

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des

Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la Matière

Ref : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : Chimie**

**Option : Chimie théorique**

**Analyse de la structure électronique et du mode  
de liaison dans des clusters octaédriques de  
métaux de transition à l'aide de calculs  
quantiques**

Présentée par :

**Nadia NEBBACHE**

Soutenue publiquement le **23 mai 2013**

**Devant le jury composé de :**

SOLTANI	Mohamed Toufik	Professeur	Président	Université de BISKRA
MEGHEZZI	Ahmed	Professeur	Directeur de thèse	Université de BISKRA
DIDAOUI	Linda	Professeur	Examinatrice	E. N. P., EL-HARRACH
SAIDI	Mokhtar	Professeur	Examineur	Université DE OUARGLA
KHARROUBI	Mohamed	M. C. A.	Examineur	Université DE DJELFA
BOUMEDJANE	Youcef	M. C. A.	Examineur	Université BISKRA

## FOLIO ADMINISTRATIF

### THESE SOUTENUE A L'université Mohamed Khider de Biskra

**NOM : NEBBACHE**

(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

**Prénom : Nadia**

**DATE DE SOUTENANCE :**

**23 MAI 2013**

**TITRE : Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques**

**NATURE : DOCTORAT EN SCIENCES**

**Spécialité : CHIMIE THEORIQUE**

**Numéro d'ordre :**

**RESUME :**

Ce travail de thèse porte sur l'étude de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition. Cette étude est basée exclusivement sur des calculs quantiques basés sur la méthode de Hückel étendue (Extended Hückel Theory **EHT**) et essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory **DFT**). L'ensemble des calculs quantiques reportés dans ce manuscrit sur les clusters inorganiques octaédriques  $M_6L_{18}$  et leur analogues  $M_6L_{14}$ , pour lesquelles le compte optimal est respectivement de 16 et 24 électrons métalliques, expliquent succinctement la conservation de l'arrangement octaédrique et mettent en évidence la relation géométrie/ compte électronique, en se basant sur le caractère des orbitales moléculaires particulièrement les orbitales frontières (HOMO- LUMO), des distribution de charges sur les différents atomes du cluster et des populations de recouvrement.

**ABSTRACT :**

This thesis concerns the analysis of electronic structure and bonding in octahedral transition metal clusters. The study presented herein is exclusively based on quantum calculations depending on the Extended Hückel Theory (**EHT**) and mainly on Density Functional Theory (**DFT**). All theoretical calculations reported in this manuscript on inorganic transition metal octahedral clusters  $M_6L_{18}$  and their analogues  $M_6L_{14}$ , for which the optimal electron account is, respectively, of 16 and 24 metal electrons, briefly explain the conservation of octahedral arrangement and highlight the relationship geometry / electron account, based on the character of molecular orbitals particularly the frontier orbitals (HOMO-LUMO), the charge distribution on different atoms in the cluster and population recovery.

**MOTS-CLES :** Clusters de métaux de transition, Règles de comptage électronique, méthode de Hückel étendue (EHT), Théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT)

**Faculté : des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie**

**Département : Sciences de la Matière**

**Laboratoire(s) de recherches : Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Biskra**

**Directeur de thèse : Professeur MEGHEZZI Ahmed (Université de Biskra)**

**Président du jury : Professeur SOLTANI Mohamed Toufik (Université de Biskra)**

**Composition du jury :**

**DIDAOUI Linda Professeur E.N.P., El-Harrach, Alger**

**SAIDI Mokhtar Professeur Université de Ouargla**

**KHARROUBI Mohamed Maître de Conférences "A" Université de Djelfa**

**BOUMEDJANE Youcef Maître de Conférences "A" Université de Biskra**



## الملخص

الأعمال المنجزة تمحورت حول دراسة البنية الإلكترونية و طبيعة الروابط في كليسترات لا عضوية، ثمانية السطوح و ذات ذرات معدنية إنتقالية. اعتمدت هذه الدراسة بصفة خاصة على حسابات كمية مبنية على طريقة هيوكل الموسعة (EHT) و نظرية دالية الكثافة (DFT). الهدف من هذه الدراسة هو تحليل البنية الهندسية و طبيعة الروابط داخل الكليسترات اللاعضوية لذرات المعادن الإنتقالية التي تظهر الترتيب الثماني السطوح  $M_6L_{14}$  و  $M_6L_{18}$  من أجل إدراك كيفية تغير هندسة هذه المركبات بدلالة عدد إلكتروناتها المعدنية وفقا لحسابات الأربيطالات الجزيئية الحدودية (HOMO-LUMO) و البنية الإلكترونية لهذه المركبات، و في نفس الوقت تسليط الضوء على بعض خواصه.

**الكلمات الدالة :** الكليسترات اللاعضوية لذرات المعادن الإنتقالية - الإحصاء الإلكتروني- طريقة هيوكل الموسعة (EHT)-(DFT) نظرية دالية الكثافة

---

## ABSTRACT

This thesis concerns the analysis of electronic structure and bonding in octahedral transition metal clusters. The study presented herein is exclusively based on quantum calculations depending on the Extended Hückel Theory (EHT) and mainly on Density Functional Theory (DFT). All theoretical calculations reported in this manuscript on inorganic transition metal octahedral clusters  $M_6L_{18}$  and their analogues  $M_6L_{14}$ , for which the optimal electron account is, respectively, of 16 and 24 metal electrons, briefly explain the conservation of octahedral arrangement and highlight the relationship geometry / electron account, based on the character of molecular orbitals particularly the frontier orbitals (HOMO-LUMO), the charge distribution on different atoms in the cluster and population recovery.

**Keywords:** Inorganic transition metal clusters, electronic counting rules, Extended Hückel Theory (EHT), Density Functional Theory (DFT)

---

## RESUME

Ce travail de thèse porte sur l'étude de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition. Cette étude est basée exclusivement sur des calculs quantiques basés sur la méthode de Hückel étendue (Extended Hückel Theory EHT) et essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT). L'ensemble des calculs quantiques reportés dans ce manuscrit sur les clusters inorganiques octaédriques  $M_6L_{18}$  et leur analogues  $M_6L_{14}$ , pour lesquelles le compte optimal est respectivement de 16 et 24 électrons métalliques, expliquent succinctement la conservation de l'arrangement octaédrique et mettent en évidence la relation géométrie/compte électronique, en se basant sur le caractère des orbitales moléculaires particulièrement les orbitales frontières (HOMO- LUMO), des distribution de charges sur les différents atomes du cluster et des populations de recouvrement.

**MOTS-CLES:** Clusters de métaux de transition, Règles de comptage électronique, méthode de Hückel étendue (EHT), Théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT)

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences Exactes et des

Sciences de la Nature et de la Vie

Département : Sciences de la Matière

Ref : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة

قسم: علوم المادة

المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : Chimie**

**Option : Chimie théorique**

**Analyse de la structure électronique et du mode  
de liaison dans des clusters octaédriques de  
métaux de transition à l'aide de calculs  
quantiques**

Présentée par :

**Nadia NEBBACHE**

Soutenue publiquement le **23 mai 2013**

**Devant le jury composé de :**

SOLTANI	Mohamed Toufik	Professeur	Président	Université de BISKRA
MEGHEZZI	Ahmed	Professeur	Directeur de thèse	Université de BISKRA
DIDAOU	Linda	Professeur	Examinatrice	E. N. P., EL-HARRACH
SAIDI	Mokhtar	Professeur	Examineur	Université DE OUARGLA
KHARROUBI	Mohamed	M. C. A.	Examineur	Université DE DJELFA
BOUMEDJANE	Youcef	M. C. A.	Examineur	Université BISKRA

*À la mémoire de mon très cher et regretté Père*

*À MA MÈRE...*

*À MA MÈRE...*

*À MA MÈRE...*

*À MES FRÈRES, À MES SŒURS  
TOUT PARTICULIÈREMENT  
À MON FRÈRE ABDELMALEK*

*À TOUTE MA FAMILLE*

*à Malika et Mounira*

*Avec toute mon affection !*

# Remerciements

*Je tiens à remercier en premier lieu mon directeur de thèse Mr Ahmed MEGHEZZI, Professeur à l'université de Biskra, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir guidé pour terminer mes travaux de thèse. Je le remercie pour ses conseils, son implication et pour son aide précieuse. Je lui exprime mon entière reconnaissance et mon profond respect.*

*Cette thèse a été dirigée dans un premier temps par Mr Mustapha BENCHARIF, Professeur à l'université de Constantine, je tiens à le remercier pour tout ce qu'il a fait afin que je puisse mener à bien ce travail.*

*Une grande partie de cette thèse a été réalisée au Laboratoire de sciences chimiques de Rennes au sein de l'équipe de chimie théorique à l'ENSCR (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes), sous la direction conjointe de Mr Jean-François HALET, directeur des recherches à l'université de Rennes1, Mr Régis GAUTIER, Professeur à l'ENSCR et Mr Bruno FONTAINE, Maître de conférences à l'ENSCR. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude et je leur adresse mes respectueux remerciements pour m'avoir bien accueilli dans leur équipe et pour avoir contribué à la réalisation de cette thèse en m'offrant des conditions de travail privilégiées. Je les remercie aussi pour l'intérêt qu'ils ont donné à cette étude, pour toutes les facilités techniques quant à la réalisation des calculs et pour toutes les discussions fructueuses et enrichissantes en chimie théorique.*

*Mes remerciements vont également à Mr Mohamed Toufik SOLTANI, Professeur à l'université de Biskra, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements et à exprimer ma profonde gratitude aux membres de jury : Madame Linda DIDAOUI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, à Mr Mokhtar SAIDI, Professeur à l'université de Ouargla, Mr Mohamed KHARROUBI, Maître de conférences à l'université de Djelfa et Mr Youcef BOUMEDJANE, Maître de conférences à l'université de Biskra, pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*Je remercie, tout particulièrement, Mr Youghourta BELHOCINE qui a encadré ce travail de son professionnalisme et de toutes ses connaissances rares et précieuses particulièrement en informatique et en chimie théorique. Je le remercie aussi pour son soutien, pour sa disponibilité et surtout pour sa patience à mon égard.*

*Je suis également très reconnaissante à Mr Abdelghani MAY qui a vraiment beaucoup fait pour que cette thèse puisse voir le jour. Je lui adresse mes plus vifs remerciements pour son aide inestimable avec « une modestie sans pareil », je lui exprime mon profond respect.*

*Un GRAND MERCI va à Mr Fayçal GOUMEIDANE et à Mr Mustapha IEZID pour leur disponibilité à tout moment, leur soutien moral et leurs encouragements, je leur exprime mon entière reconnaissance et mon profond respect.*

*Enfin, je n'oublierai pas de remercier mes enseignants de l'université de Constantine, je cite en particulier le Professeur Hocine MERAZIG et le Professeur Abdelhamid MOUSSER pour leur précieuse contribution à ma formation en chimie et pour leurs encouragements tout au long de la préparation de cette thèse, je leur exprime toute ma reconnaissance.*

*Je remercie également Mr Hichem ZAITER, ainsi que tous mes collègues à l'université de Biskra.*



## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>OA</b>	Orbitale Atomique
<b>OM</b>	Orbitale Moléculaire
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>SOMO</b>	Single Occupied Molecular Orbital
<b>LCAO</b>	Linear Combination of Atomic Orbitals
<b>EM</b>	Électrons Métalliques
<b>PSEP</b>	Polyhedron Squeletal Electron Pair
<b>HF</b>	Hartree Fock
<b>DFT</b>	Density Functional Theory
<b>LDA</b>	Local Density Approximation
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>ZORA</b>	Zeroth Order Relativistic Approximation
<b>ADF</b>	Amsterdam Density Functional
<b>CACAO</b>	Computer Aided Composition of Atomic Orbitals
<b>EHT</b>	Extended Hückel Theory
<b>EHMO</b>	Extended Hückel Molecular Orbitals
<b>EHC</b>	Extended Hückel Calculations
<b>MOOP</b>	Molecular Orbital Overlap Population
<b>VSIP</b>	Valence State Ionisation Potentiel
<b>COHP</b>	Cristal Orbital hamiltonian Population
<b>DMSO</b>	Diméthyl Sulfoxyde

# TABLE DES MATIERES

<b>LISTE DES ABREVIATIONS.....</b>	<b>4</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>5</b>

## CHAPITRE PREMIER

<b>Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité .....</b>	<b>8</b>
Introduction.....	9
1. Généralités sur les méthodes de chimie quantique.....	10
1.1. Equation de Schrödinger.....	10
1.2. Approximation de Born-Oppenheimer .....	10
1.3. Approximation de Hartree-Fock .....	12
1.4. Méthode de Hückel simple et Hückel étendue.....	13
2. Théorie de la fonctionnelle de la densité .....	15
2.1. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité .....	15
2.1.1. Théorie de Hohenberg et Kohn .....	16
2.1.2. Approche de Kohn et Sham.....	17
2.2. Principales fonctionnelles utilisées en DFT.....	19
2.2.1. Approximation de la densité locale .....	19
2.2.2. L'approximation du gradient généralisé.....	20
2.2.3. Les fonctionnelles hybrides.....	21
2.3. Les succès et limites de la DFT.....	22
Références .....	23

## CHAPITRE DEUXIEME

<b>Introduction à la chimie des clusters et aux règles de décompte électronique .....</b>	<b>25</b>
1. Introduction à la chimie des clusters .....	26
1.1. Définition et classification des clusters .....	26
1.2. Clusters de métaux de transition .....	27
2. Structure et mode de liaison dans les clusters .....	32

2.1. Règle de l'octet .....	33
2.2. Règle des 18 électrons.....	33
2.3. La théorie PSEP .....	36
2.3.2. Extension de la théorie PSEP.....	38
2.3.3. Limitation de la théorie PSEP.....	39
3. Conclusion.....	40
Références.....	41

## CHAPITRE TROISIEME

<b>Analyse de la structure électronique des clusters de type <math>M_6L_{18}</math> riches en électrons.....</b>	<b>46</b>
Introduction .....	47
1. Analyse qualitative de la structure électronique du cluster $M_6L^i_{12}L^a_6$ .....	48
1.1. Étude qualitative d'un fragment de type $ML_5$ .....	49
1.2. Analyse qualitative du cluster $M_6L^i_{12}L^a_6$ et compte d'électrons optimal.....	50
2. Analyse de la structure électronique des clusters $M_6L^i_{12}L^a_6$ .....	52
2.1. Clusters du niobium et du tantale.....	52
2.2. Analyse des clusters $M_6L^i_{12}L^a_6$ riches en électrons.....	54
2.2.1. Clusters à chlorures de tungstène à 18 EM.....	55
2.2.1.1. Structure cristallographique de $W_6Cl_{18}$ .....	55
2.2.1.2. Structure électronique de $W_6Cl_{18}$ .....	56
2.2.1.2.1. Calculs DFT périodiques.....	56
2.2.1.2.2. Calculs DFT moléculaires.....	58
2.2.2. Clusters à chlorures de tungstène à 19 EM.....	69
2.2.2.1. Structure cristallographique de $[N(n-C_4H_9)_4][W_6Cl_{18}]$ .....	69
2.2.2.2. Structure électronique.....	70
2.2.3. Clusters à chlorures de tungstène à 20 EM.....	75
2.2.3.1. Structure cristallographique .....	75
2.2.3.2. Structure électronique.....	77
3. Conclusion.....	86
4. Détail des calculs.....	87
4.1. Calculs DFT périodiques.....	87
4.2. Calculs DFT moléculaires.....	88
Références.....	89

## CHAPITRE QUATRIEME

<b>Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans les clusters <math>M_6L_{14}</math>.</b> ....	92
Introduction .....	93
1. Analyse de la structure électronique de $M_6L_{14}$ .....	96
1.1. Etude qualitative de la structure électronique de clusters $M_6L_{14}$ à 24 EM.....	96
2. Etude du cluster $[M_6Cl^i_8X^a_6]^{2-}$ ( $M=Mo, W$ ) et ( $X=Cl, Br, I$ ).....	99
2.1. Structure cristallographique.....	99
2.2. Analyse EHT de la structure électronique du composé modèle $[Mo_6Cl^i_8Cl^a_6]^{2-}$ .....	99
2.3. Effet de la substitution des ligands terminaux.....	101
2.4. Effet de la variation de la distance métal-métal.....	103
2.5. Analyse DFT de la structure électronique des clusters $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ ( $X = Cl, Br, I$ ).....	104
2.6. Structure électronique des clusters $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ ( $X = Cl, Br, I$ ).....	106
3. Etude des propriétés électroniques des clusters riches et déficients en électrons.....	109
3.1. Clusters déficients en électrons .....	111
3.1.1. Composé modèle $[Mo_6X_8(PR_3)_6]^n$ ( $X=S, Se$ ) et ( $n=0, -1$ ).....	111
3.1.2. Structure électronique.....	111
3.2. Composés riches en électrons.....	115
3.2.1. Structure électronique du composé modèle $[Co_6S_8(PH_3)_6]$ .....	115
3.2.2. Structure électronique du composé modèle $[Fe_6S_8(PEt_3)_6]^{n+}$ .....	116
3.2.3. Structure électronique du composé modèle $[Pd_6S_8(PEt_3)_6]$ .....	119
4. Conclusion.....	120
5. Détails des calculs .....	121
Références .....	122
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	126
<b>ANNEXE1</b>	
Le logiciel de chimie quantique ADF.....	129
<b>ANNEXE2</b>	
Le logiciel de chimie quantique CACAO.....	138

# **INTRODUCTION GENERALE**

Les clusters, de par leurs propriétés souvent inhabituelles, ont suscité un grand intérêt dans différents domaines de la chimie ; La description de leur structure a depuis longtemps fasciné les chimistes et leur a inspiré de nombreuses théories cherchant à rationaliser leur arrangement en fonction de leur mode de liaison.

La notion de cluster en chimie du solide est associée à l'existence de fortes liaisons entre deux ou plusieurs atomes de même nature. Les clusters présentent des géométries très variées : triangulaires, tétraédriques, octaédriques ou des polyèdres encore plus complexes. La grande spécificité des composés à clusters se situe au niveau de leur caractère moléculaire qui leur confère une réactivité chimique et des propriétés physiques très particulières.

Les clusters de métaux de transition font l'objet d'une attention particulière en raison de leur intérêt en catalyse, en spectroscopie et aussi en nanochimie ; ils forment, en outre des objets idéaux pour l'étude des liaisons métal-métal. Par conséquent, la rationalisation de leur géométrie en fonction de leur compte électronique permet de définir une démarche quant à l'élaboration de nouveaux matériaux.

En chimie des clusters de métaux de transition à ligands donneurs  $\pi$ , l'arrangement octaédrique est de loin le plus courant, on rencontre deux principales géométries dont les cœurs métalliques octaédriques  $M_6$  sont à arêtes et faces pontés conduisant respectivement aux formules générales  $M_6L_{12}^iL_6^a$  et  $M_6L_8^iL_6^a$ .

Les espèces de type  $M_6L_{12}^iL_6^a$  ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théoriques. Celles-ci ont permis d'expliquer que le compte optimal et maximal pour ces composés est égal à 16 électrons métalliques (EM), *i.e.* les électrons dédiés aux liaisons métal-métal. Pour ce compte électronique de 16 EM, la HOMO présente un caractère globalement non-liant, l'énergie de cette orbitale moléculaire peut varier selon la nature du métal et/ou du ligand et peut être partiellement occupée ou vide conduisant ainsi à des espèces comptant 15 et 14 EM.

Il y a quelques années, des clusters octaédriques à chlorures de tungstène riches en électrons,  $[W_6Cl_{18}]^n$  ( $n = 0, -1, -2$ ) ont pu être synthétisés, comptant respectivement 18, 19 et 20 électrons métalliques. Dans ces entités, la structure cristallographique montre des unités octaédriques  $W_6Cl_{18}$  suffisamment éloignées les unes des autres pour pouvoir considérer les interactions inter-cluster comme négligeables. Afin de comprendre la structure électronique de

ces clusters dont le compte d'électrons métalliques excède celui attendu, des calculs quantiques moléculaires et périodiques basés essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été entrepris.

Les clusters octaédriques de métaux de transition de type  $M_6L_{14}$  à ligands donneurs  $\pi$  ont été longtemps réservés aux métaux de transition de la gauche du tableau périodique des éléments chimiques à savoir le rhénium, le molybdène et le tungstène. Le compte optimal pour ces espèces est de 24 EM. Actuellement, ces édifices sont accessibles aux éléments de la droite de ce tableau tels que le fer et le cobalt violant par excès le compte optimal tout en préservant un cœur métallique octaédrique et présentent des comptes électroniques allant de 30 à 38 EM. Un compte encore plus riche de 48 EM est rencontré dans les clusters avec les métaux de l'extrême droite le palladium et le nickel. Dans cet arrangement  $M_6L_{14}$ , les entités riches en électrons présentent des longues distances métal-métal contrairement au premier  $M_6L_{18}$  où une légère variation au niveau des distances métal-métal est notée malgré l'occupation de niveaux antiliants.

Dans cette thèse, nous rapportons l'essentiel des travaux de chimie théorique appliquée et des calculs entrepris pour l'étude du mode de liaison dans ces clusters pour la rationalisation de leur structure en fonction du compte électronique, pour cela nous avons utilisé la méthode de Hückel étendue et la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les résultats obtenus, tant qualitatifs que quantitatifs, décrivent succinctement la structure électronique et la nature des liaisons dans les clusters  $M_6L_{18}$  pour les comptes variant de 16 à 20 EM dans le cas des chlorures de tungstène. De même pour les clusters  $M_6L_{14}$  en allant des métaux de transition de la gauche à l'extrême droite du tableau périodique, la relation géométrie-compte électronique est mise en évidence.

# **CHAPITRE PREMIER**

## **Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité**



## Introduction

La modélisation moléculaire permet de fournir des informations qui sont inaccessibles par l'expérience ; ainsi pour connaître par exemple la structure d'un état de transition d'une réaction donnée, qui est impossible par voie expérimentale, on a recours aux méthodes d'analyses théoriques. Celles-ci reposent essentiellement sur la chimie assistée par ordinateur qui regroupe plusieurs domaines tels que la chimie quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

Le nombre des études théoriques a augmenté ces dernières années grâce aux procédures de calculs très poussées et au développement des outils informatiques de plus en plus puissants. L'utilisation de multiples codes de calcul disponibles n'est plus réservée aux chimistes et physiciens théoriciens, mais intéresse maintenant un large public de scientifiques, y compris expérimentateurs.

Au début de ce vingt-et-unième siècle, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est désormais devenue un outil théorique standard pour comprendre les propriétés des molécules, agrégats et matériaux à l'échelle atomique avec une description plus quantitative de la liaison chimique, complétant ainsi les connaissances expérimentales.

Dans ce chapitre, on se propose de donner les bases pour comprendre les concepts clés de la DFT qui permet d'accéder à un nombre important de propriétés. Ne pouvant être exhaustif, l'accent sera mis sur les fondements théoriques et les inévitables limites de cette théorie.

# 1. Généralités sur les méthodes de chimie quantique

## 1.1. Equation de Schrödinger

La chimie quantique repose essentiellement sur les méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1], qui décrit le mouvement des électrons et des noyaux d'un système moléculaire. Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad \text{I.1.1}$$

où

- $\hat{H}$  est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système,
- $\Psi$  est la fonction d'onde du système,
- $E$  est l'énergie totale du système.

Cette équation ne peut être rigoureusement résolue que pour les systèmes mono-électroniques. La description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations [2].

L'hamiltonien exact d'un système comportant  $N$  noyaux et  $n_e$  électrons, où les noyaux sont désignés par  $A$  et  $B$  et les électrons par  $k$  et  $l$ , s'écrit :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{m_e} \cdot \nabla_k^2}_{\text{opérateur cinétique des électrons}} - \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}}}_{\text{opérateur d'attraction des électrons par les noyaux}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot r_{kl}}_{\text{opérateur de répulsion entre les électrons}} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2}_{\text{opérateur cinétique des noyaux}} + \underbrace{\sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{opérateur de répulsion entre les noyaux}} \quad \text{I.1.2}$$

## 1.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (1927) [3] consiste à simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons étant plus légers que les noyaux (la masse d'un proton est égale à 1836 fois celle de l'électron), ils se déplacent plus

rapidement et par conséquent réagissent instantanément à toute modification de la position des noyaux.

L'équation de Schrödinger peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. La fonction d'onde approchée du système, solution de cette équation, s'écrit alors sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \cdot \psi_N(\mathbf{R}) \quad \text{I.1.3}$$

où  $\psi_N(\mathbf{R})$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  la fonction d'onde électronique pour des positions données des noyaux figés. Les positions des électrons et des noyaux sont désignées respectivement par  $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$ .

L'hamiltonien dans ce cas s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \text{I.1.4}$$

où  $\hat{H}_N$  est l'opérateur nucléaire et  $\hat{H}_e$  l'opérateur électronique.

Par suite, l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad \text{I.1.5}$$

L'énergie de Born-Oppenheimer, pour un ensemble de positions  $\mathbf{R}$  des noyaux fixés est :

$$E(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B \neq A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad \text{I.1.6}$$

Cette énergie permet, pour la totalité des positions des noyaux, de définir la surface d'énergie potentielle dite de Born-Oppenheimer dont le minimum de plus basse énergie correspond à la géométrie d'équilibre du système. Connaissant cette énergie, on peut résoudre l'équation nucléaire (I.1.7) et avoir ainsi accès aux constantes de force du système et à ses fréquences de vibration.

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + E(\mathbf{R}) \right] \cdot \psi_N(\mathbf{R}) = E_N \cdot \psi_N(\mathbf{R}) \quad \text{I.1.7}$$

Cependant, l'équation ainsi formulée ne peut être résolue de manière exacte que pour les systèmes hydrogénoïdes. Pour un système polyélectronique, il est indispensable d'introduire de nouvelles approximations afin de décrire les électrons en interaction. Deux approches sont connues, la première fait appel à la fonction d'onde, l'autre à la densité électronique.

### 1.3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree en 1928 [4], consiste à écrire la fonction d'onde pour un système polyélectronique sous forme de produit de spin-orbitales monoélectroniques supposées normalisées.

$$\Psi_e(1,2,3,\dots,n_e) = \varphi_1(1) \cdot \varphi_2(2) \cdot \varphi_3(3) \cdot \dots \cdot \varphi_{n_e}(n_e) \quad \text{I.1.8}$$

Sachant que chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction de position de l'électron  $\phi_i$  et d'une fonction de spin  $\eta(s_i)$ .

$$\varphi_i(n_i) = \phi_i(r_i) \cdot \eta(s_i)$$

On associe à la fonction de spin  $\eta(s_i)$  deux formes :  $\alpha$  pour le spin  $\left(\frac{1}{2}\right)$  et  $\beta$  pour le spin  $\left(-\frac{1}{2}\right)$ .

Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock [5] en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [6]. Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnel.

$$\Psi_e(1, 2, 3, \dots, n_e) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1) & \varphi_2(1) & \varphi_3(1) & \dots & \varphi_{n_e}(1) \\ \varphi_1(2) & \varphi_2(2) & \varphi_3(2) & \dots & \varphi_{n_e}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(n_e) & \varphi_2(n_e) & \varphi_3(n_e) & \dots & \varphi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix}$$

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

Malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation, présente une limitation majeure : elle surestime la distance moyenne entre les électrons puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans un champ moyen créé par tous les autres sans tenir compte des interactions interélectroniques et elle surestime l'énergie de répulsion électronique. Pour décrire correctement le système, Löwdin [7] a défini l'énergie de corrélation  $E_{\text{corr}}$  comme étant la différence entre l'énergie définie par la méthode Hartree-Fock ( $E_{\text{HF}}$ ) et l'énergie exacte non relativiste du système.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad \text{I.1.9}$$

Ces interactions électroniques, qui ne sont pas négligeables, ont été prises en compte pour améliorer les résultats et ont donné naissance aux nouvelles méthodes dites post-Hartree-Fock dont la méthode d'interaction de configuration (CI) [8], la méthode multi-configuration SCF (MC-SCF) [9], la perturbation Moller-Plesset (MP) [10] et la méthode Coupled-Cluster (CC) [11]. La fonction d'onde s'exprime sous forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater.

Cependant, ces méthodes sont très faramineuses en terme de temps et en puissance de calculs et ne sont, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes.

#### **1.4. Méthode de Hückel simple et Hückel étendue**

La méthode de Hückel simple est essentiellement une méthode topologique dans le sens où elle permet d'exprimer rapidement la forme des OM d'un système. Bien qu'elle fasse intervenir des approximations très grossières, elle conduit à des résultats étonnement pertinents qui permettent d'obtenir, au moyen de calculs triviaux, des informations importantes sur la réactivité des molécules conjuguées. Cette méthode, aussi rustique soit-elle, permet de rationaliser un grand nombre de réactions et d'observations spectroscopiques en raisonnant exclusivement sur la forme des OM et sur les poids respectif des OA qui les composent ainsi que sur leurs énergies correspondantes. La découverte de cette approche de Hückel a véritablement constitué une petite révolution dans le monde de la chimie et a véritablement servi de détonateur au développement de la chimie quantique.

La méthode de Hückel étendue qui a été développée à partir de 1962 par R. Hoffmann [12] fait appel à moins d'approximations et permet de traiter des cas assez complexes. Même si elle ne donne pas de résultats très satisfaisants concernant les énergies des OM, comparativement aux méthodes ab-initio, elle est néanmoins très complète et a été paramétrée pour presque tous les éléments existants (voir Annexe 2).

La méthode de calcul de type Hückel simple est identique à celle exposée précédemment dans le cas des molécules diatomiques homo et hétéronucléaires. Après avoir déterminé les orbitales atomiques qui participent au système  $\pi$  et le nombre d'électrons avec lequel chaque atome contribue, on résout le système d'équations couplées associées au déterminant séculaire après avoir attribué des valeurs aux termes  $H_{ij}$  et  $S_{ij}$  respectivement.

Concernant les intégrales de recouvrement, on posera toujours que  $S_{ij} = 1$  quand  $i = j$ . Pour  $i \neq j$ , on calculera tous termes  $S_{ij}$  en fonction de l'expression analytique des OA en utilisant les formules proposées par Slater pour les orbitales des atomes polyélectroniques. Pour ce qui est des termes  $H_{ij}$  quand  $i \neq j$ , ils seront évalués à l'aide des formules Wolfsbeg-Helmholtz [13]. Il existe aussi une méthode permettant de les affiner en fonction des distances de liaisons expérimentales. La méthode de Hückel étendue prend donc en considération la forme de la molécule. Les termes  $H_{ij}$  seront estimés à partir des potentiels d'ionisation des atomes isolés.

La méthode de Hückel étendue permet d'aborder très vite les schémas orbitaux, même les plus sophistiqués, avec un concept simple. Elle a trouvé de nombreuses applications en chimie organique ainsi qu'en chimie du solide ; Elle a aussi été adaptée pour l'étude des spectres photoélectroniques de molécules contenant des métaux de transition. Elle est toujours très utilisée en chimie organométallique.

Dans cette méthode on ne donne pas de valeurs numériques aux intégrales coulombiennes et de résonance (pour  $i = j$  et  $i \neq j$ ) qui sont traitées dans la plupart des cas comme des paramètres. Les intégrales coulombiennes  $H_{ij}$  (notés aussi  $\alpha_i$ ) ne sont pas différentes de celles utilisées dans la méthode étendue. Par convention, le carbone est utilisé comme référence puisque la plupart des systèmes calculables font intervenir des atomes de carbones. L'intégrale  $H_{ii}$  dans le cas du carbone est simplement notée  $\alpha$ . Les valeurs des  $H_{ij}$  pour les hétéroatomes (N, O, S, B..) seront alors exprimées en fonction du paramètre  $\alpha$  du carbone.

## 2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

En mathématique, une fonction  $f$  fait correspondre à la variable  $x$  le nombre  $f(x)$ . Une fonctionnelle  $F$  est une fonction de fonctions qui fait correspondre à une fonction  $f$  un nombre noté  $F[f]$ .

Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

La densité électronique notée  $\rho$ , est une fonction positive qui dépend de trois variables seulement, les coordonnées d'espace. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace est égale au nombre total des électrons et s'annule à l'infini.

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = n_e \quad \text{I.2.1}$$

$\rho(\mathbf{r})$  représente, par définition, la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume défini par  $\mathbf{r}$ . Elle permet la description d'un système chimique et la détermination complète de ses propriétés contrairement à la fonction d'onde ; c'est pour cette raison que plusieurs recherches ont été entreprises pour la mise en place d'un formalisme se basant sur cette quantité et qui ont abouti à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

### 2.1. Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT de l'anglais *Density Functional Theory*) ont acquis une popularité grandissante pendant ces dernières années. Elles constituent une alternative de choix aux méthodes ab-initio citées précédemment. Elles utilisent la densité électronique au lieu de la fonction d'onde à  $n$  électrons comme variable du système. L'énergie est donc une fonctionnelle de la densité électronique et s'écrit  $E[\rho]$ . Par suite, l'énergie électronique totale s'écrit sous forme d'une somme de fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'attraction électron-noyaux et de répulsion électron-électron.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad \text{I.2.2}$$

La DFT a été introduite à l'origine par Thomas [14] et Fermi [15] en 1927 quand ils proposèrent de décrire les propriétés électroniques d'un système en terme de fonctionnelles de la densité. En considérant un gaz homogène à électrons libres non interagissants, ils ont pu donner l'expression analytique de l'énergie dans laquelle l'interaction électronique est limitée seulement à la répulsion coulombienne classique. En 1930 Dirac [16], compléta cette théorie, en introduisant une fonctionnelle d'échange, mais ces deux modèles étaient insuffisants pour traiter la liaison chimique. Ils furent complétés par les travaux de Wigner (1932) [17] et de von Weisacker (1935) [18] qui eurent l'idée de prendre en compte l'hétérogénéité de la distribution électronique dans la molécule et de rajouter un terme non local dépendant du gradient de la densité électronique à la fonctionnelle énergie cinétique, celle-ci étant très grande devant les autres composantes de l'énergie électronique du système. Il est en effet, très important de calculer le plus précisément possible l'énergie cinétique et toute approximation conduit à des erreurs sur l'énergie totale du système.

Un peu plus tard, Hohenberg et Kohn en 1964 [19], ensuite Kohn et Sham en 1965 [20] ont pu définir les bases modernes de la DFT.

### 2.1.1. Théorie de Hohenberg et Kohn

En se basant sur la théorie de Thomas-Fermi, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie fondamentale d'un système polyélectronique ainsi que toutes les autres propriétés sont complètement déterminées par la connaissance de la densité électronique en chaque point de l'espace.

Au point  $r_1$  de l'espace, par exemple, la densité électronique s'écrit :

$$\rho(r_1) = n_e \int \dots \int |\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 dr_3 \dots dr_n \quad \text{I.2.3}$$

Au cours de leurs travaux pour le calcul de l'énergie totale d'un système, Hohenberg et Kohn ont introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn  $F[\rho(r)]$ . Ils ont montré aussi que l'énergie du système atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. En d'autres termes, la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho(r)]$  satisfait le principe variationnel.



$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad \text{I.2.4}$$

$$E_0[\rho(r)] = \min_{\rho(r)} E[\rho(r)] \quad \text{I.2.5}$$

Le terme  $V_{ext}(r)\rho(r)dr$  détermine l'interaction attractive noyaux-électrons et  $F[\rho(r)]$  représente une fonctionnelle universelle de la densité électronique  $\rho(r)$ , qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad \text{I.2.6}$$

$T[\rho(r)]$  est l'énergie cinétique du système électronique et  $V_{ee}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle d'interaction répulsive électron-électron. Elle se décompose en deux fonctionnelles

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{I.2.7}$$

où  $J[\rho(r)]$  est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron :

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad \text{I.2.8}$$

et  $E_{xc}[\rho(r)]$  est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. Cette fonctionnelle s'écrit généralement comme la somme d'une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad \text{I.2.9}$$

### 2.1.2. Approche de Kohn et Sham

À l'image de la méthode de Hartree-Fock, l'approche de Kohn-Sham, utilisant le théorème de Hohenberg et Kohn, se base sur une résolution de problèmes monoélectroniques afin de traiter les électrons d'un système non homogène. On considère un système fictif

d'électrons indépendants sous un champ effectif moyen. Le potentiel  $V_{\text{eff}}$  est choisi pour que la densité électronique du système fictif soit identique à celle du système réel.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans cette théorie, fait intervenir des fonctions d'espace monoélectroniques orthonormales, appelées orbitales de Kohn-Sham. La densité du système fictif est alors construite à partir d'une somme de probabilités monoélectroniques. Cette méthode permet une première évaluation de l'énergie cinétique électronique. La différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors placée dans le terme qui reste inconnu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  qui se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{I.2.10}$$

$V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de  $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$  par rapport à la densité  $\rho(\mathbf{r})$  et au potentiel électron-électron classique  $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$ . La correction de l'énergie cinétique doit être intégrée au trou d'échange-corrélation, en connectant le système d'électrons sans interactions avec le système réel ; ce qu'on appelle la connexion adiabatique [21]. Ce processus tient compte de la diminution de la densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Ceci permet d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'énergie totale.

Ce potentiel effectif est utilisé dans les  $n_e$  équations de Schrödinger monoélectroniques du système dont la résolution conduit à  $n_e$  fonctions d'ondes monoélectroniques. Elles permettent d'accéder à la densité par sommation de leur carré.

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad \text{I.2.11}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{I.2.12}$$

En pratique, on choisit une densité d'essai relative au système à étudier à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif qui sera injecté dans l'équation (I.2.11) qui conduit à une nouvelle densité électronique. Ainsi, selon un processus itératif, la convergence est atteinte quand le potentiel effectif ne varie plus.

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. En effet, la partie inconnue dans la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho(\mathbf{r})]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle, puis à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ , dont l'expression doit être approchée de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

## 2.2. Principales fonctionnelles utilisées en DFT

Plusieurs approximations sont à l'origine du succès de la DFT. Elles traitent toutes de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont généralement notées, en pratique, par un groupe de lettres désignant les initiales des auteurs dont la première partie est relative à la méthode de calcul du terme d'échange et la deuxième, celle du terme de corrélation.

### 2.2.1. Approximation de la densité locale

La principale difficulté dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale de la densité, dite LDA (de l'anglais *Local Density Approximation*), est à la base de toutes les fonctionnelles d'échange-corrélation modernes. Elle consiste à considérer la fonctionnelle de densité en un point comme localement définie et constante. On la définit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad \text{I.2.13}$$

L'approximation LDA découle du modèle d'un gaz d'électrons uniforme où le terme  $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  représente l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz uniforme de densité  $\rho(\mathbf{r})$  qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \varepsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad \text{I.2.14}$$

Le terme d'échange  $\epsilon_x(\rho(r))$  proposé par Dirac [16, 22] est connu exactement :

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad \text{I.2.15}$$

Pour l'énergie de corrélation  $\epsilon_c(\rho(r))$ , aucune forme analytique exacte n'est connue. Plusieurs paramétrisations ont été proposées, les plus élaborées sont celles de Perdew et Zinger [23] et Perdew et Wang [24], mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par Vosko et collaborateurs [25]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [26].

Cette approximation a été étendue aux systèmes sans contraintes de spin. Elle est connue sous le nom LSDA ou LSD (de l'anglais *Local Spin Density Approximation*). La fonctionnelle d'échange-corrélation dans ce cas, sépare les densités de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . Elle s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{LSD}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad \text{I.2.16}$$

En pratique, cette approximation surestime les énergies de liaisons et a donc tendance à raccourcir les longueurs de liaison. Elle reste, cependant, efficace et fournit de bonnes propriétés pour les atomes et les molécules.

