Les composés organométalliques à pont acétylure de formule  $M_nC_2$ , représentent un exemple simple de l'interaction entre le métal et les hydrocarbures insaturés.

### Le ligand $C_2$ en chimie organométallique

L'entité diatomique  $C_2$  est l'exemple type de "molécule" qui dépasse les frontières en chimie [8]. Seule, la molécule  $C_2$ , espèce à 8 électrons où la distance entre les deux atomes de carbone est d'environ 1.24 Å, n'est pas très stable chimiquement, elle existe cependant dans les comètes ou dans la flamme bleue d'un feu de cheminée et peut également être synthétisée à l'aide d'un arc électrique. Elle devient beaucoup moins réactive lorsqu'elle est entourée d'autres atomes. En chimie organique par exemple, c'est dans l'acétylène, l'éthylène ou l'éthane qu'elle est rencontrée, molécules qui servent de références pour les liaisons carbone-carbone d'ordre triple (1.20 Å), double (1.34 Å) et simple (1.54 Å). De nombreuses entités  $C_2$  liées ont également été caractérisées en chimie de l'état solide [9]. Là encore, des liaisons triples, doubles et simples sont observées en fonction du compte électronique. Une liaison triple (1.19 Å) est proposée dans  $CaC_2$  ( $Ca^{2+}C_2^{2-}$ ). Dans  $Gd_2Cl_2C_2$  [ $(Gd^{3+})_2(Cl^-)_2(C_2^{4-})_2$ ] où les entités  $C_2$  occupent les cavités octaédriques formées par le réseau métallique [10], la distance C-C de 1.36 Å correspond à une liaison double. Une liaison simple de 1.47 Å est observée dans les clusters  $Gd_{10}Cl_{18}C_4$ , compatible avec la présence de fragments  $C_2^{6-}$  au sein de la cage métallique octaédrique [ $(Gd^{3+})_{10}(Cl^-)_{18}(C_2^{6-})_2$ ][11].

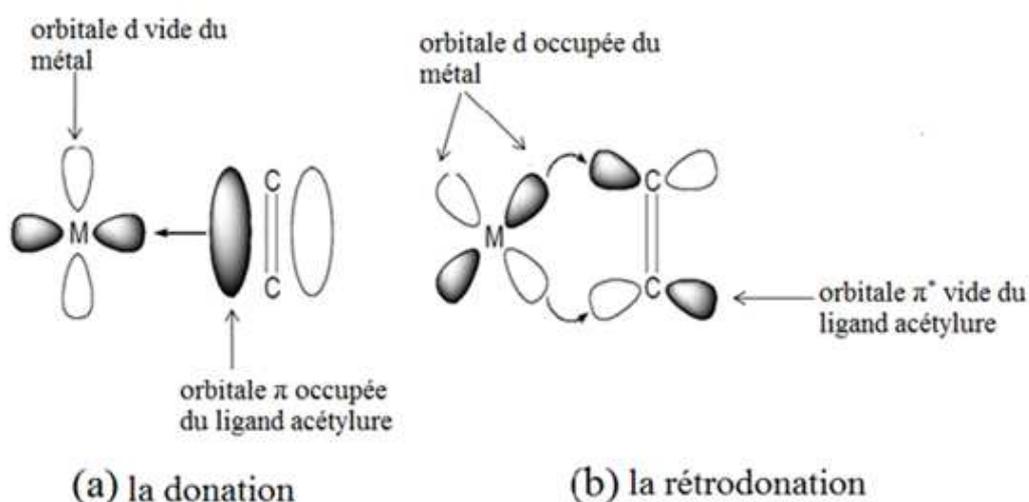
Depuis quelques années, des efforts considérables ont été accomplis en chimie organométallique moléculaire pour stabiliser des entités  $C_2$  avec comme autre souci de reproduire ce qui se passe en chimie des surfaces lors de l'addition d'espèces élémentaires [12]. Trois modes de coordination du ligand  $C_2$  observés dans les complexes de formule  $M_2C_2$  (**Figure II. 1**). L'interaction des complexes  $M_2C_2$  avec les composés métalliques (avec ou sans liaison métal-métal) conduit à la formation des systèmes polymétalliques de formule  $M_n(\mu_n-C_2)$  (**Figure II. 1**).



**Figure II. 1 :** Divers mode de coordination du ligand  $C_2$ .

Ici encore, comme dans les composés organiques moléculaires ou dans les composés inorganiques de l'état solide, les séparations C-C peuvent largement varier. Des liaisons triples sont notées dans les complexes  $[Sc(Cp^*)_2]_2(\mu-C_2)$  [13] et  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\mu-SMe)_2(\mu-PPh_2)_2(CO)_{10}]$ , où l'unité  $C_2$  accroche ensemble les deux fragments organométalliques ( $d_{C-C} = 1.22 \text{ \AA}$  et  $1.24 \text{ \AA}$ ). Cinq atomes métalliques se serrent en désordre autour de l'entité  $C_2$  dans le cluster  $[Ru_5(CO)_{11}(\mu-PPh_2)_2(\mu-SMe)_2(\mu_5-C_2)]$  [14], la distance C-C y est de  $1.305 \text{ \AA}$  et le ligand  $C_2$  est dans ce cas exposé. Des liaisons simples sont observées dans les complexes  $Fe_3(CH)_2(CO)_9$  [15], et  $Os_4(CH)_2(CO)_{12}$  [15] ( $d_{C-C} = 1.39 \text{ \AA}$  et  $1.48 \text{ \AA}$ ) où le ligand  $C_2$  (qui n'est pas libre) forme avec les atomes métalliques les squelettes des deux clusters.

Cependant, les variations des longueurs de liaisons C-C sont généralement moins importantes lorsque le nombre de voisins métalliques augmente. L'analogie entre ces composés et les composés purement organiques ou purement inorganiques devient alors moins évidente. Néanmoins, des études théoriques effectuées par Halet et coll, ont montré que dans ces derniers, le mode de liaison de l'entité  $C_2$  avec la cage métallique résulte tout d'abord d'une donation électronique des orbitales occupées du fragment  $C_2$  vers des orbitales moléculaires métalliques acceptrices, mais aussi d'une rétrodonation de la cage métallique vers les orbitales vacantes de l'entité  $C_2$  [16]. Tel mode de liaison suit tout à fait le modèle de Dewar-Chatt-Ducanson déjà établi pour les complexes acétyléniques [17] (*Figure II. 2*) et l'acétylène adsorbé sur des surfaces métalliques [18].



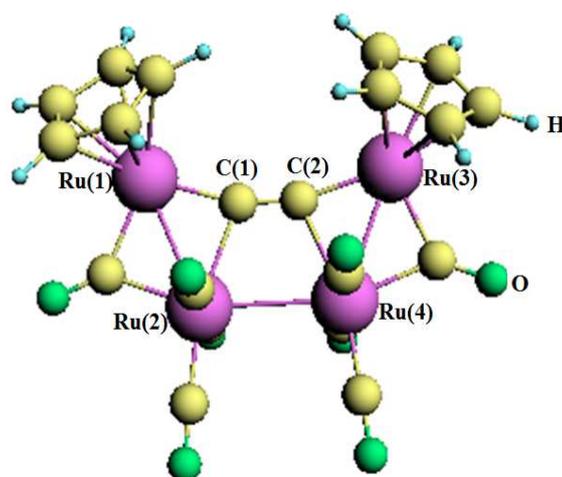
**Figure II. 2:** (a): la donation des orbitales  $\pi$  occupées du ligand acétylure vers les orbitales métalliques vacantes. (b): la rétrodonation des orbitales occupées du métal vers les orbitales  $\pi^*$  vacantes du ligand.

## II. L'étude théorique

Afin de comprendre le mode de coordination du ligand  $C_2$  avec les fragments organométalliques, nous avons effectué une étude théorique complémentaire à l'étude expérimentale; qui a été effectuée par G. A. Koutsantonis et all [19]; sur les composés  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_5)_2(\mu-CO)_2(CO)_8]$ ,  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_4Me)_2(\mu-CO)_2(CO)_8]$ .

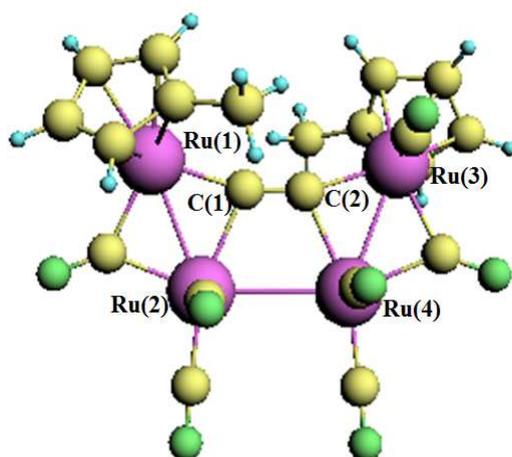
### II.1. Analyse structurale

Dans le composé (1a)  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_5)_2(\mu-CO)_2(CO)_8]$  [19] (**Figure II. 3**), synthétisé et caractérisé par G. A. Koutsantonis et all [19], le ligand  $C_2$  se trouve dans le plan d'une trame tétramétallique trapézoïdale de telle manière que chaque atome de carbone lié à deux atomes métalliques avec le mode  $\mu_4-\eta^1:\eta^1:\eta^1$ .



**Figure II. 3:** La géométrie optimisée du composé 1a.

La substitution de deux atomes d'hydrogène du groupe Cp par deux groupes méthyle donne le composé (1b)  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_4Me)_2(\mu-CO)_2(CO)_8]$  [19] (**Figure II. 4**). L'arrangement plan des quatre fragments métalliques, contenant l'entité  $C_2$  a été déjà décrit dans le cluster  $[Fe_2Ru_2(\mu_4-CC)(CO)_8(\mu-CO)_2(\eta-C_5Me_5)]$  comme un "éthène permétalé" [20, 21], les complexes 1a, 1b sont des autres exemples de cette rare géométrie tétranucléaire [22].



**Figure II. 4:** La géométrie optimisée du composé 1b.

Le mode de coordination du ligand  $C_2$  dans les deux composés est rarement rencontré dans les composés tétramétalliques (homo ou hétéro), comme on remarque dans le tableau ci-dessous (**Tableau II. 1**).

**Tableau II. 1 :** Les modes de coordination qui caractérisent les composés  $M_4C_2$ .

Complexe	NEV	Le mode de coordination	référence
$[Fe_4(CO)_{11}(Cp)(C_2)]^-$	66	A	23
$Fe_4(CO)_9(Cp)_2(C_2)$	66	A	24
$Fe_3Co(Cp)(CO)_{11}(C_2)$	66	A	24
$Fe_2Co_2(Cp^*)_2(CO)_8(C_2)$	66	A	25
$Fe_2Ru_2(CO)_{11}(Cp)(H)(C_2)$	66	A	26
$[FeRu_3(CO)_{11}(Cp)(C_2)]^-$	66	A	24
$FeRu_3(CO)_{11}(Cp)(H)(C_2)$	66	A	24
$Ru_4(CO)_{10}(Cp)_2(C_2)$	66	B	25
$Fe_2Ru_2(CO)_{10}(Cp^*)_2(C_2)$	66	B	20, 21

Le mode A :  $\mu_4-\eta^2:\eta^2:\eta^1:\eta^1$ , le mode B :  $\mu_4-\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ . La nomenclature  $\mu_n$  indique le nombre d'atomes métalliques n liés au ligand considéré. La nomenclature  $\eta^n$  indique le nombre d'atomes n du ligand coordonnés à chaque atome métallique.

### a. Calcul des paramètres structuraux

Afin d'effectuer une optimisation des géométries des deux composés 1a, 1b nous avons utilisé le logiciel ADF. La méthode de calcul utilisée est la DFT, en appuyant sur les deux fonctionnelles : LDA et GGA : PW91, avec la base TZP (Triple Zéta Polarisé).

Dans le *Tableau II. 2* on reporte les résultats de calcul d'optimisation de géométrie du composé 1a et les valeurs expérimentales disponibles pour la comparaison.

*Tableau II. 2 : Principaux paramètres structuraux de la géométrie optimisée du composé 1a. Les distances sont données en (Å) et les angles en degrés (°).*

Distances et Angles	Exp [19]	GGA : PW91	LDA
Ru(1)- Ru(2)	2.799	2.846	2.781
Ru(3) -Ru(4)	2.787	2.843	2.775
Ru(2)- Ru(4)	3.019	3.035	3.018
C(1)-Ru(1)	2.030	2.025	1.994
C(1)-Ru(2)	2.240	2.250	2.211
C(2)- Ru(3)	2.030	2.026	1.996
C(2) -Ru(4)	2.225	2.232	2.209
C(1)-C(2)	1.258	1.286	1.274
Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	111.38	111.40	112.37
C(1)-Ru(1)-Ru(2)	52.40	51.90	52.00
C(2)-Ru(3)-Ru(4)	52.17	52.00	52.10
C(2)-C(1)-Ru(2)	114.70	112.70	112.20

- Pour les liaisons Ruthénium-Ruthénium, on constate que les valeurs obtenues par la fonctionnelle LDA sont plus proches deux valeurs expérimentales (avec une différence moyenne de 0.015 Å) par rapport à celles obtenues par la fonctionnelle PW91 qui sont plus longues de 0.05 Å.

- Il apparaît que la liaison Ru(2) - Ru(4), qui est de 3.025 Å, est plus longue par rapport aux deux liaisons Ru(1) - Ru(2) = 2.781 Å et Ru(3) - Ru(4) = 2.775 Å qui sont proches entre elles.
- Par contre, pour les liaisons Ruthénium-Carbone (C<sub>2</sub>), les résultats obtenus en utilisant la fonctionnelle PW91 se trouvent plus proches aux valeurs expérimentales.
- Les valeurs de la liaison Carbone-Carbone (C<sub>2</sub>) données par les deux fonctionnelles sont presque identiques (une différence de 0.01 Å) et sont longues par rapport à la valeur expérimentale.
- les deux fonctionnelles fournissent des angles analogues et sont également en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Les distances importantes de la géométrie optimisée du composé 1b sont rassemblées dans le **Tableau II. 3**.

**Tableau II. 3 :** Principaux paramètres structuraux de la géométrie optimisée du composé 1b. Les distances sont données en (Å) et les angles en degrés (°).

Distances et Angles	Exp [19]	GGA : PW91	LDA
Ru(1)- Ru(2)	2.802	2.869	2.795
Ru(3) -Ru(4)	2.803	2.871	2.791
Ru(2)- Ru(4)	3.042	3.045	3.040
C(1)-Ru(1)	2.015	2.020	1.990
C(1)-Ru(2)	2.207	2.211	2.195
C(2)- Ru(3)	2.021	2.020	1.990
C(2) -Ru(4)	2.212	2.215	2.195
C(1)-C(2)	1.258	1.287	1.275
Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)	111.90	112.00	111.70
C(1)-Ru(1)-Ru(2)	51.41	52.20	52.10
C(2)-Ru(3)-Ru(4)	51.52	52.20	52.10
C(2)-C(1)-Ru(2)	112.50	109.90	111.40

Comme attendu :

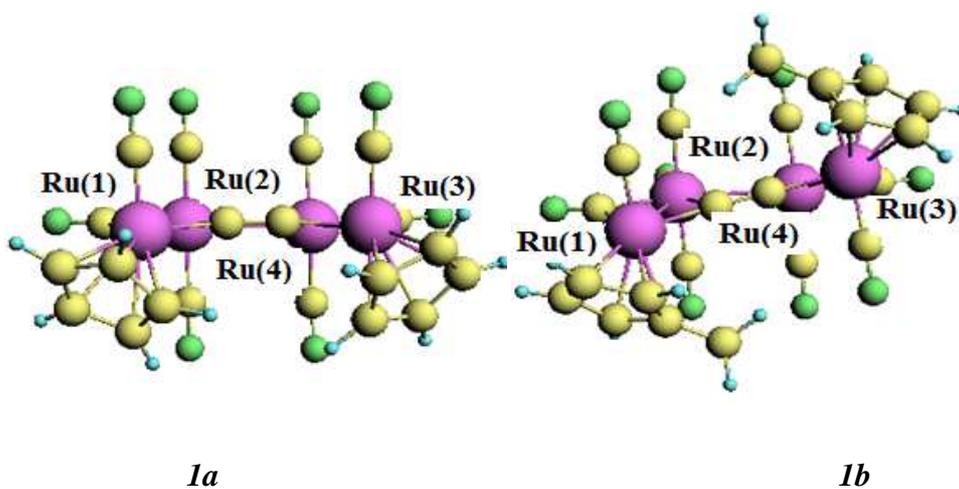
La modélisation avec la fonctionnelle PW91 surestime les valeurs des liaisons, par contre la fonctionnelle LDA les sous-estime.