### 2.2.2. L'approximation du gradient généralisé

Pour améliorer la précision des calculs DFT et remédier aux insuffisances des méthodes LDA et LSDA, de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation s'avèrent nécessaires. L'approximation du gradient généralisé GGA (de l'anglais *Generalised Gradient Approximation*) [27] tient compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en considérant des fonctions d'échange-corrélation dépendant, non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. L'énergie  $E_{xc}$  prend une forme générale similaire à celle de la LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad \text{I.2.17}$$

En pratique, les fonctionnelles de ce type traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. On les appelle aussi les fonctionnelles non locales NLD (de l'anglais *Non-Local Density*). Elles sont utilisées comme termes correctifs aux fonctionnelles locales et de ce fait, corrigent l'énergie  $E_{xc}$ .

Parmi les plus connues et les plus utilisées, on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [28] et de Perdew et Wang (PW91) [29] ; et pour la corrélation les fonctionnelles de Perdew (P86) [30] et celle de Lee, Yang et Parr (LYP) [31]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration au niveau des énergies de liaisons et des géométries des systèmes étudiés par rapport à la LDA.

### 2.2.3. Les fonctionnelles hybrides

Une autre famille de fonctionnelles d'échange et de corrélation est celle des fonctionnelles hybrides dans lesquelles on utilise tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn et Sham, le terme de corrélation restant inchangé par rapport à la LDA. Cette idée s'est montrée efficace pour traiter les atomes mais a conduit à des résultats décevants sur les molécules. Les fonctionnelles GGA parvenaient, dans l'immense majorité des cas, à une meilleure précision. La première fonctionnelle de type hybride a été proposée par Becke en 1993, et utilise 50% d'échange Hartree-Fock ; c'est la fonctionnelle dite « *half and half* » [32]. La fonctionnelle hybride la plus populaire connue sous le nom de B3LYP, utilise l'échange proposé par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par B3 [31] et fait appel à l'approximation de Lee, Yang et Parr (LYP). Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis pour un grand nombre de systèmes. Elle permet, contrairement aux fonctionnelles GGA, de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires de métaux de transition et de ligands [33-36].

D'autres fonctionnelles hybrides ont été récemment développées sur des bases purement théoriques, par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [37]. Actuellement utilisées, elles sont très efficaces pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique et semblent très prometteuses pour l'étude des propriétés magnétiques de différents matériaux.

Les développements actuels dans le domaine de la DFT visent à définir des fonctionnelles qui corrigent définitivement le problème de *self-interaction* en considérant des termes d'ordre plus élevé dans le développement du gradient de la densité électronique [38,39].

### 2.3. Les succès et limites de la DFT

Le succès et la popularité de la DFT sont relativement récents [40]. W. Kohn a obtenu le prix Nobel pour ses travaux sur cette théorie en 1998. Depuis le début des années 90, le nombre de publications scientifiques dans différents domaines de la chimie et de la physique utilisant la DFT a connu une ascension véritable.

La DFT permet d'obtenir, à un relatif faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec les méthodes post-HF. Les nombreux travaux réalisés ces dernières années, montrent que les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...).

Cependant, la DFT souffre encore d'un certain nombre de faiblesses [40]. Etant une méthode mono-déterminantale, elle ne permet pas la description correcte des systèmes multi-configurationnels des états excités. En raison de sa limitation par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, l'énergie du système peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. De plus, il n'existe pas de critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre ; comme il est difficile de trouver des critères permettant l'amélioration d'une fonctionnelle donnée.

Néanmoins, les travaux se poursuivent pour corriger ces défauts. Les développements récents utilisent un formalisme dépendant du temps (TD-DFT de l'anglais *Time Dependant Density Functional Theory*) [41] qui permet de décrire les états excités.

## Références

1. a) E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, **1926**, 79, 361.  
b) E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, **1926**, 79, 489.
2. T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, **1974**.
3. M. Born, J. Oppenheimer, *Ann. Phys.*, **1927**, 84, 361.
4. a) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1928**, 24, 89.  
b) D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1928**, 24, 426.
5. a) V. Z. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 61, 126.  
b) V. Fock, *Z. Phys.* **1930**, 62, 795.  
c) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, 48, 35.  
d) J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **1972**, 6, 1.
6. J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter-Editions/ Editions du CNRS: Paris, **1989** et références citées.
7. P.-O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.* **1959**, 2, 207.
8. a) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **1950**, 201, 125.  
b) J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **1976**, 10, 1.
9. a) A. Sinanoglu, K. A. Brueckner, *Three Approches to Electron Correlation in Atoms* ; New Haven, Connecticut : Yale-University Press, **1970**.  
b) A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* ; Macmillan : New-York, **1982**.
10. C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 61.
11. a) F. Coester, H. Kummel, *Nucl. Phys.* **1960**, 17, 477.  
b) J. Cizek, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4256.  
c) J. Cizek, J. Paldus, *Phys. Scripta* **1980**, 21, 251.  
d) G. D. Purvis, R. J. Barlett, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 2114.
12. a) E. Hückel, *Z. Physik.* **1931**, 70, 204  
b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179.  
c) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.
13. M. Wolfsberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 837.
14. L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1927**, 23, 713.
15. E. Fermi, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, **1927**, 6, 602.

16. P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **1930**, 26, 376.
17. E. Wigner, *Phys. Rev.* **1932**, 40, 749.
18. C. F. von Weisacker, *Z. Phys.* **1935**, 96, 431.
19. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
20. W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
21. a) J. Harris, R. O. Jones, *Phys. F: Met. Phys.* **1974**, 4, 1170.  
b) W. Yang, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 10107.
22. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
23. J. P. Perdew, A. Zinger, *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 5048.
24. J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
25. S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
26. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **1980**, 45, 566.
27. J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 16533.
28. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
29. J. P. Perdew, dans *Electronic Structure of Solids*, Eds. P. Ziesche, H. Eschring, Academic Verlag : Berlin, **1991**.
30. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
31. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
32. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
33. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
34. V. Barone, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 226, 392.
35. M. D. Wordrich, C. Corminboeuf, P. Von Ragué Shleyer, *Org. Lett.* **2006**, 8, 3631.
36. E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 786.
37. J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
38. E. Ruiz, S. Alvarez, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 164110.
39. F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6264.
40. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, L. A. Constantin, J. Sun, G. I. Csonka, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, 5, 902.
41. A. Ipatov, A. Fouqueau, C. Perez del Valle, F. Cordova, M. E. Casida, A. M. Köster, A. Vela, C. Jödicke Jamorski, *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **2006**, 762, 179.



## **CHAPITRE DEUXIEME**

**Introduction à la chimie des clusters et aux  
règles de décompte électronique**

# 1. Introduction à la chimie des clusters

## 1.1. Définition et classification des clusters

L'évolution de la chimie inorganique et le regain d'intérêt que connaît la chimie de coordination sont dus à l'importance croissante du métal en biologie et en médecine ainsi qu'à l'immense développement des matériaux inorganiques. En effet, depuis de nombreuses années, l'utilisation de complexes organométalliques dans le cadre de la recherche de nouvelles approches thérapeutiques connaît une véritable évolution. Les matériaux inorganiques, pour leur part, sont utilisés dans différents domaines de la chimie tels que la spectroscopie, la magnétochimie, la chimie bioinorganique, la chimie de l'état solide et la chimie des clusters.

Alfred Werner (1866-1919, prix Nobel en 1913) est considéré comme le fondateur de la chimie de coordination. Il a entrepris de nombreux travaux sur les liaisons des atomes dans les molécules, notamment dans les complexes de métaux de transition. Après l'étude de la théorie des liaisons dans les complexes mono et polynucléaires faite essentiellement sur des sels de cobalt et de chrome [1, 2] et avec la description de la structure du complexe  $Ta_6Cl_{14} \cdot 7H_2O$  [3], a pu démarrer dès 1907 la chimie non wernerienne, celle des complexes polynucléaires dont les atomes métalliques sont liés les uns aux autres et auxquels le mot « cluster » a été attribué pour la première fois en 1966 par F. Albert COTTON (1930-2007). On appelle aussi parfois ces composés des agrégats [4, 5]. Le même auteur donna quelques années plus tard une définition plus générale : « Les clusters sont des composés dans lesquels un ensemble d'atomes forme un arrangement polygonal ou polyédrique entouré de ligands » [5].

Le terme ligand ou coordinat est attribué à tout substituant lié aux atomes qui forment la cage polyédrique. Il peut être ponteur ou terminal, noté respectivement, *i* pour inner et *a* pour apical, selon la notation de Schäfer et von Schnering [6]. Le ligand pontant *n* atomes du polyèdre peut aussi être précédé du caractère  $\mu_n$ .

Les ligands sont donneurs  $\sigma$  s'ils possèdent une seule paire électronique libre et pas d'orbitales vacantes de basse énergie ( $NH_3$ ,  $H^-$ ,  $R^-$ , etc.), donneurs  $\sigma$  et  $\pi$  avec plusieurs paires libres ( $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $OH^-$ , etc.) ou bien donneurs  $\sigma$  et accepteurs  $\pi$  ayant des paires libres et des orbitales antiliantes de basse énergie vacantes ( $CO$ ,  $CN^-$ , etc.) [7].

La chimie des clusters a connu un essor très important durant ces dernières années, en partie grâce à l'amélioration des instruments disponibles pour l'étude des propriétés tant expérimentales que théoriques, en particulier la cristallographie aux rayons X, la spectrométrie de masse et la résonance magnétique nucléaire (RMN) qui ont rendu possible la caractérisation de structures moléculaires complexes, ainsi que les modèles théoriques qui donnent accès aux propriétés électroniques.

Outre les structures fascinantes qu'ils adoptent, les clusters possèdent des propriétés qui en font d'excellents candidats à de nombreuses applications. Ils regroupent plusieurs familles de composés, comme par exemple :

- les boranes, espèces déficientes en électrons. Ces composés sont parfois utilisés comme carburant dans les fusées [8].
- les carboranes ou carbaboranes. Formés d'atomes de bore et de carbone, ils sont utilisés pour la fabrication de polymères thermorésistants ou dans des applications médicales, à savoir la Thérapie par Capture de Neutrons par le Bore (TCNB) pour le traitement des cancers. Son succès repose sur la localisation sélective de bore près du noyau des cellules tumorales [9].
- les fullerènes. Leur structure « cage » tend à les orienter vers des utilisations pour capter ou emprisonner des molécules. Les applications visées sont très nombreuses, que ce soit dans le domaine des énergies renouvelables, des télécommunications, des bio-industries, des industries pétrolières ou agroalimentaires [10].
- les composés de Zintl. Formés à partir d'éléments dont l'électronégativité est très différente, ces matériaux possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes constituant ainsi de bons matériaux électroniques [11].
- les clusters de métaux de transition, dont une famille constitue l'objet de notre travail de thèse. Ils seront plus amplement exposés par la suite.

## **1.2. Clusters de métaux de transition**

En fonction de la nature des ligands, on classe les clusters de métaux de transition en deux principales familles : ceux des métaux de la gauche du tableau périodique des éléments qui sont stabilisés par la présence de ligands donneurs  $\pi$  et ceux des métaux de la droite du tableau périodique stabilisés par la présence de ligands accepteurs  $\pi$ .

La première famille, celle des clusters à ligands accepteurs  $\pi$  [12] est la plus ancienne, la plus vaste et la plus étudiée. Dans la plupart de ces clusters, les atomes métalliques forment un polyèdre à faces triangulaires entouré de ligands carbonyles, nitrosyles, isocyanures ou hydrures par exemple. Les clusters de métaux carbonylés constituent la classe la plus large allant des clusters à deux centres métalliques comme  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  [13] jusqu'aux clusters à une cinquantaine d'atomes métalliques tel que  $[\text{Ni}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{44}\text{H}]^{5-}$  [14], voire plus d'une centaine comme le composé  $(\mu_{12}\text{-Pt})\text{Pd}_{164-x}\text{Pt}_x(\text{CO})_{72}(\text{PPh}_3)_{20}$  ( $x \approx 7$ ) [14f]. Constamment en développement, ces clusters ont fait ou font l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques [12-16]. Quelques exemples de nucléarité différente sont représentés sur la figure II.1.

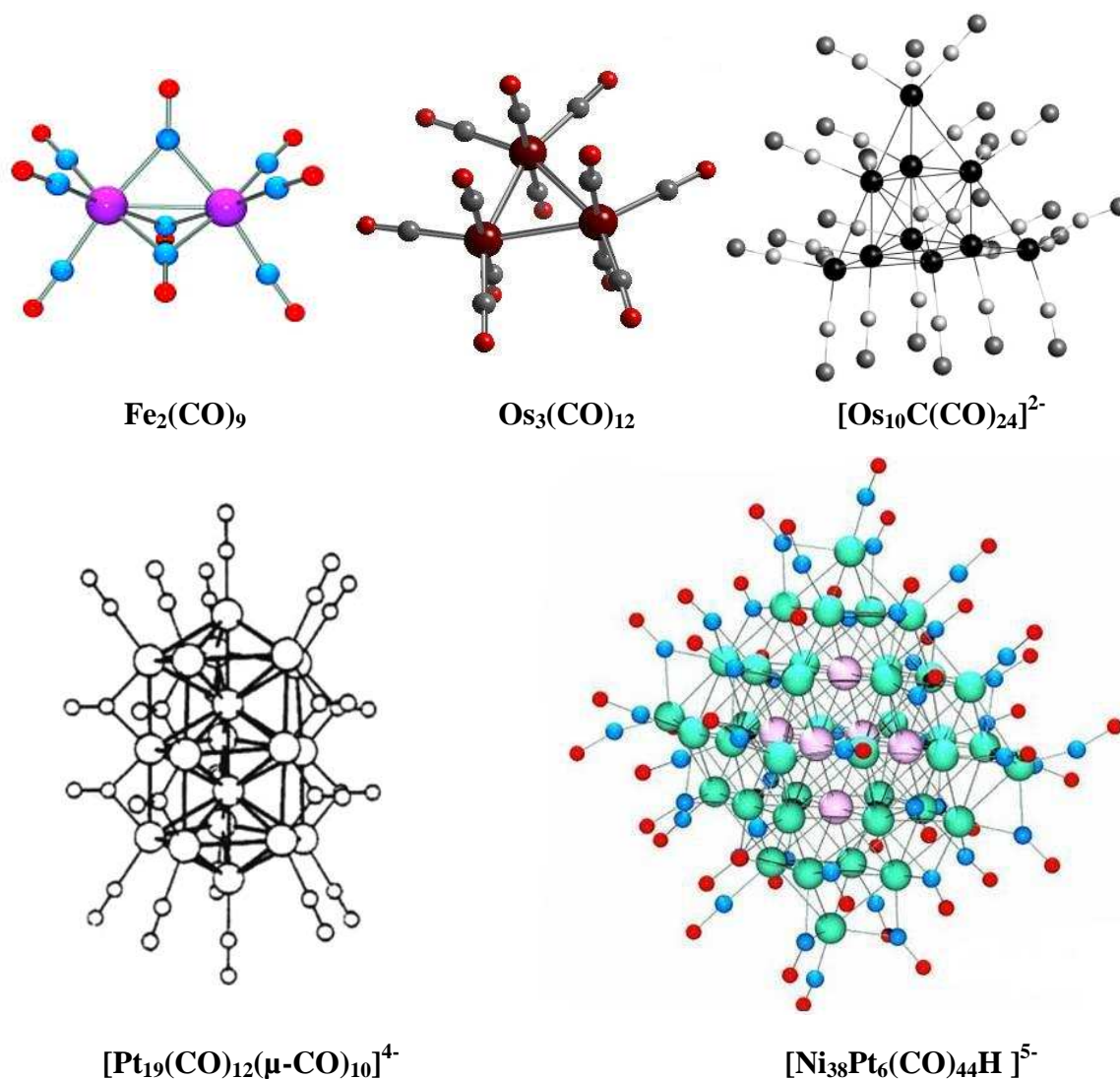
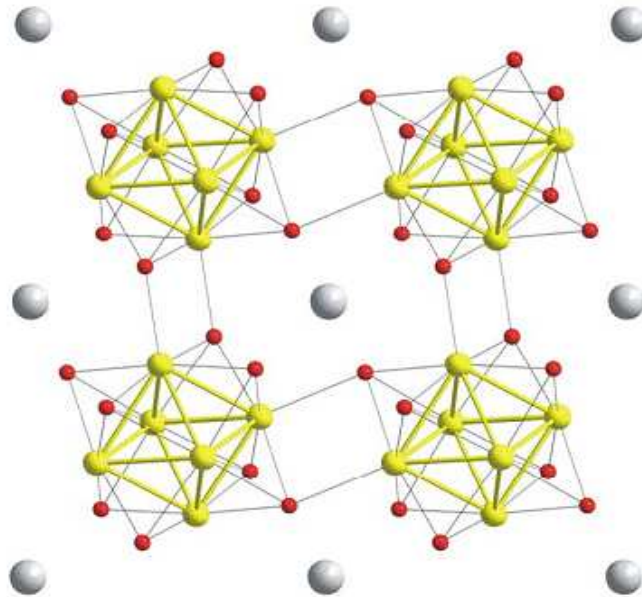


Figure II.1. Arrangements structuraux de quelques clusters carbonylés.

La deuxième famille, celle des clusters à ligands donneurs  $\pi$  qui s'enrichit de plus en plus, est essentiellement constituée de composés octaédriques comme les célèbres phases de Chevrel  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  [17] connues pour leurs propriétés supraconductrices à basse température et leur analogues moléculaires de type  $\text{M}_6\text{L}_{14}$  ( $\text{M}_6(\mu_3\text{-E})_8\text{L}_6$  ou  $\text{M}_6\text{L}^i_8\text{L}^a_6$ ) [18] et de type  $\text{M}_6\text{L}_{18}$  ( $\text{M}_6(\mu\text{-E}_{12})\text{L}_6$  ou  $\text{M}_6\text{L}^i_{12}\text{L}^a_6$ ) [19] (voir figure II.2).



**Phases de Chevrel:  $\text{MMo}_6\text{X}_8$  ( $\text{M} = \text{Pb}, \text{Ni}, \dots$  ;  $\text{X} = \text{Se}, \text{S}, \dots$ )**

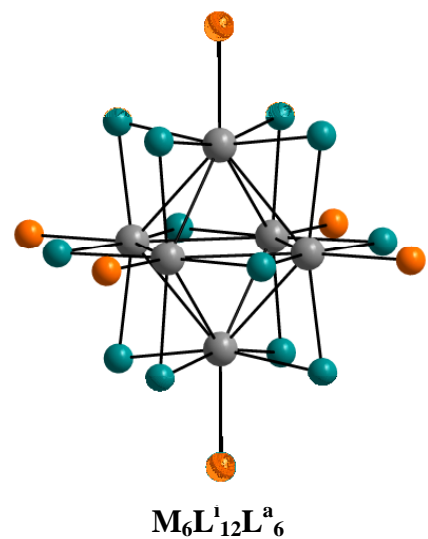
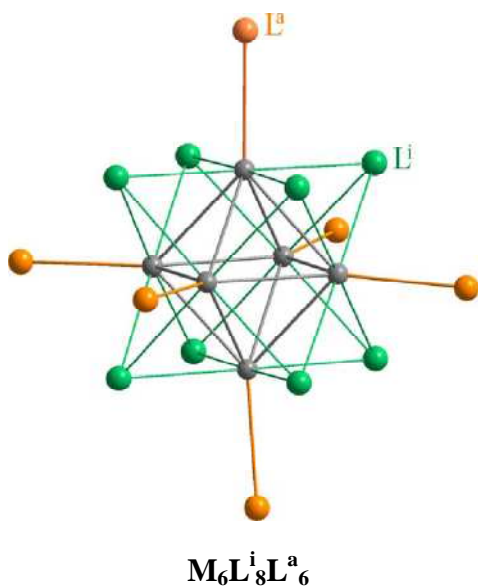


Figure II.2. Arrangements structuraux octaédriques de clusters à ligands donneurs  $\pi$ .

Cependant, il existe des clusters qui n'adoptent pas un arrangement octaédrique tel que  $[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]^{3-}$  [20] dont les atomes métalliques forment un triangle équilatéral,  $[\text{Mo}_5\text{Cl}_{13}]^{2-}$  [21] qui s'arrange en pyramide à base carrée ou encore le composé  $[\text{W}_4(\text{OEt})_{16}]$  [22] de structure rhombique. Nous trouvons également une cage tétraédrique dans le cas de  $[\text{Co}_4(\mu_3\text{-PPh})_4(\text{PPh}_3)_4]$  [23] et une cage cubique dans  $[\text{Ni}_8(\mu_4\text{-PPh})_6(\text{PPh}_3)_4(\text{CO})_4]$  [23]. Quelques composés cubiques présentent un atome métallique au centre, comme dans le cluster  $[\text{Pd}_9(\mu_4\text{-As})_6(\text{PPh}_3)_8]$  [24]. Ces clusters sont représentés sur la figure II.3.

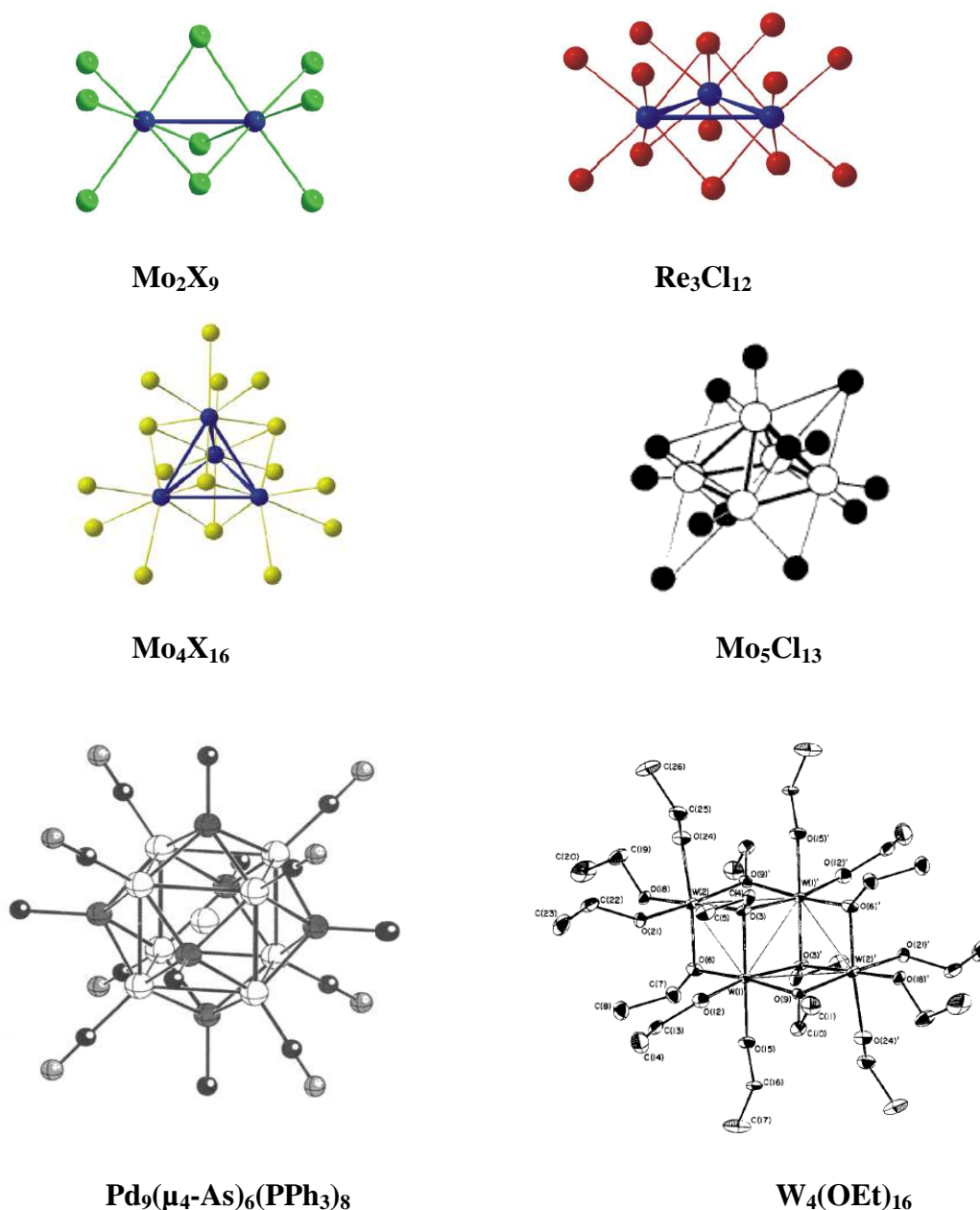


Figure II.3. Arrangements structuraux de quelques clusters à ligands donateurs  $\pi$ .

La condensation de clusters à ligands donneurs  $\pi$  a conduit à des espèces de haute nucléarité, comme dans les composés  $\text{Ba}_3\text{Cu}_{16}\text{Se}_8\text{Te}_3$  [25],  $\text{Cu}_{26}\text{Se}_{13}(\text{PEt}_3)_{14}$  [26] et  $[\text{Ni}_{34}\text{Se}_{22}(\text{PPh}_3)_{10}]$  [27] par exemple. Une nucléarité plus importante et une structure plus compacte ont parfois lieu, citons à titre d'exemples le cluster  $[\text{HNEt}_3]_4[\text{Ag}_{50}\text{S}_7(\text{SC}_6\text{H}_4\text{Bu}^t-4)_{40} \cdot 2\text{CS}_2 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]$  [28],  $\text{Cu}_{70}\text{Se}_{35}(\text{PEt}_3)_{21}$  [29] et l'anion  $[\text{Ce}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{524}(\text{H}_2\text{O})_{36}]^{76-}$  [30]. L'arrangement structural de ces clusters est représenté sur la figure II.4.

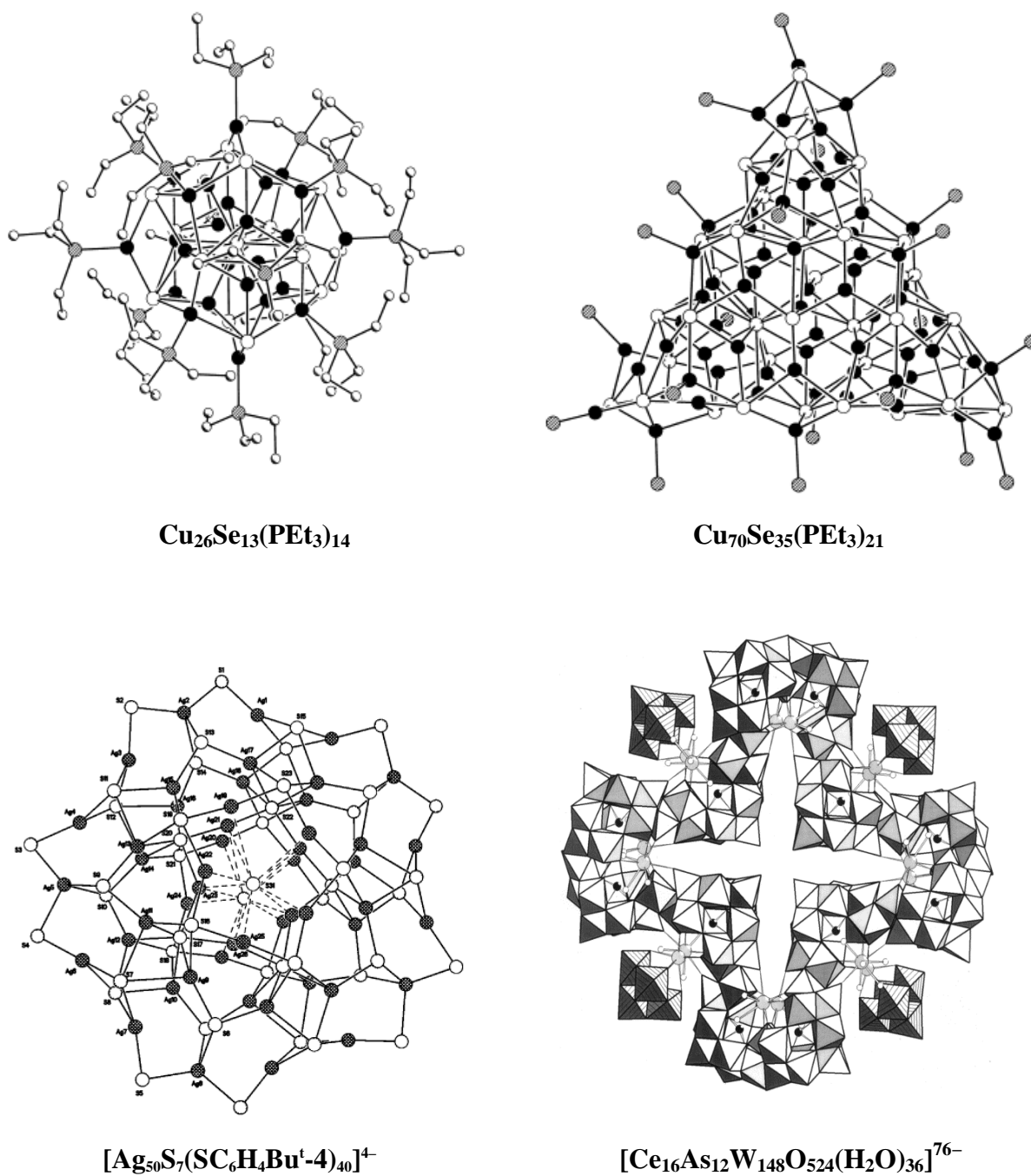


Figure II.4. Arrangements structuraux de quelques clusters condensés.

Dans les chapitres qui vont suivre nous nous intéresserons à l'analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters inorganiques octaédriques à ligands donateurs  $\pi$  de type  $[M_6(\mu-L)_{12}L_6]$  et de type  $[M_6(\mu_3-L)_8L_6]$ .

## 2. Structure et mode de liaison dans les clusters

La structure électronique d'un composé chimique détermine la manière dont les atomes s'arrangent entre eux dans l'espace, permettant ainsi de rationaliser voire de prédire leur topologie. La relation entre le compte électronique et la géométrie d'un complexe est la conséquence d'une loi générale en chimie de coordination qui stipule que : « toute entité moléculaire diamagnétique est stable si toutes ses orbitales liantes et non liantes sont totalement occupées et ses orbitales antiliantes sont vacantes ». Cette entité est d'autant plus stable que l'écart énergétique entre les orbitales frontières, la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) aussi notées respectivement HOMO (de l'anglais *Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) est grand (figure II.5).

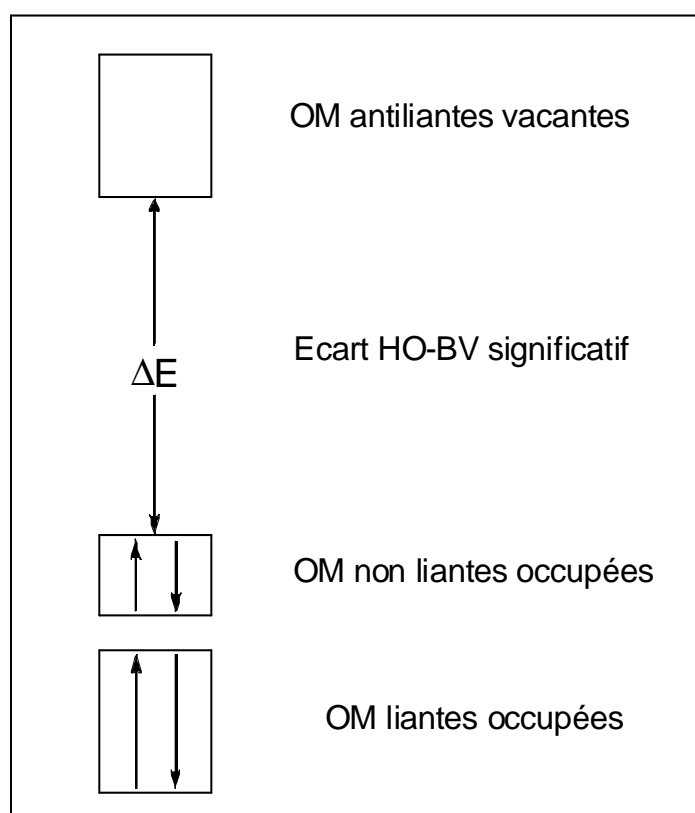


Figure II.5. *Diagramme qualitatif d'une entité diamagnétique stable.*



Le nombre d'orbitales moléculaires occupées et donc le nombre d'électrons, étant directement liés à la géométrie de la molécule, il nous paraît utile d'explorer les principales règles de décompte électronique.

## 2.1. Règle de l'octet

Les éléments du groupe VIII, appelés « gaz rares » ou encore « gaz nobles », possèdent 8 électrons sur la couche externe à l'exception de l'hélium qui en compte 2. On leur attribue la valence zéro car ils ne se combinent pratiquement à aucun autre élément. Ils possèdent une configuration électronique extrêmement stable qui les rend chimiquement inertes.

Lors de transformations chimiques, les atomes évoluent et se lient à d'autres pour acquérir la structure électronique du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique. Ils acquièrent ainsi une plus grande stabilité. Ils obéissent soit à la règle du duet pour les atomes proches de l'hélium, soit à la règle de l'octet pour les éléments du groupe principal. Ces évolutions aboutissent à des molécules ou à des ions [31].

## 2.2. Règle des 18 électrons

C'est une règle simple qui découle de la règle de l'octet mais appliquée aux composés contenant des atomes métalliques de transition. On parle aussi de formalisme EAN (de l'anglais *Effective Atomic Number*). Elle est basée sur un modèle localisé de la liaison chimique dit « schéma de Lewis » qui associe deux électrons par liaison entre deux atomes [31-34].

Cette règle peut être démontrée facilement : on considère un complexe  $ML_n$  où M est un métal de transition ayant 9 OA de valence (5 OA nd, 1 OA (n+1)s et 3 OA (n+1)p) entouré de n ligands L donateurs chacun de deux électrons. L'interaction entre le métal et les ligands donne (9+n) OM dont n OM liantes, n OM antiliantes et (9-n) OM non liantes. Comme pour les molécules stables, seules les orbitales liantes et non liantes sont occupées, on aura donc 9 OM occupées chacune par deux électrons, soit au total 18 électrons de valence. Une représentation schématique simple de ce modèle est reportée sur la figure II.6.

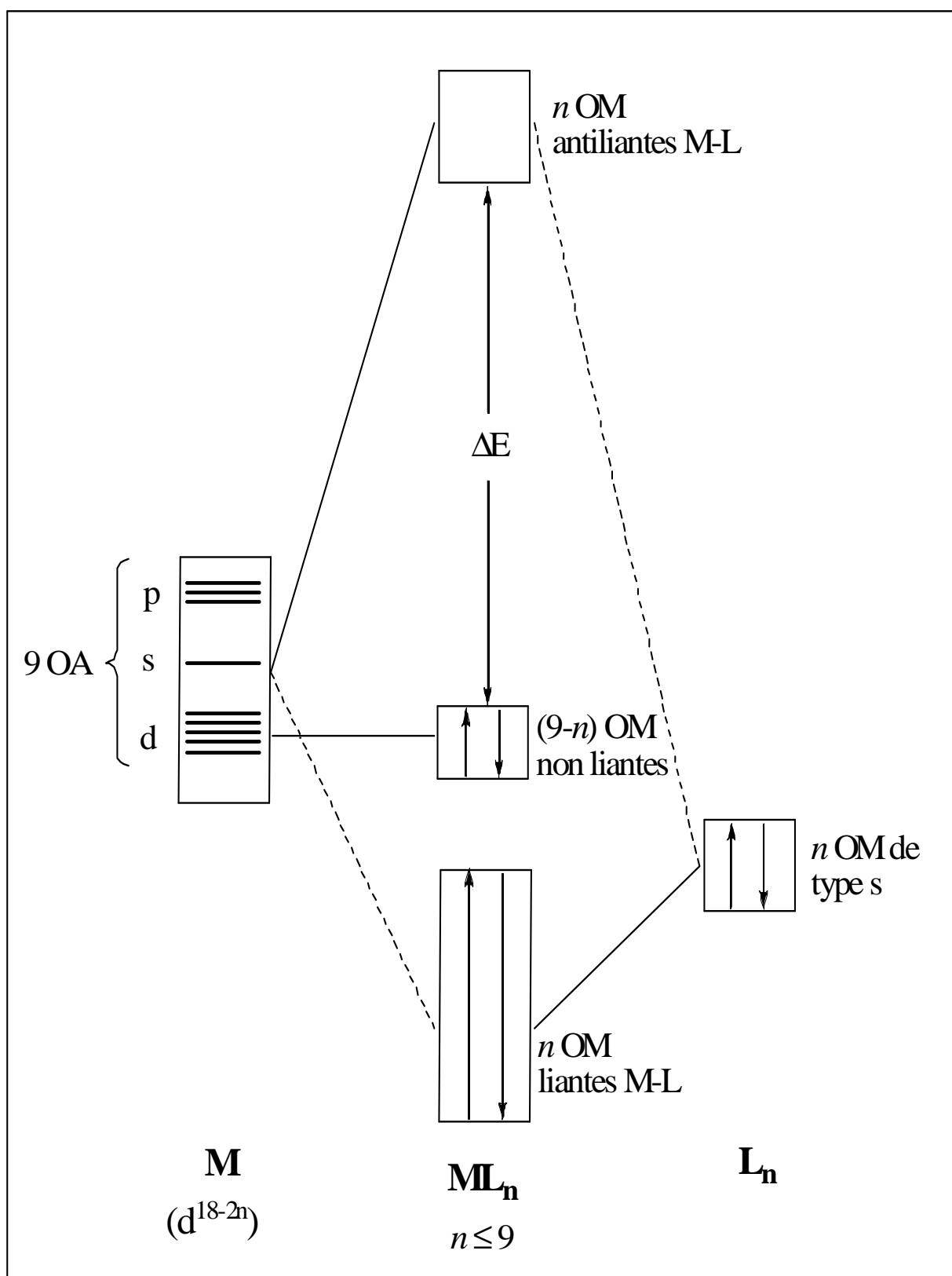


Figure II.6. Diagramme d'interactions orbitales d'un complexe  $ML_n$ .

Appliquée aux clusters, cette règle permet de déterminer le nombre de liaisons métal-métal, donc de connaître l'arrangement des atomes métalliques dans l'espace. Si on considère un cluster  $M_xL_y$  où M est un métal de transition ayant  $m$  électrons de valence et L un ligand donneur de 2 électrons, le nombre d'électrons de valence est de  $[mx + 2y]$ . En supposant que chaque métal obéisse à la règle des 18 électrons, le nombre d'électrons de valence en l'absence de liaisons M-M sera  $18x$ . Par suite, le nombre d'électrons associés aux liaisons métalliques dans le cluster sera de  $[(18-m)x - 2y]$  électrons soit  $(1/2 \cdot [(18-m)x - 2y])$  liaisons métalliques. Quelques exemples sont reportés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. *Quelques clusters obéissant à la règle des 18 électrons.*

Composé	NEV	NL*	Géométrie
$[\text{CoNi}_2(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_3(\text{CO})_2]$ [35]	48	3	triangulaire
$[\text{Co}_4(\eta^5\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{H}_4]$ [36]	60	6	tétraédrique
$[\text{Mo}_6(\mu_3\text{-Cl})_8\text{Br}_6]^{2-}$ [37]	84	12	octaédrique

\*Nombre de liaisons métalliques

Bien que son champ d'application soit très vaste, la règle des 18 électrons présente de nombreuses exceptions, particulièrement dans le cas des composés riches ou déficients en électrons, comme pour le composé  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$  [38] qui devrait posséder 84 électrons de valence alors qu'il en compte 86. Les atomes métalliques dans ce cluster forment une cage octaédrique ayant deux faces pontées, deux arêtes pontées et 14 ligands terminaux. Le nombre de liaisons métalliques calculé selon cette loi est égal à 11 et ne coïncide pas avec la géométrie du cluster. Par contre, le composé  $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$  qui possède 84 électrons de valence, donc 12 liaisons métalliques, se présente sous forme d'un tétraèdre bicoiffé [39]. Plusieurs autres exemples montrent que deux électrons ne sont pas toujours associés à une liaison entre deux atomes tel que le cluster  $\text{Ni}_4\text{Cp}_4\text{H}_3$  [40] qui possède 63 électrons de valence dont 9 sont associés aux liaisons métalliques.

La limitation de cette règle apparaît aussi au niveau des complexes mononucléaires, il existe, en effet, un bon nombre de complexes stables avec des comptes électroniques allant de 12 comme le cas du complexe  $d^0 \text{WCl}_6$ , jusqu'à 20 électrons pour  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  en passant par les complexes carré plan  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  stable pour 16 électrons [33,41].

## 2.3. La théorie PSEP

La théorie des paires électroniques de squelette dans les polyèdres PSEPT (de l'anglais *Polyedron Skeletal Electron Pair Theory*) a été proposée par Wade en 1971 puis développée par Mingos quelques années plus tard [12 (c, d), 42]. Cette théorie corrèle la géométrie d'un cluster à son nombre d'électrons de valence en délocalisant les électrons sur l'ensemble de la cage polyédrique au lieu de les assigner à des liaisons localisées. Elle vient pallier les limites d'application de la règle de l'octet pour les clusters du groupe principal et de la règle des 18 électrons pour les clusters métalliques.

Les règles de cette théorie ont d'abord été établies pour les clusters boranes et étendues ensuite aux carboranes puis à un très grand nombre de clusters moléculaires, en particulier organométalliques à fragments coniques, grâce au concept de l'analogie isolobale [32, 43].

### 2.3.1. Application de la PSEP aux clusters boranes

Les clusters boranes se divisent en quatre types selon leur géométrie. En général, ils s'inscrivent tous dans des deltaèdres c'est-à-dire des polyèdres à faces triangulaires. Ils sont dits *closo*, *nido*, *arachno* ou *hypho*, respectivement selon que tous les sommets du deltaèdre sont occupés, qu'il y ait un, deux ou trois sommets vacants [44] (figure II.7). La série la plus vaste et la plus simple est celle des clusters *closo* de formule générale  $[B_nH_n]^{2-}$ . Les autres séries boranes adoptent des géométries plus ouvertes à cause de l'occupation des orbitales moléculaires antiliantes qui provoque la rupture de liaisons donc l'ouverture de la cage du cluster [32, 45].

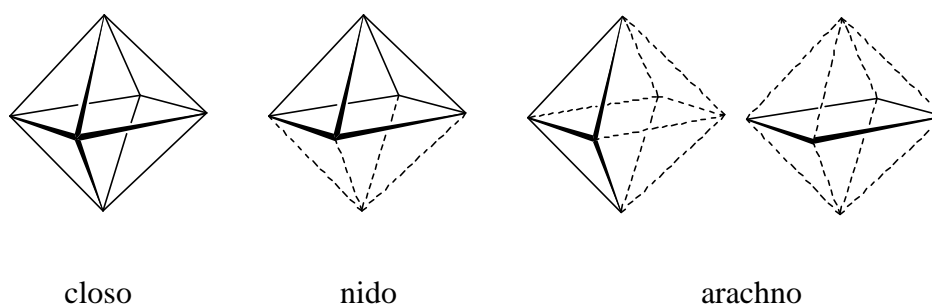


Figure II.7. Arrangements deltaédriques des clusters boranes.

Dans les clusters *nido*, *arachno*, *hypho* respectivement de formule générale  $B_nH_{n+4}$ ,  $B_nH_{n+6}$  et  $B_nH_{n+8}$ , les hydrogènes qui n'appartiennent pas en propre à un groupement BH sont souvent ponteurs. Des exemples sont représentés sur la figure II.8.

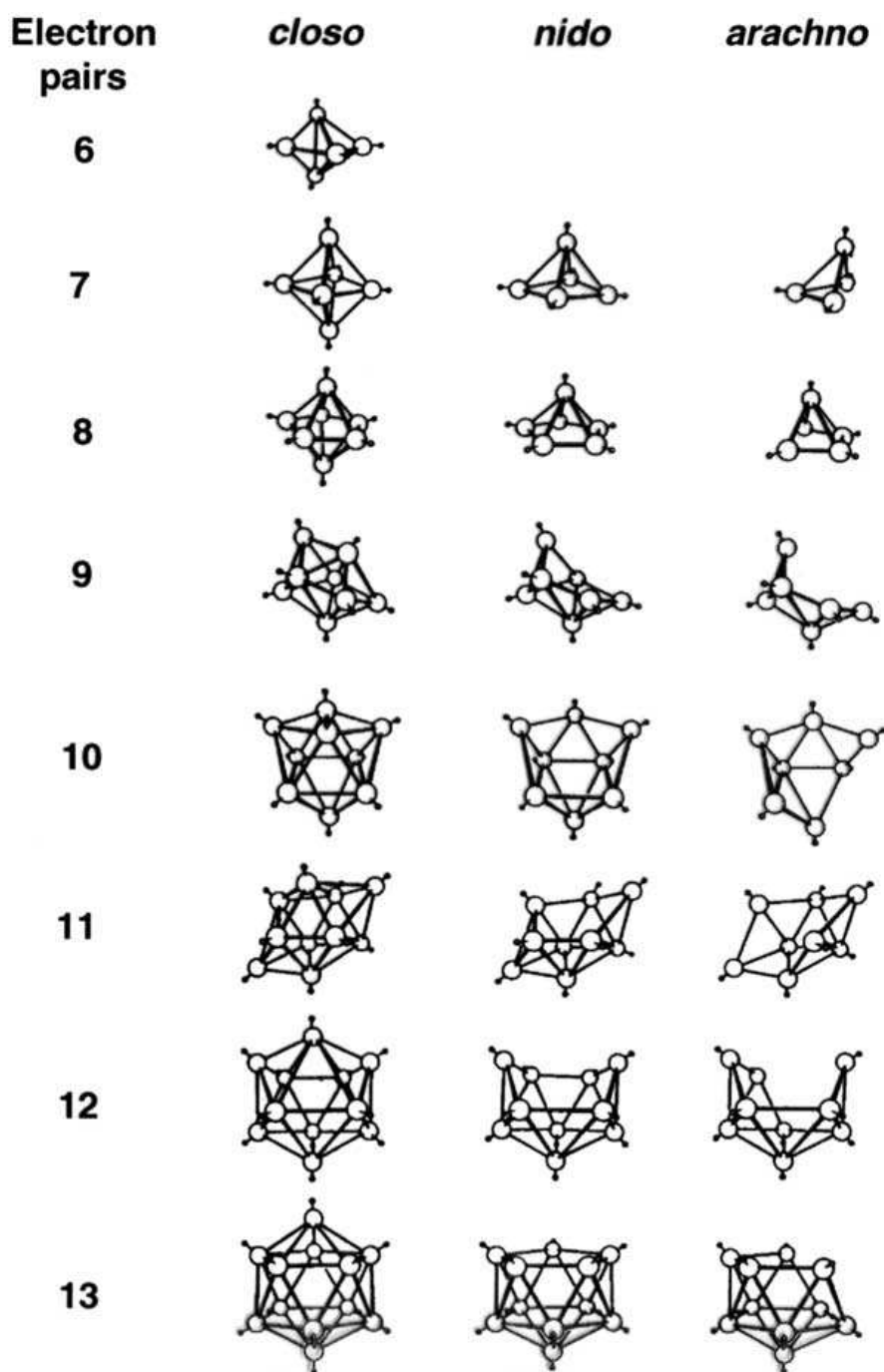


Figure II.8. Exemples de polyèdres *closo*, *nido* et *arachno* avec leur nombre de PES.

Le nombre de paires électroniques de squelette (PES) est lié au nombre d'orbitales occupées dans le cluster. Il est égal au nombre de sommets du deltaèdre dans lequel s'inscrit le cluster plus une paire ( $n + 1$  PES). Une série de composés  $B_nH_n$  est reportée dans le tableau II.2.

Tableau II.2. *Nombre de PES pour quelques boranes et carboranes.*

cluster <i>closo</i>	cluster <i>nido</i>	cluster <i>arachno</i>	géométrie	nombre de PES
$C_2B_3H_5$	$B_3H_8$	/	bipyramide trigonale	6
$[B_6H_6]^{2-}$	$B_5H_9$	$B_4H_{10}$	octaèdre	7
$[B_7H_7]^{2-}$	$B_6H_{10}$	$B_5H_{11}$	bipyramide pentagonale	8
$[B_8H_8]^{2-}$	/	$B_6H_{12}$	dodécaèdre	9
$[B_9H_9]^{2-}$	$B_8H_{12}$	/	prisme trigonal tricoiffé	10
$[B_{10}H_{10}]^{2-}$	$B_9H_{12}$	$B_8H_{14}$	antiprisme carré bicoiffé	11

### 2.3.2. Extension de la théorie PSEP

La théorie PSEP a été étendue par Wade et Mingos, dans le cadre de l'analogie isolobale [32, 43, 46], à d'autres composés polyédriques dont les fragments sont isolobaux à l'entité B-H d'un cluster borane, particulièrement les clusters de métaux de transition [47].

Rappelons que deux fragments sont dits isolobaux s'ils ont le même nombre d'orbitales frontières ayant la même symétrie, occupées par le même nombre d'électrons et d'énergies voisines. A titre d'exemple les entités B-H et  $Ru(CO)_3$  sont isolobales. Ainsi, les deux clusters  $[B_6H_6]^{2-}$  et  $[Ru_6(CO)_{18}]^{2-}$  sont tous les deux octaédriques et possèdent  $n+1$ , soit 7 PES.

Le nombre de PES du cluster peut être facilement calculé sachant que les OM de squelette de la cage cluster sont la combinaison des OMF des différents fragments le constituant. La structure électronique du cluster peut être étudiée en considérant le nombre total d'électrons de valence qui inclut le nombre d'électrons du squelette ainsi que les électrons périphériques.

Cette théorie a également permis de rationaliser la structure de nombreux composés de très haute nucléarité formés par condensation polyédrique comme ceux représentés sur la figure 1. En effet, pour les polyèdres condensés le nombre d'électrons de valence résulte de la somme des nombres d'électrons caractéristiques des polyèdres parents moins le nombre d'électrons caractérisant l'atome, l'arête ou la face mise en commun [48]. La condensation de deux polyèdres A et B comptant respectivement a et b électrons de valence mettant en jeu un atome, une arête, une face triangulaire ou une face carrée, donne des polyèdres ayant respectivement :  $(a + b - 18)$ ,  $(a + b - 34)$ ,  $(a + b - 48)$  ou  $(a + b - 64)$  électrons de valence (figure II.9).

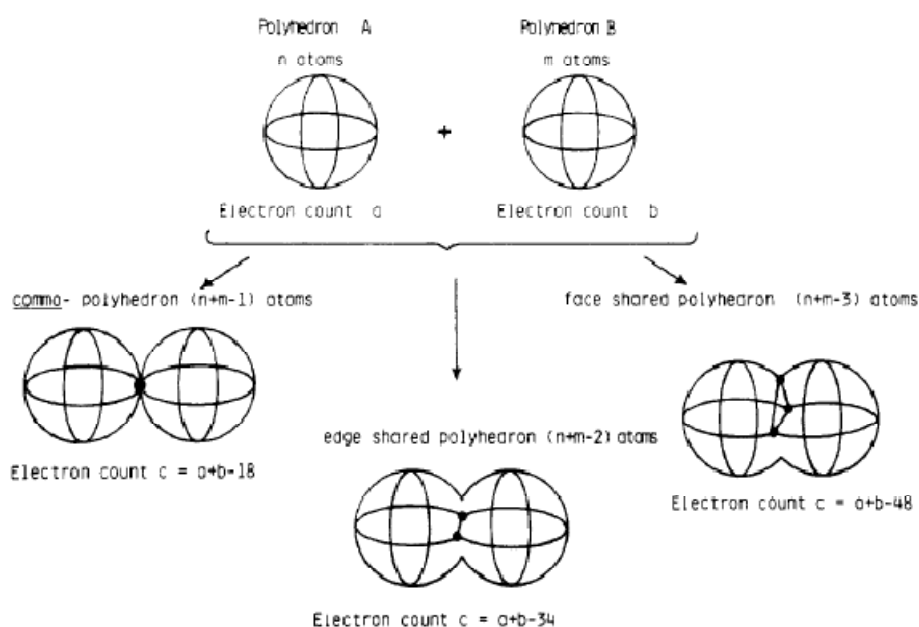


Figure II.9. *Illustration des règles de décompte dans les clusters condensés.*

### 2.3.3. Limitation de la théorie PSEP

La principale limitation de cette théorie se confond avec l'analogie isolobale [43, 49]. En effet, analogie ne signifie pas identité absolue. C'est pourquoi, un bon nombre de clusters échappe à cette théorie, en particulier les clusters à ligands donateurs  $\pi$  dans lesquels la coordination locale  $ML_n$  autour de chaque atome métallique n'est pas conique. C'est le cas des espèces inorganiques octaédriques à faces pontées de type  $M_6L_{14}$  qui possèdent généralement 84

électrons de valence, soit 24 électrons métalliques et pour lesquelles on trouve plusieurs exceptions comme les composés  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PPh}_3)_6]$  [50] et  $[\text{Nb}_6(\mu_3\text{-I})_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$  [51] par exemple qui comptent respectivement 98 et 82 électrons. C'est également le cas des espèces à arrêtes pontées de type  $\text{M}_6\text{L}_{18}$  pour lesquels le compte attendu est de 76 électrons de valence, soit 16 électrons métalliques (EM) (voir chapitre 3), comme dans le cas de  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]^{4-}$  [52] alors qu'il existe des clusters plus riches comme  $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^{n-}$  ( $n = 0, 1, 2$ ), récemment synthétisés, avec des comptes de 84 à 86 électrons de valence, soit 18 à 20 électrons métalliques (EM) excédant ainsi le compte optimal de 8 ou 10 électrons [53].

Afin de rationaliser la structure de ce type de clusters, nous avons mené une étude théorique à l'aide de calculs quantiques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les résultats font l'objet des chapitres qui vont suivre.

### 3. Conclusion

La chimie des clusters a évolué grâce aux modèles théoriques qui étudient la relation entre leur structure électronique et leur géométrie. Parmi les différentes théories empiriques, la théorie PSEP est la plus importante et la plus usitée au moins en ce qui concerne les clusters à ligands accepteurs  $\pi$ . Elle a été d'abord appliquée aux boranes et carboranes puis étendue à un très grand nombre de clusters particulièrement organométalliques à fragments coniques grâce au concept de l'analogie isolobale. Cependant, cette théorie devient inadéquate dans le cas des clusters à ligands donneurs  $\pi$  tels que les clusters inorganiques octaédriques de type  $\text{M}_6\text{L}_{14}$  et  $\text{M}_6\text{L}_{18}$ . Des calculs théoriques s'avèrent donc nécessaires pour la rationalisation de la structure électronique et la compréhension du mode de liaison dans ces clusters.



## Références

1. a) A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **1893**, 3, 267.  
b) A. Werner, *Z. Physik. Chem.* **1894**, 14, 506.
2. a) G. B. Kauffman, *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mc. Cleverty, eds. Pergamon, Oxford, **1987** et références citées.  
b) J. A. McCleverty, T.J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II : From Biology to Nanotechnology*, VCH, Weinheim, **1995** et références citées.
3. F. A. Cotton, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 177.
4. F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1966**, 20, 389.
5. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley. New-York **1988**, 5<sup>ème</sup> édition.
6. H. Schäfer, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833.
7. H. B. Gray, G. P. Haight, *Principes de Chimie*, Edition Mc Grow Hill, **1982**, p. 379.
8. a) L. Barton, *Systemisation and Structures of the Boron Hydrides*, dans *New Trends in Chemistry (Topics in Current Chemistry100)*, éd. F. L. Boschke, Springer-Verlag, **1982**, p. 169–206.  
b) R. B. King, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 289.
9. a) J. Casanova, *The Borane-Carborane-Carbocation Continuum*, Wiley. New-York, **1998**.  
b) M. F. Hawthorne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 950.  
c) J. D. Kennedy, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 519; **1986**, 34, 211.
10. a) A. Fonseca, H. Richter, S. C. Emberson, *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **1994**, 49, 413.  
b) P. R. Birkett, *Ann. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, **1999**, 95, 431.  
c) W. Sliwa, *Fullerene Sci. Technol.*, **1997**, 5, 1133.
11. a) J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.  
b) H. Schäfer, B. Eisenmann, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, 3, 29.  
c) E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abteilung A*, **1931**, 1, 154.
12. a) P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.*, **1976**, 14, 285.  
b) K. Wade, *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson éd. Wiley, Chichester, **1980** et références citées.  
c) D. M. P. Mingos, D. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall International Editions, London, **1990** et références citées.

- d) T. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters. A Bridge to Solid State Chemistry*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- e) R. Gautier, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Computational Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, eds. E. I. Solomon, R. B. King, R. A. Scott, Wiley, Chichester, UK, **2009**, p. 433.
13. a) R. B. King, *Organometallic Syntheses. Volume 1, Transition-Metal Compounds*, Academic Press: New York, **1965**.
- b) E. H. Braye, W. Hübel, *Inorg. Synth.* **1966**, 8, 178.
- c) F. A. Cotton, Jan M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3438.
- d) A. Rosa, E. J. Baerends, *New J. Chem.* **1991**, 15, 815.
- e) C. W. Jr. Bauschlicher, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 872.
14. a) A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1985**, 97, 708.
- b) A. Ceriotti, G. Longoni, *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 697.
- c) V. G. Albano, F. Demartin, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593-594, 325.
- d) C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, *Chem. Commun.* **2000**, 8, 655.
- e) A. Bernardi, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, F. Ranuzzi, S. Zacchini, P. Zanello, S. Fedi, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1924.
- f) E. G. Mednikov, M. C. Jewell, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11619.
15. a) G. Pacchioni, N. Rösch, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 390.
- b) D. Collini, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, *Inorg. Chim. Acta.* **2003**, 350, 321.
- c) D. Collini, S. Fedi, C. Femoni, F. Kaswalder, M. Iapalucci, G. Longoni, P. Zanello, *J. Clust. Sci.* **2005**, 16, 455.
- d) P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, **2000**, CRC Press, **2000**.
- e) A. Bernardi, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, S. Zacchini, *Dalton Trans.* **2009**, 21, 4245.
16. a) H. Wang, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11376.
- b) E. Hunstock, M. J. Calhorda, P. Hirva, T. A. Pakkanen, *Organometallics*, **2000**, 19, 4624.
- c) D. T. Moore, J. Oomens, J. R. Eyler, G. Meijer, G. von Helden, D. P. Ridge, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14726.
- d) P. Hirva, M. Haukka, M. Jakonen, M. A. Moreno, *J. Mol. Model.* **2008**, 14, 171.
- e) J. Zhao, J. Xu, R. B. King, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9314.

17. R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 515.
18. Voir par exemple : a) P. C. Healy, D. L. Kepert, D. Taylor, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 646.  
 b) S. Cordier, N. G. Naumov, D. Salloum, F. Paul, C. Perrin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 219.  
 c) C. Perrin, *M<sub>6</sub>L<sub>14</sub> and M<sub>6</sub>L<sub>18</sub> Units in Early Transition Element Cluster Compounds*, dans *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, éd. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, p. 1563.  
 d) K. Kirakci, S. Cordier, A. Shames, B. Fontaine, O. Hernandez, E. Furet, J.-F. Halet, R. Gautier, C. Perrin, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9608.  
 e) B. Fontaine, R. Gautier, G. Pilet, S. Cordier, C. Perrin, A. Perrin, Y. V. Mironov, *J. Clust. Sci.* **2009**, *20*, 145.
19. a) R. A. Field, D. L. Kepert, B. W. Robinson, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1858.  
 b) S. Ihmaine, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Cryst.* **1987**, *C43*, 813.  
 c) Y.-Q. Zheng, E. Jonas, J. Nuss, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1400.
20. A. G. Orpen, A. V. Rivera, E. G. Bryan, D. Pippard, G. M. Sheldrick, K. D. Rouse, *Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1973**, 723.
21. K. Jodden, H. G. V. Schering, H. Schäfer, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **1975**, *14*, 570.
22. M. H. Chisholm, K. Folting, M. Scheer, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 2931.
23. D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *96*, 160.
24. D. Fenske, H. Fleischer, C. Perseu, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1665.
25. B. Kuropatwa, Y. Cui, A. Assoud, H. Kleinke, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 88.
26. N. R. M. Crawford, A. G. Hee, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14842.
27. D. Fenske, J. Ohmer and J. Hachgener. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 993.
28. K. Tang, X. Xie, Y. Zhang, X. Zhao, X. Jin, *Chem. Commun.* **2002**, *10*, 1024.
29. D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1452.
30. a) K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **1997**, *36*, 1445.  
 b) A. Müller, D. Fenske, P. Kögerler, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, *4*, 141.
31. a) R. Ouahes, B. Devallez, *Chimie Générale*, O.P.U. Alger **1988**.  
 b) H. B. Gray, *Les électrons et la liaison chimique*, InterEditions, Paris **1978**.  
 c) M. J. Winter, *Chemical Bonding*, Oxford University Press **1994**.

32. T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New-York, **1985**.
33. Y. Jean, *Les orbitales moléculaires dans les complexes*, Editions de l'École Polytechnique **2003**.
34. F. Mathey, A. Sevin, *Introduction à la chimie moléculaire des éléments de transition*, Ellipses, Paris **1991**.
35. L. R. Byers, V. A. Uchtman, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1942.
36. J. J. Schneider, *Z. Naturforsch. B*, **1994**, *49*, 691.
37. a) T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1150.  
 b) J. R. Schoonover, T. C. Zietlow, D. L. Clark, J. A. Heppert, M. H. Chisholm, H. B. Gray, A. P. Sattelberger, W. H. Woodruff, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6606.
38. M. R. Churchill, J. Wormald, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5670.
39. R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3802.
40. a) J. Müller, H. Dorner, G. Huttner, H. Lorenz. *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1117.  
 b) S. Pasykiewicz, A. Pietrzykowski, B. Kryza-Niemiec, R. Anulewicz-Ostrowska, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 37.
41. a) J. C. Taylor, P. W. Wilson, *Acta Cryst. B*, **1974**, *30*, 1216.  
 b) M. B. Cingi, A. M. M. Lanfredi, A. Tiripicchio, *Acta Cryst. C*, **1984**, *40*, 56.
42. a) K. Wade, *Chem. Commun.* **1971**, 792.  
 b) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1.  
 c) D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, *99*, 236.  
 d) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311.
43. a) R. Hoffmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.  
 b) M. Eliañ, M.-L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1148.  
 c) J.-F. Halet, G. Jaouen, M. Mc Glinchey, J.-Y. Saillard, *L'Actualité chimique*, **1985**, *4*, 23.
44. a) B. W. Clare, D. L. Kepert, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1521.  
 b) N. G. Connelly, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton, T. Damhus, *Nomenclature of Inorganic Chemistry*, Royal Society of Chemistry, I. U. P. A. C., **2005**.  
 c) P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry*, Gordon and Breach publishers, London, **2000**.
45. M. A. Fox, K. Wade, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 1315.
46. a) P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 962.  
 b) P. E. Eaton, T. W. Cole, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3157.
47. D. Frenseke, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 160.

48. D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1983**, 706.
49. Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *Russ. Chem. Rev.* **1985**, 54, 323.
50. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 76, L183.
51. F. Stollmaier, A. Simon, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 168.
52. J. Sitar, A. Lachgar, H. Womelsdorf, H.-J. Meyer, *J. Solid State Chem.* **1996**, 122, 428.
53. a) A. Nägele, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 224.
- b) S. Dill, J. Glaser, M. Ströbele, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 987.
- c) Y.-Q. Zheng, E. Jonas, J. Nuss, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1400.
- d) S. Dill, M. Ströbele, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 948.
- e) S. Tragl, M. Ströbele, J. Glaser, C. Vincent, R. Luser, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3825.
- f) M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1817.

## **CHAPITRE TROISIEME**

**Analyse de la structure électronique des  
clusters de type  $M_6L_{18}$  riches en électrons**

## Introduction

Comme nous l'avons mentionné dans le deuxième chapitre, l'arrangement octaédrique est le plus courant dans la famille des clusters à ligands donneurs  $\pi$ . Les entités  $M_6L_8^iL_6^a$  et  $M_6L_{12}^iL_6^a$  sont les plus répandues et les plus étudiées en raison de leurs propriétés physico-chimiques particulières [1-7].

Les clusters de formule générale  $M_6L_{12}^iL_6^a$ , caractérisés structurellement dans les années 1950 [2] dans le laboratoire de Pauling, ont dominé pendant plusieurs années la chimie du niobium et du tantale [3] et ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales [3,4]. Cette chimie a ensuite, été largement développée par les groupes de A. Simon à Stuttgart et C. Perrin à Rennes, en jouant sur la nature des différents constituants du cluster [5]. Le compte optimal attendu pour ce type de cluster est de 16 électrons métalliques (EM). Cependant les espèces synthétisées sont généralement caractérisées par un nombre d'électrons métalliques de 14, 15 ou 16 [6].

En 1998, H. G. von Schnering et collaborateurs ont pu synthétiser un composé à clusters octaédriques, le  $(DMSO)_4M_6L_{18}$  formés d'entités neutres DMSO et de clusters  $M_6L_{18}$  avec 18 EM et plus récemment, le groupe de H.-J. Meyer à Tübingen en Allemagne a caractérisé de nouveaux clusters de chlorures de tungstène du même type, riches en électrons [7-13]. Toutes ces espèces présentent un compte d'électrons inhabituel de 18, 19 et 20 EM excédant ainsi le compte optimal attendu de 16 EM. Ceci nous a amenés à analyser de façon rigoureuse le lien existant entre l'arrangement structural de ce type de composés et le nombre d'électrons métalliques à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du logiciel ADF (voir chapitre premier).

## 1. Analyse qualitative de la structure électronique du cluster $M_6L_{12}^iL_6^a$

Le compte électronique approprié à un complexe ou un cluster peut être directement déduit à partir de son diagramme d'orbitales moléculaires. Souvent pour les complexes mononucléaires ou binucléaires, la caractérisation de quelques orbitales moléculaires frontières, particulièrement la HOMO et la LUMO, permet une bonne corrélation entre la structure électronique et le mode de liaison. Cependant, la complexité du diagramme d'OM augmente avec la nucléarité du cluster, c'est-à-dire avec le nombre de métaux. Dans ce cas, la HOMO et la LUMO seules ont peu d'effet sur la stabilité voire la réactivité du cluster. Pour bien décrire la structure électronique et les liaisons intermétalliques dans ces espèces, on doit donc analyser la région HOMO-LUMO.

Dans les clusters  $M_6L_{12}^iL_6^a$ , les atomes métalliques forment une cage octaédrique dont les arêtes sont pontées et dont chacun des sommets est coordonné à un ligand terminal comme représenté sur la figure III.1. Il nous est possible de décrire ce type de clusters qualitativement comme étant le résultat de l'interaction entre six fragments de type  $M(L_{1/2})_4L$  ( $L_{1/2}$ : ligand commun à deux atomes métalliques). Par conséquent comme on va le voir, on peut déduire le diagramme d'OM du cluster directement à partir de celui du fragment pseudo-octaédrique  $ML_5$ .

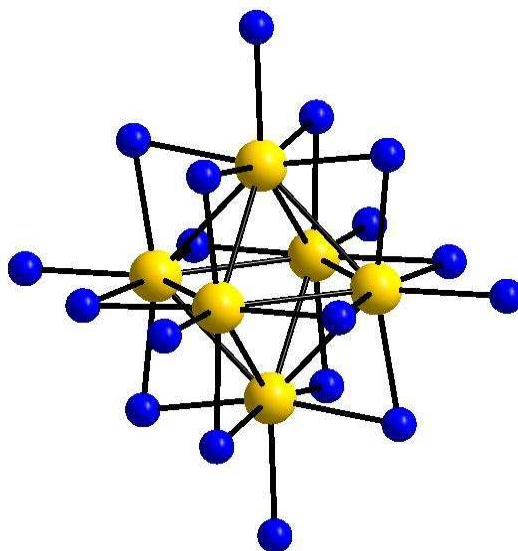


Figure III.1. Arrangement structural d'un cluster de type  $M_6L_{12}^iL_6^a$ .



## 1.1. Étude qualitative d'un fragment de type $ML_5$

Une étude qualitative d'un fragment de type  $ML_5$  pseudo-octaédrique va nous permettre d'analyser facilement la structure électronique des clusters octaédriques  $M_6L_{12}^iL_6^a$  [12].

Un fragment de type  $ML_5$  peut être obtenu par simples interactions entre les orbitales du métal et celles des ligands [13,14] ou simplement en enlevant un ligand à un complexe de type  $ML_6$ . La couche d incomplète du métal de transition confère à cet atome un caractère accepteur d'électrons. La levée de dégénérescence des orbitales d est causée par l'action du champ exercé par les ligands ; ce qui conduit aux différentes configurations du complexe [15].

La conversion d'un complexe  $ML_6$  en symétrie  $O_h$  en un complexe  $ML_5$  de symétrie  $C_{4v}$  entraîne une levée de dégénérescence des deux niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Le niveau  $t_{2g}$  donne naissance à deux niveaux : un niveau  $b_2$  ( $\delta$ ) qui reste stable à caractère métallique pur  $d_{xy}$  et un niveau  $e$  ( $\pi$ ) formé des deux orbitales moléculaires hybrides à caractère métallique  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  prépondérant, ce niveau est un peu déstabilisé à cause de la diminution du caractère liant métal-ligand. Le niveau  $e_g$  génère un niveau  $b_1$  ( $\delta'$ ) non perturbé formé de l'OA  $d_{x^2-y^2}$  de façon prépondérante et dont les lobes pointent vers les quatre ligands présentant ainsi un caractère très antiliant métal-ligand, et un niveau  $a_1$  ( $\sigma$ ) formé essentiellement par l'OA  $d_{z^2}$  qui est stabilisée à cause du caractère antiliant métal-ligand qui diminue. Cette conversion est illustrée par le diagramme de corrélation simple présenté sur la figure III.2.

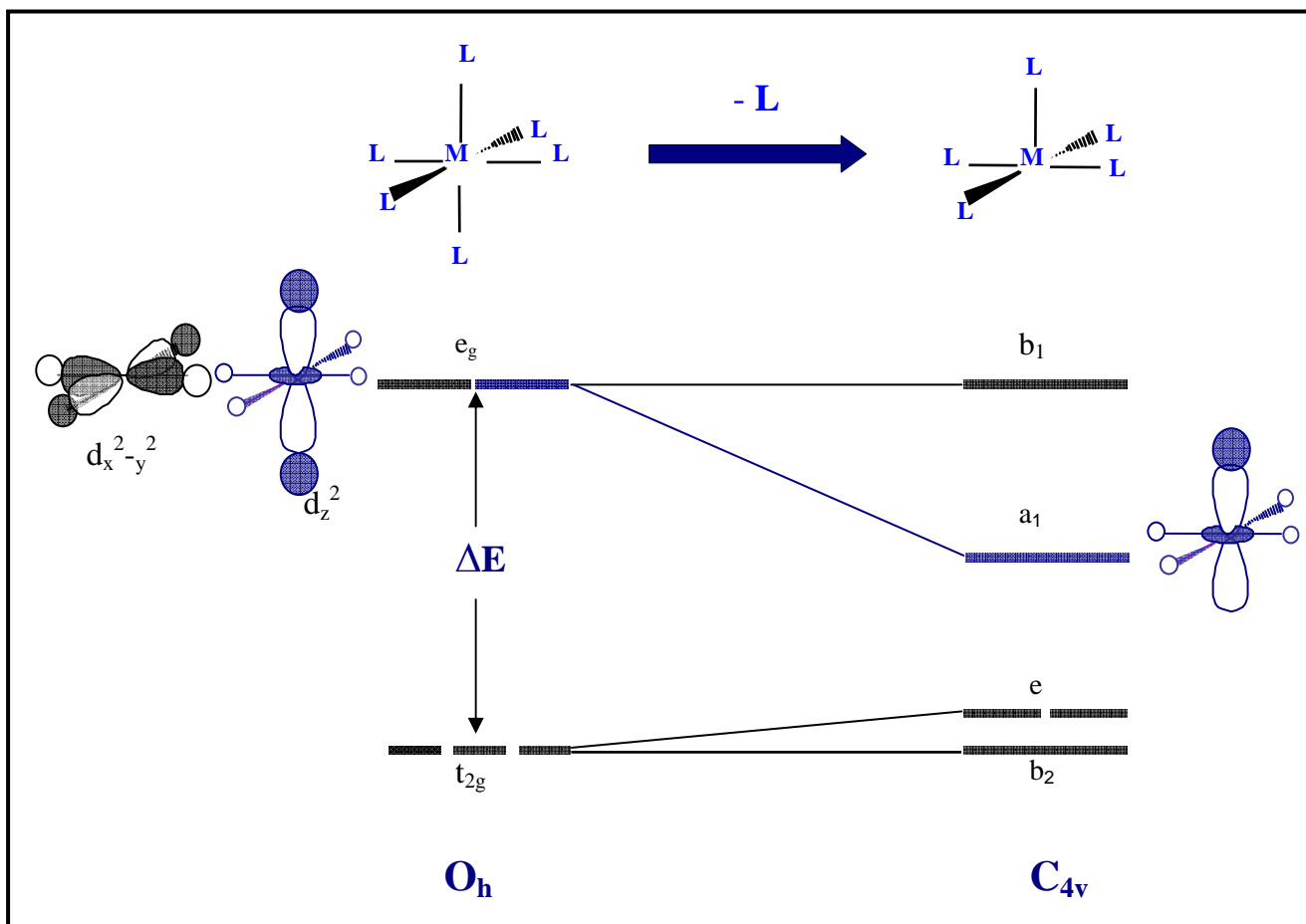


Figure III.2. *Diagramme de corrélation entre un complexe  $ML_6$  de symétrie  $O_h$  et un complexe  $ML_5$  de symétrie  $C_{4v}$ .*

## 1.2. Analyse qualitative du cluster $M_6L_{12}^iL_6^a$ et compte d'électrons optimal

Le diagramme d'orbitales moléculaires d'un cluster octaédrique de type  $M_6L_{12}^iL_6^a$  peut être qualitativement dérivé de celui du fragment  $ML_5$  en se basant sur des considérations de symétrie et d'arguments orbitales.

L'interaction de six fragments  $ML_5$  conduit, en première approximation, à la combinaison des différentes orbitales frontières de telle sorte que les six orbitales frontières hybrides  $\sigma$  génèrent une orbitale liante  $a_{1g}$ , trois OM non liantes  $t_{1u}$  et deux OM antiliantes  $e_g$ . Les douze OF d ( $\pi$ ) se combinent en un jeu de six OM liantes ( $t_{2g} + t_{1u}$ ) et un jeu de six OM antiliantes ( $t_{1g} + t_{2u}$ ). Enfin, les six OF d ( $\delta$ ) conduisent à la formation d'une OM liante  $a_{2u}$ , de trois OM non liantes  $t_{2g}$  et de deux OM antiliantes  $e_u$ . Un mélange au second ordre a lieu entre orbitales de même symétrie qui entraîne la stabilisation des niveaux métalliques liants et la déstabilisation

des niveaux métalliques antiliants. Par conséquent, nous obtenons au total 24 orbitales moléculaires parmi lesquelles 8 OM sont liantes ( $a_{1g} + t_{1u} + t_{2g} + a_{2u}$ ) et 16 OM antiliantes ( $e_u + t_{2u} + t_{2g} + t_{1g} + e_g + t_{1u}$ ) (voir figure III.3). Le compte optimal pour ce type de cluster correspondant à l'occupation de toutes les OM liantes, est donc de 16 électrons.

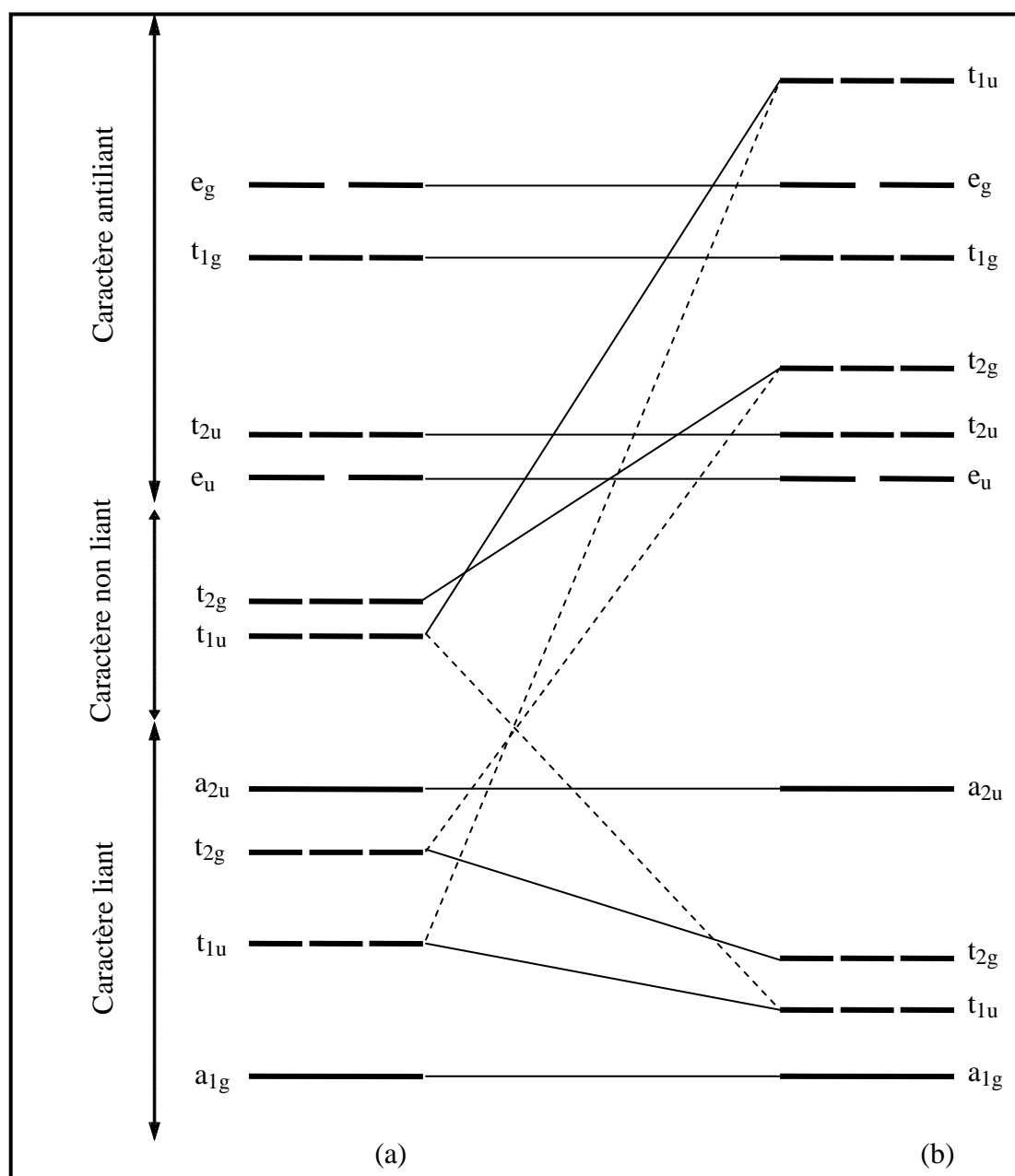


Figure III.3. Diagramme qualitatif des OM d'un cluster  $M_6L_{12}L^a_6$  avant (a) et après (b) interaction des OM de même symétrie.