A partir des résultats de ce tableau et les résultats précédents on peut conclure :

La fonctionnelle PW91 est la plus adéquate à l'étude des liaisons Ru-C ( $C_2$ ), par contre la fonctionnelle LDA est la plus adéquate à l'étude des liaisons Ru-Ru.

L'effet de la substitution aux niveaux des paramètres structuraux se traduit par :

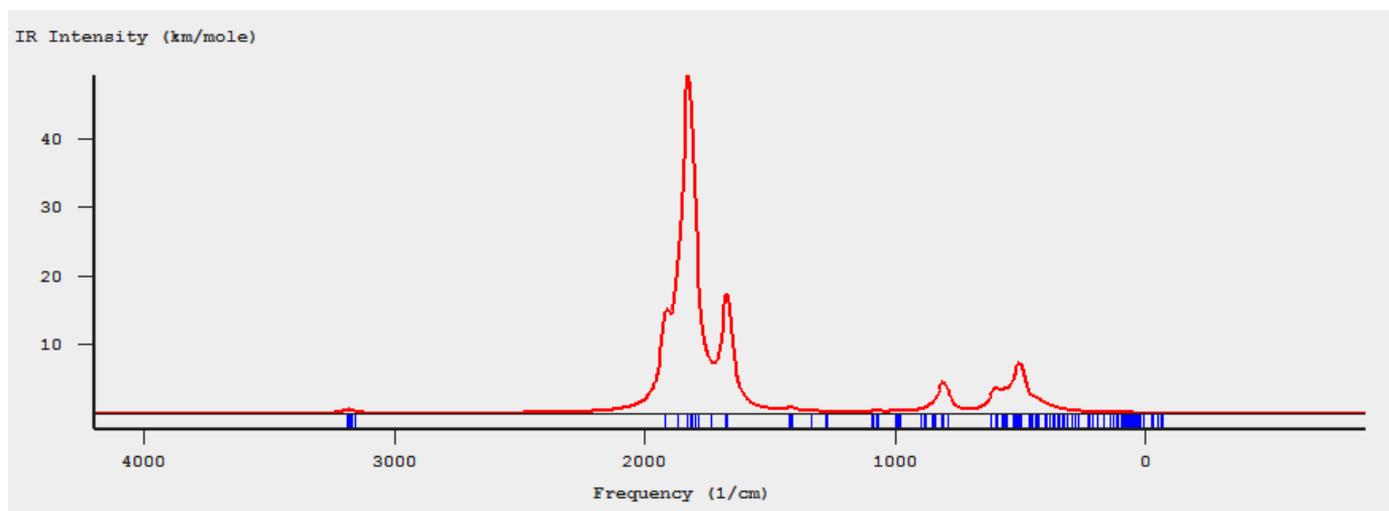
- Une élongation des liaisons Ru-Ru, suivi par une diminution des liaisons Ru-C.
- Aucun changement au niveau de liaison C-C.
- On constate aussi un changement considérable au niveau de l'angle dièdre des quatre atomes métalliques Ru(1)-Ru(2)-Ru(4)-Ru(3) (*Figure II. 5*).



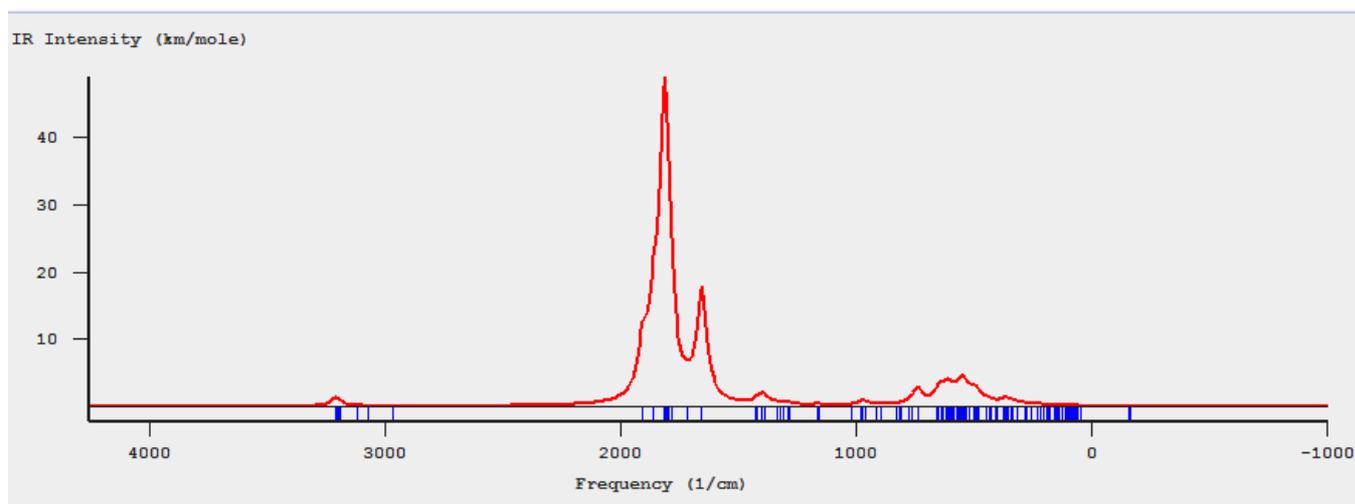
*Figure II. 5: La différence entre les deux géométries (1a, 1b).*

### b. Calcul de fréquences

Afin de s'assurer que les géométries optimisées représentent des états d'équilibre (stationnaires), nous avons effectué des calculs de fréquences pour les deux composés 1a et 1b au moyen de la méthode DFT. Le diagramme d'intensité (Km/mole) en fonction de la fréquence ( $1/\text{cm}$ ) (*Figure II. 6a et 6b*) montre que toutes les valeurs des fréquences sont positives, en conséquence les géométries sont réelles et stables.



*Figure II. 6a* : Le diagramme des fréquences du composé 1a.



*Figure II. 6b* : Le diagramme des fréquences du composé 1b.

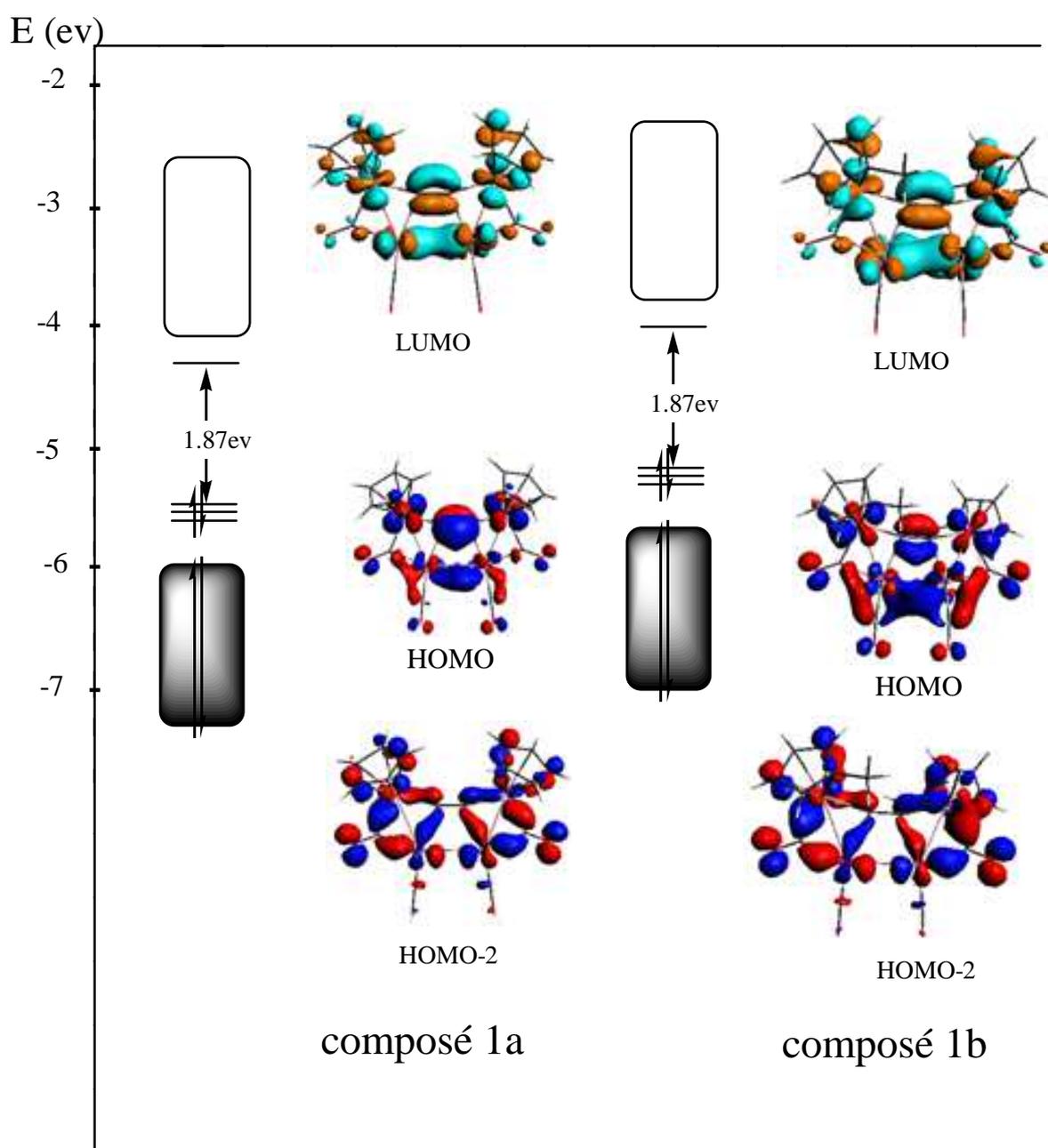
## II.2. Analyse orbitale

Le *Tableau II. 4* représente les niveaux énergétiques des orbitales frontières HOMO et LUMO des deux composés.

**Tableau II. 4:** Energie en (eV) des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et leurs gaps.

<b>Complexe 1a</b>		
<b>Méthode</b>	<b>LDA</b>	<b>GGA-PW91</b>
HOMO	-5.635	-6.027
LUMO	-3.764	-4.379
gap	<b>1.871</b>	1.648
<b>Complexe 1b</b>		
<b>Méthode</b>	<b>LDA</b>	<b>GGA-PW91</b>
HOMO	-5.582	-5.881
LUMO	-3.707	-4.233
gap	<b>1.875</b>	1.651

Pour les deux composés: le gap le plus important est obtenu par la fonctionnelle LDA. La **Figure II. 7** illustre le diagramme énergétique obtenu en méthode DFT/LDA pour les deux composés 1a et 1b. A premier vue, on remarque un écart énergétique élevé (HOMO-LUMO de 1.87eV) séparant les orbitales occupées des orbitales vacantes, ceci traduit une bonne stabilité des deux composés. Les deux composés représentent des orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1 qui sont principalement localisées sur les atomes métalliques et le ligand C<sub>2</sub>, leurs pourcentages sont respectivement (45% C<sub>2</sub>, 55% Ru), (47% C<sub>2</sub>, 53% Ru) (**Tableau II. 5**). Le caractère de la HOMO est liant entre les deux atomes de carbone du ligand C<sub>2</sub>, et aussi entre les deux atomes métalliques Ru(2) et Ru(4). Les liaisons covalentes Ruthénium-Carbone (C<sub>2</sub>) sont décrites par la HOMO-2 qui présente une forte contribution des atomes métalliques (70% Ru) et une faible participation du ligand C<sub>2</sub> (20%) (**Tableau II. 5**).



*Figure II. 7 : Diagramme énergétique comparatif des deux composés 1a, 1b.*

Energétiquement et pour les deux composés, les orbitales moléculaires frontières HOMO, HOMO-1 et HOMO-2 qui se trouvent détachées (de 0.7eV) des autres orbitales moléculaires occupées, sont bien exposées et prêtes à donner, lors d'une oxydation, jusqu'à 6 électrons. Pour la LUMO qui se trouve positionnée à 0.5 eV des orbitales moléculaires vacantes, le nombre d'électrons à ajouter se limite à deux. Par conséquent les composés 1a, 1b possèdent une réactivité vis-à-vis des nucléophiles et électrophiles.

La substitution engendre un décalage des niveaux d'énergie du composé 1b vers le haut, ceci le déstabilise, donc on peut déduire que le composé 1b est plus réactif que le composé 1a.

**Tableau II. 5 :** Energie  $E$  (en eV) et composition en pourcentage des orbitales HOMO, HOMO-1, HOMO-2 et LUMO des composés 1a, 1b, avec la fonctionnelle LDA.

<b>Composé 1a</b>				
<b>OMF</b>	<b>HOMO</b>	<b>HOMO-1</b>	<b>HOMO-2</b>	<b>LUMO</b>
<b>E (eV)</b>	-5.635	-5.669	-5.809	-3.764
<b>OCC</b>	2	2	2	0
<b>% (Ru)</b>	55	53	78	55
<b>% (C<sub>2</sub>)</b>	45	47	22	45
<b>Composé 1b</b>				
<b>OMF</b>	<b>HOMO</b>	<b>HOMO-1</b>	<b>HOMO-2</b>	<b>LUMO</b>
<b>E (eV)</b>	-5.582	-5.615	-5.698	-3.707
<b>OCC</b>	2	2	2	0
<b>% (Ru)</b>	55	53	78	54
<b>% (C<sub>2</sub>)</b>	45	47	22	45

### II.3. Analyse des charges de Hirshfeld

L'évaluation des charges atomiques nettes obtenues par une analyse de Hirshfeld montre que pour les deux composés; la charge électronique est surtout localisée sur les carbones, les grandes charges positives se trouvent sur les atomes métalliques Ru(1) et Ru(3) (*Tableau II. 6*).

**Tableau II. 6 :** Les charges de Hirshfeld dans les composés 1a, 1b.

<b>Atome</b>	<b>Composé 1a</b>	<b>Composé 1b</b>
Ru(1)	+0.34	+0.34
Ru(2)	+0.20	+0.20
Ru(3)	+0.34	+0.34
Ru(4)	+0.19	+0.20
C(1)	-0.21	-0.20
C(2)	-0.21	-0.20

La substitution de l'atome d'hydrogène par le groupe Me n'a aucun effet sur les charges atomiques. L'analyse des charges de Hirshfeld est entreprise pour comprendre le caractère covalent ou ionique des liaisons Ru-C(C<sub>2</sub>). Les petites valeurs des charges localisées sur les atomes indiquent une faible contribution ionique.