## 2. Analyse de la structure électronique des clusters $M_6L_{12}^iL_6^a$

### 2.1. Clusters du niobium et du tantale

La structure électronique qualitative des clusters octaédriques de type  $M_6L_{12}^iL_6^a$  a été confirmée par des calculs en méthode de Hückel étendue [3a, 16] (figure III.4) et complétée par des calculs basés sur la DFT sur des halogénures de niobium et de tantale [17-19].

Les résultats des calculs théoriques ont permis de comprendre la conservation de l'architecture octaédrique pour ces composés avec des comptes de 14, 15 et 16 EM. L'OM  $a_{2u}$  globalement non liante est située au milieu d'un large écart énergétique séparant le bloc liant du bloc antiliant. Des clusters avec un compte à 16 EM sont favorisés si cette orbitale est proche du bloc des OM liantes et défavorisés si elle est proche du bloc antiliant ; dans ce cas, ce niveau devrait être soit partiellement occupé soit vacant, conduisant à des comptes de 14 ou de 15 EM. Les effets électroniques issus de l'occupation de l'OM  $a_{2u}$  entraînent un raccourcissement des distances métal-métal et une augmentation des distances métal-ligand *inner* observées expérimentalement. En revanche, ils n'expliquent pas l'allongement des distances métal-ligand *apical*, puisque le niveau est complètement dépourvu de toute contribution des ligands terminaux.

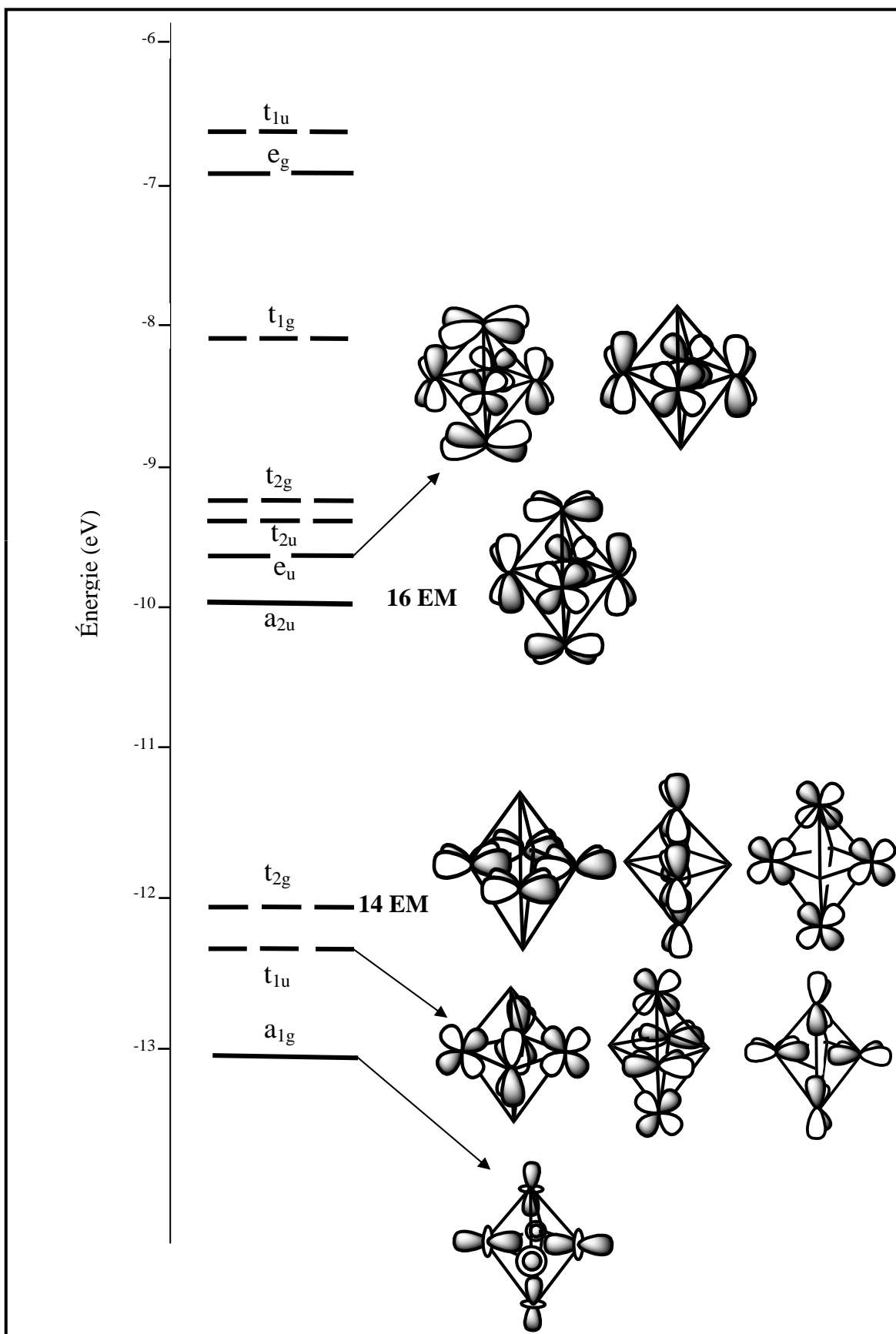


Figure III.4. Structure électronique du cluster  $[Nb_6Cl_{18}]^{2-}$  obtenue à partir de calculs en méthode de Hückel étendue.

## 2.2. Analyse des clusters $M_6L^{i}_{12}L^a_6$ riches en électrons

Comme mentionné auparavant, de nombreuses études théoriques ont montré que le compte d'électrons métalliques favorable pour les architectures octaédriques de type  $M_6L^{i}_{12}L^a_6$  est de 16 EM. Récemment, de nouveaux composés de chlorures de tungstène adoptant le même arrangement ont été synthétisés mais qui violent par excès ce compte de 16 EM. Le tableau III.1 regroupe la série de ces clusters.

Tableau III.1. Clusters  $M_6L^{i}_{12}L^a_6$  caractérisés par diffraction des rayons X.

composé	NEM	distances W-W (Å)	groupe d'espace	référence
$(DMSO)_4W_6Cl_{18}$	18	2,866(1) – 2,877(2)	$P2_1/n$	7
$W_6Cl_{18}$ (monocristal)	18	2,8915(5) – 2,9021(5)	R-3	8
$W_6Cl_{18}$ (poudre)	18	2,879(1) – 2,882(1)	R-3	9
$(N(n-C_4H_9)_4)W_6Cl_{18}$	19	2,8568(6) – 2,8934(6)	C2/c	10
$Cs_2 W_6Cl_{18}$	20	2,832(3) – 2,873(2)	P-3	9
$Rb_2W_6Cl_{18}$	20	2,842(3) – 2,862(2)	P-1	11
$K_2W_6Cl_{18}$	20	2,8703(6) – 2,9054(6)	$P31m$	11
$(N(CH_3)_4)_2W_6Cl_{18}$	20	2,8732(4) – 2,8955(5)	P-3m1	9
$(N(C_2H_5)_4)_2W_6Cl_{18}$	20	2,8889(5) – 2,9185(4)	P1	11
$(N(n-C_3H_7)_4)_2W_6Cl_{18}$	20	2,8827(5) – 2,9076(5)	P1	11
$(N(n-C_4H_9)_4)_2W_6Cl_{18}$	20	2,856(1) – 2,888(1)	Pbca	11
$(Co(C_5H_5)_2)_2W_6Cl_{18}$	20	2,8687(5) – 2,8704(5)	$I4_1/amd$	11

Ces clusters octaédriques sont dans le solide, a priori, suffisamment éloignés les uns des autres pour empêcher toute interaction entre eux. Les unités  $[W_6Cl_{18}]^{n-}$  ( $n = 0, 1, 2$ ) présentent, respectivement, un compte de 18, 19 et de 20 EM. L'analyse théorique précédente a montré que de tels comptes électroniques impliquent l'occupation d'orbitales moléculaires à caractère métallique antiliant qui devrait entraîner une élongation au niveau des distances métal-métal. Ceci n'est pas observé expérimentalement. Afin de comprendre la structure électronique et d'analyser le mode de liaison dans ces composés, une étude théorique à l'aide de calculs périodiques et moléculaires en méthode DFT a été entreprise.

## 2.2.1. Clusters à chlorures de tungstène à 18 EM

### 2.2.1.1. Structure cristallographique de $W_6Cl_{18}$

Une projection de la structure cristallographique résolue sur monocristal de  $W_6Cl_{18}$  vue selon l'axe  $c$ , est donnée sur la figure III.5. La maille trigonale contient des unités  $W_6Cl_{18}$  suffisamment éloignées les unes des autres pour négliger toute interaction intercluster et considérer en première approximation les clusters octaédriques comme des entités moléculaires isolées. Les caractéristiques cristallographiques correspondantes sont reportées dans le tableau III.2 et les distances W-W et W-Cl sont données dans le tableau III.3.

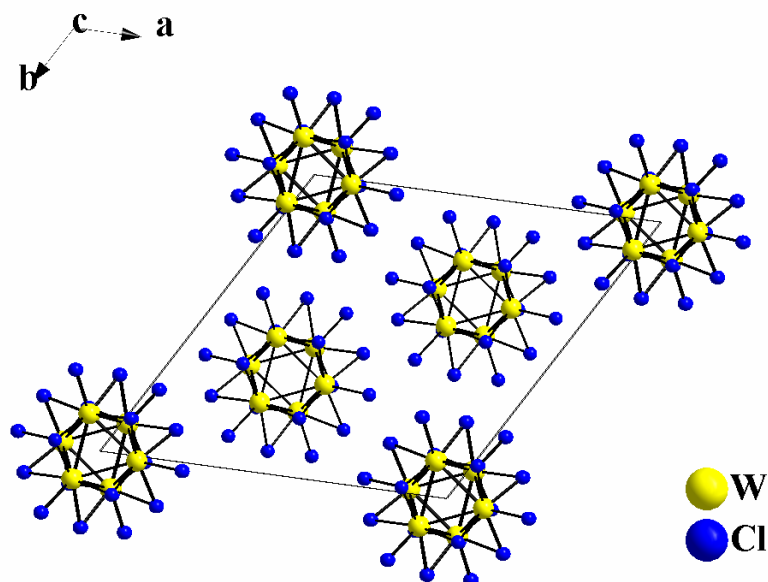


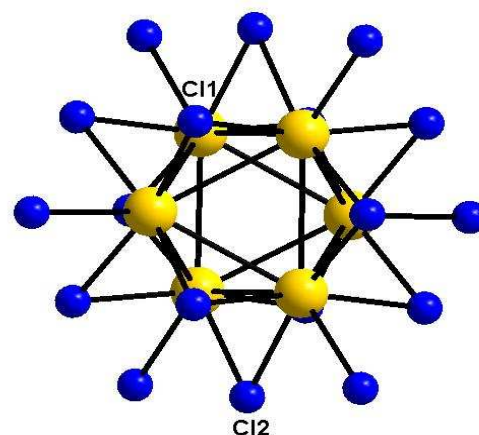
Figure III.5. Structure cristallographique de  $W_6Cl_{18}$  vue selon l'axe  $c$ .

Tableau III.2. Paramètres de maille de  $W_6Cl_{18}$ .

	$W_6Cl_{18}$ (poudre)	$W_6Cl_{18}$ (monocristal)
Système cristallin	Trigonal	Trigonal
Groupe d'espace	R-3 (N°148)	R-3 (N°148)
Paramètres de maille en (Å)	$a = 14,935$ $c = 8,455$	$a = 14,989$ $c = 8,454$

Tableau III.3. Distances expérimentales dans les clusters  $W_6Cl_{18}$  caractérisées par diffraction des rayons X [8,9].

Distances (Å)	$W_6Cl_{18}$	$W_6Cl_{18}$
	(monocristal)	(poudre)
W-W	2,9021(5)	2,879(2)
	2,8915(5)	2,869(1)
W-Cl <sup>i</sup> (1)*	2,392(2)	2,398(5)
	2,389(2)	2,376(5)
W-Cl <sup>i</sup> (2)*	2,385(2)	2,388(6)
	2,386(2)	2,418(6)
W-Cl <sup>a</sup>	2,403(2)	2,417(5)



\*Les chiffres entre parenthèses indiquent la présence de deux séries de distances W-Cl<sup>i</sup>.

## 2.2.1.2. Structure électronique de $W_6Cl_{18}$

### 2.2.1.2.1. Calculs DFT périodiques

Des calculs DFT périodiques à l'aide du programme LMTO ont tout d'abord été entrepris sur le cluster  $W_6Cl_{18}$  à 18 EM [20]. La structure de bandes du cluster  $W_6Cl_{18}$  représentée sur la figure III.6 montre une faible dispersion des bandes. Ceci indique comme attendu de faibles interactions entre les motifs, justifiant ainsi le choix de l'approximation moléculaire pour aborder la structure électronique de ces clusters. Les courbes de densité d'états (DOS) correspondantes sont représentées sur la figure III.7.



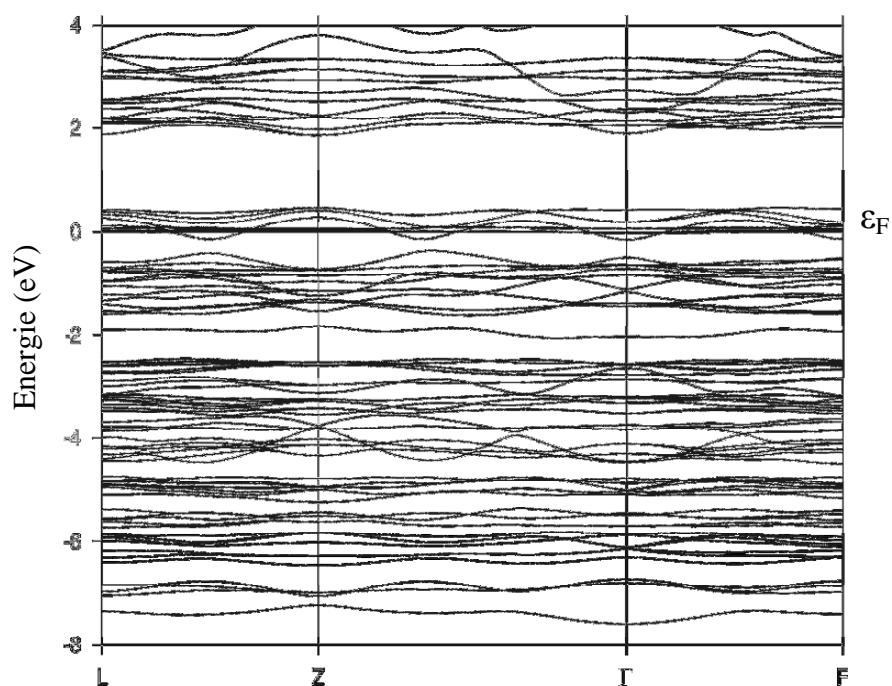


Figure III.6. Structure de bandes DFT de  $W_6Cl_{18}$ .

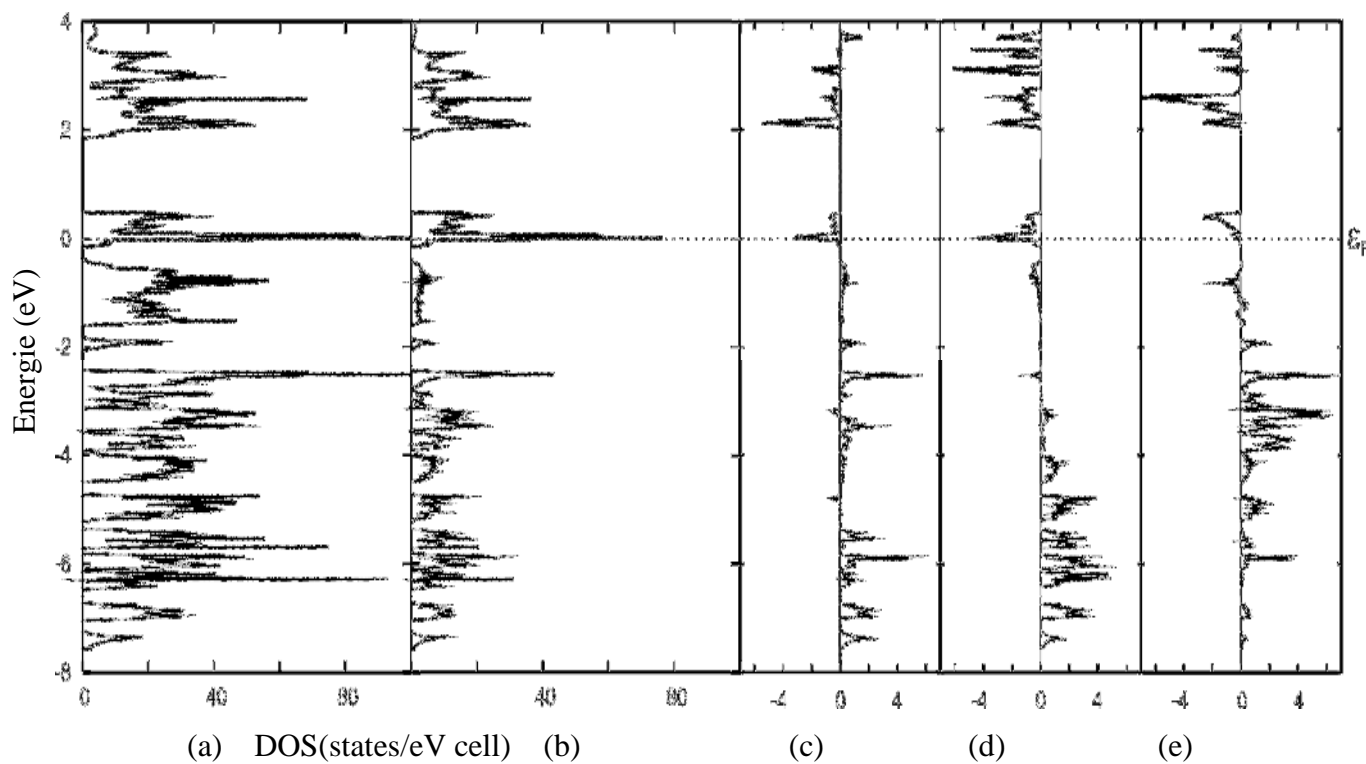


Figure III.7. Calculs DFT pour  $W_6Cl_{18}$  : DOS totale (a), projections des atomes métalliques (b), et  $-COHP$  W-W (c), W-Cl<sup>i</sup> (d) et W-Cl<sup>a</sup> (e).

Compte tenu des précédentes études théoriques indiquant que le compte d'EM optimal pour un cluster de type  $M_6L_{12}^iL_6^a$  est égal à 16, le compte d'EM égal à 18 pour le cluster  $W_6Cl_{18}$  induit l'occupation de niveaux à caractère antiliant W-W. Le calcul des COHP W-W et W-Cl pour le composé  $W_6Cl_{18}$  montre que le niveau de Fermi coupe un pic de densité d'états présentant un assez faible caractère antiliant aussi bien sur les liaisons W-W que W-Cl. Le pic de densité d'états le plus haut occupé est séparé des bandes liantes W-W par un écart énergétique environ égal à 0,24 eV. Les bandes les plus basses vacantes présentent un caractère antiliant W-W et W-Cl<sup>i</sup> fortement marqué.

Le calcul de la structure de bandes du composé  $(N(CH_3)_4)_2W_6Cl_{18}$  à 20 EM n'a pas abouti. Les multiples essais pour accéder à une convergence SCF se sont révélés infructueux. Cependant, on peut raisonnablement penser qu'une structure de bandes proche de celle calculée pour le cluster  $W_6Cl_{18}$  à 18 EM devrait être obtenue compte tenu de la forte parenté structurale des deux composés. Des bandes supplémentaires à caractère antiliant W-W et W-Cl devraient être occupées pour le composé  $(N(CH_3)_4)_2W_6Cl_{18}$ . Ceci devrait se traduire du point de vue structural par un allongement de ces distances. Or expérimentalement, seules de très faibles variations de distances sont observées, la plus importante étant l'allongement de 0,03 Å des distances W-Cl<sup>a</sup> [11].

#### 2.2.1.2.2. Calculs DFT moléculaires

Les clusters neutres  $W_6Cl_{18}$  (18 EM) présentent une symétrie  $D_{3d}$ . Cependant, les faibles variations des distances W-W et W-Cl les rendent proches de la symétrie  $O_h$ . Afin de comprendre la conservation du cœur octaédrique avec de telles distances malgré l'occupation de niveaux antiliants, nous avons effectué des optimisations de la structure du cluster  $W_6Cl_{18}$  à l'aide de calculs DFT moléculaires avec diminution des contraintes de symétrie en passant de la plus haute symétrie  $O_h$  à la plus basse  $C_1$ .

Les premiers calculs ont tout d'abord été effectués sur le composé hypothétique  $[W_6Cl_{18}]^{2+}$  théoriquement à 16 EM, le compte électronique attendu. Les optimisations des géométries ont été réalisées dans les symétries  $O_h, D_{3d}, D_{4h}, D_{2h}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_s, C_i$  et  $C_1$  et sur la base d'une structure modélisée à partir des caractéristiques cristallographiques du cluster  $W_6Cl_{18}$  déterminés expérimentalement [8].

Les résultats des calculs résumés dans le tableau III.4, montrent que les distances moyennes métal-métal et métal ligand dans les géométries optimisées dans différents groupes de symétrie, présentent de très faibles variations les unes par rapport aux autres et qu'elles sont proches des valeurs expérimentales déterminées pour le cluster à 18 EM. Les distances W-W sont comprises entre 2,919 et 2,942 Å et les distances W-Cl<sup>i</sup> entre 2,402 et 2,409 Å. Par contre les distances W-Cl<sup>a</sup> sont plus courtes d'environ 0,03 Å.

Selon les valeurs de l'énergie relative, le cluster optimisé en symétrie D<sub>4h</sub> est un minimum énergétique, néanmoins il reste très proche en énergie des clusters optimisés dans les autres groupes de symétrie. La dispersion des distances métal-métal du cluster [W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>2+</sup> dans D<sub>4h</sub> montre de très faibles variations des distances W-W les unes par rapport aux autres. Ces observations nous mènent à conclure qu'une architecture pseudo-octaédrique est attendue pour ce type de cluster à 16 EM. Les différentes distances W-W et W-Cl<sup>i</sup> du cluster et leur variation en fonction du groupe de symétrie sont représentées respectivement sur les figures III.8 et III.9. Les résultats de calculs dans quelques groupes tels que C<sub>s</sub>, C<sub>i</sub> et C<sub>1</sub> dans ce cas, n'ont pas été reportés à cause de problèmes de non convergence.

Tableau III.4. Résultats des optimisations de la géométrie de clusters [W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>2+</sup> dans différents groupes de symétrie.

Symétrie	W-W* (Å)	W-Cl <sup>i</sup> * (Å)	W-Cl <sup>a</sup> * (Å)	Énergie de liaison (eV)	Énergie relative (eV)	Écart HOMO-LUMO (eV)
O <sub>h</sub>	2,9284	2,4070	2,3695	-96,3139	0,0182	0,798
D <sub>3d</sub>	2,9364	2,4047	2,3695	-96,3215	0,0106	0,705
D <sub>4h</sub>	2,9307	2,4073	2,3684	-96,3321	0,0000	0,729
D <sub>2h</sub>	2,9265	2,4065	2,3674	-96,3288	0,0033	0,732
C <sub>4v</sub>	2,9252	2,4056	2,3715	-96,3277	0,0044	0,741
C <sub>3v</sub>	2,9358	2,4056	2,3691	-96,3218	0,0103	0,710
C <sub>2v</sub>	2,9263	2,4061	2,3709	-96,3272	0,0049	0,732

\*Distances moyennes

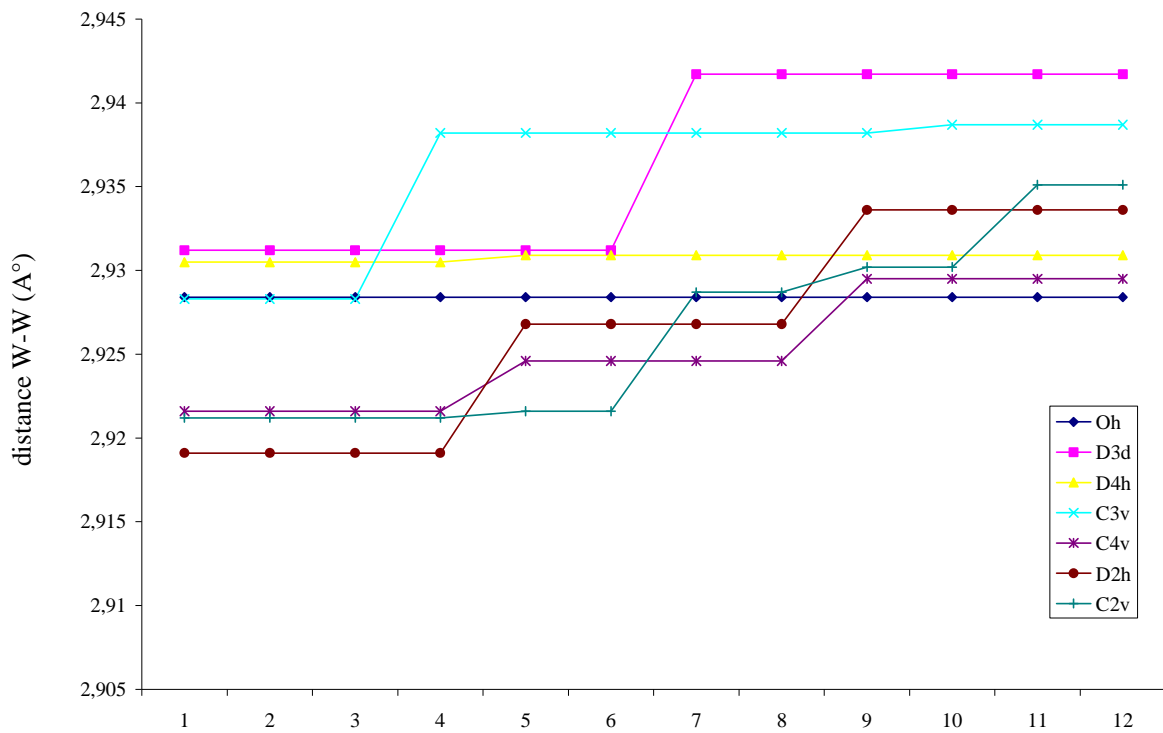


Figure III.8. Variation des 12 distances  $W-W$  (Å) en fonction du groupe de symétrie.

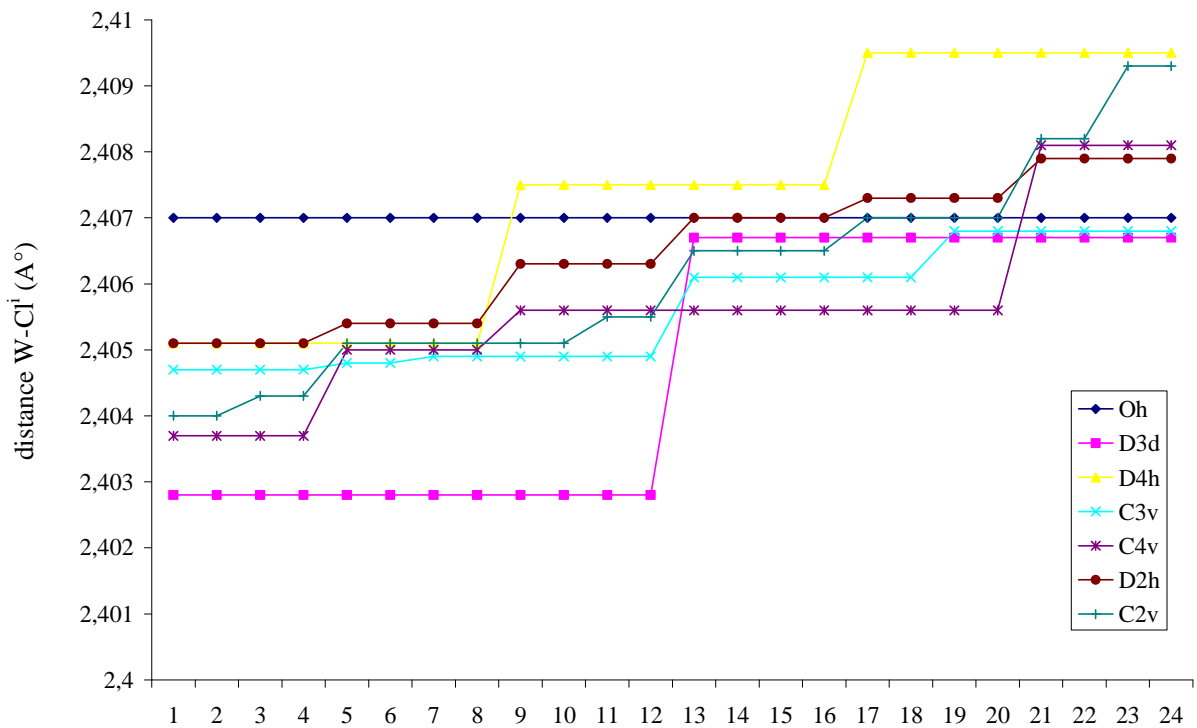


Figure III.9. Variation des 24 distances  $W-Cl^i$  (Å) en fonction du groupe de symétrie.

Comme attendu, pour le cluster hypothétique à 16 EM dont la géométrie a été optimisée dans la symétrie  $O_h$ , la HOMO totalement occupée est de symétrie  $a_{2u}$  et la LUMO est de symétrie  $e_u$  avec un écart HOMO-LUMO significatif égal à 0,798 eV ; ce qui devrait conférer au cluster une bonne stabilité pour un tel compte électronique. L'écart énergétique séparant la HOMO  $a_{2u}$  du bloc liant est égal à 0,46 eV. Ceci nous rappelle la possibilité d'existence de clusters de même type avec 14 EM rencontrés avec le niobium et le tantale (voir figure III.10).

Les résultats de nos calculs révèlent que le cluster  $[W_6Cl_{18}]^{2+}$ , s'il existe, serait stable et adopterait un arrangement octaédrique. Cependant, on reste toujours incapable d'expliquer pour quelle raison ce cluster n'a pu être caractérisé expérimentalement jusqu'à présent. Une première explication repose sur l'aspect cinétique de la réaction qui peut être à l'origine de la transformation rapide des espèces à faces pontées de type  $[W_6Cl_{14}]$ , qui sont très probables dans ce type de processus, aux espèces à arêtes pontées  $[W_6Cl_{18}]$ .

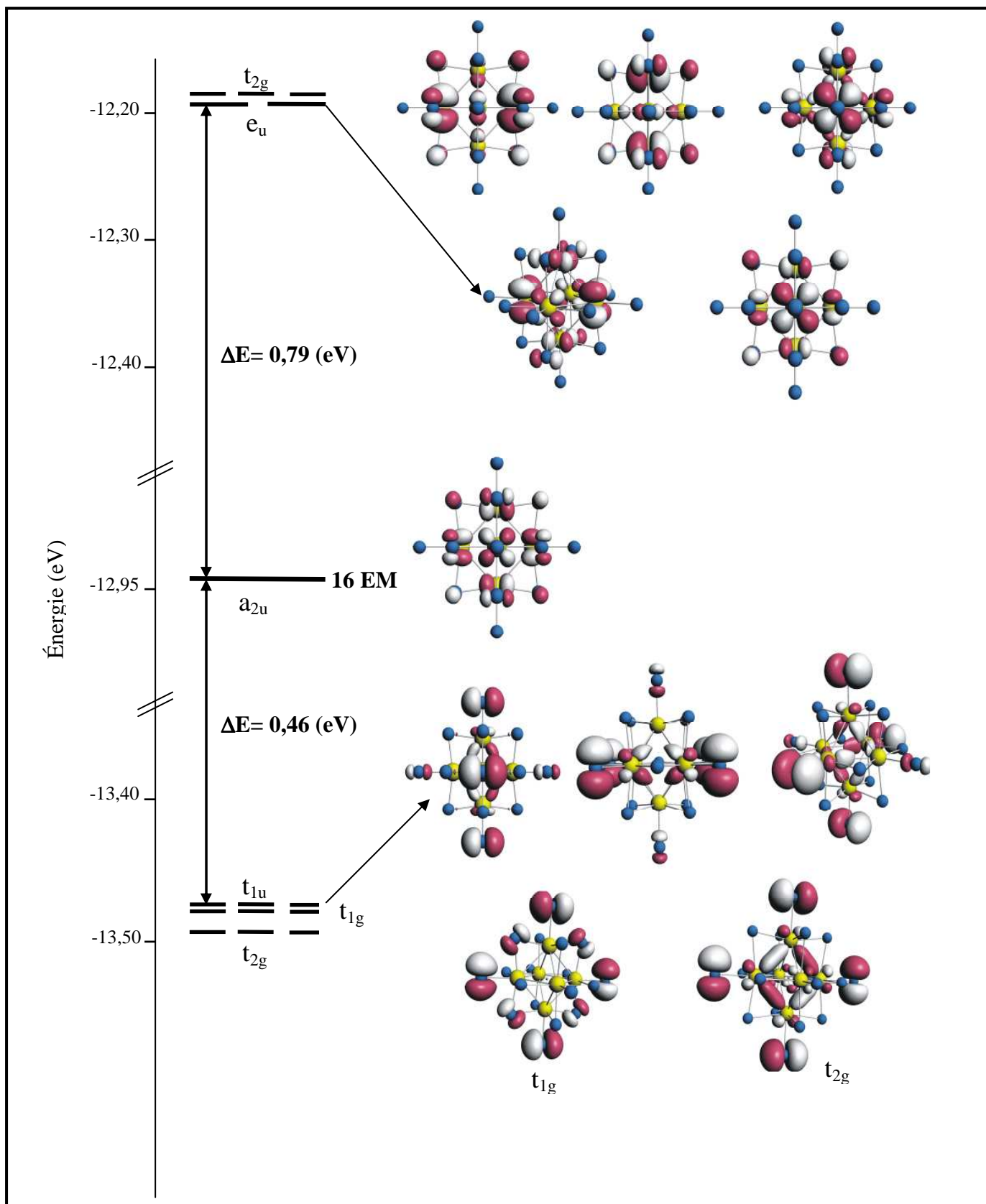


Figure III.10. Diagramme DFT d'OM du cluster  $[W_6Cl_{18}]^{2+}$  optimisé en symétrie  $O_h$ .

Nous avons entrepris, par la suite, des calculs d'optimisation de géométries dans différents groupes de symétrie pour les clusters  $W_6Cl_{18}$  à 18 EM. Pour la symétrie octaédrique les résultats montrent que dans ces espèces les deux électrons supplémentaires, occupent partiellement l'OM  $t_{2g}$  au lieu de l'OM  $e_u$ . Ceci est dû au fait que ces deux niveaux sont très proches en énergie. La différence d'énergie est de quelques centièmes d'eV seulement (figures III.5 et III.10). Dans une telle configuration électronique, avec une OM dégénérée partiellement occupée, la configuration haut-spin est préférée. Des optimisations de la géométrie dans un état triplet ont été alors mises en œuvre pour ces clusters.

Les résultats des calculs obtenus pour les clusters à l'état singulet et à l'état triplet sont résumés respectivement dans les tableaux III.5 et III.6.

Tableau III.5. Résultats des optimisations de la géométrie du cluster  $W_6Cl_{18}$  à 18EM dans sa configuration singulet dans différents groupes de symétrie.

Symétrie	W-W* (Å)	W-Cl* (Å)	W-Cl <sup>a</sup> * (Å)	Énergie de liaison (eV)	Energie relative (eV)	Écart HOMO-LUMO (eV)
$O_h$	2,9163	2,4164	2,4180	-114,3831	0,2986	-----**
$D_{3d}$	2,9089	2,4164	2,4253	-114,6783	0,0034	0,2974
$C_{3v}$	2,9140	2,4155	2,4243	-114,6817	0,0000	0,2934
$C_{2v}$	2,9066	2,4151	2,4244	-113,5574	1,1247	0,8096
$C_1$	2,9125	2,4175	2,4250	-114,6765	0,0052	0,2930

\*Distances moyennes

\*\*Niveau dégénéré incomplet

Par rapport au composé à 16 EM, en symétrie octaédrique, l'évolution structurale la plus importante, dans le cluster à 18 EM, se situe au niveau du raccourcissement observé dans les liaisons W-W et beaucoup plus au niveau des liaisons W-Cl<sup>a</sup> qui augmentent d'environ 0,05 Å et ce, quel que soit le groupe de symétrie considéré. Ceci est très surprenant puisque, selon les précédentes études théoriques, l'OM  $t_{2g}$  peuplée par les 2 électrons supplémentaires dans les clusters à 18 EM, présente un caractère métal-métal antiliant. Elle est donc censée contribuer à l'augmentation des longueurs des arrêtes de la cage octaédrique. Une représentation de cette OM est donnée sur la figure III.11. Elle montre un caractère faiblement liant pour certaines liaisons W-W et antiliant pour d'autres, ainsi qu'un caractère antiliant prononcé pour les liaisons W-Cl<sup>i</sup>. Cependant, aucune contribution des ligands apicaux n'apparaît sur cette orbitale.

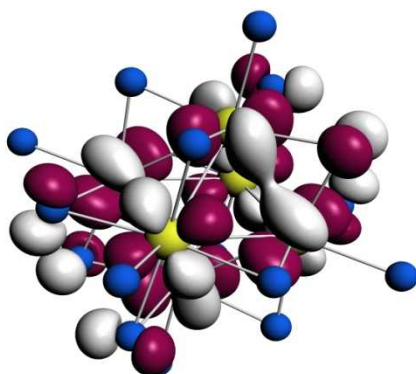


Figure III.11. Représentation de l'OM  $t_{2g}$  du diagramme orbitalaire du cluster  $W_6Cl_{18}$  optimisé en symétrie  $O_h$ .

L'écart calculé entre les distances expérimentales et théoriques varie selon le groupe de symétrie considéré. Selon les valeurs de l'énergie de liaison calculées, les clusters présentent pratiquement la même stabilité dans les groupes de symétrie  $D_{3d}$ ,  $C_{3v}$  et  $C_1$  plus stables qu'en symétrie  $O_h$  et  $C_{2v}$  (voir tableau 5). Cependant, en examinant les distances métal-métal dont la variation suit presque la même tendance que des distances expérimentales (figure 12), on remarque que les distances dans les géométries optimisées en symétrie  $C_{3v}$  sont les plus proches de la structure cristallographique.

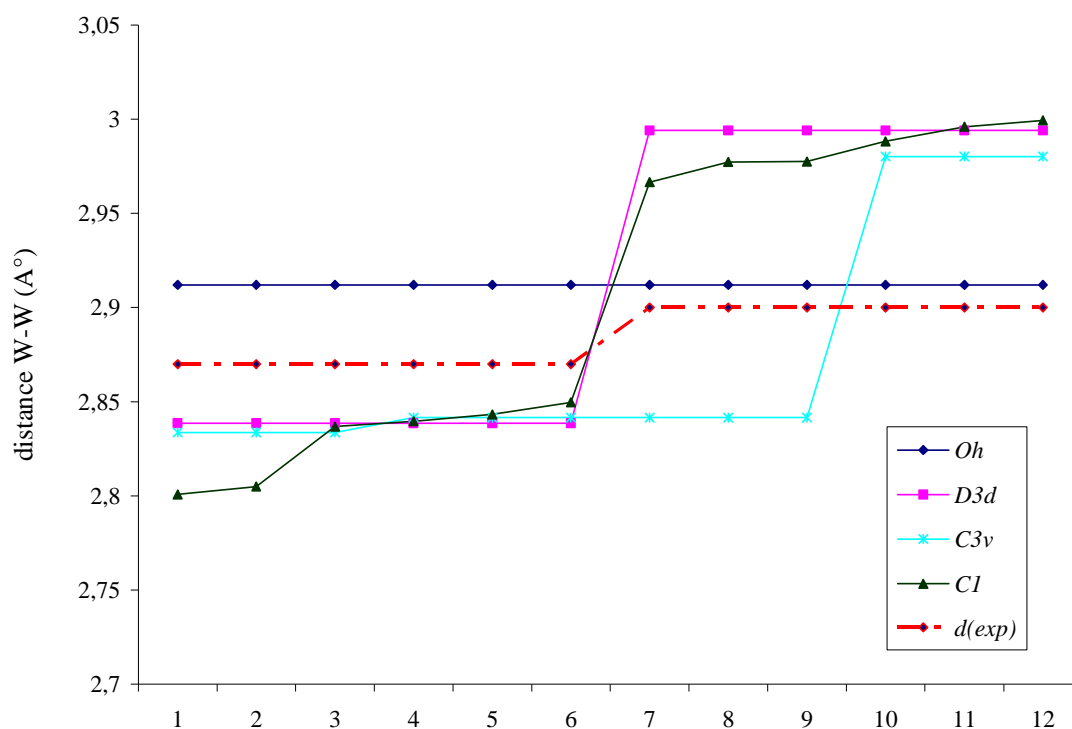


Figure III.12. Variation des distances W-W (Å) dans  $W_6Cl_{18}$  en fonction du groupe de symétrie.



La configuration avec deux électrons célibataires sur une OM triplement dégénérée, dans le groupe de symétrie  $O_h$ , suggère une instabilité de Jahn-Teller [21]. Notons aussi que, pour la géométrie optimisée en symétrie  $O_h$ , une fréquence imaginaire égale à  $i587\text{ cm}^{-1}$  a été calculée. Ceci traduit l'instabilité de ces clusters en symétrie octaédrique. La levée de dégénérescence de cette OM ( $t_{2g}$ ) donne naissance à une combinaison de deux OM de symétrie  $a_1$  et  $e$  dans le groupe  $C_{3v}$ , dont la première est totalement occupée (voir figure III.13).

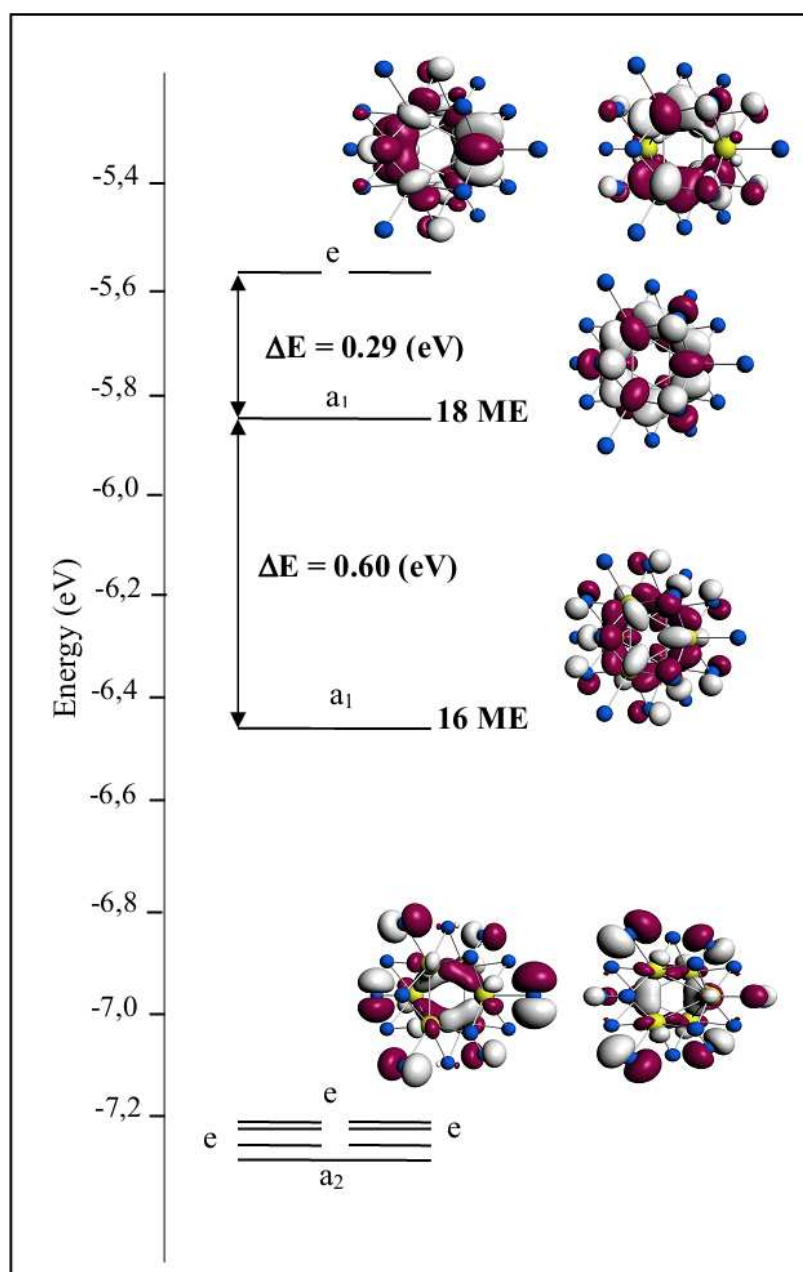


Figure III.13. Diagramme DFT d'OM du cluster  $W_6Cl_{18}$  optimisé en symétrie  $C_{3v}$ .

L'écart énergétique séparant ces deux orbitales est de 0,29 eV, par contre, celui séparant la HOMO de la HOMO-1 est presque le double, environ 0,6 eV. Ceci confirme l'hypothèse de l'existence d'espèces chargées (2+) avec 16 EM. La HOMO  $a_1$  présente un caractère faiblement liant métal-métal selon toutes les arêtes de la cage octaédrique et antiliant métal-ligand *inner* selon la moitié des arêtes pontées.

En dépit de l'absence de toute contribution des ligands apicaux dans cette OM, on observe un allongement au niveau des liaisons métal-ligand *apical* d'environ 0,08 Å lorsqu'on passe de 16 EM à 18 EM. Les charges nettes calculées selon l'analyse de Hirshfeld [21] reportées sur la figure III.14, montrent que les ligands terminaux sont fortement chargés négativement alors que les ligands pontants sont très faiblement chargés positivement. Les atomes métalliques étant chargés positivement, les liaisons  $W-Cl^a$  sont plus polaires que les liaisons  $W-Cl^i$ . De plus, les distances séparant les ligands apicaux des ligands pontants sont de 3,178 Å, ce qui implique une répulsion stérique  $Cl^i-Cl^a$ . Dans ce cas, on peut considérer que les clusters  $W_6Cl_{18}$  sont formés d'un cœur  $W_6Cl_{12}$  à liaisons covalentes stabilisés par des interactions ioniques  $W-Cl^a$ .

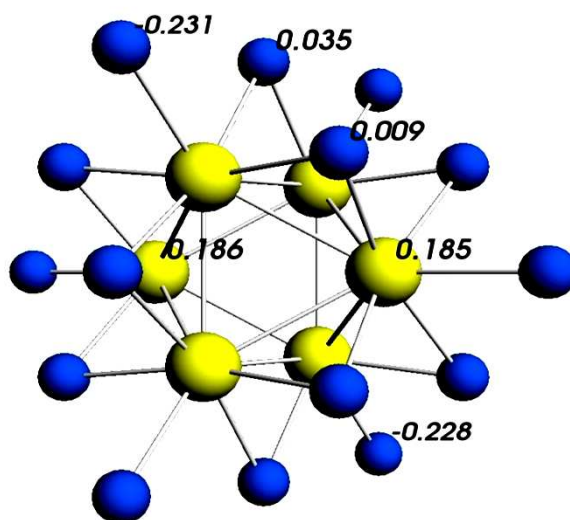


Figure III.14. Charges nettes selon Hirshfeld pour le cluster  $W_6Cl_{18}$  optimisé en symétrie  $C_{3v}$ .

D'après les résultats des optimisations de la géométrie des clusters  $W_6Cl_{18}$  dans la configuration haut-spin (tableau 6), le cluster qui présente un minimum énergétique est de symétrie  $C_{2v}$ . La variation des distances métal-métal, représentée sur la figure III.15, montre une

surestimation par rapport aux distances expérimentales allant de 0,01 à 0,08 Å. Cependant, ces distances, de même que pour la configuration bas-spin, ne vérifient pas l'allongement attendu au niveau de la cage métallique. En effet, elles sont bien inférieures à celles calculées pour les espèces à 16 EM.

Tableau III.6. Résultats des optimisations de la géométrie du cluster  $W_6Cl_{18}$  à l'état triplet dans différents groupes de symétrie.

Symétrie	Configuration électronique	W-W* (Å)	W-Cl <sup>i*</sup> (Å)	W-Cl <sup>a*</sup> (Å)	Énergie de liaison (eV)	Énergie relative (eV)
$O_h$	$(t_{2g}^2)$	2.9123	2.4181	2.4176	-114.5642	0,1704
$D_{3d}$	$(a_{1g}^1 e_{1u}^1)$	2.9132	2.4172	2.4244	-114.6301	0,1045
$D_{4h}$	$(a_{1u}^1 e_{1g}^1)$	2.9307	2.4136	2.4207	-114.6880	0,0466
$D_{2h}$	$(b_{1g}^1 a_{1u}^1)$	2.9313	2.4167	2.4079	-114.7187	0,0159
$C_{4v}$	$(b_2^1 e_1^1)$	2.9225	2.4193	2.4280	-114.6322	0,1024
$C_{3v}$	$(a_1^1 e_1^1)$	2.9119	2.4164	2.4253	-114.6485	0,0861
$C_{2v}$	$(b_2^1 a_2^1)$	2.9240	2.4157	2.4221	-114.7346	0,0000

\*Distances moyennes

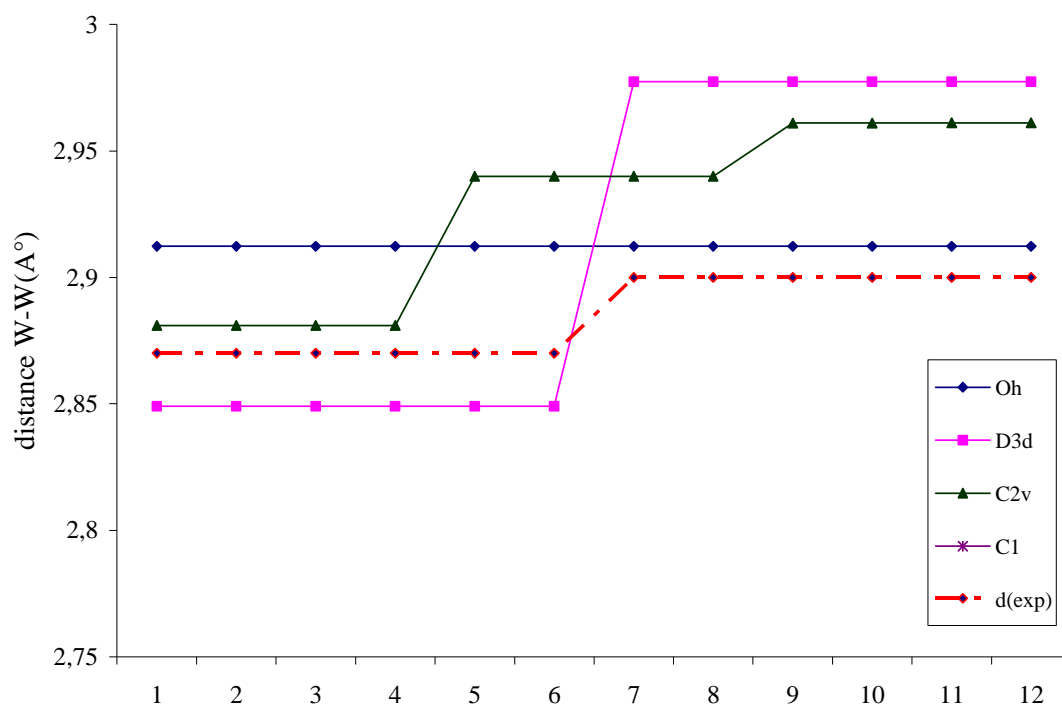


Figure III.15. Variation des distances W-W (Å) dans  $W_6Cl_{18}$  pour une configuration haut-spin.

Dans cette symétrie les deux électrons célibataires occupent deux OM ( $a_2$  et  $b_1$ ) parmi la combinaison des trois OM résultant de la levée de dégénérescence de l'OM  $t_{2g}$  partiellement occupée en symétrie  $O_h$ . Ces deux orbitales présentent un caractère antiliant métal-métal et métal-ligand *inner* et sont totalement indépendantes des ligands terminaux. Un faible écart énergétique, de 0,141 eV, sépare la SOMO  $a_2$  de la LUMO (voir figure III.16).

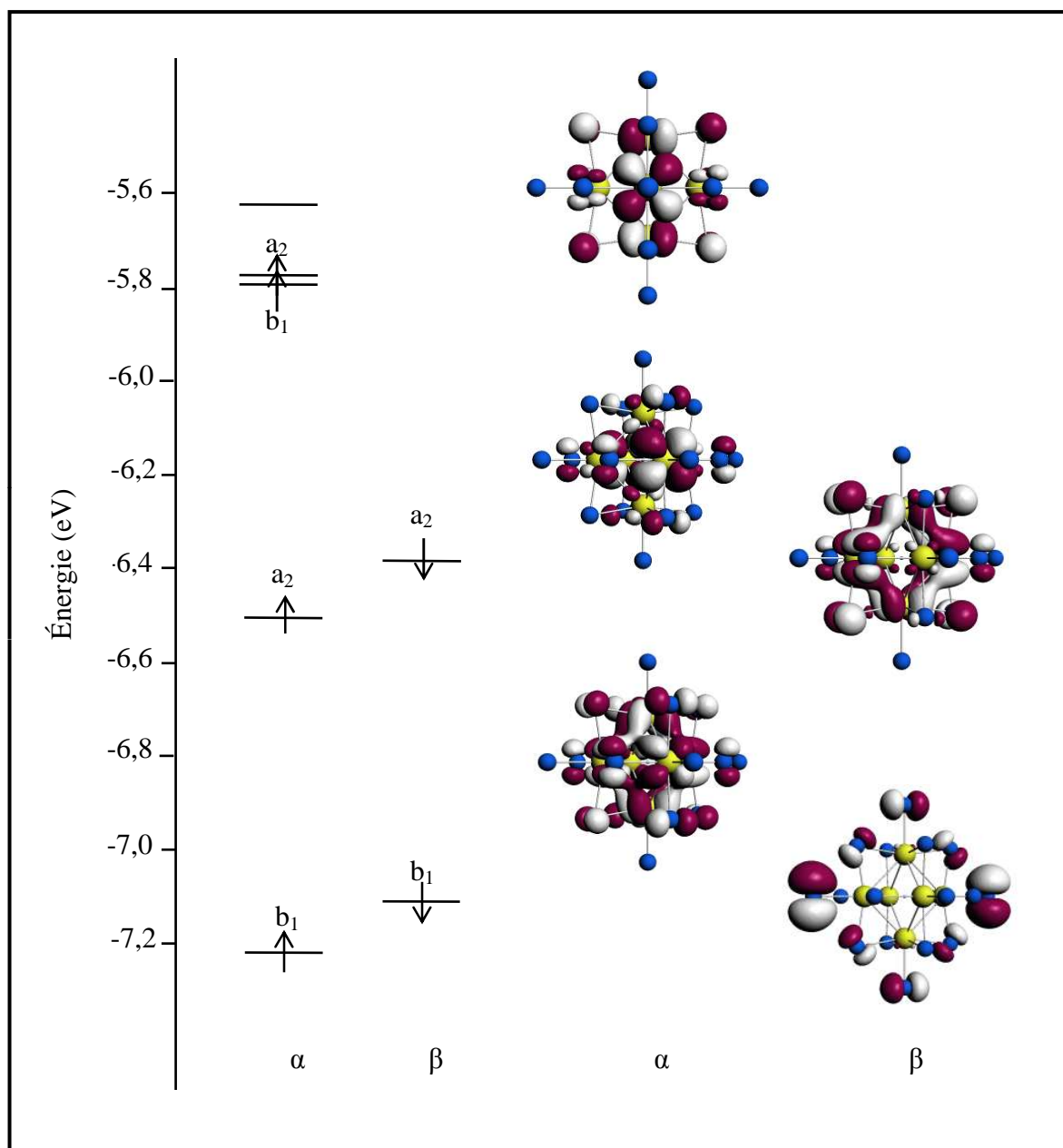


Figure III.16. Diagramme DFT de spin-orbitales du cluster  $W_6Cl_{18}$  dans sa configuration triplet optimisé en symétrie  $C_{2v}$ .

La différence d'énergie calculée entre l'état triplet ( $C_{2v}$ ) et l'état singulet ( $C_{3v}$ ) est de 0,05 eV en faveur du premier. Ceci n'est pas en accord avec les propriétés diamagnétiques suspectées pour ce composé [8]. Notons toutefois, que la différence d'énergie est relativement faible, ceci peut aussi être dû au type de la fonctionnelle (BP86) utilisée dans nos calculs. Des calculs avec une fonctionnelle hybride, qui donnent, d'après les études théoriques [chapitre 1], des résultats meilleurs pour les configurations à couche ouverte, seront prochainement mis en œuvre.

## 2.2.2. Clusters à chlorures de tungstène à 19 EM

### 2.2.2.1. Structure cristallographique de $[N(n-C_4H_9)_4][W_6Cl_{18}]$

Les monocristaux de  $[N(n-C_4H_9)_4][W_6Cl_{18}]$  ont été obtenus par addition du méthanol à une solution de  $[W_6Cl_{18}]$  et de chlorure de tétra-n-butyle-ammonium  $[N(n-C_4H_9)_4]Cl$  dans du tétrahydrofurane [9]. Une projection de la structure cristallographique résolue sur monocristal de  $[N(n-C_4H_9)_4][W_6Cl_{18}]$  est donnée sur la figure III.17.

Les caractéristiques cristallographiques du cluster  $[W_6Cl_{18}]^-$  sont reportées dans le tableau III.7 et les distances W-W et W-Cl sont données dans le tableau III.8.

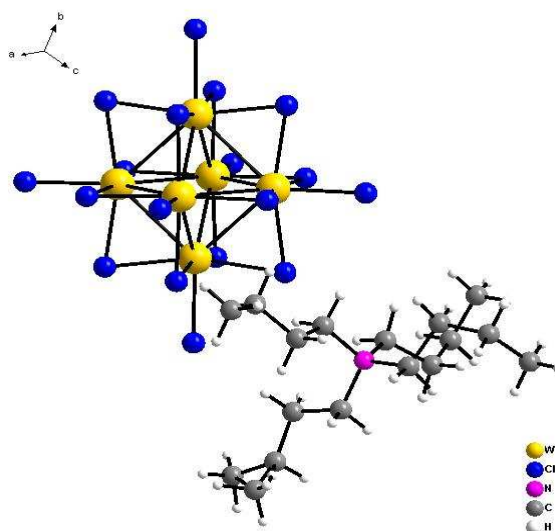


Figure III.17. Structure cristallographique de  $[W_6Cl_{18}]^-$  et de  $[N(n-C_4H_9)_4]^+$ .

Le composé  $[N(n-C_4H_9)_4][W_6Cl_{18}]$  cristallise dans le système monoclinique et la structure cristalline contient des espèces octaédriques chargées négativement  $[W_6Cl_{18}]^-$  isolées et des

cations  $[N(n-C_4H_9)_4]^+$ . Ainsi, comme pour  $W_6Cl_{18}$ , on peut, en première approximation, négliger tout type d'interaction entre les motifs  $[W_6Cl_{18}]^-$ . La moyenne des distances W-W et W-Cl<sup>i</sup> dans ces clusters à 19 EM est légèrement inférieure à celle rencontrée dans les clusters neutres  $W_6Cl_{18}$ ; elle est respectivement de 2,875 et 2,377 Å. Par contre, la moyenne des distances W-Cl<sup>a</sup> est pratiquement la même dans les espèces à 18 et 19 EM, elle est de 2,408 Å. Dans ce cas, on prévoit une entité  $M_6L_{12}$  covalente qui serait un peu plus contractée entourée de ligands apicaux ayant le même type d'interactions avec le métal que dans les clusters à 18 EM.

Tableau III.7. Paramètres de maille de  $[N(n-C_4H_9)_4][W_6Cl_{18}][10]$ .

	$[N(n-C_4H_9)_4][W_6Cl_{18}]$
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c (N°15)
Paramètres de maille	a = 21,756 Å ; $\alpha = 90^\circ$ b = 17,380 Å ; $\beta = 91.68^\circ$ c = 21,603 Å ; $\gamma = 90$

Tableau III.8 : Distances expérimentales dans les clusters  $[W_6Cl_{18}]^-$  caractérisées par diffraction des rayons X [10].

Distances (Å)	$[N(n-C_4H_9)_4][W_6Cl_{18}]$
W-W	2,8568(6) – 2,8934(6)
W-Cl <sup>i</sup>	2,366(3) – 2,386(3)
W-Cl <sup>a</sup>	2,393(3) – 2,418(3)

### 2.2.2.2. Structure électronique

Les entités anioniques  $[W_6Cl_{18}]^-$  à 19EM présentent un cœur métallique octaédrique relativement régulier. Les variations des distances W-W et W-Cl entre elles sont respectivement de 0,03 et 0,02 Å et sont, malgré l'occupation de niveaux antiliants pour ce compte électronique, nettement inférieures aux distances expérimentales des clusters neutres et à celles calculées par optimisation des géométries des espèces  $W_6Cl_{18}$  à 16 et 18 EM.

Le nombre d'électrons métalliques dans le cluster  $[W_6Cl_{18}]^-$  étant impair, on envisage une structure à configuration couche ouverte avec au moins un électron célibataire sur le cœur métallique ; ce qui suggère un caractère paramagnétique pour ces espèces. Afin d'analyser la structure électronique et le mode de liaison dans ces composés, nous avons entrepris des calculs DFT moléculaires à l'aide du logiciel ADF pour réaliser des optimisations de la géométrie du cluster  $[W_6Cl_{18}]^-$  en allant de la plus haute symétrie  $O_h$  à la plus basse  $C_1$ .

Dans un premier temps nous avons effectué des calculs sur le composé  $[W_6Cl_{18}]^-$  dans sa configuration à l'état doublet. Les optimisations des géométries ont été réalisées dans les symétries  $O_h, D_{3d}, D_{4h}, D_{2h}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_s$  et  $C_1$  sur la base d'une structure modélisée à partir des caractéristiques cristallographiques déterminées expérimentalement [10].

En examinant les résultats reportés dans le tableau III.9 et particulièrement les valeurs de l'énergie de liaison calculées pour les espèces optimisées, on remarque que les clusters  $[W_6Cl_{18}]^-$  présentent pratiquement la même stabilité dans les groupes de symétrie  $C_{2v}$  et  $D_{2h}$ , la différence est d'environ 0,01 eV. Cependant, le calcul de fréquences montre que le cluster de symétrie  $C_{2v}$  est un minimum d'énergie. En effet, deux fréquences imaginaires intenses égales à  $i332\text{ cm}^{-1}$  et  $i216\text{ cm}^{-1}$  ont été calculées pour le cluster optimisé en symétrie  $D_{2h}$ .

Les symétries pour lesquelles les distances moyennes métal-métal calculées sont les plus proches des résultats expérimentaux sont la  $D_{3d}$  et la  $C_{3v}$  (tableau III.9). Par contre l'exploration de toutes les distances métal-métal dans le cluster  $[W_6Cl_{18}]^-$  pour ces deux symétries indique des variations significatives allant de 0,10 à 0,14 Å par rapport aux distances expérimentales qui, en revanche, présentent de faibles variations de distances métal-métal allant de 0,04 et 0,05 Å avec les clusters optimisés en  $C_{2v}$  (voir figure III.18).

Au niveau des distances métal-ligand, on remarque une surestimation par rapport aux résultats expérimentaux pour toutes les symétries ; ceci est probablement dû à un transfert de charge du cœur métallique vers la sphère coordinante. Cette surestimation est plus prononcée au niveau des ligands *inner*.

Tableau III.9. Résultats des optimisations de la géométrie de clusters  $[W_6Cl_{18}]$  dans sa configuration à l'état doublet dans différents groupes de symétrie.

Symétrie	W-W* (Å)	W-Cl <sup>i</sup> * (Å)	W-Cl <sup>a</sup> * (Å)	Énergie de liaison (eV)	Énergie relative (eV)
$O_h$	2,9076	2,4245	2,4489	-118,4833	0,5324
$D_{3d}$	2,8942	2,4271	2,4558	-118,8641	0,1516
$D_{4h}$	2,9250	2,4228	2,4499	-118,8396	0,1761
$D_{2h}$	2,9290	2,4167	2,4241	-119,0030	0,0127
$C_{4v}$	2,9258	2,4224	2,4490	-118,9844	0,0313
$C_{3v}$	2,8974	2,4269	2,4649	-118,8633	0,1524
$C_{2v}$	2,9266	2,4223	2,4588	-119,0157	0,0000
$C_1$	2,3092	2,4102	2,4401	-117,2006	1,8151

\*Distances moyennes

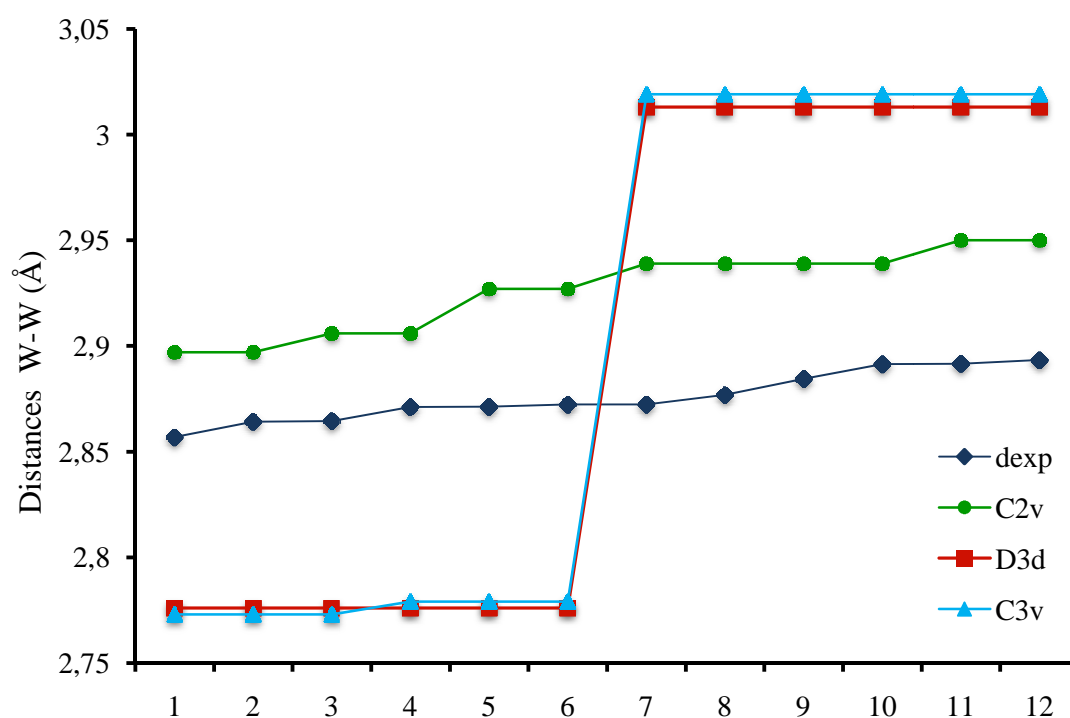


Figure III.18. Variation des 12 distances W-W (Å) en fonction du groupe de symétrie.

La levée de dégénérescence de l'OM  $t_{2g}$ , occupée par un seul électron, en symétrie  $O_h$  donne naissance à une combinaison de trois OM ( $a_2$ ,  $b_1$  et  $b_2$ ) en passant à la symétrie  $C_{2v}$ . L'électron célibataire se trouve alors dans l'OM  $b_1$  (SOMO) très faiblement séparée de la LUMO de 0,097 eV. L'écart énergétique calculé entre la SOMO et la SOMO-1 est plus important et vaut



1,645 eV ce qui peut conduire facilement à une perte d'un électron et donner par conséquent un cluster neutre soit à 18 EM qui serait plus stable. Comme pour les clusters à 18 EM, ces orbitales sont totalement dépourvues de toute contribution des ligands apicaux et présentent un caractère antiliant métal-métal selon des directions et antiliant métal-ligand *inner* (voir figure III.19).

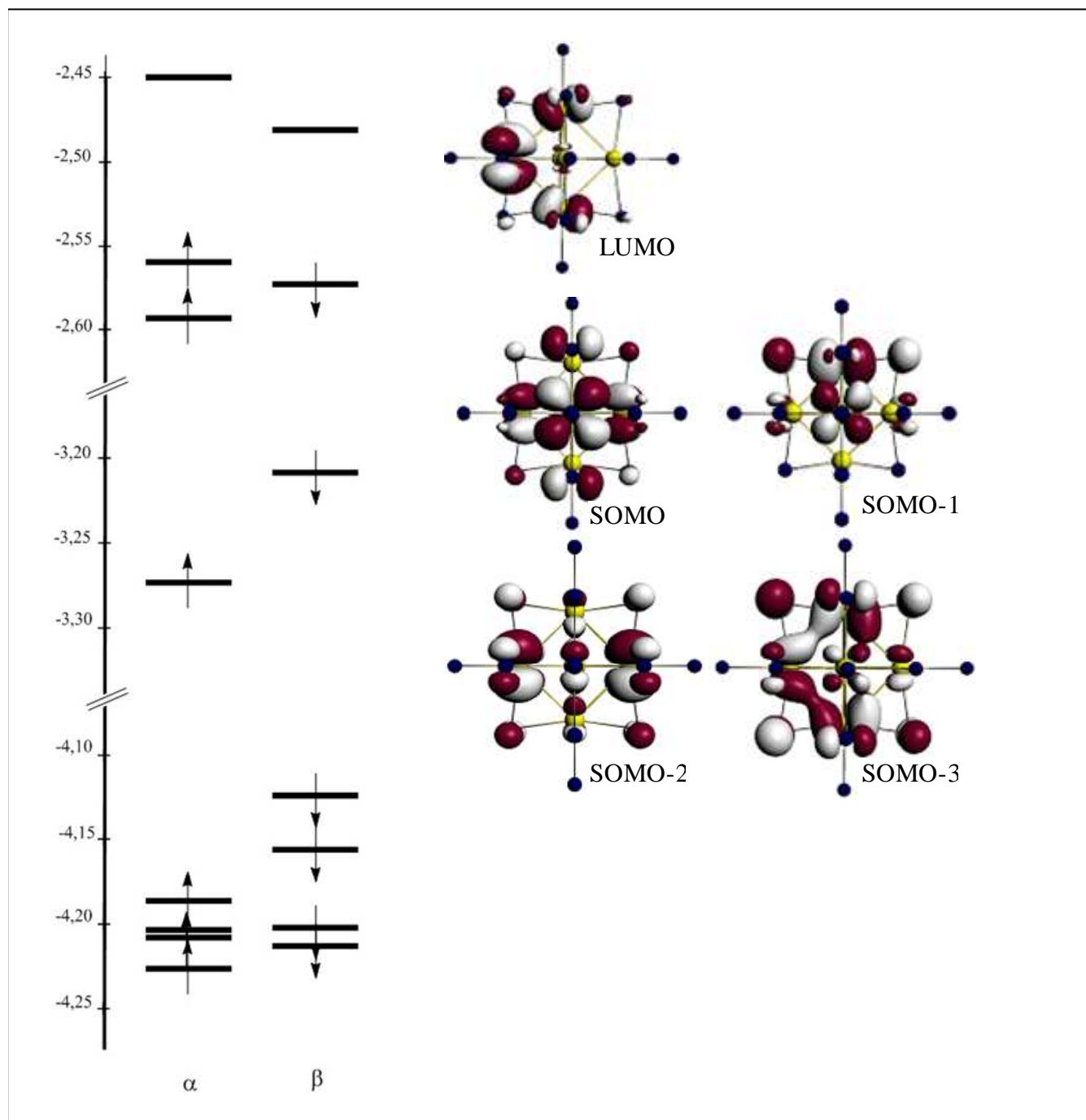


Figure III.19. Diagramme DFT d'OM du cluster  $[W_6Cl_{18}]$  optimisé dans sa configuration à l'état doublet en symétrie  $C_{2v}$ .

Les charges nettes calculées selon l'analyse de Hirshfeld [21] sont reportées dans le tableau III.10. Les ligands terminaux sont très fortement chargés négativement par rapport aux ligands pontants. Les atomes métalliques étant chargés positivement, les liaisons W-Cl<sup>a</sup> sont beaucoup plus polaires que les liaisons W-Cl<sup>i</sup>. On pourra à la limite considérer les interactions métal-ligand *inner* comme covalentes. Les distances séparant les ligands apicaux des ligands pontants sont de 3,22Å, ce qui implique une répulsion stérique Cl<sup>i</sup>-Cl<sup>a</sup> assez importante, qui maintient stable l'entité W<sub>6</sub>Cl<sub>12</sub> contribuant ainsi à la préservation du squelette octaédrique.

Tableau III.10. Charges nettes calculées selon l'analyse de Hirshfeld.

Atome	Charge nette
W	0,157 (2) * ; 0,165(2) ; 0,159 ; 0,183
Cl <sup>i</sup>	-0,026(4) ; -0,011(4) ; -0,012(2) ; -0,031(2)
Cl <sup>a</sup>	-0,293(2) ; -0,286(2) ; -0,303(2)

\*Le chiffre entre parenthèse désigne le nombre d'atomes portant la charge.

D'après les résultats des optimisations de la géométrie des clusters [W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>-</sup> dans leur configuration à l'état quadruplet (tableau III.11), le cluster le plus stable est de symétrie C<sub>2v</sub>. On a toujours une surestimation au niveau des différentes distances dans le cluster. La différence d'énergie calculée entre l'état doublet et l'état quadruplet est faible, elle est de 0,0328 eV en faveur du dernier.

Tableau III.11. Résultats des optimisations de la géométrie de clusters [W<sub>6</sub>Cl<sub>18</sub>]<sup>-</sup> dans sa configuration à l'état quadruplet dans différents groupes de symétrie.

Symétrie	W-W* (Å)	W-Cl <sup>i</sup> * (Å)	W-Cl <sup>a</sup> * (Å)	Énergie de liaison (eV)	Énergie relative (eV)
O <sub>h</sub>	2,9078	2,4249	2,4509	-118,8456	0,2029
D <sub>3d</sub>	2,9057	2,4271	2,4590	-118,9250	0,1235
D <sub>4h</sub>	2,9228	2,4230	2,4501	-118,8921	0,1564
D <sub>2h</sub>	2,9318	2,4256	2,4403	-119,0030	0,0455
C <sub>4v</sub>	2,9271	2,4259	2,4628	-118,9300	0,1185
C <sub>3v</sub>	2,9191	2,4225	2,4556	-118,9875	0,0610
C <sub>2v</sub>	2,9317	2,4213	2,4564	-119,0485	0,0000
C <sub>s</sub>	2,9273	2,4179	2,4486	-119,0028	0,0457

\*Distances moyennes

## 2.2.3. Clusters à chlorures de tungstène à 20 EM

### 2.2.3.1. Structure cristallographique

Récemment synthétisés par le groupe de H.-J. Meyer, les composés à clusters octaédriques de formule générale  $A_2[W_6Cl_{18}]$  sont formés de cations  $A^+$  et de motifs  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  avec ( $A = K, Rb, Cs, Ag, Tl, NH_4, N(CH_3)_4, [N(n-C_4H_9)_4], [N(n-C_3H_7)_4], [N(C_2H_5)_4]$ ). Ils sont obtenus par réduction de  $W_6Cl_{18}$  dans l'éthanol en présence de sels de métaux ou d'alkyl-ammonium correspondant. L'utilisation de  $Co(C_5H_5)_2$  comme agent réducteur dans le solvant inerte tétrahydrofurane a aussi conduit au composé  $(Co(C_5H_5)_2)_2[W_6Cl_{18}]$  contenant la même entité  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  [9,11]. Les caractéristiques cristallographiques de cette série de clusters sont reportées dans les tableaux III.12 et III.13.

Une projection de la structure cristallographique résolue sur monocristal de  $(NMe_4)_2[W_6Cl_{18}]$  et sur poudre de  $Cs_2[W_6Cl_{18}]$  est donnée sur la figure III.20. La présence des atomes Cs et des groupements  $N(CH_3)_4$  induit quelques modifications structurales dans l'arrangement 2D des motifs octaédriques dans la structure des clusters neutres (voir figure 5). Dans le tableau III.14, on donne seulement les distances moyennes W-W et W-Cl correspondant à ces deux composés.

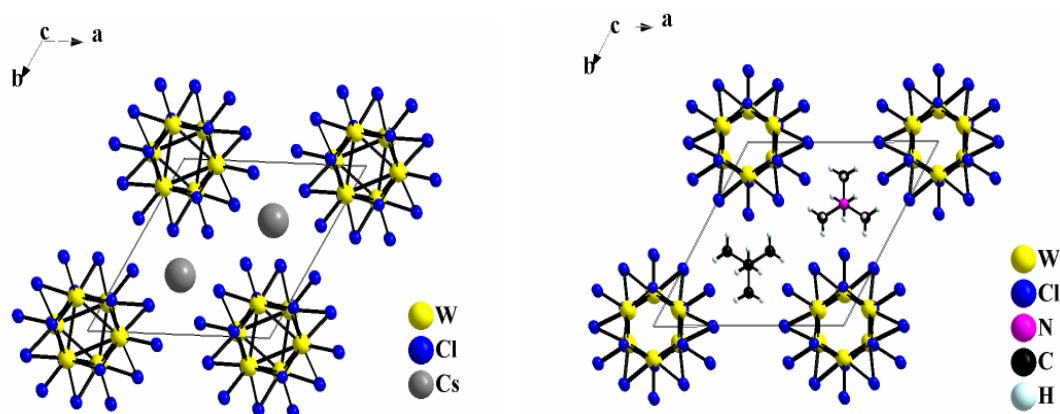


Figure III.20. Structure cristallographique des composés à clusters octaédriques  $Cs_2[W_6Cl_{18}]$  (à gauche) et  $[N(n-Bu)_4]_2[W_6Cl_{18}]$  (à droite) vues selon l'axe c.