L'analyse par la méthode AIM qu'on a appliquée sur notre composé 1a permet en effet de déterminer le nombre exact des liaisons Ru-Ru.

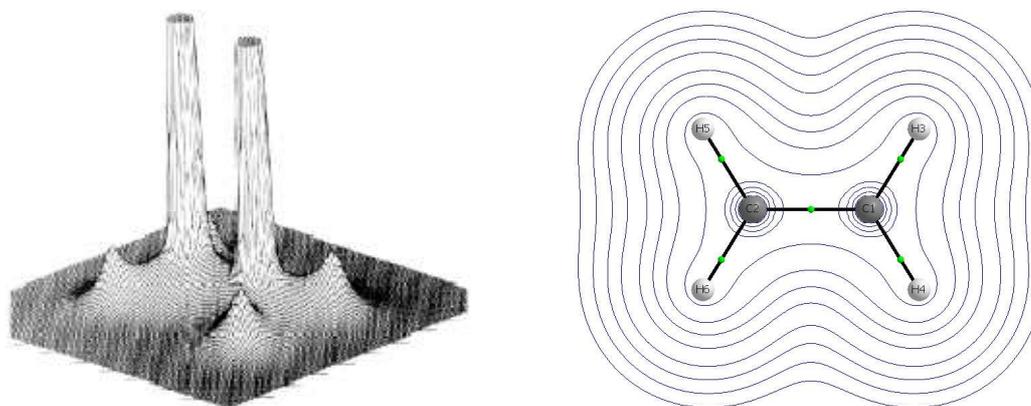
### III. La théorie AIM et ses analyses

Les conceptions en chimie moléculaire reposent sur deux principes :

- la matière est composée d'atomes dont on peut donner une description dite quantique.
- les atomes en s'assemblant via des liaisons chimiques forment une entité appelée molécule. Cet assemblage s'effectue grâce aux électrons [27].

La théorie AIM ("Atoms In Molecules") développée par le professeur R. F. W. Bader [28] permet de rassembler ces notions et de donner une description topologique d'une molécule et plus particulièrement de ses liaisons chimiques. Cette description est basée sur l'étude de la densité électronique qui peut être obtenue par des calculs de mécanique quantique ou de manière expérimentale [29-30].

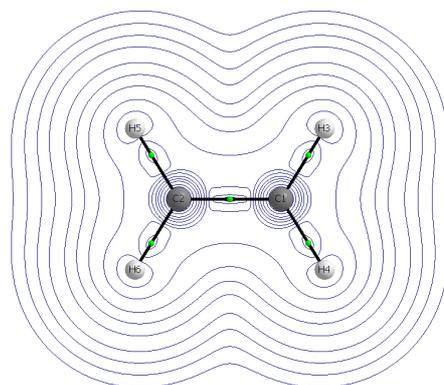
La **Figure II. 8** montre la densité calculée pour la molécule d'éthylène qui est prise comme un exemple pour présenter la théorie AIM. La densité électronique est forte sur les atomes (présente un maximum local), et elle présente un minimum local aux niveaux des liaisons [27].



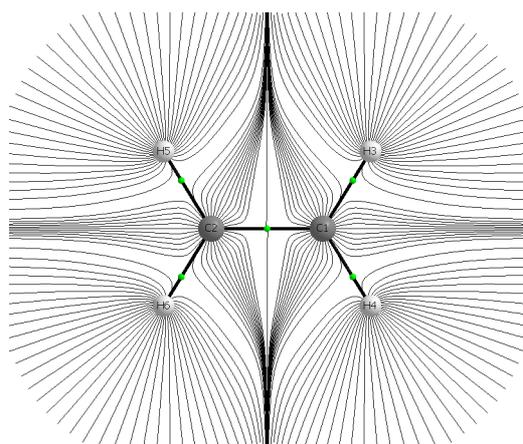
**Figure II. 8:** Densité électronique de l'éthylène dans le plan contenant les 6 atomes.

La **Figure 9** [31] représente les cartes du vecteur gradient de la densité électronique  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  dans le plan des atomes de l'éthylène. Dans la **Figure 9 (a)**, et **(b)** chaque ligne représente une trajectoire de  $\nabla \rho(\mathbf{r})$  qui se terminent au niveau d'un des maxima de la densité, or les maxima se trouvent au niveau des noyaux, tout point de l'espace est donc relié à un des noyaux par le biais d'une trajectoire. Les noyaux sont alors appelés les attracteurs du champ

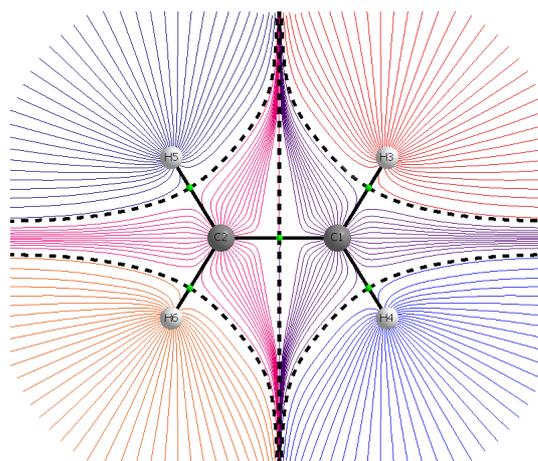
de vecteurs et l'ensemble des points dont la trajectoire finit sur un noyau forme le bassin atomique associé, la **Figure II. 9(c)** représente les six bassins de l'éthylène, séparés par les traits pointillés [31].



(a) Le gradient de la densité.



(b) Trajectoires du gradient.



(c) Les bassins atomiques (chaque bassin représenté par une couleur différente)

**Figure II. 9:** Représentations en deux dimensions de gradient de la densité électronique de l'éthylène.

Dans le cadre de la théorie AIM, l'atome est défini comme l'ensemble d'un attracteur et de son bassin. La surface entre deux bassins est nommée séparatrice.

L'intersection entre une séparatrice et un axe interatomique se nomme point critique de liaison (les points verts des **Figure II. 9**) [31]. Donc la théorie AIM indique l'existence d'une liaison entre deux atomes qui est liée à la présence d'un point critique [32].

Les valeurs de la densité électronique  $\rho(r)$  et du laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  aux points critiques ont été utilisées pour évaluer les propriétés de liaisons pour les composés sous l'étude.

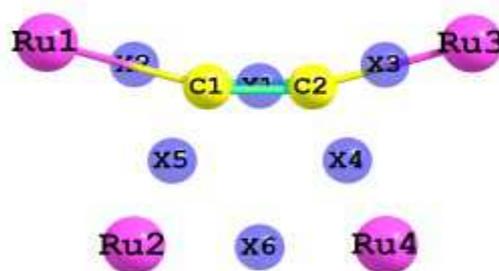
Une meilleure description peut être basée sur d'autres propriétés telles que la densité d'énergie cinétique  $G(r)$ , la densité d'énergie électronique totale  $H(r)$ , et le rapport de ces quantités à la densité électronique  $\rho(r)$ [33]. Le laplacien est lié à la densité d'énergie cinétique  $G(r)$  (partout positif) et à la densité d'énergie potentielle  $V(r)$  (partout négatif) à chaque point [34]. Les deux propriétés montrent un comportement différent dans les différents types des liaisons et sont donc utilisées dans des analyses topologiques de complexes des métaux de transition [33].

Selon le signe de la densité d'énergie électronique totale au point critique (PC), Espinosa et al [35] ont divisé les interactions atomiques en trois classes :

- Les interactions à couche fermée, la liaison ionique, les interactions de VDW et la liaison hydrogène sont caractérisées par :  
 $(\rho(r) < 0.07, \nabla^2\rho(r) > 0, H(r) > 0 \text{ et } |V|/G < 1)$ .
- La liaison covalente est caractérisée par :  
 $(\rho(r) > 0.15, \nabla^2\rho(r) < 0, H(r) < 0 \text{ et } |V|/G > 2)$ .
- Les interactions intermédiaires (entre covalent et ionique) sont caractérisées par :  
 $0.07 < \rho(r) < 0.15, \nabla^2\rho(r) < 0, H(r) < 0 \text{ et } 1 < |V|/G < 2)$ .

### ❖ Analyse par la méthode AIM du composé 1a

Les résultats de calcul AIM sont résumés dans le *Tableau II. 7*, et représentés dans la *Figure II. 10*.



**Figure II. 10 :** Représentation graphique de calcul AIM pour le composé 1a.

Les points critiques des liaisons sont figurés par des points bleus.

**Tableau II. 7:** Les propriétés topologiques (en unité atomique) aux niveaux des points critiques PC.

Point critique	liaison	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$H(\mathbf{r})$	$ \nabla V /G$
PC1	C(1)-C(2)	0.338	-0.836	-0.372	3.2785
PC2	C(1)-Ru(1)	0.114	0.276	-0.035	1.3347
PC3	C(2)-Ru(3)	0.114	0.274	-0.035	1.3353
PC4	C(2)-Ru(4)	0.070	0.168	-0.014	1.2513
PC5	C(1)-Ru(2)	0.070	0.168	-0.014	1.2500
PC6	Ru(2)-Ru(4)	0.029	0.039	-0.005	1.3481

D'après les résultats de l'analyse AIM on observe l'existence des six points critiques : 4 au niveau des liaisons Ru-C(C<sub>2</sub>), 1 au niveau de la liaison carbone-carbone du ligand C<sub>2</sub>, et le dernier point entre les deux atomes métalliques Ru(2)-Ru(4). L'absence des points critiques entre les autres centres métalliques (Ru(1)-Ru(2), Ru(3)-Ru(4)) implique l'absence des liaisons entre ces atomes. Donc notre composé est un cluster avec une seule liaison métallique. Les six points critiques ont été localisés aux milieux des liaisons, ceci indique que les liaisons ne sont pas polarisées.

Le signe négatif du laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  et de la densité d'énergie électronique totale  $H(r)$  au point critique de liaison C-C, et la valeur élevée de la densité sont révélateurs d'un caractère covalent.

Les quatre points critiques des liaisons Ruthénium-carbone( $C_2$ ) sont caractérisés par des valeurs relativement basses de la densité électronique  $\rho(r)$ , des valeurs positives du laplacien  $\nabla^2\rho(r)$  et des valeurs négatives de  $H(r)$ . Ces paramètres; selon le classement de Espinosa et al correspondent à des liaisons de type intermédiaire (entre ionique et covalent).

## IV. Conclusion

Les calculs DFT entrepris dans le cadre de la méthode relativiste ZORA/TZP/ (LDA/PW91) sur les composés:  $[\text{Ru}_4(\mu_4\text{-C}_2)(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{Ru}_4(\mu_4\text{-C}_2)(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8]$  ont permis de déterminer la nature de la liaison entre le ligand  $\text{C}_2$  et son hôte métallique.

- ✓ La comparaison entre les résultats de calcul d'optimisation et les valeurs du gap obtenus par les deux fonctionnelles LDA, PW91 montre que : la fonctionnelle LDA est la plus adéquate à l'étude structurale et électronique de nos composés.
- ✓ L'analyse orbitale, ainsi que l'analyse des charges de Hirshfeld indiquent un caractère covalent des liaisons Ruthénium-carbone.
- ✓ Le diagramme orbitalaire permet d'obtenir des informations sur la réactivité de nos clusters. Ce dernier montre que la substitution engendre un décalage des niveaux d'énergie du composé 1b vers le haut, ceci conduit à un cluster plus réactif.
- ✓ Le point le plus important est celui obtenu par l'analyse AIM qui montre la présence d'une seule liaison métallique contrairement aux données expérimentales qui indiquent l'existence de 3 liaisons métalliques.

## Références

- [1] M. I. Bruce, P. J. Low, K. Costuas, J.-F. Halet, S. P. Best, G. A. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9, 1949-1962.
- [2] R. Dembinski, T. Bartik, B. Bartik, M. Jaeger, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5, 810-822.
- [3] K.-T. Wong, J. M. Lehn, S. M. Peng, G. H. Lee, *Chem. Commun.*, **2000**, 2000, 2259-2260.
- [4] N. J. Long, C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2586-2617.
- [5] J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 791-804.
- [6] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 34, 121-134.
- [7] K. Onitsuka, M. Fujimoto, N. Ohshiro, S. Takahashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 5, 689-692.
- [8] R. Hoffmann, *The Same and Not the Same*, Columbia University Press: New York, **1995**, 231.
- [9] Pour des études théoriques, voir par exemple : a) : J. K. Burdett, T. J. McLarnan, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1119. b) : G. J. Miller, J. K. Burdett, C. Schwarz, A. Simon, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 4437.
- [10] A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 159 et références citées.
- [11] a) : E. Warkentin, R. Masse, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, 491, 323. b) : Pour une étude théorique, voir : S. Satpathy, O. Andersen, *Inorg. Chem.*, **1985**, 24, 2604.
- [12] a) : M. Akita, Y. Moro-oka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 420 et références citées. b) : U. Rosenthal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1794. c) : M. I. Bruce, P. J. Low, *Adv. Organomet. Chem.*, **2004**, 50, 179.
- [13] M. St. Clair, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *Organometallics*, **1991**, 10, 525.

- [14] M. I. Bruce, M. R. Snow, E. R. Tiekink, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 701; C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 26.
- [15] S. Kahlal, J.-F. Halet, J. - Y. Saillard, *New. J. Chem.*, **1991**, 15, 843.
- [16] a): J.-F. Halet, D. M. P. Mingos, *Organometallics*, **1988**, 7, 51. b): J.-F. Halet, *Topics in Physical Organometallic Chemistry*, M. Gielen, Ed, Freund Publishing House: London, **1992**, 4, 221.
- [17] a): G. Frapper, J.-F. Halet, *Organometallics*, **1995**, 14, 5044. b): G. Frapper, J.-F. Halet, M. I. Bruce, *Organometallics*, **1997**, 16, 2590. c): C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, G. Frapper, J.-F. Halet, *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, **1997**, 371. d): C. J. Adams, M. I. Bruce, J.-F. Halet, S. Kahlal, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, **2001**, 414.
- [18] C. Zheng, Y. Apeloig, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 110, 749.
- [19] L. T. Byrne, J. P. Hos, G. A. Koutsantonis, B. W. Skelton, A. H. White, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2000**, 598, 28-35.
- [20] M. Akita, S. Sugimoto, M. Tanaka, Y. Moro-Oka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 7581.
- [21] M. Akita, Y. Morooka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 420.
- [22] G. Frapper, J. -F. Halet, *Organometallics*, **1995**, 14, 5044.
- [23] M. P. Jensen, M. Sabat, D. F. Shriver, *J. Cluster. Sci.*, **1990**, 1, 75.
- [24] M. Akita. Unpublished results.
- [25] M. Akita, M. Terada, Y. Moro-Oka, *Organometallics*, **1992**, 11, 1825.
- [26] a): K. Morokuma, *J. chim. Phys.*, **1971**, 55, 1236. b): K. Kitaura, K. Morokuma, *International. J. Quantum chim.*, **1976**, 10, 325.
- [27] E. Derat, Thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, **2004**.
- [28] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.

[29] voir par exemple: A. Bentien, A. E. C. Palmqvist, J. D. Bryan, S. Latturmer, G.D. Stucky, L. Furenlid, B. B. Iversen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3613-3616.

[30] P. Coppens, *X-ray charge densities and chemical bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.

[31] N. Chéron, Thèse de doctorat de l'Université de Lyon, **2011**.

[32] a) : P. L. A Popelier, G. Logothetis, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 555, 1, 101. b) : T. S. Thakur, G. R. Desiraju, *J. Mol. Struc. (Theochem)*, **2007**, 810, 1-3, 143. c): R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules -A quantum theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.