Tableau III.12. Paramètres de maille des composés  $A_2[W_6Cl_{18}]$  ( $A = K$  (1),  $Rb$  (2),  $Cs$  (3),  $Ag$  (4),  $Tl$  (5) et  $NH_4$  (6)) déterminées par diffractométrie des poudres [9,11].

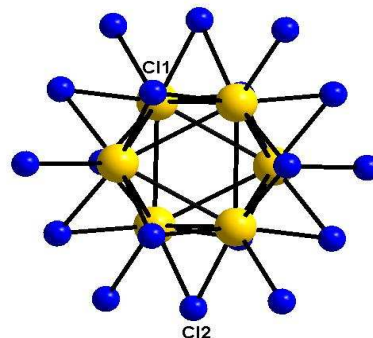
	1	2	3	4	5	6
Système cristallin	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Groupe d'espace	$P \bar{3}$ (N°147)	$P \bar{3}$ (N°147)	$P \bar{3}$ (N°147)	$P \bar{3}$ (N°147)	$P \bar{3}$ (N°147)	$P \bar{3}$ (N°147)
Paramètres de maille en (Å)	a= 9,228 c= 8,477	a= 9,241 c= 8,519	a= 9,321 c= 8,530	a= 9,104 c= 8,414	a= 9,140 c= 8,435	a= 9,198 c= 8,485

Tableau III.13. Paramètres de maille des composés  $A_2[W_6Cl_{18}]$  ( $A = K$  (1),  $N(CH_3)_4$  (2),  $N(C_2H_5)_4$  (3),  $[N(n-C_3H_7)_4]$  (4),  $[N(n-C_4H_9)_4]$  (5) et  $(CoCp_2)_2$  (6)) déterminés par diffraction X sur monocristal [9,11].

	1	2	3	4	5	6
Système cristallin	Hexagonal	Hexagonal	Triclinique	Triclinique	Orthorhombique	Tétraogonal
Groupe d'espace	$P \bar{3}1m$ (N°162)	$P \bar{3}1m$	$P \bar{1}$ (N°2)	$P \bar{1}$ (N°2)	$Pbca$ (N°61)	$I41/amd$ (N°141)
Paramètres de maille	a = 9,322 Å b = 9,322 Å c = 8,453 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a = 10,793 Å b = 10,793 Å c = 8,578 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	a = 8,625 Å b = 11,653 Å c = 11,912 Å $\alpha = 61,07^\circ$ $\beta = 86,53^\circ$ $\gamma = 84,43^\circ$	a = 8,773 Å b = 12,624 Å c = 12,755 Å $\alpha = 64,76^\circ$ $\beta = 79,16^\circ$ $\gamma = 85,27^\circ$	a = 20,501 Å b = 28,784 Å c = 20,369 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 13,479 Å b = 13,479 Å c = 21,874 Å $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

Tableau III.14. Distances expérimentales dans les clusters  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  caractérisées par diffraction des rayons X [9].

Distances (Å)	$Cs_2[W_6Cl_{18}]$	$(N(CH_3)_4)_2[W_6Cl_{18}]$
	(poudre)	(monocristal)
W-W	2.832(3)-2.873(2)	2,8732(4)-2,8955(5)
W-Cl <sup>i</sup> (1) *	2.373(9)-2.409(9)	2,393(1)
W-Cl <sup>i</sup> (2)	2.36(1)-2.38(1)	2,404(1)
W-Cl <sup>a</sup>	2.378(9)	2,435(2)



\* Les chiffres entre parenthèses indiquent l'existence de deux séries de distances W-Cl<sup>i</sup>.

D'après les moyennes des distances expérimentales, on remarque de faibles variations de longueur entre les différentes distances W-W et W-Cl ; ce qui implique une géométrie pseudo-octaédrique des motifs  $W_6Cl_{18}$  présents dans  $Cs_2W_6Cl_{18}$  et  $(N(CH_3)_4)_2[W_6Cl_{18}]$ . Ces clusters à 20 EM présentent des liaisons W-W légèrement plus courtes et des liaisons W-Cl légèrement plus longues que dans les espèces neutres  $W_6Cl_{18}$ . Cependant ces distances sont comparables à celles rencontrées dans les clusters à 19 EM. Notons que dans ces structures, les clusters octaédriques sont suffisamment éloignés les uns des autres pour négliger toute interaction intercluster et les considérer comme des entités moléculaires isolées.

### 2.2.3.2. Structure électronique

Vu les faibles variations entre les différentes distances W-W et W-Cl déterminées expérimentalement pour la quasi-totalité des composés à clusters octaédriques de formule générale  $A_2[W_6Cl_{18}]$ , on considère un modèle octaédrique régulier pour faire une analyse de la structure électronique des entités octaédriques  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  à 20 EM. Ces derniers violent par excès le compte optimal de 16 EM ; les 4 électrons supplémentaires occupent un niveau à caractère antiliant métal-métal  $t_{2g}$  en symétrie  $O_h$  ; ce qui devrait se traduire par la présence de deux électrons célibataires.

Afin de bien comprendre la structure électronique correspondant à ce compte électronique, des calculs DFT moléculaires ont été mis en œuvre. Des optimisations de la géométrie du cluster  $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$  ont été réalisées dans différentes configurations de spin en allant de la plus haute symétrie  $O_h$  à la plus basse  $C_1$ .

Dans un premier temps nous avons effectué des calculs sur le composé  $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$  dans sa configuration à l'état singlet ( $S = 0$ ) que nous avons complété par la suite avec des calculs dans les configurations à l'état triplet ( $t_{2g}^4$ ,  $S = 1$ ) et l'état quintuplet ( $t_{2g}^3 a_{2u}^1$ ,  $S = 2$ ) pour ce cluster. Les optimisations des géométries ont été réalisées dans les symétries  $O_h$ ,  $D_{3d}$ ,  $D_{4h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{3v}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_s$  et  $C_1$  sur la base d'une structure modélisée à partir des caractéristiques cristallographiques déterminées expérimentalement pour ce cluster [9].

Les résultats pour l'état singlet sont regroupés dans le tableau III.15. Selon les valeurs de l'énergie de liaison et de l'écart énergétique HOMO-LUMO calculées pour les espèces optimisées, on remarque que les clusters  $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$  acquièrent une meilleure stabilité dans le groupe de symétrie  $C_1$ . L'écart énergétique séparant la HOMO de la LUMO est alors de 0,47 eV. Sur le diagramme des OM correspondant (figure III.21), on remarque que l'écart séparant la HOMO de la HOMO-1 est relativement faible de 0,059 eV, par contre celui qui sépare la HOMO-1 de la HOMO-2 est de 0,52 eV ; cet écart énergétique est plus important, il correspond au compte optimal de 16 EM, ce qui devrait favoriser la perte des 4 électrons supplémentaires, d'autant plus que le caractère des OM est faiblement liant métal-métal selon certaines directions, faiblement antiliant métal-métal selon d'autres et antiliant métal-ligand *inner*. La HOMO-2 se trouve au milieu d'un large écart énergétique. Elle correspond à l'OM  $a_{2u}$  en symétrie  $O_h$  pour les espèces à 16 EM. Elle se trouve à 0,89 eV du bloc liant qui correspond à un compte de 14 EM ; reproduisant ainsi exactement la structure et les comptes électroniques attendus pour ce type de clusters rencontrés dans le cas du niobium et du tantale.

La moyenne des distances W-W calculées dans ce cas est comparable à la moyenne des distances expérimentales (tableau III.15). Cependant, la dispersion des distances métal-métal représentée sur la figure III.22 montre des variations de distance considérables allant de 2,69 à 3,10 Å. Au niveau des distances métal-ligand *inner*, on a une surestimation de 0,04 Å. Elle est plus prononcée au niveau des ligands apicaux puisqu'elle est de 0,07 Å. Comme pour les espèces précédentes, ceci résulte de l'effet de la charge excédentaire sur le cœur métallique qui s'exerce

sur les ligands et peut s'expliquer aussi par la contribution antiliante des ligands apicaux dans la HOMO-2.

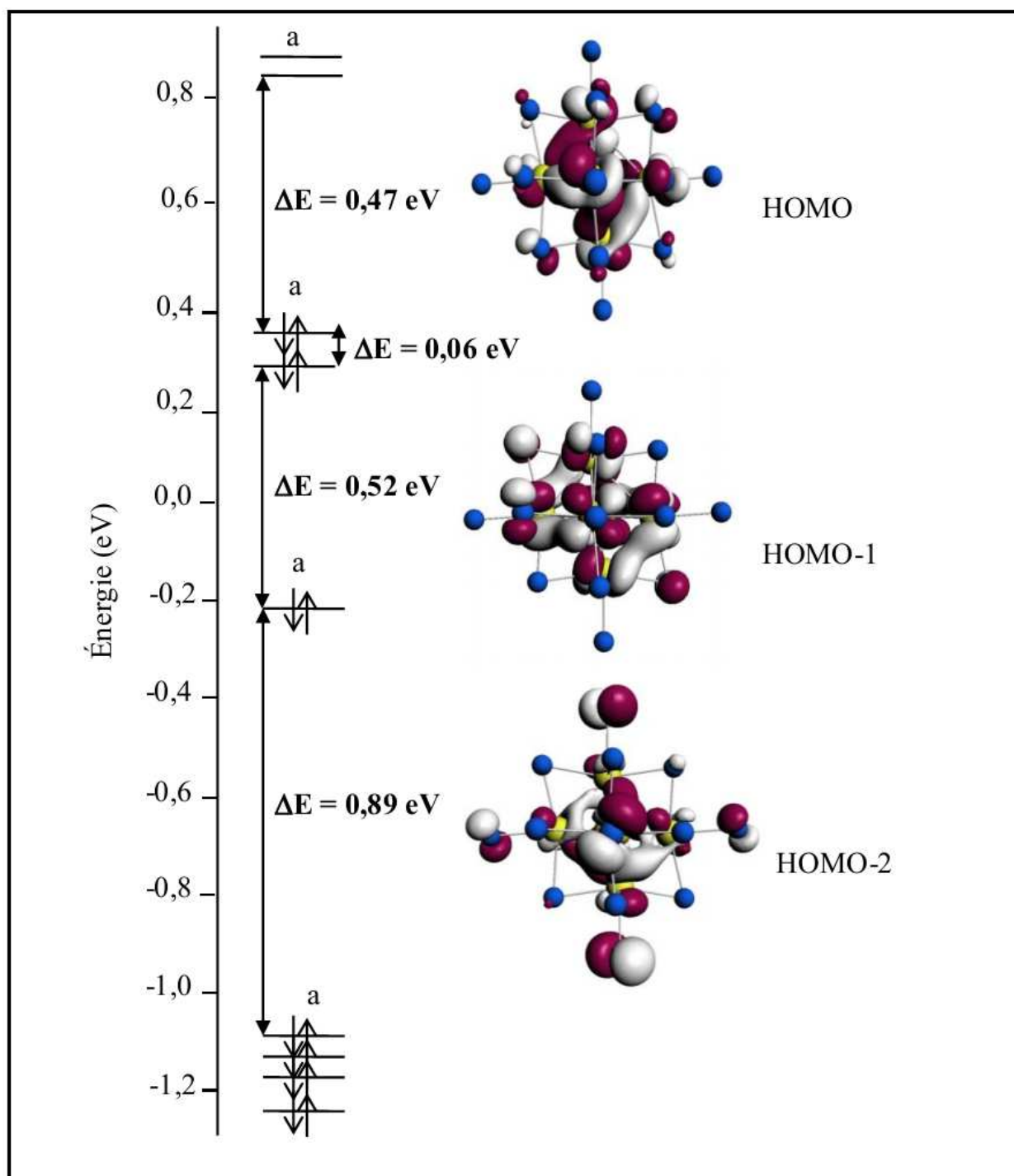


Figure III.21. Diagramme DFT d'OM du cluster  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  de configuration singulet optimisé en symétrie  $C_1$ .

Tableau III.15. Résultats des optimisations de la géométrie de clusters  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  dans sa configuration à l'état singulet dans différents groupes de symétrie.

Symétrie	W-W* (Å)	W-Cl <sup>i</sup> * (Å)	W-Cl <sup>a</sup> * (Å)	Énergie de liaison (eV)	Énergie relative (eV)	Écart HOMO-LUMO (eV) **
$O_h$	2,9056	2,4349	2,4882	-119,1994	0,8813	0,1212
$D_{3d}$	2,9023	2,4427	2,4994	-119,8442	0,2365	0,3512
$D_{4h}$	2,9059	2,4333	2,5011	-118,9160	1,1647	-----
$D_{2h}$	2,8996	2,4370	2,4927	-118,8647	1,2160	-----
$C_{4v}$	2,9023	2,4330	2,4968	-118,0114	2,0693	-----
$C_{3v}$	2,8971	2,4425	2,5097	-119,8418	0,2389	0,4600
$C_{2v}$	2,9030	2,4342	2,5003	-118,1787	1,9020	-----
$C_s$	2,8867	2,4466	2,5152	-119,9116	0,1691	0,2919
$C_1$	2,8890	2,4440	2,5096	-120,0807	0,0000	0,4710

\*Distances moyennes

\*\*Les groupes pour lesquels l'écart HOMO-LUMO n'a pas été calculé, présentent des anomalies au niveau du remplissage des niveaux énergétiques (problème technique de calcul). Les autres valeurs correspondantes sont données à titre de comparaison.

Les résultats des optimisations des clusters  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  dans leurs configurations à l'état triplet ( $s = 1$ ) et l'état quintuplet ( $s = 2$ ) sont résumés dans les tableaux 16 et 17 respectivement. Pour l'état triplet, le minimum énergétique est calculé pour le cluster  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  en symétrie  $C_1$ . Pour cette configuration de spin, on a une surestimation au niveau des distances W-W, W-Cl<sup>i</sup> et W-Cl<sup>a</sup> respectivement de 0,05, 0,03 et 0,06 Å par rapport aux distances expérimentales (voir tableau III.14). Cette surestimation devient plus importante au niveau des distances métal-métal quand on passe à l'état quintuplet qui est, du point de vue énergétique, défavorisé par rapport à l'état singulet et à l'état triplet (voir tableau III.18).



Tableau III.16. Résultats des optimisations de la géométrie des clusters  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  dans sa configuration à l'état triplet dans différents groupes de symétrie.

Symétrie	W-W* (Å)	W-Cl <sup>i*</sup> (Å)	W-Cl <sup>a*</sup> (Å)	Énergie de liaison (eV)	Énergie relative (eV)
$O_h$	2,9059	2,4350	2,4892	-119,3777	0,7666
$D_{3d}$	2,9236	2,4402	2,5280	-119,9606	0,1837
$D_{4h}$	2,9372	2,4335	2,4885	-120,1105	0,0338
$D_{2h}$	2,9315	2,4341	2,4828	-120,1130	0,0313
$C_{4v}$	2,9335	2,4334	2,4954	-120,1051	0,0392
$C_{3v}$	2,9039	2,4421	2,5093	-120,0083	0,1360
$C_{2v}$	2,9326	2,4321	2,4905	-120,1143	0,0300
$C_1$	2,9324	2,4330	2,4938	-120,1443	0,0000

\*Distances moyennes

Tableau III.17. Résultats des optimisations de la géométrie des clusters  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  dans sa configuration à l'état quintuplet dans différents groupes de symétrie.

Symétrie	W-W* (Å)	W-Cl <sup>i*</sup> (Å)	W-Cl <sup>a*</sup> (Å)	Énergie de liaison (eV)	Énergie relative (eV)
$O_h$	2,9284	2,4337	2,4981	-119,8411	0,1973
$D_{3d}$	2,9345	2,4350	2,5080	-119,8234	0,2150
$D_{4h}$	2,9200	2,4316	2,4918	-119,8977	0,1407
$D_{2h}$	2,9168	2,4352	2,4866	-119,8922	0,1462
$C_{4v}$	2,9376	2,4324	2,4837	-120,0384	0,0000
$C_{3v}$	2,9042	2,4387	2,5033	-119,8305	0,2079
$C_{2v}$	2,9164	2,4335	2,4886	-119,8992	0,1392

\*Distances moyennes

Tableau III.18. Résultats des optimisations de la géométrie de clusters  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  le plus stable dans les différentes configurations de spin.

Configuration de spin	W-W* (Å)	W-Cl <sup>i*</sup> (Å)	W-Cl <sup>a*</sup> (Å)	Énergie de liaison (eV)	Energie relative (eV)
S = 0	2,8890	2,4440	2,5096	-120,0807	0,0636
S = 1	2,9324	2,4330	2,4938	-120,1443	0,0000
S = 2	2,9376	2,4324	2,4837	-120,0384	0,1059

\*Distances moyennes

La dispersion de toutes les distances métal-métal déterminées expérimentalement et celles calculées pour le cluster  $[W_6Cl_{18}]^{2-}$  optimisé le plus stable dans les différentes configurations de spin (singulet (S = 0), triplet (S = 1) et quadruplet (S = 2)) est représentée sur la figure III.22. On remarque que pour une configuration couche ouverte la dispersion des distances suit la même tendance que les résultats expérimentaux alors que l'état singulet présente des écarts conséquents. Par suite la configuration à l'état triplet pour le cluster à 20EM est en accord avec les propriétés paramagnétiques mesurées expérimentalement [9].

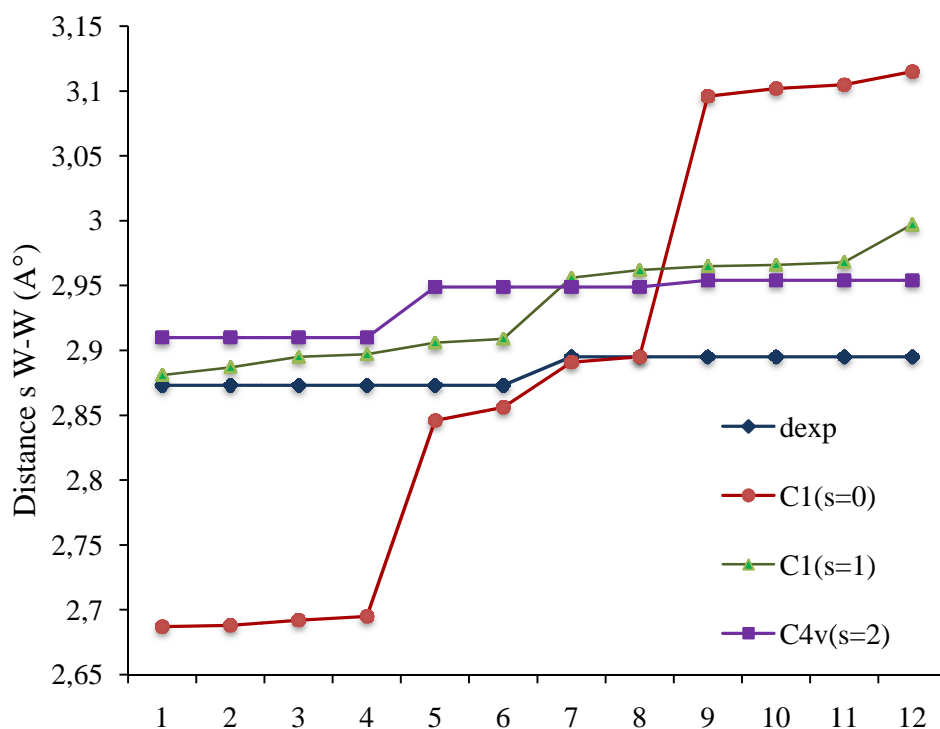


Figure III.22. Variation des 12 distances W-W (Å) en fonction dans les différentes configurations de spin.

A titre de comparaison, des calculs DFT moléculaires ont été mis en œuvre pour les clusters  $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^+$  à 17 EM, bien qu'ils n'aient pas été synthétisés. Vu le nombre impair d'électrons métalliques, les calculs ont été réalisés, comme pour les clusters à 19 EM dans les configurations à l'état doublet ( $S = 1/2$ ) et à l'état quadruplet ( $S = 3/2$ ) dans différents groupes de symétrie.

Les minimums énergétiques pour les structures optimisées dans ces deux configurations sont respectivement de symétrie  $C_{2v}$  et  $C_{4v}$  avec une différence d'énergie importante de 0,519 eV en faveur de l'état doublet. Les distances sont très proches de celles calculées pour les espèces à 16 EM, c'est-à-dire qu'on a toujours une surestimation par rapport aux distances expérimentales des clusters plus riches en électrons. L'écart séparant la SOMO ( $a_2$ ) de la LUMO ( $b_1$ ) est très faible, de 0,074 eV. Par contre, celui séparant la SOMO de la SOMO-1 est significatif puisqu'il est de 0,637 eV, favorisant ainsi le compte optimal de 16 EM.

Le tableau III.19 résume les principaux résultats obtenus à partir des calculs DFT réalisés pour les clusters  $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^n$  avec  $n = +2, +1, 0, -1, -2$ .

Tableau III.19. *Récapitulation des principaux résultats des optimisations de géométrie réalisées pour les clusters  $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^n$  avec ( $n = +2, +1, 0, -1, -2$ ).*

	Symétrie	W-W* (Å)	W-Cl <sup>i*</sup> (Å)	W-Cl <sup>a*</sup> (Å)	Énergie de liaison (eV)
$[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^{2+}$	$D_{4h}$	2,9307	2,4073	2,3684	-96,3321
$[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^+ (S = 1/2)$	$C_{2v}$	2,9305	2,3992	2,3663	-112,4249
$[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^+ (S = 3/2)$	$C_{4v}$	2,9780	2,3982	2,3478	-111,9063
$[\text{W}_6\text{Cl}_{18}] (S = 0)$	$C_{3v}$	2,9140	2,4155	2,4243	-114,6817
$[\text{W}_6\text{Cl}_{18}] (S = 1)$	$C_{2v}$	2,9240	2,4157	2,4221	-114,7346
$[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^- (S = 1/2)$	$C_{2v}$	2,9266	2,4223	2,4588	-119,0157
$[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^- (S = 3/2)$	$C_{2v}$	2,9317	2,4213	2,4564	-119,0485
$[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^{2-} (S = 0)$	$C_1$	2,8890	2,4440	2,5096	-120,0807
$[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^{2-} (S = 1)$	$C_1$	2,9324	2,4330	2,4938	-120,1443

\*Distances moyennes

Afin d'analyser l'effet de la substitution des ligands sur la structure électronique de ces clusters, nous avons entrepris des calculs DFT moléculaires comme précédemment sur les espèces  $[W_6X_{18}]^n$  avec  $X = Br, I$  et  $n = +2, 0, -2$ . Les résultats obtenus montrent que le cœur métallique octaédrique  $M_6$  présente pratiquement les mêmes variations des distances W-W quelle que soit la nature de l'halogène. Au niveau des distances W-X, on a une surestimation significative particulièrement au niveau des distances W-X<sup>a</sup> ; ceci résulte de l'effet de charge du cœur métallique et de l'effet stérique et de l'électronégativité des halogènes. De plus, pour les clusters à 20 EM, on remarque qu'ils sont toujours plus stables dans leur configuration à l'état triplet. Les résultats correspondants aux substitutions par le brome et l'iode sont respectivement résumés dans les tableaux III.20 et III.21.

Tableau III.20. Principaux résultats des optimisations de géométrie réalisées pour les clusters  $[W_6Br_{18}]^n$  ( $n = +2, 0, -2$ ).

	Symétrie	W-W* (Å)	W-Br <sup>i*</sup> (Å)	W-Br <sup>a*</sup> (Å)	Énergie de liaison (eV)
$[W_6Br_{18}]^{2+}$	$C_{3v}$	2,9607	2,5452	2,6049	-85,9714
$[W_6Br_{18}]$ (S = 0)	$C_{3v}$	2,9327	2,5557	2,6661	-103,4419
$[W_6Br_{18}]$ (S = 1)	$C_{3v}$	2,9436	2,5470	2,6152	-103,4046
$[W_6Br_{18}]^{2-}$ (S = 0)	$C_{2v}$	2,9175	2,5845	2,7526	-108,6707
$[W_6Br_{18}]^{2-}$ (S = 1)	$C_{3v}$	2,9399	2,5829	2,7421	-108,8113
$[W_6Br_{18}]^{2-}$ (S = 2)	$D_{3d}$	2,9091	2,5685	2,7431	-108,6466

\*Distances moyennes

Tableau III.21. Principaux résultats des optimisations de géométrie réalisées pour les clusters  $[\text{W}_6\text{I}_{18}]^n$  ( $n = +2, 0, -2$ ).

	Symétrie	W-W* (Å)	W-I <sup>i*</sup> (Å)	W-I <sup>a*</sup> (Å)	Énergie de liaison (eV)
$[\text{W}_6\text{I}_{18}]^{2+}$	$O_h$	2,9082	2,7552	3,0376	-73,4480
$[\text{W}_6\text{I}_{18}]$ (S = 0)	$D_{3d}$	2,9190	2,7593	3,0849	-89,7153
$[\text{W}_6\text{I}_{18}]$ (S = 1)	$C_{3v}$	2,9062	2,7905	3,1520	-94,9800
$[\text{W}_6\text{I}_{18}]^{2-}$ (S = 0)	$D_{3d}$	2,9201	2,7558	3,0767	-89,9069
$[\text{W}_6\text{I}_{18}]^{2-}$ (S = 1)	$D_{3d}$	2,9025	2,7902	3,1711	-95,3198
$[\text{W}_6\text{I}_{18}]^{2-}$ (S = 2)	$C_{2v}$	2,9070	2,7933	3,1542	-95,1929

\*Distances moyennes

Les clusters octaédriques au molybdène adoptent souvent l'arrangement  $\text{Mo}_6\text{L}_{14}$  plutôt que l'arrangement  $\text{Mo}_6\text{L}_{18}$  [1-7]. Cependant, nous avons procédé à la substitution du tungstène par le molybdène dans ces clusters riches en électrons de type  $\text{M}_6\text{L}_{18}$  afin de voir la possibilité d'existence de tels entités au molybdène avec des comptes électroniques de 16 à 20 EM. Les principaux résultats des calculs DFT mis en œuvre pour les clusters  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]^n$  sont reportés dans le tableau III.22. Ces espèces présentent la même tendance au niveau des variations des différentes distances que celle rencontrée dans les clusters au tungstène. De même, les clusters au molybdène sont plus stables dans leur configuration à l'état triplet. On devrait donc s'attendre à des propriétés paramagnétiques si ces espèces étaient synthétisées.

Tableau III.22. Principaux résultats des optimisations de géométrie réalisées pour les clusters  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]^n$  ( $n = +2, 0, -2$ ).

	Symétrie	Mo-Mo* (Å)	Mo-Cl <sup>1*</sup> (Å)	Mo-Cl <sup>a*</sup> (Å)	Énergie de liaison (eV)
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]^{2+}$	$D_{2h}$	2,9803	2,4056	2,3669	-93,1226
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]$ (S = 0)	$C_{3v}$	2,9488	2,4133	2,4291	-112,3956
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]$ (S = 1)	$C_{2v}$	2,9757	2,4145	2,4161	-112,6988
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ (S = 0)	$C_{3v}$	2,9455	2,4329	2,5108	-118,5727
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ (S = 1)	$D_{2h}$	2,9984	2,4315	2,4882	-119,4708
$[\text{Mo}_6\text{Cl}_{18}]^{2-}$ (S = 2)	$C_{2v}$	3,0036	2,4316	2,4901	-119,3969

\*Distances moyennes

### 3. Conclusion

L'analyse théorique présentée dans ce chapitre concerne les composés de type  $\text{M}_6\text{L}_{12}\text{L}_6^a$  qui présentent un excès d'électrons par rapport au compte optimal de 16 EM. L'analyse de ces clusters à base de tungstène pour différents comptes électroniques a été réalisée à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs DFT périodiques entrepris à l'aide du programme LMTO sur le cluster  $\text{W}_6\text{Cl}_{18}$  à 18 EM indiquent de faibles interactions entre les motifs, d'où le choix de l'approximation moléculaire pour l'étude de la structure électronique de ces clusters mise en œuvre à l'aide du logiciel ADF.

Bien que les résultats des optimisations semblent confirmer la stabilité du cluster  $[\text{W}_6\text{Cl}_{18}]^{2+}$  à 16 EM avec un arrangement octaédrique, celui-ci n'a pas été caractérisé expérimentalement jusqu'à présent. La HOMO  $a_{2u}$  se situe au milieu d'un large écart énergétique, relativement éloignée des blocs liant et antiliant pour ce compte, ceci pourrait nous amener à nous poser la question de l'existence d'espèces à 14 EM déficientes en électrons. ce qui explique l'existence d'espèces déficientes en électrons. Les comptes excédentaires à 18, 19 et 20 EM sont plutôt observés. Ils impliquent l'occupation de niveaux antiliants. Ceci devrait contribuer à l'augmentation voire la rupture de liaisons métalliques dans l'octaèdre. La structure

électronique de ces espèces à été analysée sur la base des optimisations de géométrie réalisées dans différents groupes de symétrie. L'évolution structurale la plus importante, en allant des clusters à 16 EM aux clusters à 20 EM, se situe au niveau du raccourcissement observé dans les liaisons W-W et l'allongement des liaisons W-Cl.

L'OM  $t_{2g}$  peuplée par les 2 ou 4 électrons supplémentaires, respectivement dans les clusters à 18 ou 20 EM de symétrie  $O_h$ , favorise une distorsion de type Jahn-Teller induisant la distorsion du cœur métallique octaédrique et une configuration à couche fermée. Cependant, les calculs effectués dans différentes configurations électroniques de spin montrent que l'état triplet est plus stable. L'analyse du mode de liaison montre que les clusters  $W_6Cl_{18}$  sont formés d'un cœur  $W_6Cl_{12}^i$  à liaisons covalentes stabilisés par des interactions ioniques W-Cl<sup>a</sup> et des répulsions Cl<sup>i</sup>-Cl<sup>a</sup>. Dans le cas des clusters à 19 EM, la présence d'un électron célibataire suggère un comportement paramagnétique en accord avec les mesures expérimentales. Les clusters étant distants les uns des autres, aucun couplage magnétique n'est observé.

## 4. Détail des calculs

### 4.1. Calculs DFT périodiques

Les calculs de structure de bandes pour les clusters  $W_6Cl_{18}$  ont été effectués à l'aide de la méthode TB-LMTO-ASA [22]. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est celle de von Barth-Hedin [23]. Des corrections relativistes de type scalaire ont été incluses. Dans l'approximation ASA, des sphères centrées sur les atomes se recouvrant légèrement ont été utilisées. Dans le cas où tout l'espace de la maille élémentaire n'est pas inclus dans ces sphères, des sphères dites vides (ES), c'est-à-dire non centrées sur des atomes ont été introduites. La détermination de la position de ces sphères 'vides' et de leur rayon a été effectuée automatiquement [24].

La base LMTO complète comprend des fonctions 6s, 6p, 5d et 5f pour W et 4s, 3p et 3d pour Cl ; s, p et d pour les sphères vides. Les équations aux valeurs propres ont été résolues dans une base minimale selon la technique de Löwdin. L'intégration sur l'espace des points  $k$  a été effectuée selon la méthode du tétraèdre [25]. Les itérations SCF et les grandeurs moyennes ont

été calculées avec un jeu de 14 points  $k$  pour  $W_6Cl_{18}$ . Les courbes COHP permettant de déterminer la contribution d'un pic de densité à l'énergie d'une liaison quelconque dans le solide ont été calculées [26]. Pour ce faire, une base réduite a été utilisée [27]. Les structures de bandes, DOS et COHP ont été translatées de telle sorte que le niveau de Fermi corresponde au zéro de l'énergie.

## 4.2. Calculs DFT moléculaires

Les calculs DFT moléculaires ont été effectués sur les clusters de formule générale  $[W_6Cl_{12}^iCl_6^{aj}]^n$  ( $n = +2, +1, 0, -1, -2$ ) à l'aide du programme ADF [28] développé par Baerends and Co-workers [29]. Les corrections non locales d'échange de Becke [30] et de corrélation de Perdew [31] ont été introduites dans la fonctionnelle de densité locale (LDA) [32]. Les optimisations de géométrie ont été entreprises selon la méthode développée par Versluis et Ziegler [33]. La procédure de l'intégration numérique appliquée pour nos calculs a été développée par te Velde et al [34].

Les corrections relativistes ont été incorporées dans le cadre du formalisme ZORA (*Zeroth Order Regular Approximation*) [35-39]. Les orbitales atomiques de valence du tungstène et du chlore ont été décrites dans une base d'orbitales de type Slater (STO) [40], triple- $\zeta$  simple polarisation (TZP). Les orbitales de 1s à 4d du tungstène et de 1s à 2p du chlore ont été traitées dans l'approximation des « cœurs gelés » [41].

Pour plus de précision, nous avons entrepris une analyse en utilisant une base plus étendue de type quadruple- $\xi$  plus quadruple-polarisation (QZ4P) en considérant toujours les effets relativistes. Les optimisations de la géométrie ont été suivies par un calcul des fréquences vibrationnelles [42, 43]. Les résultats obtenus avec cette base sont similaires à ceux obtenus avec la base TZP. De même des calculs d'optimisation avec couplage spin-orbite ont été réalisés sur l'état singulet de  $W_6Cl_{18}$  en symétrie  $O_h$ , les variations sur les distances sont inférieures à 0,01Å.

La représentation des orbitales moléculaires a été réalisée à l'aide de l'interface graphique ADFgui (2007).



## Références

1. a) K. Wade, *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson éd. Wiley, Chichester, **1980** et références citées.  
b) D. M. P. Mingos, D. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice-Hall International Editions, London, **1990** et références citées.  
c) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley. New-York **1988**, 5<sup>ème</sup> édition.  
d) R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 515.  
e) R. Chevrel, M. Sergent, *dans Topics in Current Physics, Superconductivity in Ternary Compounds I*, Ø. Fischer, M. P. Maple, Eds., Springer Verlag : Berlin, **1982**.  
f) K. Yvon, Bonding and relationships between structure and physical properties in chevrel phase compounds, dans *Current Topics in Materials Science*, ed. E. Kaldis, North-Holland Publishing Company, **1979**.  
g) C. Perrin, M. Sergent, F. Le Traon, A. Le Traon, *J. Solid State Chem.* **1978**, 25, 197.
2. P. A. Vaughan, J. H. Sturtivant, L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5477.
3. a) T. Hughbanks, *Prog. Solid State Chem.* **1989**, 19, 329 et références citées.  
b) A. Simon, *Clusters and Colloids : From Theory to Applications*, G. Schmid, Ed., VCH Publishers, Inc. : New York, **1994**, 373.
4. a) Z. Lin, I. D. Williams, *Polyedron*, **1996**, 15, 3277 et références citées.  
b) S. Cordier, N. G. Naumov, D. Salloum, F. Paul, C. Perrin, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 219.
5. a) A. Simon, *Metals Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Eds ; Wiley-VCH : Weinheim, **1999** et références citées.  
b) C. Perrin, *M<sub>6</sub>L<sub>14</sub> and M<sub>6</sub>L<sub>18</sub> Units in Early Transition Element Cluster Compounds*, dans *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, éd. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, p. 1563.  
c) S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1994**, 31, 1049.  
d) S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *J. Solid State Chem.* **1995**, 120, 43.  
e) S. Cordier, C. Perrin, M. Sergent, *Mater. Res. Bull.* **1996**, 31, 683.
6. a) D. Bauer, D. Shafer, *J. Less. Common Met.* **1968**, 14, 476 C.  
b) B. Thaxton, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1461.  
c) B. Spreckelmeyer, H. G. von Shnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 386, 27.  
d) F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 812.

- e) F. W. Koknat, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 295.
- f) N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst. A* **1983**, *39*, 158.
- g) S. Ihmaine, C. Perrin, M. Sergent, *Acta Cryst. C* **1987**, *43*, 813.
- h) S. Ihmaine, C. Perrin, O. Pena, M. Sergent, *J. Less. Common Met.* **1988**, *137*, 323.
7. Y.-Q. Zheng, E. Jonas, J. Nuss, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1400.
8. A. Nägele, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 224.
9. S. Dill, M. Ströbele, S. Tragl, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 948.
10. S. Dill, J. Glaser, M. Ströbele, S. Tragl, H. -J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 987.
11. S. Tragl, M. Ströbele, J. Glaser, C. Vincent, R. Liusar, H. -J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3825.
12. M. Ströbele, T. Justel, H. Bettentrup, H. -J. Meyer *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 822.
13. M. Weisser, S. Tragl, H. -J. Meyer, *J. Clust. Sci.* **2009**, *48*, 3825.
14. R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711.
15. a) J. R. Perumareddy, A. D. Liehr, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 249.  
 b) S.T. Spees, J. R. Perumareddy, A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6626.
16. R. Rossi Angelo, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 365
17. T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital interactions in chemistry*. Wiley, New-York, **1985**, p. 312.
18. T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1150.
19. a) F. Ogliaro, Thèse de l'université de Rennes 1, **1997**.  
 b) F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, C. Perrin, J. -Y. Saillard, M. Sergent, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6199.
20. B. Fontaine, Thèse de l'université de Rennes 1, **2006**.
21. H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. Lon. Ser-A.* **1937**, *161*, 220.
22. a) O.K. Andersen *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 3060.  
 b) O.K. Andersen *Europhys. News* **1981**, *12*, 4.  
 c) O.K. Andersen, dans *The Electronic Structure Of Complex Systems*; P. Phariseau, W.M. Temmerman, Eds, Plenum Publishing Corporation : New York, **1984**.  
 d) O.K. Andersen, O. Jepsen *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 2571.  
 e) O.K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob, dans *Electronic Band Structure and its Application*; M. Yussouf, Ed; Springer-Verlag: Berlin, **1986**.  
 f) H. L. Skriver, *The LMTO Method* ; Springer-Verlag: Berlin, **1984**.
23. U. von Barth, L. Hedin *J. Phys. C.* **1972**, *5*, 1629.
24. O. Jepsen, O. K. Andersen *Z. Phys. B* **1995**, *97*, 35.

25. P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen *Phys. Rev. B* 1994, 49, 16223.
26. R. Dronskowski, P. E. Blöchl *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8617.
27. F. Boucher, R. Rousseau *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 2351.
28. Amsterdam Density Functional (ADF) program, release 2006.01 (Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, **2006**, [http:// www.scm.com](http://www.scm.com)).
29. a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.  
b) E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, S12, 169.  
c) P. M. Boerrigter, G. te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, 33, 87.  
d) G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* **1992**, 99, 84.
30. A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1988**, 38, 3098.
31. a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1986**, 33, 8822.  
b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1986**, 34, 7046.
32. S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
33. L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
34. G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. J. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, 22, 931.
35. E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597.
36. E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783.
37. E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6505.
38. E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 57, 281.
39. E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8943.
40. a) J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *Data Nucl. Data Tables*, **1982**, 26, 483.  
b) E. van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 1142.
41. a) S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9347.  
b) S. J. A. van Gisbergen, V. P. Osinga, O. V. Gritsenko, R. van Leeuwen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3142.
42. L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 9005.
43. L. Fan, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10890.

# **CHAPITRE QUATRIEME**

**Analyse de la structure électronique et du  
mode de liaison dans les clusters de type  
 $M_6L_{14}$**

## Introduction

Comme nous l'avons mentionné dans le deuxième et le troisième chapitre, la famille des clusters à ligands donateurs  $\pi$  ( $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ , ....etc) est constituée essentiellement de composés octaédriques avec des propriétés très particulières et souvent inattendues. L'exemple le plus connu de ce type de matériaux est représenté par les célèbres phases de Chevrel  $M_xMo_6Y_8$  ( $Y = S, Se, Te$ ), parmi lesquelles  $PbMo_6S_8$  présente des propriétés supraconductrices [1], et leurs analogues moléculaires de type  $M_6L_{14}$  [2] (figure IV.1).

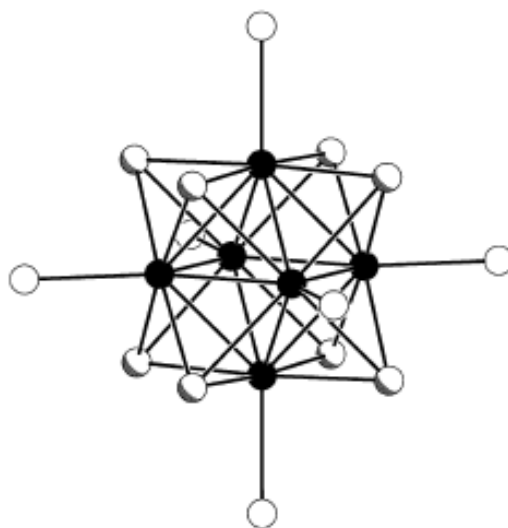


Figure IV.1 : Arrangement structural des clusters de type  $M_6L_{14}$

Les premiers clusters octaédriques à faces pontées  $M_6L^i_8L^a_6$  synthétisés comportaient les éléments de transition de la gauche du tableau périodique comme le Molybdène et le Tungstène avec des comptes électroniques généralement de 24 EM [2]; et grâce aux travaux de D. Frenske en Allemagne [3] et R. H. Holm aux états unis sur la composés du rhénium [4], la chimie des clusters à beaucoup évoluée et ces édifices ont connu un essor considérable et ont suscité un grand intérêt au niveau mondial. Ces espèces sont maintenant accessibles aux éléments de la droite du tableau périodique comme le fer et le cobalt et aux éléments de l'extrême droite tel que le palladium avec des comptes électroniques plus élevés variant de 24 à 48 EM. Une série de ces composés est reportée dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. *Clusters  $M_6L^i_8L^a_6$  caractérisés par diffraction des rayons X avec différents comptes électroniques*

composé	$d_{M-M}(\text{Å})$	NEVM*	Ref
$[\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8\text{Br}^a_6]^{2-}$	2,62	24	[5]
$[\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8\text{Cl}^a_4(\text{PBu}_3)^a_2]$	2,62	24	[6]
$[\text{Mo}_6\text{Cl}^i_8\text{Cl}^a_2\text{Et}^a_2(\text{PBu}_3)^a_2]$	2,61	24	[6]
$[\text{Mo}_6\text{Cl}^i]_7\text{S}^i\text{Cl}^a_6]^{3-}$	2,61	24	[7]
$[\text{W}_6\text{Cl}^i_8\text{Cl}^a_4(\text{PBu}_3)^a_2]$	2,63	24	[8]
$[\text{Re}_6\text{Cl}^i_4\text{Se}^i_4\text{Cl}^a_6]$	2,61	24	[9]
$[\text{Re}_6\text{Cl}^i_3\text{Se}^i_5\text{Cl}^a_6]^-$	2,61	24	[10]
$[\text{Re}_6\text{Cl}^i_2\text{Se}^i_6\text{Cl}^a_6]^{2-}$	2,61	24	[10]
$[\text{Re}_6\text{Cl}^i_3\text{Se}^i_5\text{Cl}^a_6]^{2-}$	2,61	24	[11]
$[\text{W}_6\text{S}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]$	2,66	20	[12]
$[\text{Mo}_6\text{Se}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]^-$	2,67	21	[13]
$[\text{Nb}_6\text{I}_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$	2,75	22	[14]
$[\text{Fe}_6\text{S}^i_8(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$	2,62	30	[15]
$[\text{Fe}_6\text{S}^i_8(\text{PEt}_3)_6]^+$	2,64	31	[16]
$[\text{Co}_6\text{Se}^i_8(\text{PPh}_3)_6]^+$	2,90	37	[17]
$[\text{Co}_6\text{Te}^i_8(\text{PEt}_3)_6]$	3,23	38	[18]
$[\text{Pd}_6\text{S}^i_8(\text{PPh}_3)_6]$	3,03	48	[19]

\*Nombre d'électrons de valence métallique

Notons que les clusters à cœur métallique octaédrique  $M_6L^i_8$  ou  $M_6L^i_{12}$  sont liés à des ligands apicaux  $L^a$  qui complètent la sphère de coordination. Les composés  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) et  $\text{A}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  ( $A = \text{Rb}, \text{Bu}_4\text{N}$ ) ont récemment été obtenus [20]. Ceux-ci présentent les mêmes motifs octaédriques isolés  $\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  que dans les composés précédemment synthétisés comme  $\text{HgMo}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{X}_{14}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{PbMo}_6\text{X}_{14}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) et  $\text{Rb}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$  [21-24] (Figure IV.2).

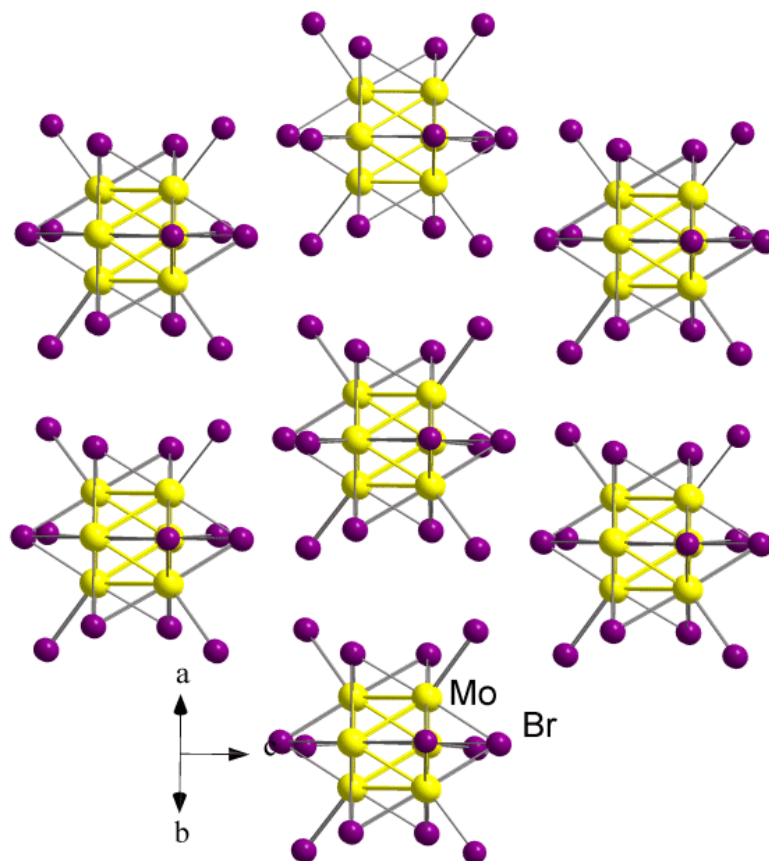


Figure IV.2. *Structure cristallographique de Cs<sub>2</sub>Mo<sub>6</sub>Br<sub>14</sub>*

Les ligands sont en général très labiles et facilement substitués en solution par d'autres entités coordinantes qui peuvent être organiques, organométalliques, inorganiques ou encore hybrides organiques/inorganiques. Ainsi, récemment, la substitution de un ou plusieurs ligands dans le motif octaédrique a conduit à la formation de chalcogénures de molybdène de formule  $\text{Mo}_6\text{X}^i_{8-n}\text{Q}^j_n\text{X}^a_6$  (X = halogène, Q = Chalcogène) [25]. Cette substitution a contribué au changement des propriétés géométriques et par conséquent la modification des propriétés physico-chimiques telles que le compte électronique, la symétrie, la charge anionique, les propriétés magnétiques ou optiques ou encore les potentiels d'oxydo-réduction. De tels composés sont susceptibles de présenter des propriétés physiques originales en fonction du compte d'EM et de la force des interactions entre les différents motifs dans le réseau solide.

## 1. Analyse de la structure électronique des clusters $M_6L_{14}$

### 1.1. Etude qualitative de la structure électronique de clusters $M_6L_{14}$ à 24 EM

Comme pour ses analogues  $M_6L_{18}$ , la coordination locale autour de chaque atome métallique dans un cluster  $M_6L_{14}$  est pyramidale. Une étude qualitative d'un fragment de type  $ML_5$  pseudo-octaédrique nous permettra donc d'analyser facilement la structure électronique des clusters octaédriques. Un fragment de type  $ML_5$  de symétrie  $C_{4v}$  peut être obtenu par simples interactions métal-ligands ou simplement en enlevant un ligand à un complexe de type  $ML_6$ . La couche d incomplète du métal de transition confère à cet atome un caractère accepteur d'électrons. La levée de dégénérescence des orbitales d est causée par l'action du champ exercé par les ligands, ce qui conduit aux différentes configurations du complexe (Voir Chapitre 3).

Nous ne sommes pas les premiers à nous intéresser de point de vue théorique à ce genre de composés. Johnston et Mingos notamment ont montré à l'aide de calculs en méthode de Hückel étendue [26] que le compte approprié à ce type de clusters est de 24 EM [27]; ce qui correspond à un schéma localisé de la liaison chimique (deux électrons / deux centres) pour lequel les atomes métalliques et les ligands vérifient respectivement la règle des 18 électrons et la règle de l'octet. Ce modèle associe 24 électrons aux 12 arêtes de la cage métallique octaédrique, 12 électrons aux 6 liaisons métal-ligand terminal et 48 électrons aux 24 liaisons métal-ligand ponteur soit un total de 84 électrons de valence du cluster parmi les quels 60 électrons concernent les 30 orbitales à caractère s et p d'où le compte est de 24 EM.

Le compte électronique approprié à un cluster peut être déduit à partir de son diagramme d'OM dont la complexité augmente avec la nucléarité du cluster, c'est-à-dire avec le nombre de métaux. Souvent pour les complexes mononucléaires ou binucléaires, la caractérisation de quelques orbitales moléculaires frontières, particulièrement la HOMO et la LUMO permet une bonne corrélation entre la structure électronique et les liaisons chimiques. Contrairement pour les clusters, la HOMO et la LUMO seules ont peu d'effet sur la stabilité et la réactivité du cluster. Pour décrire la structure électronique et les liaisons intermétalliques, on doit considérer plusieurs orbitales frontières qu'on peut, dans le cas de clusters octaédriques, déduire directement à partir du diagramme d'OM du fragment pseudo-octaédrique  $ML_5$



L'interaction de 6 fragments  $M(L_{1/3})_4L$  de symétrie  $C_{4v}$  permet l'obtention du cluster octaédrique  $[M_6L_8L_6^a]$ , elle génère 30 niveaux liants totalement occupés à caractère ligand. Dont 6 niveaux sont associés aux liaisons métal-ligand terminal et 24 niveaux associés aux liaisons métal-ligand ponteur, et 30 niveaux antiliants totalement vacants à caractère métallique s, p prépondérant. Les orbitales moléculaires non liantes du fragment  $ML_5$  génèrent 24 orbitales frontières O.F. à caractère (d) métallique prépondérant.

A l'aide de la théorie des groupes on peut facilement dériver les orbitales moléculaires du cluster. Les 6 OF  $\sigma$  se combinent pour donner un niveau  $a_{1g}$  liant, un niveau  $t_{1u}$  non liant et un niveau  $e_g$  antiliant. La combinaison des 12 OF  $\pi$  donne 2 niveau  $t_{1u}$  et  $t_{2g}$  liants et 2 niveaux  $t_{1g}$  et  $t_{2u}$  antiliants. Les 6 OF de type  $\delta$  se combinent pour donner 3 niveaux :  $e_g$  liant,  $t_{2u}$  non liant et  $a_{2g}$  antiliant. Donc l'interaction de 6 fragments de type  $ML_5$  génère 4 niveaux liants ( $a_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + e_g$ ), 2 niveaux non liants ( $t_{2u} + t_{1u}$ ) et 4 niveaux antiliants ( $t_{2u} + a_{2g} + t_{1g} + e_g$ ).

Sur le diagramme qualitatif d'OM de la figure IV.3 nous remarquons l'existence de niveaux de même symétrie. A gauche du diagramme (a), on a deux niveaux de symétrie  $e_g$  deux niveaux de symétrie  $t_{1u}$  et deux niveaux de symétrie  $t_{2u}$ , ce fait entraîne une interaction au sein de chacun de ces couples d'orbitales. Dans le cas des niveaux  $e_g$  et  $t_{1u}$  qui ne sont pas proches en énergie, cette interaction est relativement faible. Par contre, dans le cas niveaux  $t_{1u}$  elle est particulièrement forte. Ce mélange au second ordre conduit finalement à la formation de trois niveaux liants ( $e_g + t_{1u} + t_{2u}$ ) et trois niveaux antiliants ( $e_g + t_{1u} + t_{2u}$ ) largement séparés. Au bilan l'interaction des OF du fragment  $ML_5$  génère 24 OF du cluster, parmi lesquelles 12 OM métalliques liantes de symétrie ( $a_{1g} + e_g + t_{1u} + t_{2u} + t_{2g}$ ) et 12 OM métalliques antiliantes de symétrie ( $a_{2g} + e_g + t_{1g} + t_{1u} + t_{2u}$ ) dans le groupe  $O_h$ .

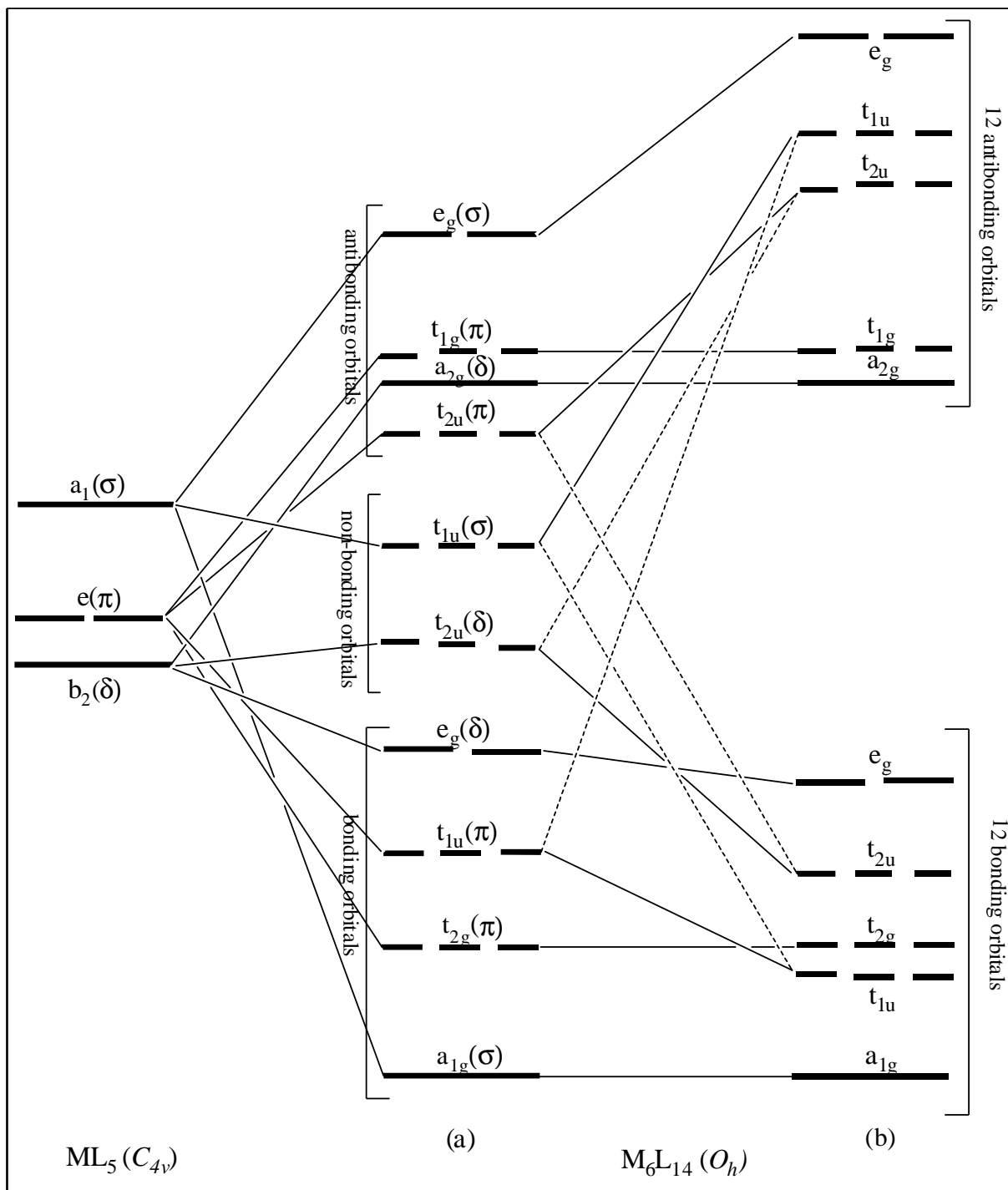


Figure IV.3 : Diagramme de corrélation entre un fragment de type  $ML_5$  et un cluster octaédrique à faces pontées de type  $M_6L_8L_6$ .

Il est clair, dans ce cas, que le compte favorable pour ce type de clusters correspond à l'occupation des 12 OM métalliques liantes, soit un total de 24 électrons métalliques.

## 2. Etude du cluster $[M_6Cl_8X^a_6]^{2-}$ (M=Mo, W) et (X=Cl, Br, I)

Les clusters octaédriques  $[M_6Cl_8X^a_6]^{2-}$  ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales et théorique [28, 29]. Ils possèdent généralement un compte de 24 EM et présentent des distances intermétallique très courtes, dans le cas des composés au Molybdène par exemple on trouve des séparations de l'ordre de 2.65 Å contre 2.72 Å rencontrées dans l'élément métallique ce qui traduit de très fortes interactions au sein du cœur métallique.

### 2.1. Structure cristallographique

En 1972, Peter C. Healy et collaborateurs ont pu déterminer, par diffraction des rayons-X sur monocristal, la structure cristallographique des composés de formule générale  $Cs_2[M_6Cl_8X^a_6]$  avec (M=Mo, W) et (X=Cl, Br, I) [5]. Ce type de clusters cristallise dans le groupe d'espace  $P_{31C}$  du système trigonal. Les paramètres de maille pour les différents composés sont résumés dans le tableau IV.2.

L'anion  $[M_6Cl_8X^a_6]^{2-}$  est constitué d'un cœur métallique octaédrique dont les faces sont pontées par les atomes de Chlore et les sommets liés à des halogènes (X=Cl, Br, I) , les angles XMCI sont peu différent de 90°. Les distances moyennes métal-métal sont de 2.601Å pour les clusters au tungstène et de 2.616 Å pour les clusters au Molybdène.

Tableau IV.2 : Paramètres de maille de cluters  $[M_6Cl_8X^a_6]$

X	MO		W	
	a	c	a	c
Cl	9.83(5)	14.31(3)	9.86(2)	14.30(3)
Br	10.10(2)	14.70(1)	10.07(3)	14.75(1)
I	10.33(3)	15.55(3)	10.34(4)	15.53(3)

### 2.2. Analyse EHT de la structure électronique du composé modèle $[Mo_6Cl_8Cl^a_6]^{2-}$

Nous avons effectué des calculs d'orbitales moléculaires en méthode de Hückel étendue (EHT), à l'aide du logiciel CACAO (*de l'anglais Computer Aided Composition of Atomic*

*Orbitals*) [30] sur le cluster  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$  dont la structure a été modélisée en symétrie octaédrique  $O_h$ , avec des distances moyennes, Mo-Mo de 2.616 Å, Mo-Cl<sup>i</sup> de 2.46 Å et Mo-Cl<sup>a</sup> de 2.42 Å, calculées à partir des coordonnées de la structure cristallographique.

Le diagramme d'OM est représenté sur la figure IV.4, il est en accord avec le diagramme obtenu qualitativement (figure IV.3). L'occupation des niveaux correspond au compte idéal de 24 EM. Le plus haut niveau occupé (HOMO) est de symétrie  $e_g$ , le plus bas niveau vacant (LUMO) est de symétrie  $a_{2g}$  ; l'écart énergétique entre ces deux niveau est de 1.46 eV, il traduit une bonne stabilité du cluster.

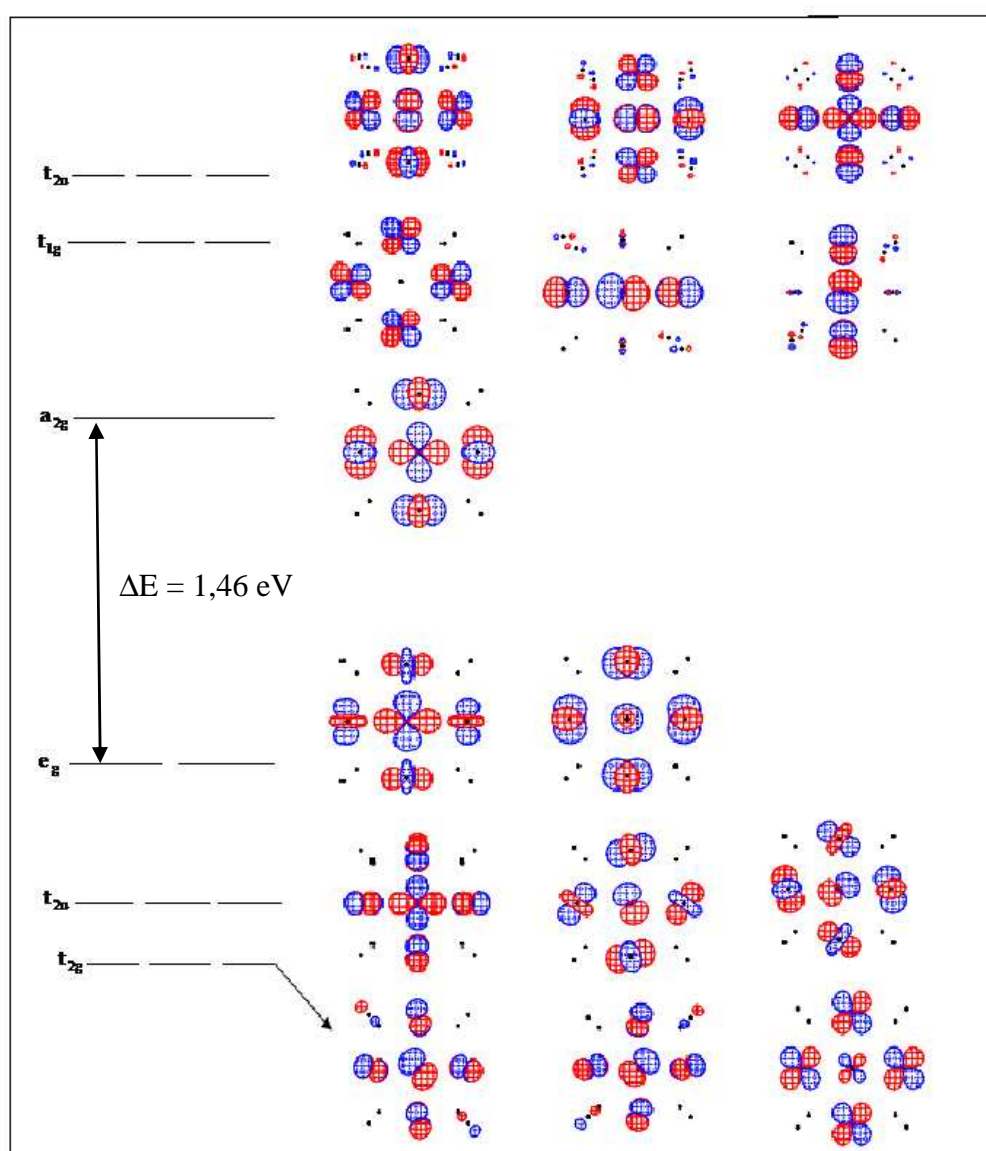


Figure IV.4 : Diagramme des orbitales moléculaires de  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$  obtenus par un calcul EHT à l'aide du logiciel CACAO

La population de recouvrement Mo-Mo de 0,238 correspond à une forte interaction entre les métaux ce qui explique les distances courtes entre ces derniers dans ce type de composés. La population de recouvrement Mo-Cl<sup>i</sup> de 0,366 et Mo-Cl<sup>a</sup> de 0,358 ainsi que les charges nettes respectivement de 0,055 et -0,656 révèlent de bonnes interactions métal-ligand avec un transfert de charge de la sphère covalente vers les ligands apicaux qui sont les plus proches des entités cationiques de la structure.

### 2.3. Effet de la substitution des ligands terminaux

Pour étudier l'effet de la substitution des ligands terminaux sur la structure électronique des clusters, nous avons effectués des calculs orbitales en substituant le brome une première fois par le chlore ensuite par l'iode tout en gardant la distance métal-ligand terminal constante.

Les valeurs des populations de recouvrement Mo-Mo et Mo-ligands, et des charges nettes (Mo, Cl) ne changeant pratiquement pas révèlent dans tous les cas de fortes interactions Mo-L<sup>a</sup> varient considérablement. Ce qui implique des interactions fortes en parcourant le groupe VII A du tableau périodique de haut en bas à cause de la taille et de l'électronégativité du ligand ; on s'attend alors à des clusters avec des distances M-L<sub>t</sub> plus courtes dans l cas du Chlore et plus longues dans le cas de l'iode. Les résultats des calculs sont résumés dans les tableaux IV.3 et IV.4.

Cette substitution. Comme le montre la figure IV.10, n'a aucun effet sur la stabilité du cluster. En effet, les niveaux d'énergie restent pratiquement non perturbés. On a toujours 12 niveaux métalliques liants occupés et 12 niveaux antiliants vacants répondant au compte idéal de 24 EM .l'écart énergétique HOMO-LOMO est significatif dans les trois cas. Les niveaux résultants des combinaisons  $d\sigma/d\pi$  subissent une légère déstabilisation sous l'effet des orbitales de valence (s, p) des ligands terminaux.

Tableau IV.3 : Population de recouvrement dans les espèces  $[Mo_6Cl_8L^a_6]^{2-}$

	<b>Mo-Mo</b>	<b>Mo-Cl</b>	<b>Mo-L<sup>a</sup></b>
$[Mo_6Cl_8Cl_6]^{2-}$	0.238	0.366	0.358
$[Mo_6Cl_8Br_6]^{2-}$	0.237	0.369	0.375
$[Mo_6Cl_8I_6]^{2-}$	0.237	0.364	0.503

Tableau IV.4. Charges nettes calculées pour les espèces  $[Mo_6Cl_8L_6]^{2-}$

	Mo	Cl	L <sub>T</sub>
$[Mo_6Cl_8Cl_6]^{2-}$	0.249	0.055	-0.656
$[Mo_6Cl_8Br_6]^{2-}$	0.212	0.058	-0.623
$[Mo_6Cl_8I_6]^{2-}$	0.161	0.052	-0.463

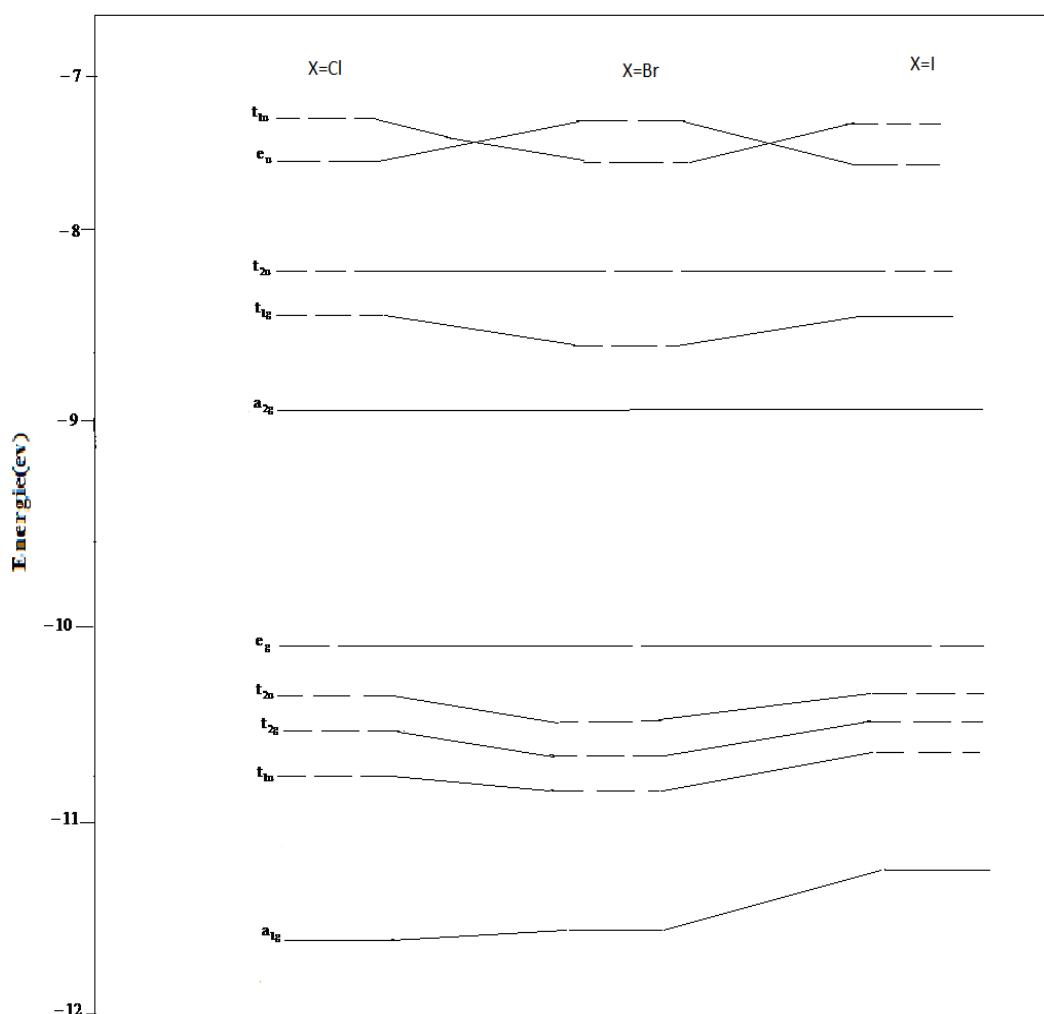


Figure IV.4 : Diagramme de corrélation entre cluster de type  $[Mo_6Cl_8X_6]^{2-}$   
Avec  $X=Cl, Br, I$ .

Les résultats du traitement réalisé par L. M. Robinson [31] sur les mêmes clusters  $[Mo_6Cl_8X_6]^{2-}$  révèlent que la densité électronique de valence est dominée par les orbitales 4d du

Molybdène. Les orbitales 5s et 5p se trouvent dans la région limitée par le cœur métallique d'une part et les ligands ponteurs d'autre part, formant ainsi un champ de conduction électronique qui facilite le transfert de charges. La substitution des ligands terminaux nous montre la stabilité de la structure électronique et la rigidité du cœur métallique ponté  $[M_6L_8]$  de ces édifices.

#### 2.4. Effet de la variation de la distance métal-métal

Pour étudier l'effet de la variation de la distance métal-métal, sur la structure électronique voire la stabilité du cluster, nous avons effectué des calculs sur le cluster  $[Mo_6(\mu_3Cl)_8Br_6]^{2-}$  en variant les distances Mo-Mo tout en gardant constantes les distances Mo-Cl et Mo-Br.

L'exploitation des résultats montre que l'allongement des distances intermétalliques conduit à une stabilisation importante des 3 niveaux  $a_{2g}$ ,  $t_{1g}$  et  $t_{2u}$  à cause de la diminution du caractère métallique antiliant ( $d\delta/d\pi$ ), cette stabilisation n'est pas aussi remarquable pour les autres niveaux métalliques antiliants, ceci est dû à leur caractère métallique  $\sigma$ .

A partir de la distance Mo-Mo de 3 Å, ces orbitales s'approchent du bloc des 12 OM métalliques liantes et un écart énergétique se creuse entre le niveau  $t_{2g}$  et le niveau  $t_{1u}$  directement supérieur. Le compte électronique le plus favorable dans ce cas correspond à l'occupation des niveaux stabilisés ( $a_{2g} + t_{1g} + t_{2u}$ ) qui donne un total de 38 électrons et le composé aura une charge formelle de -16  $[M_6Cl_8Br_6]^{16-}$  ce qui n'est pas réaliste. Cette variation est illustrée par le diagramme de Walsh, obtenu à l'aide du logiciel CACAO, sur la figure IV.5.

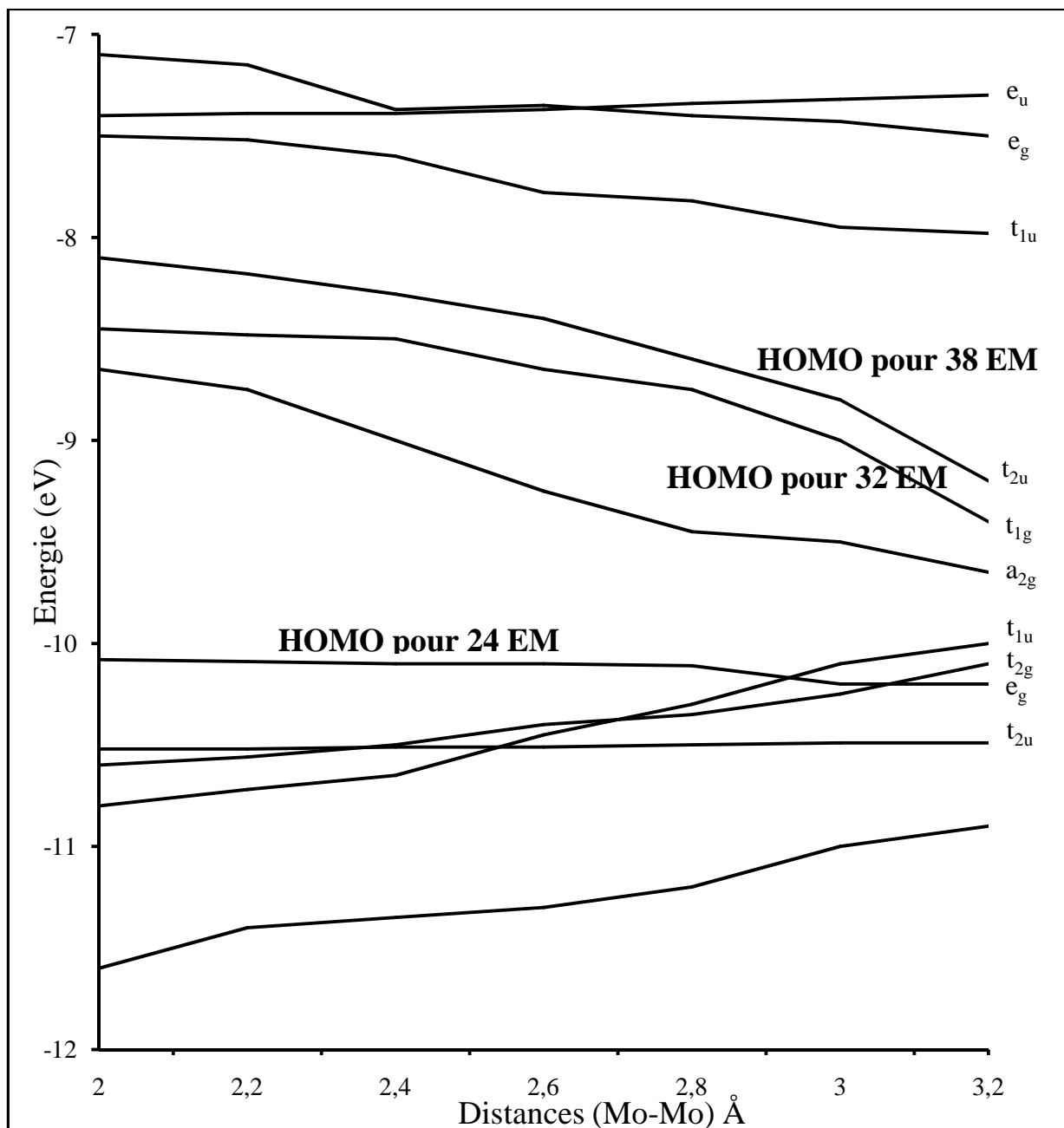


Figure IV.5. Diagramme de Walsh pour les variations métal-métal dans le cluster  $[Mo_6Cl_8Br_6]^{2-}$ .

### 2.5. Analyse DFT de la structure électronique des clusters $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ (X = Cl, Br, I)

Les calculs DFT moléculaires ont été, dans un premier temps, entrepris pour optimiser la géométrie des clusters  $[Mo_6Cl_8Cl_6]^{2-}$  en symétrie  $O_h$ . Un écart énergétique significatif de 2,62 eV est calculé comme le montre le diagramme DFT des orbitales moléculaires représenté dans la figure IV.5. Ceci indique la bonne stabilité de ces clusters pour un compte de 24 EM en total accord avec l'approche qualitative.



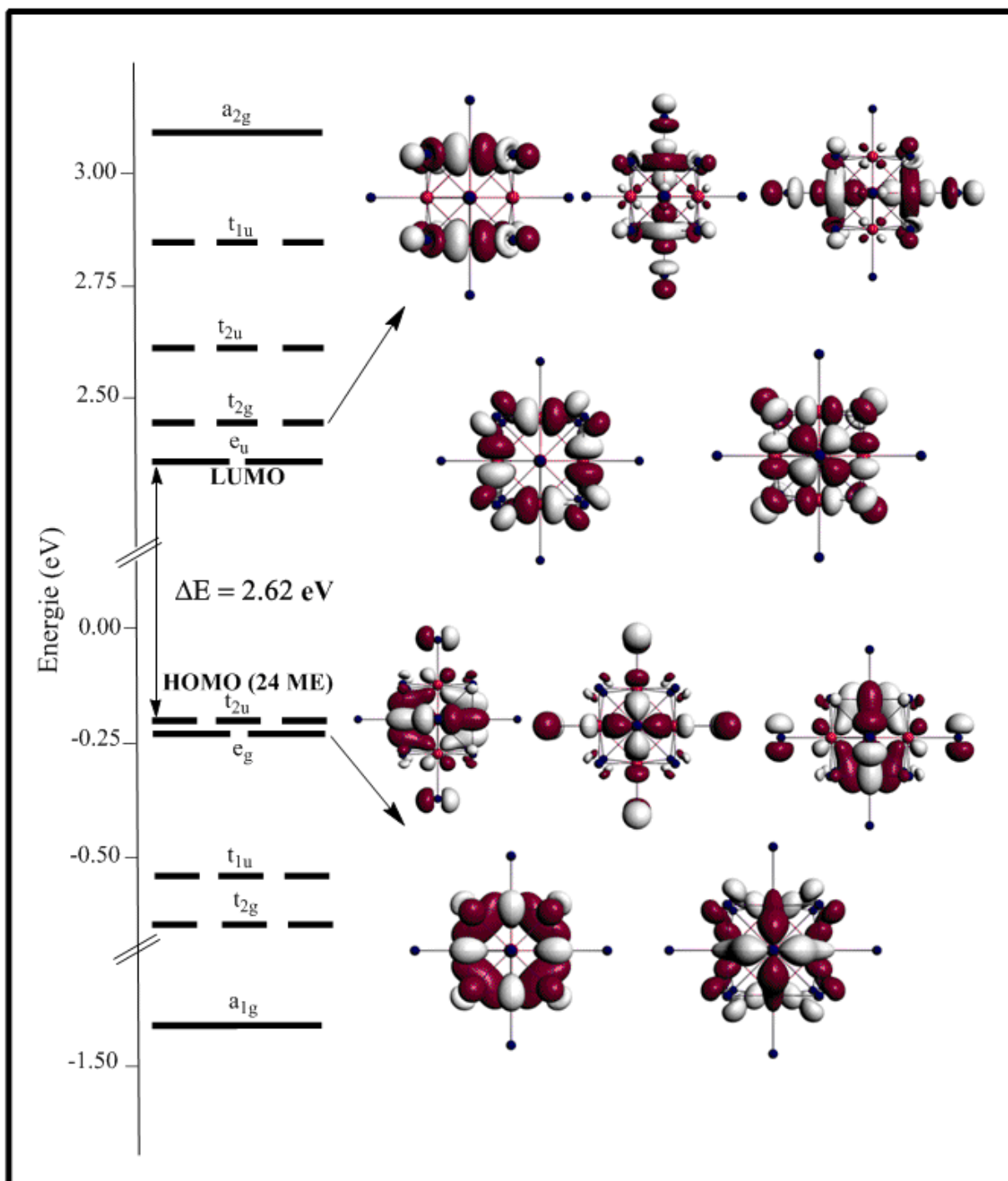


Figure IV.5. Diagramme DFT d'orbitales moléculaires de  $[Mo_6Cl_8Cl_6]^{2-}$  en symétrie  $O_h$ .