[33] I.V. Novozhilova, A.V.Volkov, P. Coppens, *Inorganic Chemistry*, **2004**, 43, 7, 2299.

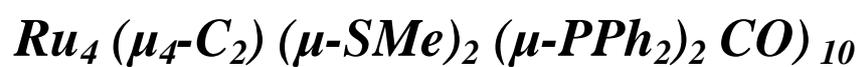
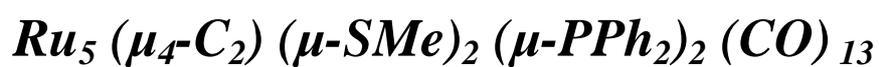
[34] a) : P. Macci, A. Sironi, *Coord. Chem. ReV.*, **2003**, 238-239, 383. b) : E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 12, 5529. c) : S. Mebs, J. Henn, B. Dittrich, C. Paulmann, P. Luger, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 29, 8366.

[35] A. Espinosa, L. Alkorta, J. Elguero, E. Molins, *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 5529.

---

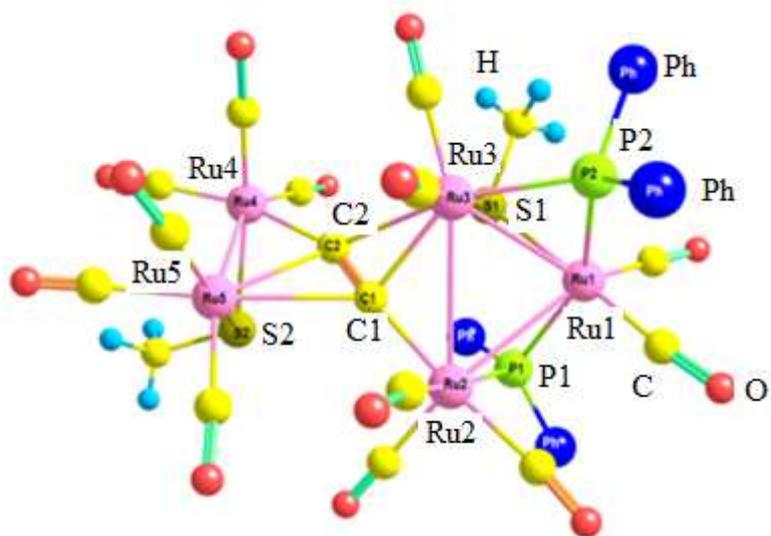
### *Chapitre III*

*L'étude théorique des complexes :*



## I. Introduction

Notre étude du mode de coordination du ligand  $C_2$  avec son hôte métallique a été étendue à un composé  $M_n C_2$  de plus haute nucléarité ( $n=5$ ). Avant d'effectuer des calculs sur ce composé pentanucléaire, nous avons analysé tout d'abord son arrangement structural en fonction de son compte d'électrons de valence.



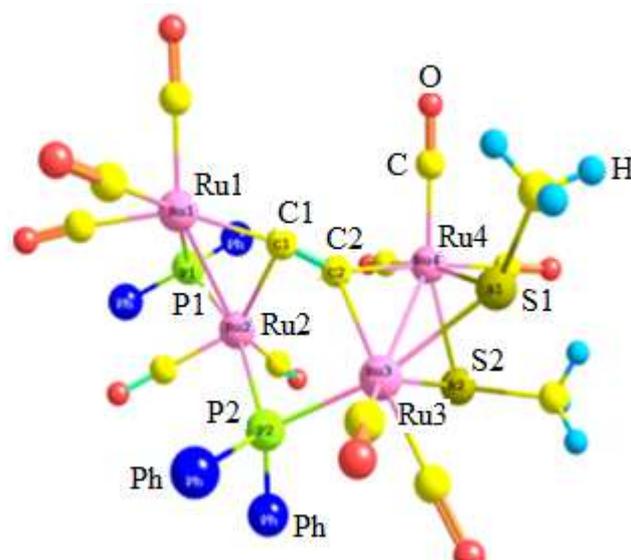
**Figure III. 1** : La géométrie optimisée du composé 2a.

La structure du composé  $[Ru_5 (\mu_4-C_2) (\mu-SMe)_2 (\mu-PPh_2)_2 (CO)_{13}][1]$  (2a) (**Figure III. 1**), synthétisé par C. J. Adams et al, peut être décrite comme dérivant de l'association d'un fragment  $M_3$  triangulaire à 48 électrons de valence lié à un fragment binucléaire à 34 électrons de valence via le ligand  $C_2$ , le compte électronique de ce composé est donc  $82(48+34)$ . Le ligand  $C_2$  est coordonné aux deux fragments organométalliques à la même façon  $\mu_2 - \eta^1 : \eta^2$ .

L'étude du composé (2a) a été effectuée sous forme d'une comparaison entre ce dernier et le composé  $[Ru_4 (\mu_4-C_2) (\mu-SMe)_2 (\mu-PPh_2)_2 (CO)_{10}][1]$  (2b) (**Figure III. 2**), afin d'examiner l'effet de l'ajout du fragment  $Ru(CO)_3$ .

*Le composé  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\mu-SMe)_2(\mu-PPh_2)_2(CO)_{10}]$ , **2b**, synthétisé et caractérisé dans le groupe de C. J. Adams et al. Le ligand  $C_2$  accroche ensemble les deux fragments organométalliques de façon  $\mu_4-\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ .*

*Un compte de 68 électrons de valence est obtenu pour **2b**.*



**Figure III. 2 :** La géométrie optimisée du composé **2b**.

## II. Etude théorique

### II .1. Analyse structurale

Pour le calcul d'optimisation des géométries, on a utilisé la fonctionnelle LDA basant sur les résultats du premier chapitre. Les résultats d'optimisation des géométries sont résumés dans les *Tableau III.1* et *III.2*.

On observe que les géométries optimisées sont en bon accord avec les données expérimentales.

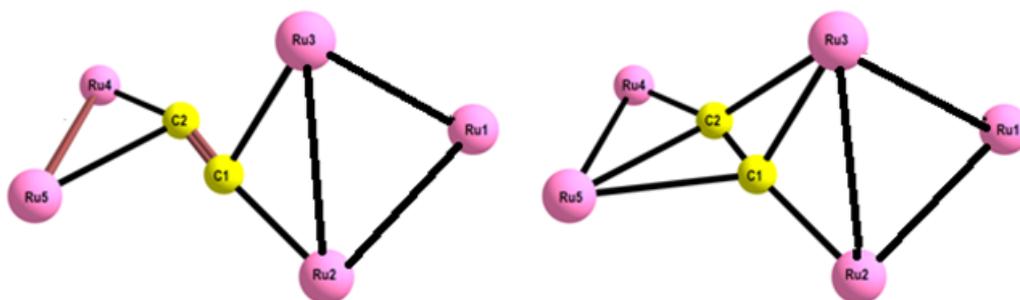
Distances et Angles	Exp [1]	LDA
Ru1-Ru2	3.087	3.112
Ru1-Ru3	2.956	3.013
Ru2-Ru3	3.170	3.159
Ru4-Ru5	2.694	2.696
Ru2-C1	2.060	2.056
Ru3-C1	2.270	2.230
Ru3-C2	2.470	2.435
Ru4-C2	2.130	2.100
Ru5-C1	2.650	2.620
Ru5-C2	2.340	2.314
C1-C2	1.200	1.283
Ru4-C1-C2	172.00	168.74
Ru4-C2-C1	155.00	151.39

**Tableau III.1** : Principaux paramètres structuraux de la géométrie optimisée du composé 2a. Les distances sont données en (Å) et les angles en degrés (°).

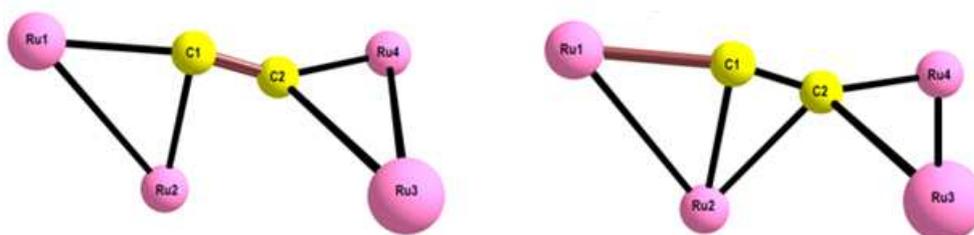
Distances et Angles	Exp [1]	LDA
Ru1-Ru2	2.796	2.839
Ru3-Ru4	3.130	3.165
Ru1-C1	2.027	1.993
Ru2-C1	2.280	2.286
Ru3-C2	2.325	2.285
Ru4-C2	2.135	2,100
C1-C2	1.239	1,280
Ru1-Ru2-Ru3	95.06	93,57
Ru2-Ru3-Ru4	77.98	76,05

**Tableau III.2** : Principaux paramètres structuraux de la géométrie optimisée du composé 2b. Les distances sont données en (Å) et les angles en degrés (°).

Une étude théorique a été déjà effectuée en méthode de Huckel étendue par J.-F. Halet et al [2] qui ont proposé l'existence de deux tautomères pour les deux composés (**Figure III. 3**).



*Les tautomères de composé 2a.*

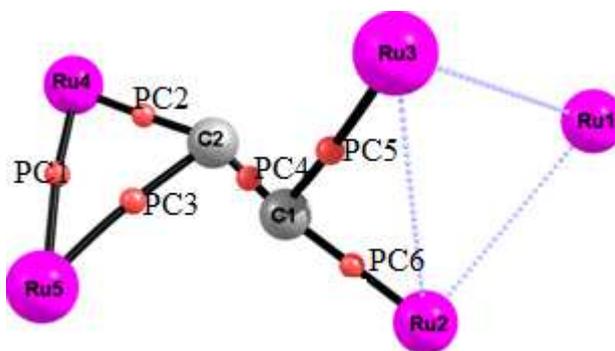


*Les tautomères de composé 2b.*

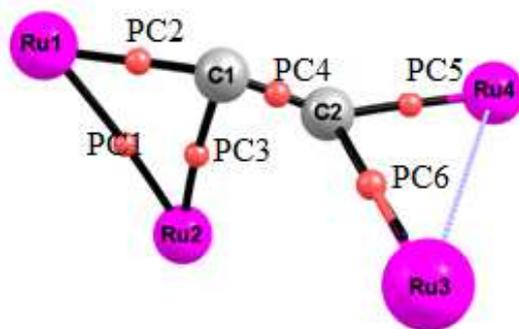
**Figure III. 3 :** Les structures proposées par la méthode de Huckel étendue pour les deux composés.

## II .2. Analyse AIM

Les résultats de calcul AIM des deux composés 2a, 2b sont représentés sur la **Figure III.4** et **Figure III.5**.



**Figure III. 4 :** Représentation graphique de calcul AIM pour le composé 2a.



**Figure III. 5 :** Représentation graphique de calcul AIM pour le composé 2b.

Les points critiques des liaisons sont figurés par des points rouges.

A partir de ces figures on observe que :

Pour les deux composés l'existence des six points critiques : 4 au niveau des liaisons Ru-C(C<sub>2</sub>), 1 au niveau de la liaison carbone-carbone du ligand C<sub>2</sub>, et le dernier point entre les deux atomes métalliques. L'absence des points critiques entre les autres centres métalliques implique l'absence des liaisons entre ces atomes. Donc ces composés (2a, 2b) sont des clusters avec une seule liaison métallique.

L'analyse par la méthode AIM [3] basée sur les critères électroniques montre que le ligand C<sub>2</sub> est lié suivant le même mode de coordination dans les deux clusters.

Les critères des points critiques PC des liaisons des deux clusters (2a, 2b) sont résumés dans le **Tableau III. 3** et dans le tableau **III. 4** respectivement.

Point critique	Liaison	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$ \mathbf{V} /G$	$H(\mathbf{r})$
<b>PC1</b>	Ru(4)-Ru(5)	0.056	0.074	1.449	-0.015
<b>PC 2</b>	Ru(4)-C(2)	0.097	0.226	1.342	-0.029
<b>PC 3</b>	Ru(5)-C(2)	0.061	0.138	1.273	-0.1
<b>PC 4</b>	C(1)-C(2)	0.433	-1.464	3.436	-0.621
<b>PC5</b>	Ru(3)-C(1)	0.069	0.168	1.271	-0.015
<b>PC6</b>	Ru(2)-C(1)	0.110	0.260	1.359	-0.036

**Tableau III. 3 :** Les critères des points critiques PC des liaisons du cluster 2a.

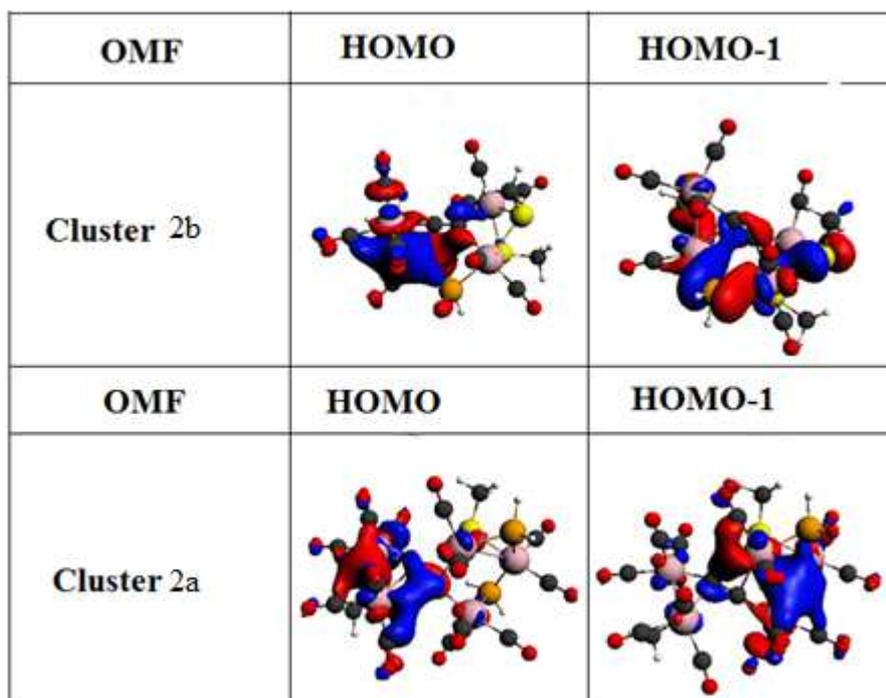
Point critique	Liaison	$\rho(\mathbf{r})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r})$	$ V /G$	$H(\mathbf{r})$
<b>PC1</b>	Ru(1)-Ru(2)	0.0473	0.0871	1.305	-0.0096
<b>PC 2</b>	Ru(1)-C(1)	0.1144	0.3176	1.296	-0.0335
<b>PC 3</b>	Ru(2)-C(1)	0.0669	0.1793	1.279	-0.0126
<b>PC 4</b>	C(1)-C(2)	0.3849	-1.158	1.288	-0.4830
<b>PC5</b>	Ru(3)-C(2)	0.0931	0.220	1.288	-0.0220
<b>PC6</b>	Ru(4)-C(2)	0.0591	0.163	1.178	-0.0093

**Tableau III. 4 :** Les critères des points critiques PC des liaisons du cluster 2b.

En utilisant la stratégie décrite dans le chapitre II, on remarque que : pour les deux clusters ; les points critiques des liaisons Ruthénium-carbone(C<sub>2</sub>) sont caractérisés par des basses valeurs de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , des valeurs positives du laplacien de la densité  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  et des valeurs négatives de la densité de l'énergie électronique totale  $H(\mathbf{r})$ . Ces paramètres correspondent à des liaisons de types intermédiaires.

### II .3. Analyse orbitalaire

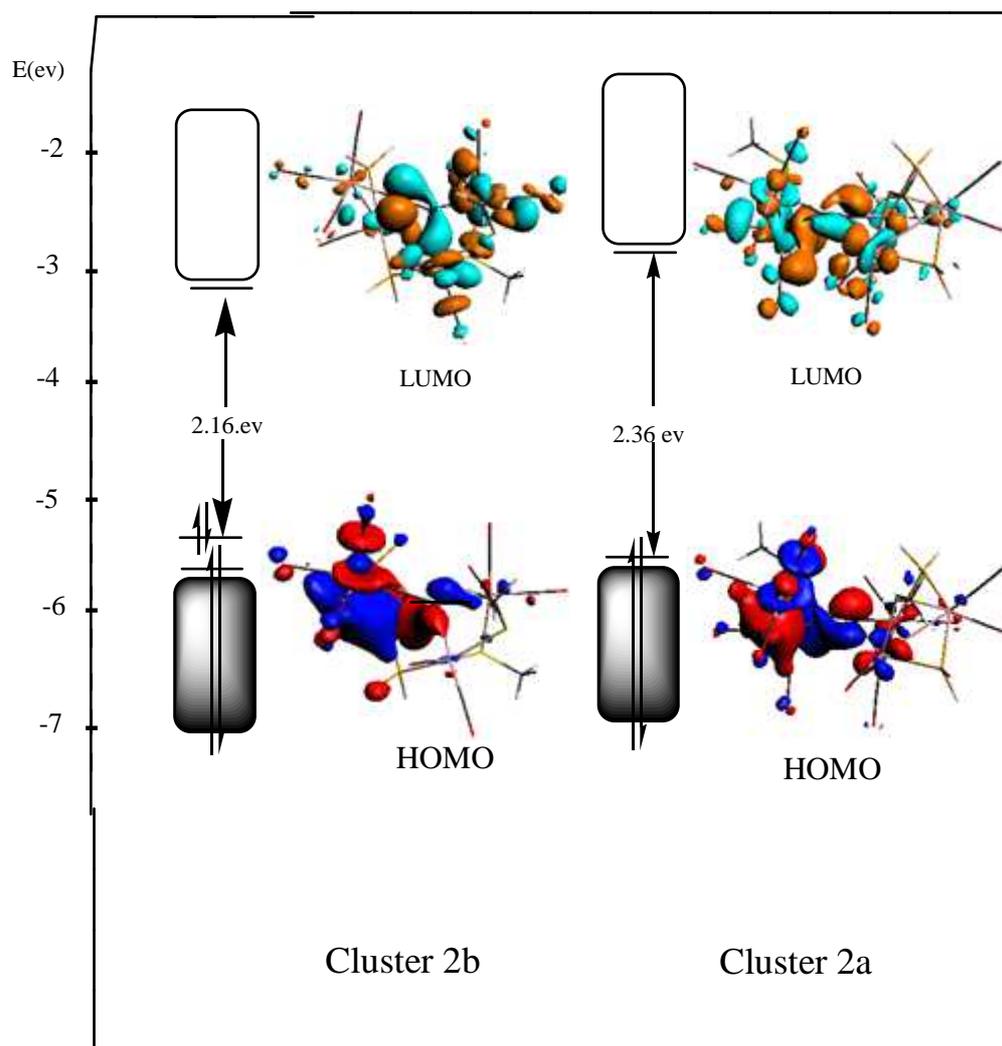
Les formes des OMF qui décrivent les liaisons Ru-C sont représentées dans la **Figure III. 6**.



**Figure III. 6:** Les formes des Orbitales Moléculaires Frontières des deux clusters.

Les liaisons Ru-C des deux clusters sont décrites par les orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1. La forme des lobes entre les atomes du Ruthénium et du carbone montre le caractère covalent de ces liaisons.

La **Figure III. 7** illustre le diagramme énergétique comparatif obtenu en méthode DFT/TZP/LDA/ZORA pour les deux clusters 2a et 2b.



**Figure III. 7 :** Diagramme énergétique comparatif des deux clusters 2a, 2b.

Les orbitales moléculaires (occupées et vacantes) de composé 2a se trouvent sous formes de deux blocs séparés par un gap de 2.36 eV qui est plus élevé par rapport à celui du composé 2b (2.16eV). Donc l'ajout de fragment  $\text{Ru}(\text{CO})_3$  produit un cluster plus stable.

### III. Conclusion

Les calculs DFT effectués dans le cadre de la méthode DFT/ LDA / TZP /ZORA sur les composés :  $[\text{Ru}_5 (\mu_4\text{-C}_2) (\mu\text{-SMe})_2 (\mu\text{-PPh}_2)_2 (\text{CO})_{13}]$ ,  $[\text{Ru}_4 (\mu_4\text{-C}_2) (\mu\text{-SMe})_2 (\mu\text{-PPh}_2)_2 (\text{CO})_{10}]$  ont permis de déterminer la nature de la liaison entre le ligand  $\text{C}_2$  et son hôte métallique et de contrôler l'effet de l'ajout du fragment  $\text{Ru}(\text{CO})_3$ .

- ✓ L'analyse AIM montre la présence d'une seule liaison métallique dans les deux clusters étudiés au contre des géométries expérimentales qui indiquent quatre liaisons métalliques dans le composé 2a, et deux dans le composé 2b.
- ✓ D'après la forme des orbitales moléculaires qui décrit les liaisons  $\text{Ru-C}(\text{C}_2)$ , on a conclu que ces liaisons sont de type covalent.
- ✓ Le diagramme énergétique montre que l'ajout de fragment  $\text{Ru}(\text{CO})_3$  produit un cluster plus stable.

## **Références**

[1] C. J. Adams, M. I. Bruce, B. W. Skelton, A. H. White, G. Frapper, *J. Chem. Soc.*, **1997**, 3, 371.

[2] G. Frapper, J.-F. Halet, *Organometallics*, **1995**, 14, 11, 5044.

[3] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules - A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.

---

## Détails des calculs

Les calculs DFT ont été effectués avec le programme ADF, en appuyant sur les deux fonctionnelles : LDA (proposée par Vosko-Wilk-Nusair [1]) et GGA : PW91 (Perdew-Wang 1991[2]) avec la base Triple Zéta Polarisé, TZP. Des corrections relativistes de type scalaire ZORA [3] ont été également introduites.

Le programme DGrid / Basin [4] a permis l'ensemble des calculs AIM. Les représentations des géométries de calcul AIM ont été réalisées avec le programme Chemcraft 1.4 [5].

---

## Références

- [1] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.*, **1990**, 58, 1200.
  - [2] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1996**, 33, 8822.
  - [3] a): J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Mol. Phys.*, **1978**, 36, 1789. b): J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *J. Mol. Phys.*, **1979**, 10, 325.
  - [4] M. Kohout, DGrid, release 4.5 - Radebeul, **2009**.
  - [5] Chemcraft, release 1.4, <http://www.chemcraftprog.com/>.
-

---

## *Conclusion générale*

---

Notre étude théorique des complexes tétra et pentanucléaire du ruthénium qui accueillent le ligand  $C_2$  a été effectuée dans le but de cibler le nombre des liaisons Ru-Ru et de comprendre la nature des liaisons Ru-C( $C_2$ ). Les calculs ont été réalisés au moyen du logiciel ADF. La méthode de calcul utilisée est la DFT, en s'appuyant sur les deux fonctionnelles : LDA et GGA : PW91, avec la base TZP.

- ✓ A partir des résultats d'optimisation des géométries et ceux de calcul de gap, nous pouvons conclure que la fonctionnelle LDA est la plus appropriée pour l'estimation correcte des propriétés structurales et électroniques de nos clusters.
- ✓ Le point le plus important est celui obtenu par l'analyse AIM qui montre l'existence d'une seule liaison métallique dans tous les clusters étudiés contrairement aux structures expérimentales qui indiquent la présence des plusieurs liaisons métalliques.
- ✓ Concernant la nature des liaisons Ru-C, l'analyse orbitale ainsi que l'analyse des charges de Hirshfeld montrent que ces liaisons sont à caractère purement covalent.
- ✓ Les digrammes orbitales permettent d'obtenir des informations sur la réactivité de nos clusters :
- ✓ La substitution engendre un décalage des niveaux d'énergie du composé 1b vers le haut, ceci conduit à un cluster plus réactif.
- ✓ En revanche l'ajout du fragment  $Ru(CO)_3$  conduit à un cluster plus stable.

## Résumé

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressés à certains composés polynucléaires du Ruthénium qui accueillent l'entité  $C_2$ , dont la formule  $Ru_nC_2$  ( $n=4, 5$ ). Les calculs en méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont effectués dans le but de comprendre la nature des liaisons Ru-ligand  $C_2$ . L'analyse par la méthode AIM permet de cibler le nombre des liaisons Ru-Ru.

Le premier chapitre comporte un rappel sur les règles de comptage électronique, ainsi que la méthode de calculs de la chimie quantique utilisée dans notre travail qui est la DFT.

Dans le deuxième chapitre nous nous attardons sur les deux composés:

$[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_5)(\mu-CO)_2(CO)_8]$  et  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_4Me)(\mu-CO)_2(CO)_8]$ . L'effet de la substitution sur les propriétés structurales et électroniques est présenté.

Enfin le troisième chapitre porte sur l'étude théorique des composés :

$[Ru_5(\mu_4-C_2)(\mu-SMe)(\mu-PPh_2)_2(CO)_{13}]$  et  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\mu-SMe)(\mu-PPh_2)_2(CO)_{10}]$  afin d'évaluer l'effet de l'ajout d'un fragment métallique  $Ru(CO)_3$ .

**Mots -clés** : Complexe organométallique acétylure, cluster, DFT, AIM.

## ملخص

في هذا العمل اهتمنا بدراسة بعض المركبات العضو معدنية ذات المعدن الانتقالي والتي تحتوي على العنصر ( $C_2$ ) بهدف فهم طبيعة الرابطة معدن-كربون ( $C_2$ ) ولتحديد عدد الروابط المعدنية باستعمال طريقة AIM.

الفصل الأول عبارة عن تذكير بالقواعد التي تسمح بحساب عدد الكترونات التكافؤ العضو معدنية وكذلك طريقة الحسابات الكوانتية المستعملة في هذا العمل.

في الفصل الثاني تطرقنا للدراسة النظرية للمركبين:

$[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_5)_2(\mu-CO)_2(CO)_8]$ ,  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\eta-C_5H_4Me)_2(\mu-CO)_2(CO)_8]$ .

مع عرض تأثير استبدال ذرة H بمجموعة المثليل Me على الخصائص البنيوية والالكترونية.

الفصل الثالث احتوى الدراسة النظرية للمركبين:

$[Ru_5(\mu_4-C_2)(\mu-SMe)_2(\mu-PPh_2)_2(CO)_{13}]$ ,  $[Ru_4(\mu_4-C_2)(\mu-SMe)_2(\mu-PPh_2)_2(CO)_{10}]$ .

**الكلمات المفتاحية** : المركبات العضو معدنية, DFT, AIM.

## **I. Introduction**

Un complexe organométallique peut être défini comme un composé chimique comportant au moins une liaison métal-carbone. L'oxyde de diméthylarsanyle  $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$ , est le premier complexe organométallique préparé pour la première fois par Cadet en 1760. Sa structure n'a été élucidée qu'en 1843 par Bunsen. Une seconde famille d'organométalliques, celle des complexes oléfines de platine, a été développée plus tardivement par Zeise en 1827. Plus tard, en 1900, avec le développement des organomagnésiens par Barbier puis Grignard, a débuté une véritable métamorphose de la synthèse organique. Cependant, il a fallu attendre la découverte du ferrocène en 1951 et l'optimisation de sa structure sandwich par Wilkinson et Woodward pour que la chimie organométallique des métaux de transition prenne son essor [1].

L'électronique moléculaire impliquant les composés organométalliques est actuellement très étudiée en raison de leurs applications potentielles et de leurs propriétés optiques, magnétiques et électroniques spécifiques [2]. Il est par conséquent nécessaire de bien comprendre la structure électronique de ces complexes et les principaux modes de liaisons entre les métaux et les ligands courants.

Un métal de transition se définit par l'existence de sous-couches d ou f incomplètes pour l'un de ses états d'oxydation les plus stables. L'incorporation des métaux de transition, entraîne dans des matériaux fonctionnels une profonde modification des propriétés de ces matériaux.

L'étude des composés organométalliques a souvent contribué d'une façon notable au développement à la fois pratique et théorique de la chimie. Les outils et les méthodes modernes tels que la détermination rapide des structures par diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont récemment permis une analyse remarquablement précise des agencements moléculaires et intermoléculaires. En parallèle, les progrès de l'informatique, et le développement des méthodes théoriques, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, permettent de déterminer et d'analyser les structures géométriques et électroniques de ces composés, mais également de calculer de façon quantitative des grandeurs énergétiques. De plus en plus, ces méthodes sont donc employées pour traiter des problèmes de sélectivité, où la détermination précise de grandeurs thermodynamiques et cinétiques est indispensable [1].

## II. Les règles de comptage électronique

En chimie covalente, la structure d'une molécule (ou d'un solide) stable est fortement corrélée à son nombre d'électrons de valence. Les propriétés chimiques et physiques étant également étroitement reliées à l'arrangement structural, la connaissance des relations : nombre d'électrons-structure-propriétés est une clé indispensable pour une bonne compréhension de cette chimie. Ces relations sont nombreuses et varient en fonction de la nature des systèmes chimiques considérés et des éléments qui les composent. En chimie organométallique, Des approches théoriques et des règles empiriques qui sont basées sur le principe de structure électronique à couche fermée, ont été établies pour décrire les relations structure-nombre d'électrons dans les composés organométalliques.

Avant d'aborder ces différentes approches et règles et aussi leur base, on donne la définition du terme **agrégat (en Anglais cluster)** qui est utilisé pour qualifier des composés organométalliques.

Le terme "cluster" a été défini dans les années 60 par F. A. Cotton comme un groupe de plusieurs atomes métalliques contenant des liaisons directes métal-métal [3]. Plus récemment, le même auteur a proposé une définition plus générale: les clusters sont des composés dans lesquels un groupe d'atomes forme un arrangement polygonal ou polyédrique et auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur [4].

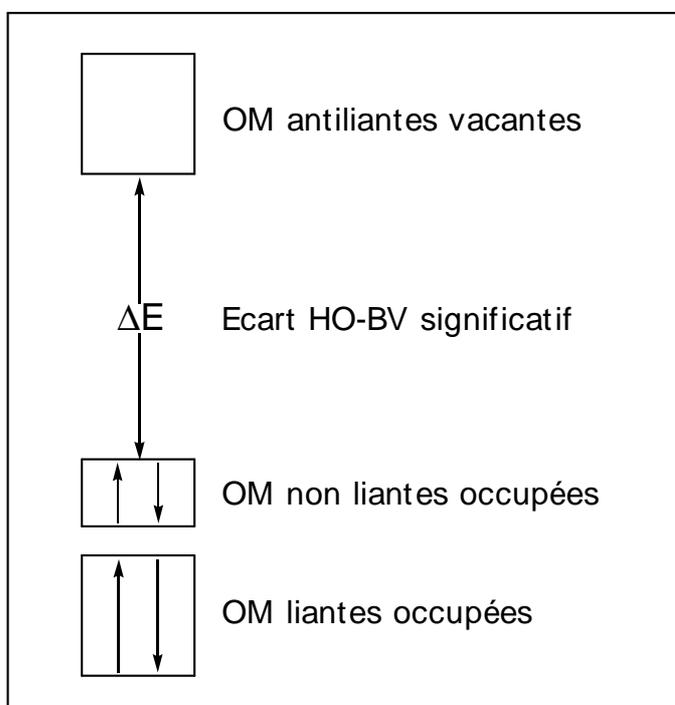
Donc la différence entre un complexe, (bi ou polymétalliques), et un cluster est la présence de la liaison métal-métal.

La chimie des clusters métalliques a connu un essor spectaculaire pendant les trois dernières décennies, à cause de la diversité structurale, des propriétés inattendues et du potentiel catalytique de ces composés [2].

Les clusters métalliques les mieux connus sont, sans aucun doute, les dérivés carbonylés certainement dû à la facilité de leur synthèse [5]. La substitution des ligands carbonyles par d'autres ligands s'est avérée être une bonne méthode pour obtenir de nouveaux composés comportant des nouvelles propriétés autant au niveau structural qu'au niveau électronique [2].

## II.1. Les conditions de stabilité d'un système chimique

Les règles de comptage électronique qui établissent une relation entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence sont toutes basées sur le principe de structure électronique à couche fermée (en Anglais closed-shell requirement principle). Selon ce principe, une molécule est thermodynamiquement stable si un écart énergétique significatif sépare les orbitales moléculaires (OM) occupées, qui sont généralement liantes et/ou non liantes, des OM vacantes, qui sont généralement antiliantes. Cette situation générale est schématisée sur la *Figure I. 1*.



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

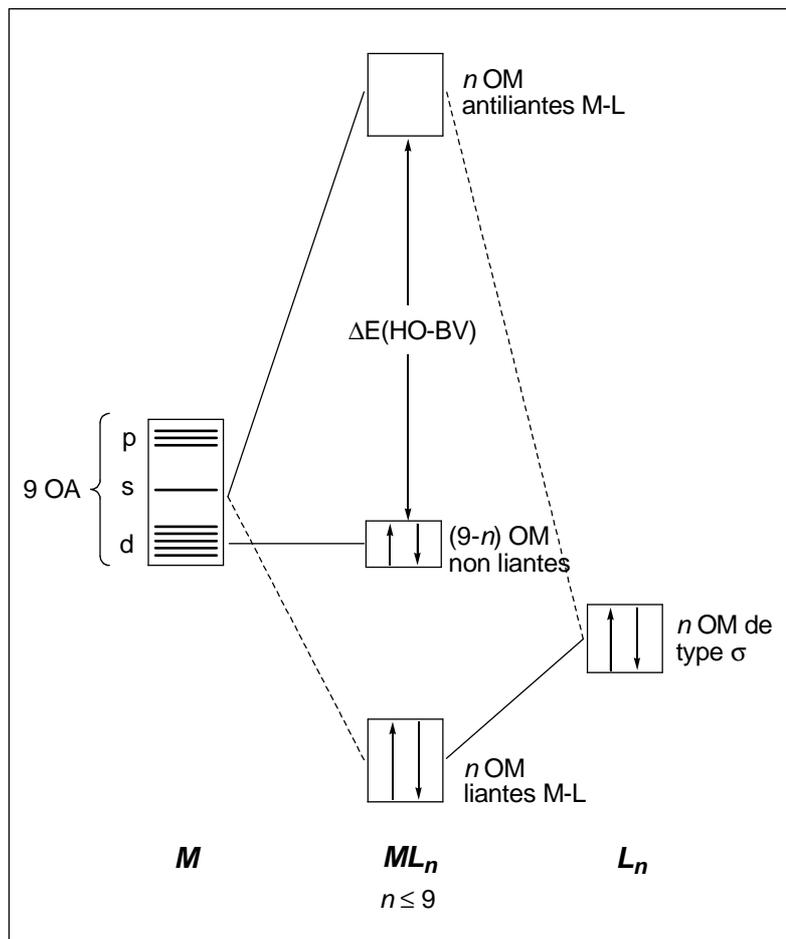
Si l'on comprend aisément que l'occupation des OM liantes favorise la stabilité thermodynamique, alors que l'occupation des OM antiliantes la défavorise [6], l'occupation totale ou partielle des OM non liantes apparaît neutre du point de vue de la stabilité thermodynamique. Néanmoins, une telle situation correspond généralement à une faible différence d'énergie entre l'orbitale la plus haute occupée (HO) et l'orbitale la plus basse

vacante (BV), ce qui conduit à une instabilité de type Jahn-Teller [7] qui n'est pas autre chose qu'une instabilité thermodynamique. En d'autres termes, la non occupation totale de toutes les OM non liantes correspond à une structure instable susceptible d'évoluer vers une structure thermodynamiquement plus stable pour laquelle le nombre d'OM liantes et non liantes est égal au nombre de paires d'électrons de valence. Par conséquent, ajouter ou enlever des électrons au diagramme de la **Figure I. 1** déstabilise la molécule considérée et provoque un changement de sa structure vers une forme plus stable qui, de nouveau, va satisfaire le principe de structure électronique à couche fermée. D'une façon très simplifiée, on peut dire qu'à un nombre d'électrons donné correspond une géométrie donnée, et réciproquement. Le principe de la structure électronique à couche fermée garantit aussi à la molécule une bonne stabilité cinétique, car l'occupation de toutes les OM de basse énergie minimise ses capacités électro-acceptrices (oxydantes) et évite la possibilité de réactions radicalaires.

## II.2. La règle des 18 électrons (E.A.N)

De façon générale: 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 (la règle de l'octet pour les composés organiques), alors que pour les éléments de transition, il correspond à dix-huit (la règle des 18 électrons).

Cette règle dite **E.A.N** (en Anglais Effectif Atomic Number) a été introduite par Sidgwick et collaborateurs [8], pour expliquer la stabilité de certains complexes organométalliques. Elle peut être démontrée à partir d'un diagramme d'Orbitales Moléculaires d'un complexe  $ML_n$  (L : un ligand donneur d'un doublet électronique,  $n \leq 9$ ) représenté sur la **Figure I. 2** [9]. Cette figure montre les interactions orbitales 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) conduisant à la formation de  $n$  OM liantes et  $n$  OM antiliantes. Les  $(9-n)$  OA du métal non engagées dans les liaisons forment les OM non liantes. La stabilité du complexe  $ML_n$  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.



**Figure I. 2 :** Cas général du diagramme d'interaction orbitale d'un complexe  $ML_n$ .

Selon cette règle, le compte électronique de ce complexe est égal à 18 électrons qui représentent aussi le nombre d'électrons de valence NEV du métal dans le complexe. Le NEV du métal dans un complexe est déterminé par la relation :

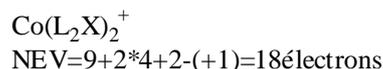
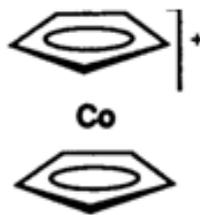
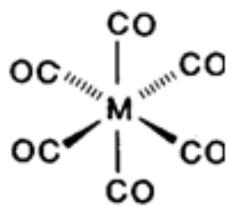
$$NEV = n_M + 2n_L + n_X - q$$

Où  $n_M$  : nombre d'électrons initialement présente dans la couche de valence du métal.

$n_L$  : nombre des ligands L (ligand L : donne deux électrons au métal).

$n_X$  : nombre des ligands X (ligand X : donne un seul électron au métal).

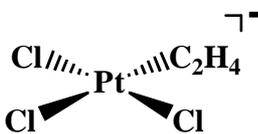
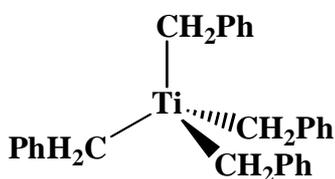
$q$  : charge du complexe.

**Exemple :**

Il existe bien entendu des exceptions :

- Les métaux situés à gauche dans le tableau périodique n'ont que peu d'électrons au départ et il leur est souvent difficile de compléter leur couche de valence à 18 électrons, par exemple  $[\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4]$ : NEV=8 électrons,  $[\text{Ta Me}_5]$ : NEV=10 électrons.
- Les complexes des métaux des groupes 9-10 (2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> ligne) ont souvent une géométrie plan-carrée et un NEV de 16 électrons, par exemple le complexe  $[\text{Pt}(\text{Cl})_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ .
- Les complexes organométalliques du groupe 11 ont souvent un NEV de 14 électrons, par exemple le complexe  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ .

Les complexes plans carrés à 16 électrons ou linéaires à 14 électrons, par symétrie, une ou deux OM non liantes dérivant de la sous couche p de valence du métal ne sont pas accessibles aux électrons du fait de la haute énergie de cette sous couche.

**Exemple :**

- Les ligands inorganiques ayant des champs de ligands faibles conduisent, avec le cuivre et le zinc, à des complexes octaédriques dicationiques  $ML_6^{2+}$  ayant des NEV de 21 et 22 respectivement.

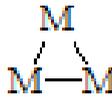
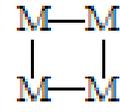
Dans le cadre de la règle E.A.N, les liaisons dans les clusters sont décrites en termes d'arêtes localisées (liaisons à deux électrons et deux centres). Le compte électronique ou le nombre d'électrons de valence associé au squelette de la cage métallique est donné par la relation :

$$NEVC = 18 \times V - 2 \times E$$

Où V : représente le nombre de sommets (nombre des atomes métalliques).

E : représente le nombre d'arêtes (nombre des liaisons métal-métal).

A partir de cette relation, précisément pour les petits clusters (di, tri, tétra et pentamétalliques), chaque arrangement structural du squelette est associé à un compte électronique (NEVC) (*Figure I. 3*).

Nombre d'atomes métalliques	Structure du squelette	NEVC
2	M—M Linéaire	34
3	 Triangle fermé	48
4	 Papillon	62
	 Carré	64
5	 pyramide Carré	74

*Figure I. 3: Le compte électronique et les structures des petits clusters.*

Pour les clusters octaédriques  $M_6$  et les clusters plus gros ne se conforment pas à ce schéma qui conduit souvent à de mauvais résultats en raison de la grande connectivité présente dans ces clusters [10].

Afin de rationaliser la structure de ce genre de clusters il faut faire appel à des modèles de liaisons délocalisées sur l'ensemble de la cage cluster au lieu de les considérer comme des liaisons bicentriques. Parmi ces différents modèles de liaisons délocalisées, les règles de Wade-Mingos ou la théorie des Paires d'Electrons de Squelette dans les Polyèdres qui est la plus appropriée pour décrire les relations structure-nombre d'électrons dans les complexes organométalliques.

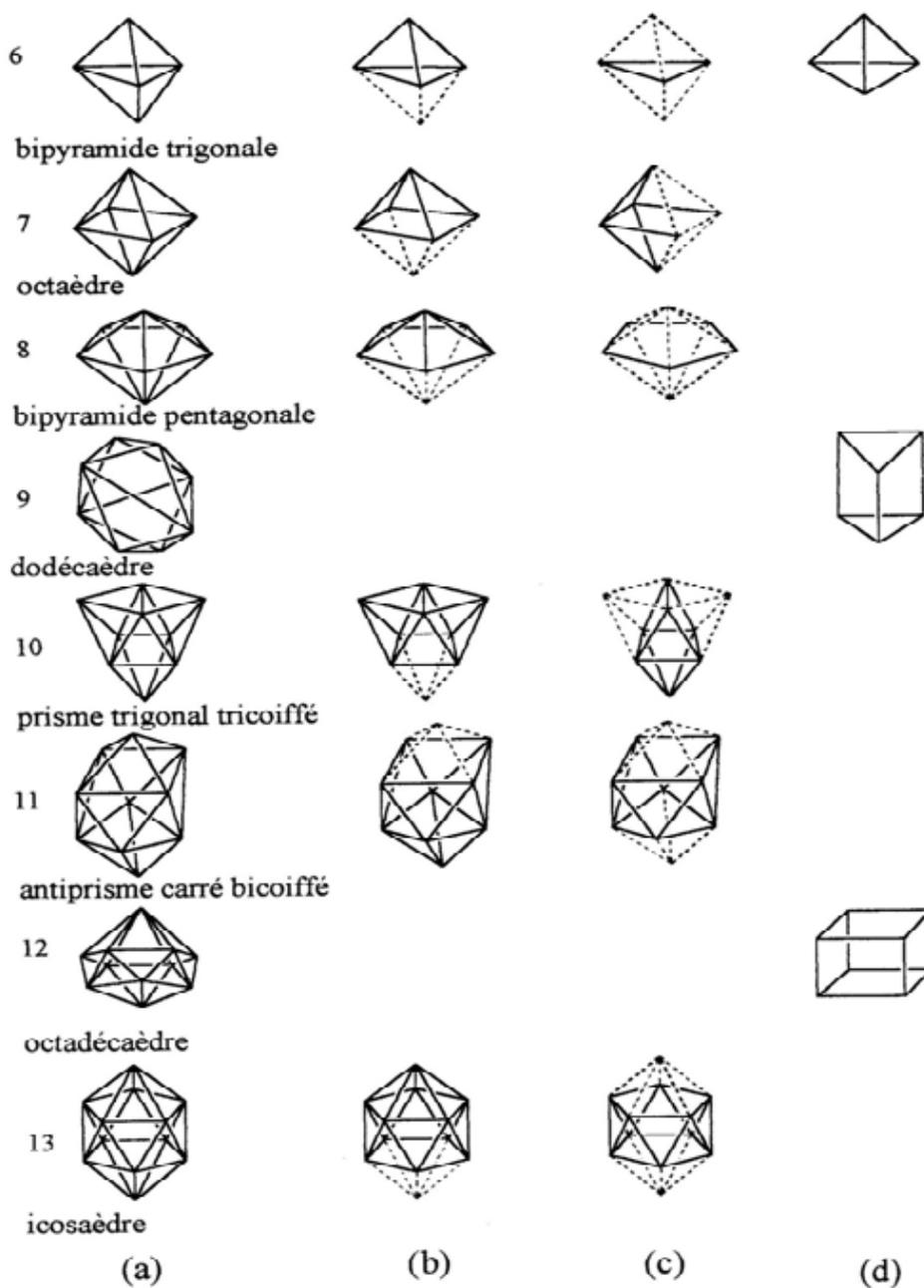
### II.3. La théorie des Paires d'Electrons de Squelette dans les Polyèdres PESP

(En Anglais: Polyhedrol Skeletal Electron Pair theory)

Le terme des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres a été introduit pour la première fois par Mason et collaborateurs [11]. Mais les règles de cette théorie ont été développées par Wade [12], puis par Mingos [13]. Ces règles ont été établies pour décrire la corrélation entre le nombre d'électrons de valence d'un cluster borane et sa géométrie, et ont été étendues par la suite aux clusters organométalliques et aux clusters mixtes.

Les clusters borane s'inscrivent dans des polyèdres réguliers convexes appelés deltaèdres (polyèdres réguliers convexes ayant toutes les faces triangulaires) et ils se divisent en trois catégories principales appelées : closo, nido, arachno, représentées par la *Figure I. 4* [10].

Les clusters de la première catégorie sont les clusters **closo**, de formule  $B_nH_n^{2-}$  où chaque sommet est occupé par un fragment B-H. A partir de la formule closo, si on enlève un fragment  $BH^{2+}$ , on ne soustrait aucun électron de squelette du cluster, donc celui-ci reste de structure inchangée, sauf un sommet en moins. Cette famille est appelée **nido**, de formule  $B_nH_n^{4-}$ . Si on enlève un deuxième fragment  $BH^{2+}$  on obtient une nouvelle famille nommée **arachno** dont la structure est déduite des précédentes par soustraction de deux sommets et dont la formule  $B_nH_n^{6-}$  [10].



**Figure I.4:** Polyèdre réguliers souvent observés dans les structures de boranes, closo(a), nido(b), arachno(c), deltaédrique et tri-connectés(d). Le nombre de paires d'électrons de squelette est indiqué à gauche.

Dans cette théorie les électrons de squelette ou les paires d'électrons de squelette PES sont délocalisés sur la cage cluster, leur nombre est directement relié au nombre des sommets du cluster. Il est de  $n + 1$ , quel que soit le nombre de sommets du deltaèdre effectivement occupés par un atome.

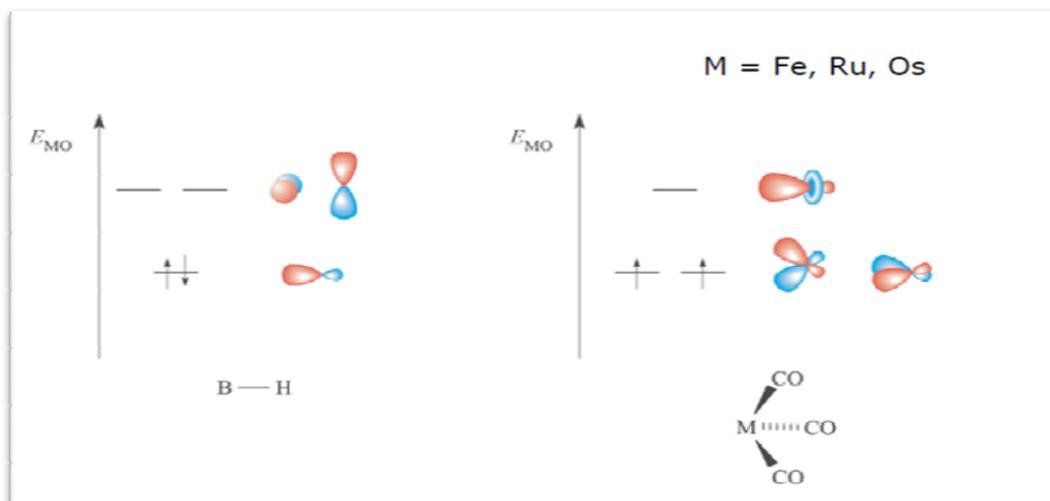
- **Extension de la théorie PESP**

L'analogie entre les boranes et les clusters organométalliques est la base des travaux de Hoffman et collaborateurs [14] qui ont permis d'étendre la théorie PESP aux grande variétés des clusters.

- **L'analogie isolobale**

La définition formelle, donnée par Hoffmann et Mingos, est :

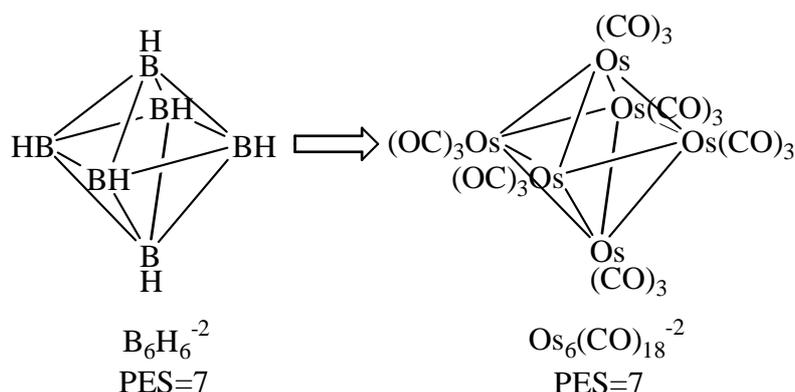
Deux fragments sont isolobaux : si le nombre, les propriétés de symétrie, l'énergie approximative et la forme de leurs orbitales frontières ainsi que le nombre d'électrons qui les occupent sont semblables, par exemple les fragments B-H et  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (**Figure I. 5**).



**Figure I. 5:** Les OMF du fragment BH et son analogue  $\text{M}(\text{CO})_3$ .

La substitution des fragments B-H par des fragments organométalliques coniques  $ML_n$  conduit à des analogues aux boranes, les clusters boranes et leurs analogues ont le même nombre des PES, mais avec des nombres d'électrons de valence différents.

**Exemple :**



La **Figure I. 6** représente le diagramme d'interaction orbitalaire d'un cluster à partir des orbitales moléculaires frontières des fragments. 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 [15].

Les clusters métalliques closo, nido, arachno possèdent  $14n+2$ ,  $14n+4$ ,  $14n+6$  électrons de valence respectivement [16].

**Exemple :**



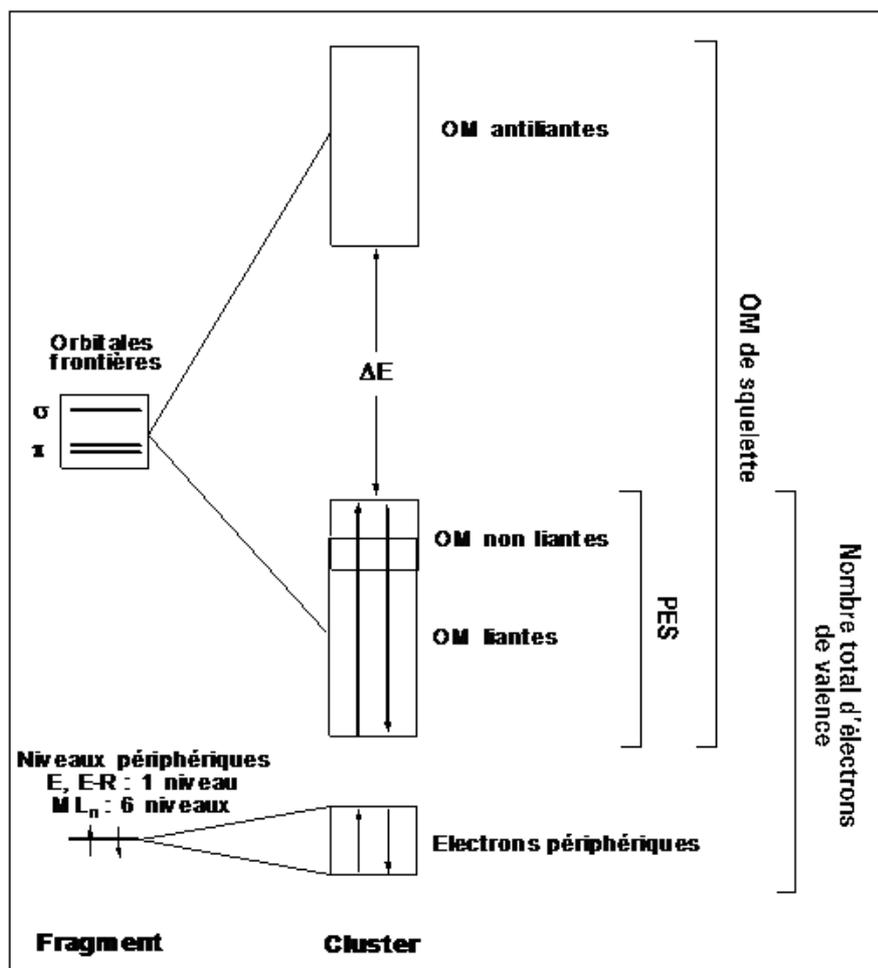
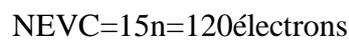
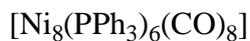
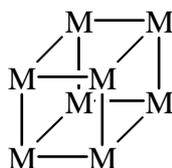
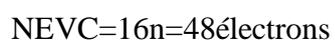
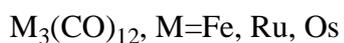


Figure I. 6: Le diagramme orbitalaire d'un cluster.

Ces simples règles de compte d'électrons ont été étendues à d'autres composés polyédriques non-deltaédriques comme par exemple les composés tri-connectés ou encore les composés cycliques [16]; qui possèdent respectivement  $15n$  et  $16n$  électrons de valence.

### Exemple :



De nouveaux formalismes comme le principe de ‘condensation polyédrique’, sont venus enrichir les règles PESP afin de rationaliser les structures de clusters plus complexes [16]. Selon ce principe, le compte total d’électrons dans un cluster condensé résultant de la condensation de deux polyèdres A et B est égal à la somme des comptes d’électrons des deux polyèdres auquel on soustrait le nombre d’électrons caractérisant l’atome, l’arête ou la face partagées [10]. Ce nombre d’électrons est généralement de 18 s’il s’agit d’un métal, 34 s’il s’agit d’une arête métallique, 48 ou 64 s’ils s’agissent d’une face triangulaire ou carrée respectivement. Par exemple le composé  $[\text{Co}_6\text{Ni}_2(\text{CO})_{16}(\mu_{10}\text{-C}_2)]^{2-}$  qui résulte de la condensation de deux prismes triangulaires dont le compte de 90 électrons de valence se partageant une face carrée; possède un compte de 116 électrons.

- **Les limites de la théorie PESP**

La théorie de paires d’électrons de squelette PESP reste la théorie la plus utilisée pour le comptage d’électrons des clusters organométalliques. Néanmoins, cette dernière présente certaines limites [17-18-19]. La principale limite de cette théorie se confond avec celle de l’analogie isolobale : deux fragments isolobaux sont comparables et non exactement identiques. 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 orbitales moléculaires frontières [10].

D’autres limitations surviennent lorsque le problème d’isomérisation de squelette se pose [20], comme par exemple dans les clusters organométalliques mixtes (métal de transition/élément du groupe principal) [20]. En effet, il y a souvent plusieurs façons de distribuer les fragments de nature différente dans le polyèdre fondamental, chaque isomère de squelette obéit aux règles de la théorie PESP mais rien dans ces règles ne permet de prédire leur stabilité relative. C’est pourquoi, des calculs d’orbitales moléculaires s’avèrent alors nécessaires.

### III. Méthodes de calculs quantiques utilisées

La tâche fondamentale de toute méthode de chimie quantique est de résoudre, dans le cas de problèmes stationnaires indépendants du temps, l'équation de Schrödinger [21] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Où :  $\hat{H}$  : l'opérateur hamiltonien.

$\Psi$  : la fonction d'onde.

$E$  : l'énergie du système.

L'hamiltonien pour un système à couches fermées et composé de charges ponctuelles (2n électrons et N noyaux), sans prise en compte des effets relativistes, est donné par la relation:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{nn} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ne} \quad (2)$$

$\hat{T}_n$  : l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux.

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{M_I}$$

$\hat{T}_e$  : l'opérateur d'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{m_e}$$

$\hat{U}_{nn}$  : l'opérateur d'énergie potentielle entre les noyaux :

$$\hat{U}_{nn} = \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{IJ}}$$

$\hat{U}_{ee}$  : l'opérateur d'énergie potentielle entre les électrons :

$$\hat{U}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$$

$\hat{U}_{ne}$  : l'opérateur d'énergie potentielle entre les noyaux et les électrons :

$$\hat{U}_{ne} = -\sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{Ii}}$$

$h$  : la constante de Planck universelle.

$m_e$  : la masse de l'électron.

$e$  : la charge de l'électron.

$M_I$  : la masse du noyau de l'atome I.

$r_{Ii}$  : la distance entre l'électron  $i$  et le noyau de l'atome I.

$R_{IJ}$  : la distance entre le noyau de l'atome I et le noyau de l'atome J dont les charges nucléaires respectivement  $Z_I e$ ,  $Z_J e$ .

L'utilisation des unités atomiques, permet de simplifier cette expression:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I}{M_I} + \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} \quad (3)$$

L'équation permettant d'obtenir les états stationnaires du système, est ainsi donnée par :

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i \Psi_k + \sum_{I=1}^M \frac{\Delta_I \Psi_k}{2M_I} + \left( E_k - \sum_{I=1}^M \sum_{J=1}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{I=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} \right) \Psi_k = 0 \quad (4)$$

On constate que l'équation de Schrödinger, basée sur cet opérateur hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale, pour la résoudre.

## • L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser [22] :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \quad (5)$$

$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$  : la fonction d'onde totale à  $n$  électrons et  $N$  noyaux.

$\Psi_R(\vec{r})$  : la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $R$  de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre.

$\phi(\vec{R})$  : la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux;  $r$  et  $R$  symbolisent les coordonnées des électrons et des noyaux respectivement.

La fonction électronique ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

$$\begin{aligned} \hat{H} \Psi_k(\vec{r}) \phi(\vec{R}) = & -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \phi(\vec{R}) + \hat{U}_{ne} \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) + \hat{U}_{ee} \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \\ & - \sum_I^M \frac{1}{2M_I} \frac{\partial^2 \phi(\vec{R})}{\partial \vec{R}^2} \Psi_R(\vec{r}) - \sum_I^M \frac{1}{2M_I} \left( 2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial R} \frac{\partial \phi(\vec{R})}{\partial R} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial R^2} \phi(\vec{R}) \right) + \hat{U}_{nn} \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{R}) \end{aligned}$$

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante.

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_R(\vec{r})\phi(\vec{R}) &= (\hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee})\Psi_R(\vec{r}) + (\hat{T}_n + \hat{U}_{nn})\phi(\vec{R}) \\ &= (E^e + \hat{T}_n + \hat{U}_{nn})\phi(\vec{R}) = E\phi(\vec{R})\end{aligned}\quad (7)$$

Et moyennant certaines approximations :

$$H^e\Psi_R(\vec{r}) = E_R^e\Psi_R(\vec{r})\quad (8)$$

Avec :

$$H^e = -\frac{1}{2}\sum_i^N \Delta_i - \sum_I^M \sum_i^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_i^N \sum_{j=i}^N \frac{1}{r_{ij}}\quad (9)$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron. Ce hamiltonien ne prend donc pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple la résonance paramagnétique électronique RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (visibles par exemple en résonance magnétique nucléaire RMN).

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'onde électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée, dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où pour un choix différent de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

- **L'approximation orbitale**

La fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si  $2n$  est le nombre d'électrons,  $\Psi$  est une fonction à  $(2n) \times 3$  variables que l'on note communément  $\Psi(1,2,\dots,2n)$ .

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [23], consiste à découpler les  $2n\Psi$  électrons en développant la fonction  $\Psi(1,2,\dots,2n)$  en un produit de  $2n$  fonctions monoélectroniques, de sorte que:

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (10)$$

Où l'indice  $i$  désigne l'orbitale  $i$ .

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin  $s$  doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs  $+1/2$  ou  $-1/2$ . Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+)  $z$  sera  $\alpha(s)$  et celle pour le spin aligné le long de (-)  $z$  sera  $\beta(s)$ . La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction  $\phi$  est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\phi(r, s) = \chi(r) \eta(s) \quad (11)$$

Où  $r$  et  $s$  sont les coordonnées d'espace et de spin respectivement.

Pour un système à  $2n$  électrons la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi$  la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \cdot \dots \cdot \phi_{2n}(2n) \quad (12)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [24]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin  $1/2$ ), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons, il vient par exemple:

$$\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, 2n) = -\Psi(1, k, \dots, 2, \dots, 2n) \quad (13)$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron  $i$  occupe précisément la spin-orbitale  $i$ .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de  $n$  spin-orbitales [25]; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de «déterminant de Slater» :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_{2n}) & \phi_2(x_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (14)$$

Les variables  $x_i$  représentent ici les coordonnées d'espace et de spin.  $1/\sqrt{2n!}$  est le facteur de normalisation;  $2n$  étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli: l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales  $\phi_i$  doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (13) s'annule.

### III.1. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Elle connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory), la DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ses dernières années montrent que les calculs en méthode DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques,

organométalliques, ...) pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibration, les potentiels d'ionisation, ...).

- **Les fondements**

L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de chercher à formuler l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système moléculaire comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$ .

La densité électronique  $\rho$  de l'état fondamental est une fonctionnelle du potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Hohenberg et Kohn ont démontré par l'absurde, en 1964, que la réciproque est également vraie: le potentiel externe est  $V_{ext}(r)$ , à une constante près, une fonctionnelle unique de  $\rho(r)$ . Cette relation biunivoque entre densité  $\rho$  de l'état fondamental et potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est le fondement du premier théorème énoncé par Hohenberg et Kohn.

## 1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn [26]

Le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  est, à une constante près, une fonctionnelle de  $\rho(r)$ ; par conséquent, comme  $V_{ext}(r)$  définit l'Hamiltonien du système, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de  $\rho(r)$ .

D'après le premier théorème, il existe une et une seule fonctionnelle de la densité donnant l'énergie de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons. Le second théorème assure que cette fonctionnelle obéit au principe variationnel.

## 2. Second théorème de Hohenberg et Kohn [26]

La fonctionnelle de  $\rho$  qui donne l'énergie de l'état fondamental d'un système à  $N$  électrons n'atteint son minimum que pour la densité électronique exacte correspondant à cet état.

Le problème majeur de la DFT est que l'expression de cette fonctionnelle, reste inconnue.

Abordons maintenant l'approche de Kohn et Sham [27], pour obtenir  $E$ .

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{nn} \quad (15)$$

$T$  étant l'énergie cinétique,  $E_{en}$  - l'énergie d'interaction électron-noyau,  $E_{ee}$  - l'énergie d'interaction électron-électron. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie d'interaction noyau-noyau  $E_{nn}$  est une constante. Nous ne la considérons plus par la suite. De plus,  $E_{ee}$  peut s'écrire comme la somme d'un terme de Coulomb  $J$  et d'un terme d'échange  $K$ . L'équation (15) s'écrit alors:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + J[\rho] + K[\rho] + E_{nn} \quad (16)$$

Les expressions analytiques de  $E_{en}$  et  $J$  sont bien connues :

$$E_{ne}[\rho] = \sum_i \int \frac{Z_i \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} d\vec{r} \quad (17)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (18)$$

Tandis que les termes d'énergie cinétique  $T$  et d'échange  $K$  ne peuvent être exprimés analytiquement à ce jour. L'idée fondatrice de l'approche de Kohn et Sham est d'écrire l'énergie cinétique  $T$  en deux termes, un terme calculable exactement et un terme de correction plus petit. Le terme calculable exactement est évalué en introduisant un système fictif de  $N$  électrons indépendants ayant la même densité électronique que le système réel. L'équation de Schrödinger de ce système fictif admet comme solution exacte le déterminant de Slater des orbitales moléculaires  $\Psi_i$ . L'énergie cinétique de ce même système est donc donnée par :

$$T_s = \sum_i^N \langle \Psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_i \rangle \quad (19)$$

La différence entre  $T_s$  et  $T$  est petite. Elle est absorbée dans un terme d'échange-corrélation. En effet, une expression générale de l'énergie DFT peut être donnée par :

$$E_{\text{DFT}}[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (20)$$

En écrivant  $E_{\text{DFT}} = E$ , cette expression définit  $E_{\text{xc}}$  :

$$E_{\text{xc}}[\rho] = (T[\rho] + T_s[\rho]) + (E_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \quad (21)$$

La première parenthèse de l'équation (21) peut être considérée comme l'énergie cinétique de corrélation tandis que le deuxième terme de cette équation contient à la fois un terme d'échange et celui d'énergie potentielle de corrélation. Ce terme d'échange-corrélation concentre les approximations de la DFT.

## III.2. Les fonctionnelles utilisées en DFT

### A. L'approximation de la densité locale

Dans l'approximation de la densité locale (LDA pour Local Density Approximation), la densité est localement traitée comme un gaz uniforme d'électrons, c'est à dire variant peu localement. Même en introduisant la densité de spin (LSDA pour Local Spin Density Localisation), ce type d'approximation conduit généralement à des erreurs supérieures à l'énergie de corrélation.

### B. L'approximation du gradient généralisé

Les améliorations de la LDA doivent considérer un gaz d'électron non-uniforme. Une manière de réaliser cela est de rendre  $E_{\text{xc}}$  dépendante non seulement de la densité  $\rho$  mais également de ses variations à travers les dérivées de  $\rho$ . Ce sont les méthodes de gradient corrigé ou approximation du gradient généralisé (GGA pour Generalized Gradient Approximation). Pour aller plus loin, les méthodes méta GGA introduisent également une dépendance en densité d'énergie cinétique  $\tau$ . Dans le cadre de ces méthodes, l'énergie d'échange-corrélation peut donc s'écrire sous la forme suivante:

$$E_{\text{xc}} = \int e^{\text{xc}}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r}), \tau_{\uparrow}, \tau_{\downarrow}) d\vec{r} \quad (22)$$

### C. Les fonctionnelles hybrides

Dans le cas d'un gaz d'électrons sans interaction, l'échange est évalué exactement par la théorie Hartree-Fock et la corrélation est nulle. Nous pouvons introduire le terme d'échange Hartree-Fock évalué sur les orbitales de Kohn-Sham  $\Psi_i$ , dans l'évaluation de l'énergie d'échange  $E_x^{KS}$ , par exemple sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a) E_x^{LSDA} + a E_x^{KS} + b \Delta E_x^{GGA} + E_c^{LSDA} + c \Delta E_c^{GGA} \quad (23)$$

Les trois paramètres a, b, c sont choisis de façon à rendre compte le mieux possible des résultats expérimentaux. Ils dépendent de la fonctionnelle GGA choisie. Cette forme correspond aux fonctionnelles de type B3 (fonctionnelles de Becke à 3 paramètres). Les méthodes qui introduisent l'échange exact  $E_x^{KS}$  sont appelées méthodes hybrides. L'introduction de ce terme nécessite un calcul de type Hartree-Fock, pouvant devenir l'étape limitante du calcul de l'énergie. Ces fonctionnelles sont donc moins performantes en temps de calcul mais sont généralement plus précises.

## IV. Présentation générale du logiciel ADF

Le logiciel ADF (Amsterdam Density Functional) a été développé à Amsterdam par Baerends et collaborateurs [28]. Il s'appuie sur les équations de Kohn et Sham. Par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [29]. Concernant les corrections non locales, les fonctionnelles non locales de l'échange et de la corrélation utilisées, par exemple, sont successivement B88 [30], et P86 [31]. Des corrections relativistes de type scalaires (ZORA) sont également proposées [32]. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait dans le cadre de l'approximation CLOA. Les éléments de la matrice de Fock F et de recouvrement S sont calculés numériquement par une procédure d'intégration numérique développée par te Velde [33].

Le logiciel ADF utilise simultanément trois bases de fonctions slatériennes de type  $n\zeta$  [34]. Une base de fonctions slatériennes est utilisée pour reproduire, avec précision, les

orbitales de cœur, déterminées par des calculs très précis dans les quels tous les électrons sont pris en compte (calcul dits tout électrons). Ces orbitales de cœur sont gelées c'est-à-dire qu'elles ne sont optimisées au cours du calcul SCF (approximation des cœurs gelées). La seconde base de fonctions slatériennes traite les orbitales de valence. Chaque OA est décomposée sur deux à trois fonctions slatériennes, augmentées éventuellement d'une ou de deux orbitales de polarisation. Enfin, une 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").

A l'instar des codes classiques de chimie quantique comme Gaussian par exemple, le logiciel ADF donne à la quasi-totalité des observables d'un système. Une de ses particularités est de calculer l'énergie de liaison totale de la molécule. Dans le même esprit que la décomposition de l'énergie de Morokuma [35], cette dernière est décomposée en un terme d'interaction stérique (lui-même scindé en une contribution électrostatique et une contribution de Pauli qui rend compte de la répulsion entre orbitales occupées) et un terme d'interaction orbitalaire. La procédure de calcul de l'énergie de liaison qui s'appuie sur des états de transition étendus (ETS), a été mise au point par Ziegler [36]. Cet auteur a également développé les procédures de calculs de fréquences et d'optimisation de structure utilisées dans le code ADF [37]. Les charges (qui ne sont pas des observables physiques) sont calculées selon plusieurs schémas, dus à Mulliken, Voronoi, ou Hirshfeld [38].

## **Quelques caractéristiques disponibles dans le programme ADF**

- **Optimisation des géométries**

L'optimisation de la géométrie a été mise en application dans l'ADF par Ziegler et autres [37]. Dans ce calcul, il est possible de calculer des états de transition ou de calculer des propriétés thermodynamiques.

- **Calcul de fragment**

Le programme ADF construit une molécule à partir des fragments, qui peuvent être des atomes ou plus grandes parties, par exemple ligands dans un complexe, groupes fonctionnels ou molécules organiques ....etc.

L'utilisation des fragments facilite également l'analyse des énergies. Le programme ADF permet la décomposition de l'énergie de liaison, en énergie d'interaction électrostatique (interaction entre les charges portées par les fragments) et énergie de répulsion de Pauli (répulsion entre les orbitales doublement occupées). Et une autre partie, c'est l'énergie d'interaction orbitalaire.

- **Incorporation des effets relativistes**

L'étude des molécules qui sont constituées des 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  $V_e \approx c$  ( $c$  : la vitesse de la lumière). Des corrections relativistes sont donc nécessaires. Le programme ADF offre la possibilité d'introduire les effets relativistes en deux différentes manières :

Par la théorie de premier ordre de perturbation (le prétendu Pauli hamiltonien) [38-39], et plus récemment par ZORA (Zeroth Order Regular Approximation) [32]. Ces deux approximations fournissent une description précise des effets relativistes.

## Références

- [1] N. Barros, Thèse de Doctorat de l'université de Montpellier II, **2007**.
- [2] E. L. Diz, Thèse de Doctorat de l'université de Séville, **1999**.
- [3] F. A. Cotton, quart. Rev. Chem. Soc, **1966**, 20, 389.
- [4] F. A. Cotton, Chemical applications of group theory, John Wiley & sons: New York, 3ème Ed, **1990**, 230.
- [5] M. I. Bruce, C. M. Jensen, N. L. Jones, Inorg. Synth, **1989**, 26, 256.
- [6] Y. Jean, F. Volatron, Les Orbitales Moléculaires en Chimie, McGraw-Hill: Paris **1991**.
- [7] H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc, **1937**, A161, 220.
- [8] N. V. Sidgwick, H. E. Powell, Proc. Roy. Soc, **1940**, A176, 153.
- [9] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, John Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [10] N. S. Lokbani-Azzouz, Thèse de Doctorat d'USTHB, **2002**.
- [11] R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, J. Am. Chem. Soc, **1973**, 96, 3802.
- [12] K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem, **1976**, 18, 1.
- [13] D. M. P. Mingos, Nature (London) Phys. Sci, **1972**, 236, 99.
- [14] a): M. Elian, M. M. -L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, Inorg. Chem, **1976**, 15, 1148. b): R. Hoffmann, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, **1982**, 21, 711.
- [15] K. Costuas, Thèse de Doctorat de l'université de RENNES1, **2000**.
- [16] G. Frapper, Thèse de Doctorat de l'université de RENNES1, **1996**.
- [17] K. H. Whitmire, J. Coord. Chem, **1988**, 197, 233.

- [18] J.-F. Halet, *Coord. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 637.
- [19] S. Kahlal, Thèse de doctorat de l'université de RENNES1, **1992**.
- [20] a): P. Dyson, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**, 2, 1028–1052. b): O. Rossell, M. Seco, G. Segalés, P. Braunstein, L. A. Oro, P.R. Raithby (Eds.), *Metal Clusters in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1999**, 2, 1053–1072. c): K. H. Whitmire, *Coord. Chem. Rev.*, **1988**, 17, 95.
- [21] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **1926**, 79, 361; **1926**, 79, 489.
- [22] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457. Translated by S M Blinder, January 23, **2002**.
- [23] a): D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos.*, **1928**, 24, 89. b): D. R. Hartree, *Proc. Cambridge. Philos.*, **1928**, 24, 426.
- [24] W. Pauli, *Phys. Rev.*, **1940**, 58, 719-722.
- [25] J. C. Slater, *Adv. Quantum. Chem.*, **1972**, 6, 1.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864-B871.
- [27] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133-A1138.
- [28] a) : E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem Phys*, **1973**, 2, 41. b) : E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum. Chem.*, **1978**, S12, 169.
- [29] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.*, **1990**, 58, 1200.
- [30] a): A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4524. b): A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **1988**, 84, 4524.
- [31] a): J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8882. b) : J. P. Perdew, *Phys. Rev. B*, **1986**, 34, 7406.

[32] a): J. G. Snijders, E. J. Baerends, J. Mol. Phys, **1978**, 36, 1789. b): J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, J. Mol. Phys, **1979**, 10, 325.

[33] a) : P. H. Boerrigter, G. te Velde, E. J. Baerends, Int. J. Quantum. Chem, **1988**, 33, 87.  
b): G. te Velde, E. J. Baerends, J. Comput. Phys, **1992**, 99, 84.

[34] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs, At. Nucl. Data. Tables, **1982**, 26, 483.

[35] a): K. Morokuma, J. Chem. Phys, **1971**, 46, 1. b) : K. Kitaura, K. Morokuma, Int. J. Quantum. Chem, **1976**, 10, 325.

[36] T. Ziegler, A. Rauk, Theor. Chim. Acta, **1977**, 46, 1.

[37] L. Versluis, T. Ziegler, J. Chem. Phys, **1988**, 88, 332.

[38] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys, **1955**, 23, 1883.

[39] T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, J. Chem. Phys, **1981**, 74, 1271.

---

## Détails des calculs

Les calculs DFT ont été effectués avec le programme ADF, en appuyant sur les deux fonctionnelles : LDA (proposée par Vosko-Wilk-Nusair [1]) et GGA : PW91 (Perdew-Wang 1991[2]) avec la base Triple Zéta Polarisé, TZP. Des corrections relativistes de type scalaire ZORA [3] ont été également introduites.

Le programme DGrid / Basin [4] a permis l'ensemble des calculs AIM. Les représentations des géométries de calcul AIM ont été réalisées avec le programme Chemcraft 1.4 [5].

---

## Références

- [1] S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Chem.*, **1990**, 58, 1200.
  - [2] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **1996**, 33, 8822.
  - [3] a): J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Mol. Phys.*, **1978**, 36, 1789. b): J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *J. Mol. Phys.*, **1979**, 10, 325.
  - [4] M. Kohout, DGrid, release 4.5 - Radebeul, **2009**.
  - [5] Chemcraft, release 1.4, <http://www.chemcraftprog.com/>.
-

---

## Abréviations

ADF: amsterdam density functional

AIM: atoms in molecules

CLOA : combinaison linéaire des orbitales atomiques

Cp : le groupe C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>

Cp\* : le groupe C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>

DFT: density functional theory

EAN: effectif atomic number

GGA: generalized gradient approximation

HOMO: highest occupied molecular orbital

LDA: local density approximation

LUMO: lowest unoccupied molecular orbital

NEV : nombre d'électrons de valence

NEVC: nombre d'électrons de valence de cluster

OM : orbitale moléculaire

OMF : orbitale moléculaire frontière

Ph : le groupe C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

PESP : paires d'électrons de squelette dans les polyèdres

TZP: triple zéta polarisé

ZORA: zeroth order regular approximation

$\mu_n$  : indique le nombre d'atomes métalliques n liés au ligand considéré

$\eta^n$  : indique le nombre d'atomes n du ligand coordonnés à chaque atome métallique

---