Cependant, sur le diagramme d'OM, obtenu à l'aide du logiciel ADF (de l'anglais *Amsterdam Density Functional*) (Annexe 1) [32] pour le cluster  $[Mo_6Cl_8Cl_6]^{2-}$  en symétrie  $O_h$  (Figure IV.5), on remarque la présence d'un niveau de symétrie  $e_u$  parmi les plus bas niveaux

vacants. Ce niveau n'est pas prévu par l'approche qualitative (Figure IV.3), l'analyse des résultats des optimisations de géométrie qui sont plus précis que les calculs EHT montre que ce niveau est une combinaison antiliante des niveaux  $d\delta$  et  $d\pi$  qui donne la symétrie  $e_u$  et qui est plus basse en énergie que les OM  $t_{2u}$  et  $t_{2g}$ .

Notons que, contrairement à ce qui est observé par l'analyse en méthode de Hückel étendue, la HOMO est de symétrie  $t_{2u}$  et la HOMO-1 de symétrie  $e_g$ , cette conversion entre les niveaux est due à l'écart très faible les séparant. Les résultats des calculs sont en accord avec les conclusions de l'analyse qualitative, on a 12 niveaux liants totalement occupés ( $a_{1g} + t_{2g} + t_{1u} + t_{2u} + e_g$ ) et 12 niveaux antiliants totalement vacants ( $e_u + t_{1g} + t_{2u} + t_{1u} + a_{2g}$ ), d'où le compte optimal de 24 EM.

Les résultats des différents calculs reportés en littérature concernant ce type de clusters, à savoir le traitement DV- $X\alpha$ , SCF-MS- $X\alpha$  et EHC, présentent tous un large écart énergétique HOMO-LUMO séparant les 12 niveaux métalliques liants des 12 niveaux antiliants et confèrent une configuration à couche fermée aux clusters  $[M_6L_8L_6]$  [33]. Mais seuls les calculs en méthode de Hückel étendue respectent les symétries des niveaux données par l'approche théorique.

## 2.6. Structure électronique des clusters $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ ( $X = Cl, Br, I$ )

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure électronique des espèces octaédriques  $[Mo_6X_{14}]^{2-}$  ( $X = Cl, Br, I$ ) à 24 EM dont une série est donné dans le Tableau IV.1. Le diagramme de corrélation entre les OM calculées pour l'ensemble des trois clusters halogénures de molybdène dont la géométrie a été optimisée dans le groupe de symétrie  $O_h$ , sont représentés sur la figure IV.6 [34]. Les résultats des optimisations de géométrie sont rassemblés dans le tableau IV.4. Cette analyse nous a permis de déduire que quel que soit l'halogène, un large écart énergétique sépare les niveaux occupés des niveaux vacants pour un compte d'EM égal à 24. Cet écart diminue avec l'électronégativité de l'halogène. Contrairement à ce qui est attendu au vu des études théoriques menées à l'aide de calculs EHT, la HOMO n'est pas un niveau doublement dégénéré de symétrie  $e_g$  mais un niveau triplement dégénéré de symétrie  $t_{2u}$ . Cette OM présente un faible caractère antiliant Mo- $X^a$ . L'OM de symétrie  $e_g$ , calculée par la méthode EHT comme étant la HOMO pour ces clusters halogénés

est située quelques centièmes d'eV sous l'OM  $t_{2u}$ . A la différence de cette dernière, cette OM de symétrie  $e_g$  présente un caractère métallique prédominant.

Les géométries optimisées des clusters  $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$  sont comparées à celles des structures caractérisées expérimentalement par diffraction des rayons X sur monocristal. La moyenne des distances Mo-Mo, Mo-X<sup>i</sup> et Mo-X<sup>a</sup> est donnée dans le tableau IV.5. Les distances optimisées sont en moyenne supérieure d'environ un demi-dixième d'Å aux moyennes des distances expérimentales. Ceci est assez fréquemment observé en chimie des clusters de métaux de transition. Concernant les variations structurales selon la nature de l'halogène, l'évolution des géométries des clusters optimisés est en accord avec celle des géométries expérimentales, à savoir une dilatation du cœur octaédrique lorsque l'halogène est plus lourd ainsi qu'une augmentation des distances métal-ligand. Ces évolutions sont liées à l'encombrement stérique des halogènes.

Tableau IV.5. Paramètres géométriques (Å) des espèces  $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$  expérimentales et optimisées moyennées (valeurs en italique).

	X = Cl <sup>a</sup>	X = Br <sup>b</sup>	X = I <sup>c</sup>
Mo-Mo	2,67	2,71	2,73
	<i>2,61</i>	<i>2,63</i>	<i>2,68</i>
Mo-X <sup>i</sup>	2,55	2,68	2,87
	<i>2,47</i>	<i>2,59</i>	<i>2,77</i>
Mo-X <sup>a</sup>	2,48	2,66	2,93
	<i>2,45</i>	<i>2,61</i>	<i>2,86</i>

Distances expérimentales calculées à partir des structures de :

<sup>a</sup>  $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ ,  $\text{PbMo}_6\text{Cl}_{14}$  et  $\text{SnMo}_6\text{Cl}_{14}$

<sup>b</sup>  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$  et  $\text{PbMo}_6\text{Br}_{14}$

<sup>c</sup>  $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{I}_{14}$  et  $\text{PbMo}_6\text{I}_{14}$

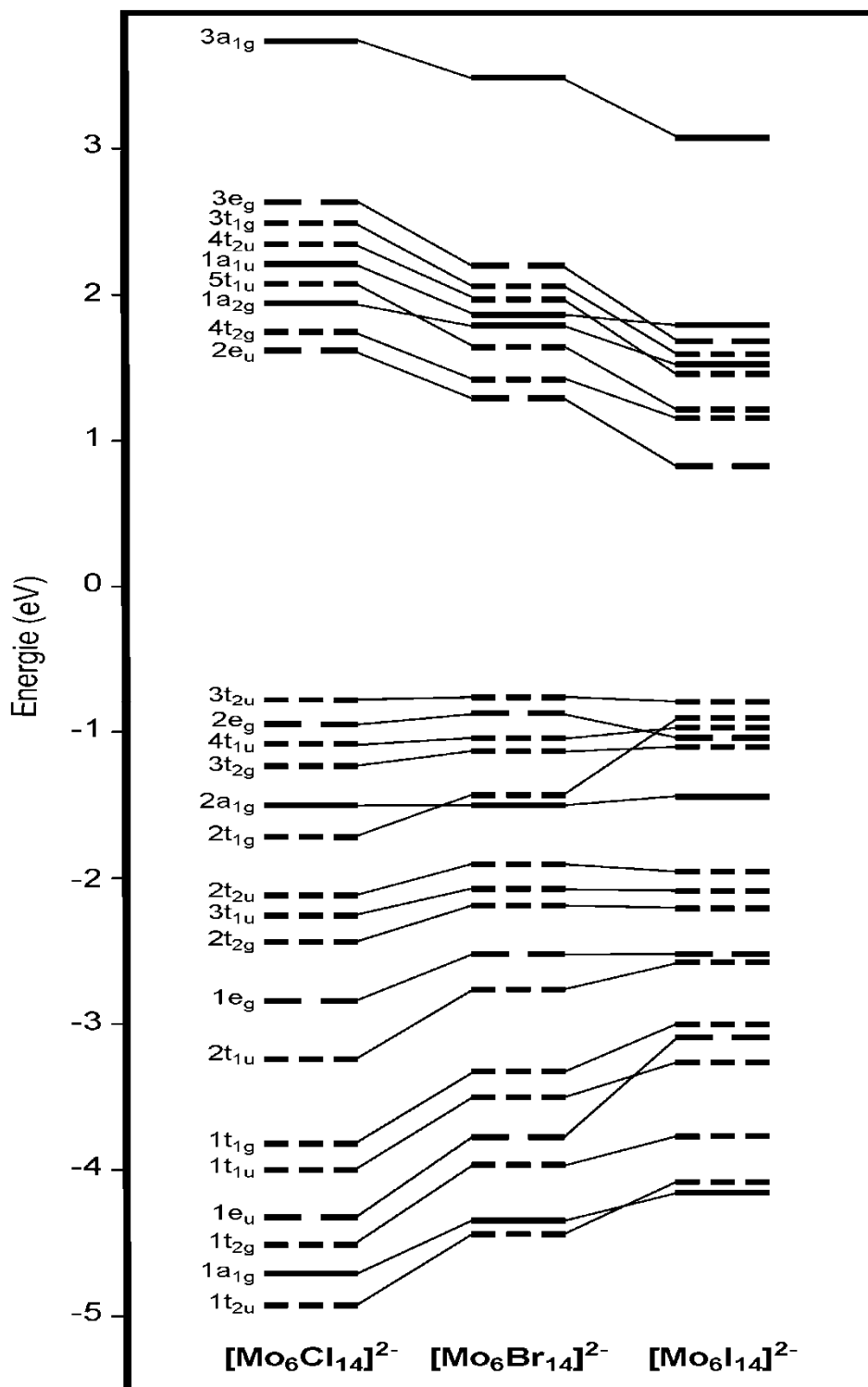


Figure IV.6. Diagrammes DFT d'OM des halogénures de molybdène  $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ .

Dans le tableau IV.6 on résume les charges nettes calculées selon Mulliken [35] et Hirshfeld [36] qui sont comparables de point de vue caractère à celles calculées par la méthode

de Hückel étendue. Les liaisons dans le cœur métallique sont renforcées par le caractère liant métal-métal et sont de nature covalente avec les ligands inner, cette sphère covalente est stabilisée par le caractère ionique métal-ligand apical sans oublier de noter les fortes répulsions entre les ligands terminaux et apicaux.

Tableau IV.6: Charges nettes de Hirshfeld et Mulliken dans des  $[Mo_6Cl^i_8L^a_6]^{2-}$  ( $L = Cl, Br, I$ )

Cluster	Charges Nettes de Hirshfeld			Charges Nettes de Mulliken		
	Mo	Cl <sup>i</sup>	X <sup>a</sup>	Mo	Cl <sup>i</sup>	X <sup>a</sup>
$[Mo_6Cl^i_8Cl^a_6]^{2-}$	0.145	-0.046	-0.418	0.444	-0.172	-0.548
$[Mo_6Cl^i_8Br^a_6]^{2-}$	0.144	-0.049	-0.412	0.372	-0.116	-0.551
$[Mo_6Cl^i_8I^a_6]^{2-}$	0.138	-0.040	-0.418	0.268	-0.090	-0.467

L'existence de clusters au molybdène ou au tungstène, métaux pauvres en électrons avec ce compte électronique de 38 EM paraît trop hypothétique. Ce compte électronique excédentaire est par contre favorable pour les clusters aux métaux de la droite du tableau périodique des éléments tels que le cobalt.

Notons que La population de recouvrement Mo-Mo devient très faible égale à -0.001 indiquant un caractère antiliant Mo-Mo .l'occupation des niveaux antiliants stabilisés pour de larges séparations Mo-Mo pourra entraîner la cassure de la cage métallique par contre la population de recouvrement Mo-Cl (0.365) et Mo-Br (0.351) restent fortes comparées à celles obtenues pour le compte de 24 EM.

### 3. Etude des propriétés électroniques des clusters riches et déficients en électrons

Les clusters octaédriques de métaux de transition de type  $M_6L_{14}$  ont été pendant plusieurs années réservés aux éléments métalliques de la gauche du tableau périodique. Aujourd'hui, sous l'impulsion de quelques groupes comme ceux de R .H. Holm aux états unis et D. Frenske en Allemagne [3, 4, 11] ce type de clusters présente des cages métalliques avec les métaux de transition de la droite de ce tableau. Une série de ces composés avec quelques unes de leurs propriétés est reportée dans le tableau IV.7.

Tableau IV.7. Clusters  $M_6L^i_8L^a_6$  caractérisés par diffraction des rayons X avec différents comptes électroniques

composé	$d_{M-M}(\text{Å})$	NEVM <sup>a</sup>	Remarques	Ref
$[\text{Mo}_6\text{S}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]$	2.66	20	Rouge violet	[13]
$[\text{Mo}_6\text{Se}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]$	2.70	20	Bleu	[13]
$[\text{Mo}_6\text{S}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]^-$	2.67	21	Orange	[13]
$[\text{Mo}_6\text{Se}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]^-$	2.71	21	Rouge	[13]
$[\text{W}_6(\mu_3\text{S})_8(\text{PEt}_3)_6]$	2.68	20	Marron	[12]
$[\text{Nb}_6(\mu_3\text{I})_8(\text{NH}_2\text{CH}_3)_6]$	2.75	22	Marron, dist <sup>b</sup> , dia <sup>c</sup>	[14]
$[\text{Co}_6(\mu_3\text{Te})_8(\text{PEt}_3)_6]$	3.23	28	Noir	[17]
$[\text{Co}_6(\mu_3\text{Se})_8(\text{PPh}_3)_6]$	3.01	28	Noir, dia	[17]
$[\text{Co}_6(\mu_3\text{Se})_8(\text{PnBu})_6]$	2.95	28		[18]
$[\text{Co}_6(\mu_3\text{S})_8(\text{PPh}_3)_6]$	2.87	98		[18]
$[\text{Co}_6(\mu_3\text{S})_8(\text{PnBu})_6]$	2.81	98		[18]
$[\text{Co}_6(\mu_3\text{S})_8(\text{PEt}_3)_6]$	2.82	98	Dia	[17]
$[\text{Co}_6(\mu_3\text{Te})_8(\text{PPh}_3)_6]^+$	2.90	97	para <sup>d</sup>	[17]
$[\text{Co}_6(\mu_3\text{Se})_8(\text{PPh}_3)_6]^+$	2.82	97	noir, para	[18]
$[\text{Co}_6(\mu_3\text{S})_8(\text{PEt}_3)_6]^+$	2.79	97	marron, para	[18]
$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{S})_8(\text{PEt}_3)_6]^+$	2.64	91	noir, para	[15]
$[\text{Fe}_6(\mu_3\text{S})_8(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$	2.62	90	noir, para	[16]
$[\text{Pd}_6(\mu_3\text{S})_8(\text{PPh}_3)_6]$	3.03	108	noir	[19]

a : Nombre d'électrons de valence métallique

b : géométrie distordue

c : diamagnétique

d : paramagnétique

### 3.1. Clusters déficients en électrons

#### 3.1.1. Composé modèle $[\text{Mo}_6\text{X}^i_8(\text{PR}_3)^a_6]^n$ (X=S, Se) et (n=0, -1)

Obtenus à partir de clusters trinocléaires de formule  $[\text{Mo}_3(\text{X}^i)_6]$ , les clusters octaédriques  $[\text{Mo}_6\text{X}^i_8(\text{PR}_3)^a_6]$  présentent deux états d'oxydation : 0 et -1 comptant ainsi 20 et 21 EM respectivement [12, 13, 37]. Leurs structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur des monocristaux par T. Saito et collaborateurs.

Nous avons résumé à titre indicatif, dans le tableau IV.8, quelques caractéristiques des structures des composés  $[\text{Mo}_6\text{S}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]$ ,  $[\text{Mo}_6\text{Se}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]$ ,  $[\text{Mo}_6\text{S}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]^-$  et  $[\text{Mo}_6\text{Se}^i_8(\text{PEt}_3)^a_6]^-$  notés respectivement 1, 2, 3 et 4.

Tableau IV.8. *Caractéristiques cristallographiques des composés 1, 2, 3 et 4.*

	1	2	3	4
Système	Rhomboédrique	Triclinique	Monoclinique	Monoclinique
Groupe	R <sub>3</sub>	P <sub>1</sub>	C 2/c	C 2/c
d <sub>M-M</sub> ( Å )	2.663	2.704	2.674	2.714
D <sub>M-X</sub> ( Å )	2.445	2.560	2.458	2.570

### 3.1.2. Structure électronique :

Nous avons effectués des calculs en méthode de Hückel étendue sur le composé [Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>a</sup> obtenue par idéalisation de la structure du cluster 1 en symétrie pseudo octaédrique. Nous avons remplacé dans ce composé les substituants du phosphore par des hydrogènes, en se basant sur le principe de l'analogie isolable [38] pour simplifier les calculs et faciliter l'analyse de la structure électronique.

Dans le cas des clusters déficients en électrons à 20, 21 et 22, on remarque que le niveau e<sub>g</sub> (HOMO pour les espèces à 24 EM) se détache du bloc liant avec un écart énergétique de 0,59 eV alors qu'un gap plus important est calculé entre l'OM e<sub>g</sub> et l'OM directement supérieur égale à 1,46 eV (Figure IV.7).

La séparation du niveau e<sub>g</sub> (LUMO) des autres niveaux liants dans ces espèces est due non seulement à son faible caractère liant Mo-Mo (Figure IV.8), mais aussi à cause de son caractère antiliant Mo-S (Figure IV.9). Ce cluster a déjà fait, l'objet d'un traitement théorique [39], en accord avec nos résultats qui révèlent que la LUMO de symétrie e<sub>g</sub> est formée de 75% Mo(d) et de 25% S(s,p) et elle présente un caractère antiliant Mo-S.

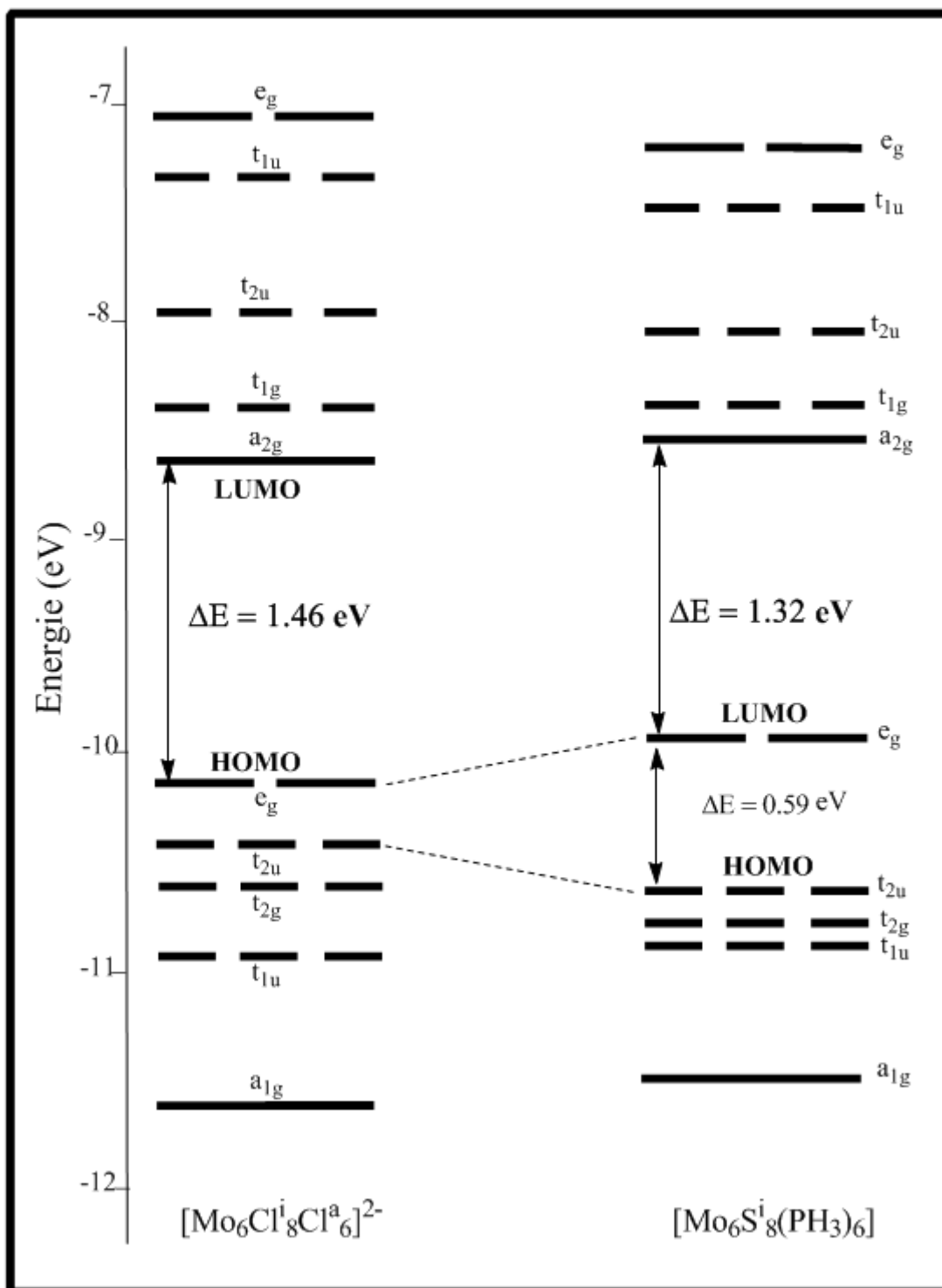


Figure IV.7. Diagramme de corrélation entre les orbitales de valence des clusters  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}$  et  $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PH}_3)_6]$ .



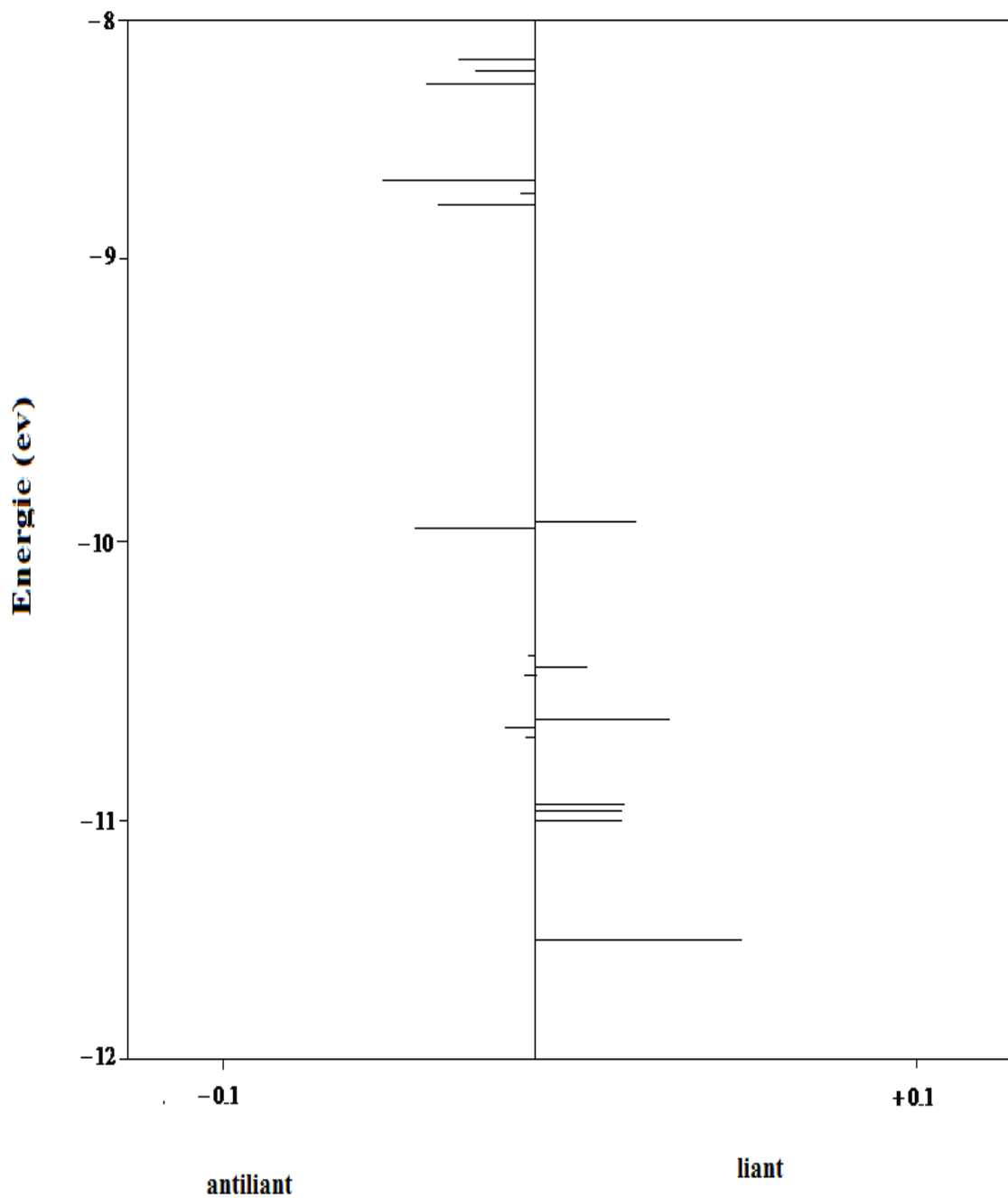


Figure IV.8 : Population de recouvrement orbitaire Mo-Mo

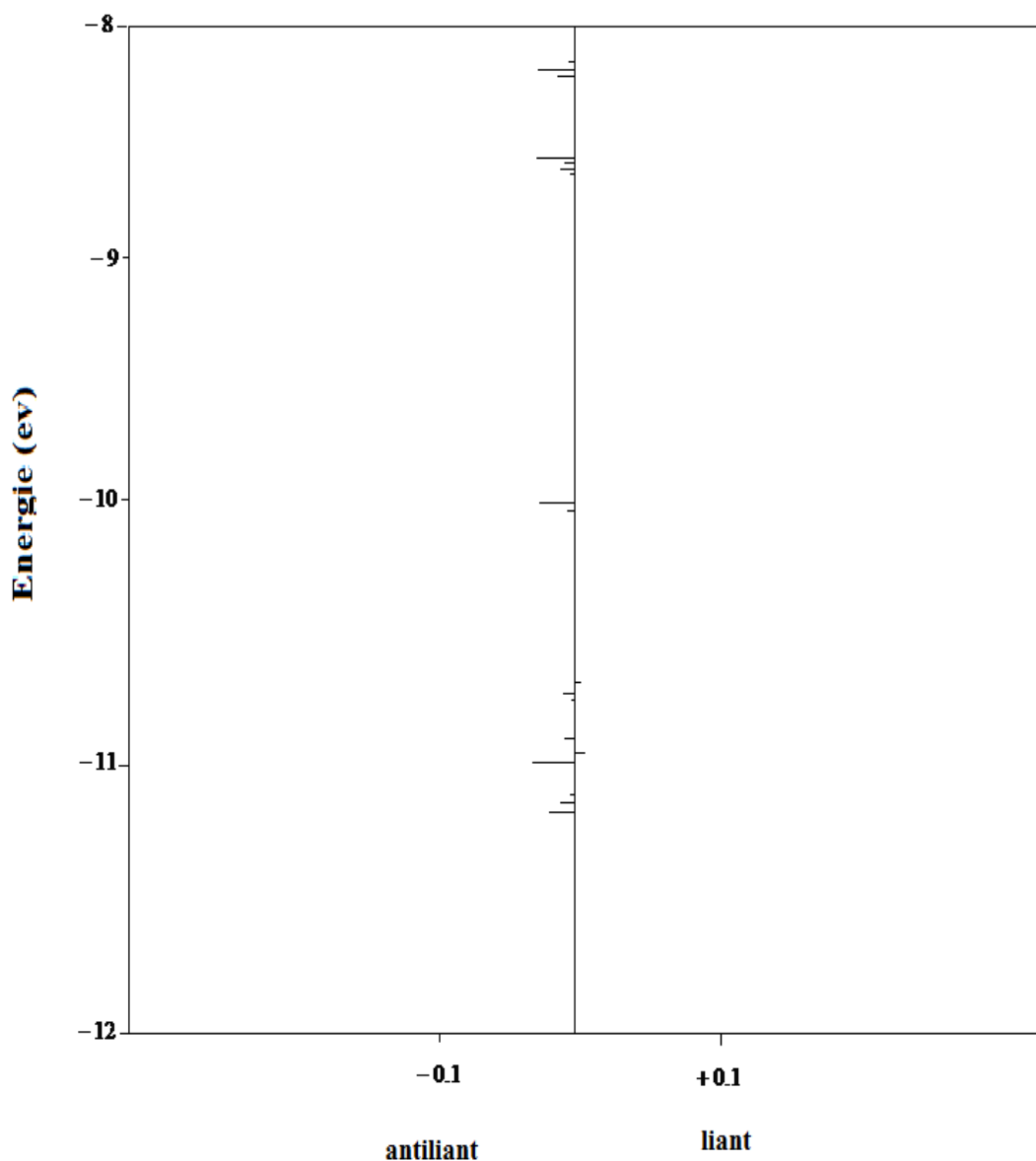


Figure IV.9 : Population de recouvrement orbitaire Mo-S

Les valeurs des populations de recouvrement Mo-S calculées pour les deux comptes sont proches et assez fortes 0,425 pour un compte de 20 EM et 0,410 pour 24 EM.

La réduction du complexe neutre  $[\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]$  ne modifie pas le diagramme d'OM mais elle entraîne une légère élongation au niveau des distances Mo-Mo à cause de l'occupation du niveau  $e_g$  faiblement liant par un électron. Aussi, une élongation affecte les liaisons Mo-P et Mo-S notamment à cause de l'augmentation du rayon du Mo après réduction.

Les mêmes observations résultent des optimisations en méthode DFT, on donne à titre d'exemple, dans le tableau IV.9, les charges nettes calculées selon Hirshfeld et Mulliken pour les clusters  $[\text{Mo}_6\text{S}_8^i(\text{PH}_3)^a_6]^n$ .

Tableau IV.9: Charges nettes de Hirshfeld et Mulliken calculées pour  $[\text{Mo}_6\text{S}_8^i(\text{PH}_3)^a_6]^n$ .

Cluster	Hirshfeld Net Charge			Mulliken Net Charge		
	Mo	S <sup>i</sup>	(PH <sub>3</sub> ) <sup>a</sup>	Mo	S <sup>i</sup>	(PH <sub>3</sub> ) <sup>a</sup>
$[\text{Mo}_6\text{S}_8^i(\text{PH}_3)^a_6]$	0.212	-0.199	-0.143	0.479	-0.227	-0.548
$[\text{Mo}_6\text{S}_8^i(\text{PH}_3)^a_6]^-$	0.228	-0.173	-0.164	0.402	-0.173	-0.339
$[\text{Mo}_6\text{S}_8^i(\text{PH}_3)^a_6]^{2-}$	0.212	-0.199	-0.279	0.479	-0.227	-0.509

### 3.2. Composés riches en électrons

S. Midolini et collaborateurs ont reporté la synthèse ainsi que la caractérisation cristallographique d'une série de clusters de formule générale  $[\text{M}_6\text{S}_8^i(\text{PH}_3)^a_6]^{n+}$  où le métal M est soit le cobalt soit le fer et la charge n du composé variant de 0 à 2. Des clusters de même type avec des charges différentes n'ont pu être isolés à l'état solide ; pour le Cobalt, par exemple, l'analyse électrochimique montre que de telles espèces ont des stabilités comparables pour les états d'oxydation 0, 1 et 2 mais seuls les clusters neutres et les monocations existent à l'état solide stable [14-18].

#### 3.2.1. Structure électronique du composé modèle $[\text{Co}_6(\mu_3\text{S})^i_8(\text{PH}_3)^a_6]$

Nous avons choisit, dans cette section, d'étudier la structure électronique du composé  $[\text{Co}_6(\mu_3\text{S})^i_8(\text{PET}_3)^a_6]$  en remplaçant les tri-éthyle phosphines par des phosphines. Des calculs en méthode de Hückel étendue ont été effectués sur une structure avec des distances moyennées Co-Co qui sont assez longues et valent 2,82 Å [38].

Les résultats obtenus montrent que tous les niveaux métalliques (liants et antiliants) sont occupés présentant un écart énergétique (HOMO-LUMO) significatif de 1,72 eV, traduisant ainsi la bonne stabilité du cluster. Cette occupation correspond à un total de 38 EM. La HOMO totalement occupée présente une configuration à couche fermée ce qui explique le

comportement diamagnétique stable de ces espèces. Cette configuration électronique est comparable à celle obtenue pour les espèces hypothétiques au molybdène  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Br}_6]^{-16}$  pour de longues séparations Mo-Mo.

Le pourcentage de localisation métallique calculé révèle l'existence d'un certain recouvrement entre les niveaux occupés à caractère métallique et les niveaux ligands, ceci résulte d'une interaction intercluster qui entraîne un mélange entre les niveaux métalliques et les niveaux ligands de même symétrie. En effet, la HOMO et la HOMO-1 sont constituées respectivement de 67% et 60% d'orbitales métalliques. Ce fait est la conséquence du caractère électronégatif du cobalt qui se situe à droite du tableau périodique et dont les OA de valence possèdent une énergie proche de celles du Phosphore et du Soufre (voir annexe 1).

La population de recouvrement Co-Co est très faible (0,003) à cause de l'occupation de niveaux métallique antiliants, cette valeur interprète les longues distances rencontrées dans les clusters riches en électrons. Par contre les populations de recouvrement Co-S (0,405) et Co-P (0,518) sont considérables pour révéler de bonnes interactions métal-ligand ; ce résultat est en total accord avec les conclusions tirées pour des grandes séparations Mo-Mo dans les clusters hypothétiques à 98 électrons.

Plusieurs travaux utilisant d'autres modèles théorique ont été réalisés dans ce domaine ; des calculs effectués par A. Bencini, S. Midollini et collaborateurs ont conduit à des résultats comparables [39].

### 3.2.2. Structure électronique du composé modèle $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]^{n+}$

F. Cecconi et collaborateurs se sont intéressés aux composés avec les métaux de transition de la droite du tableau périodique contenant un cœur isostructural à l'entité  $[\text{M}_6\text{S}_8]$  des célèbres phases de Chevrel et qui pourraient avoir des propriétés physiques intéressantes. Des clusters octaédriques au fer ont pu être isolés ; le premier est le  $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6](\text{BPh}_4)_2$  obtenu par réaction de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_4$  avec de la triéthyl-phosphine en présence de  $\text{NaBPh}_4$  [15, 16, 40-42].

Une analyse électrochimique a montré que les cations  $[\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PEt}_3)_6]^+$  et  $[\text{Fe}_6\text{S}_8^{\text{i}}(\text{PEt}_3)_6]^{3+}$  existent et ont des stabilités comparables, mais seul le monocation a pu être isolé à l'état solide stable. Ces clusters sont connus pour leur large spectre paramagnétique. La structure de ces clusters a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristaux ; les paramètres de maille sont consignés à titre indicatif dans le tableau suivant :

Tableau IV.10. *Caractéristiques cristallographiques des clusters au fer.*

$[\text{Fe}_6\text{S}_8^{\text{i}}(\text{PEt}_3)_6]^+$	$[\text{Fe}_6\text{S}_8^{\text{i}}(\text{PEt}_3)_6]^{2+}$
$P_1$ triclinique $a = 11.837 \text{ \AA}, b = 14.394 \text{ \AA}, c = 15.569 \text{ \AA}$ $\alpha = 115.19^\circ, \beta = 90.16^\circ, \gamma = 104.69^\circ$ $Z = 1$	$R_3$ Trigonal $a = b = c = 11.705 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 92.178^\circ$ $Z = 1$

Les clusters au fer possèdent des comptes électroniques de valence intermédiaires entre 24 et 38 EM, ils présentent des distances légèrement plus longues que celles rencontrées dans les clusters au Molybdène, mais plus courtes que celles rencontrés dans les clusters au cobalt.

Agresti, Cecconi et collaborateurs ont effectués plusieurs calculs sur ces composés ; ils proposent, selon les propriétés paramagnétiques du bication, que les 6 électrons supplémentaires par rapport au compte idéal de 24 EM soient non-appariés. Cette propriété peut être facilement expliquée sur la base de la coordination locale autour de chaque atome métallique. Les complexes au fer pentacoordinés avec des ligands S et P sont connus pour leur bas spin avec un seul électron non apparié [18].

L'interaction de six fragments de ce type conduit au cluster octaédrique avec six électrons non-appariés. Bottomley et collaborateurs suggèrent la configuration  $(a_{1g})^1 (e_g)^2 (t_{2u})^3$  obtenue par des calculs en méthode de Hückel étendue, effectués sur  $[\text{M}_6\text{O}_8\text{Cp}_6]$ [43] ; a leur tour Cotton et le Beuze proposent, sur la base de calculs SCF-MS-X $\alpha$  sur  $[\text{Fe}_6\text{S}_8^{\text{i}}\text{P}^{\text{a}}_6]^{2+}$  [44], la configuration  $(t_{1g})^5 (t_{2u})^3 (t_{2g})^2$ . Ces configurations ne sont pas applicables pour le bication car l'environnement ligand est totalement différent dans les différentes espèces. Il serait donc

préférable de dériver cette configuration à partir de la structure électronique des clusters au cobalt.

Le diagramme de Walsh représenté sur la figure IV.5, montre que pour une distance variant de 2,60 à 2,75 Å, comparables à celles rencontrées dans les clusters au fer, le niveau  $a_{2g}$  se trouve à une énergie beaucoup plus basse que celle des niveaux  $t_{2u}$  et  $t_{1g}$ ; il sera donc totalement occupé pour donner la configuration électronique  $(a_{2g})^2(t_{1g})^3(t_{2u})^1$  ou la configuration  $(a_{2g})^2(t_{1g})^2(t_{2u})^2$  avec seulement 4 électrons non-appariés.

Les populations de recouvrement Fe-S (0,452) et Fe-P (0,495) sont toujours fortes par contre la population de recouvrement M-M (0,100) est moyenne. Ces valeurs expliquent les longueurs de liaison rencontrées dans ces clusters.

Les résultats des calculs effectués pour étudier l'effet de la variation des distances métal-métal sur la stabilité du cluster  $[\text{Co}_6\text{S}_8^i(\text{PH}_3)_6^a]$  indiquent que les niveaux  $t_{1u}$  et  $e_g$ , à caractère métallique s, p antiliant, sont stabilisés avec l'allongement des distances Co-Co; comme le montre le diagramme de Walsh représenté sur la figure IV.10. Ces niveaux rejoignent le bloc d à partir de 3.1 Å; un écart énergétique est alors creusé entre le niveau  $e_g$  et le niveau  $e_u$  directement supérieur. L'occupation de ces niveaux conduit aux espèces chargées  $[\text{Co}_6\text{S}_8^i(\text{PH}_3)_6^a]^{-10}$  ayant un total de 48 EM, ce qui paraît trop hypothétique. Cependant ce compte est favorable pour les éléments de transition de l'extrême droite du tableau périodique à savoir le Palladium et le Nickel.

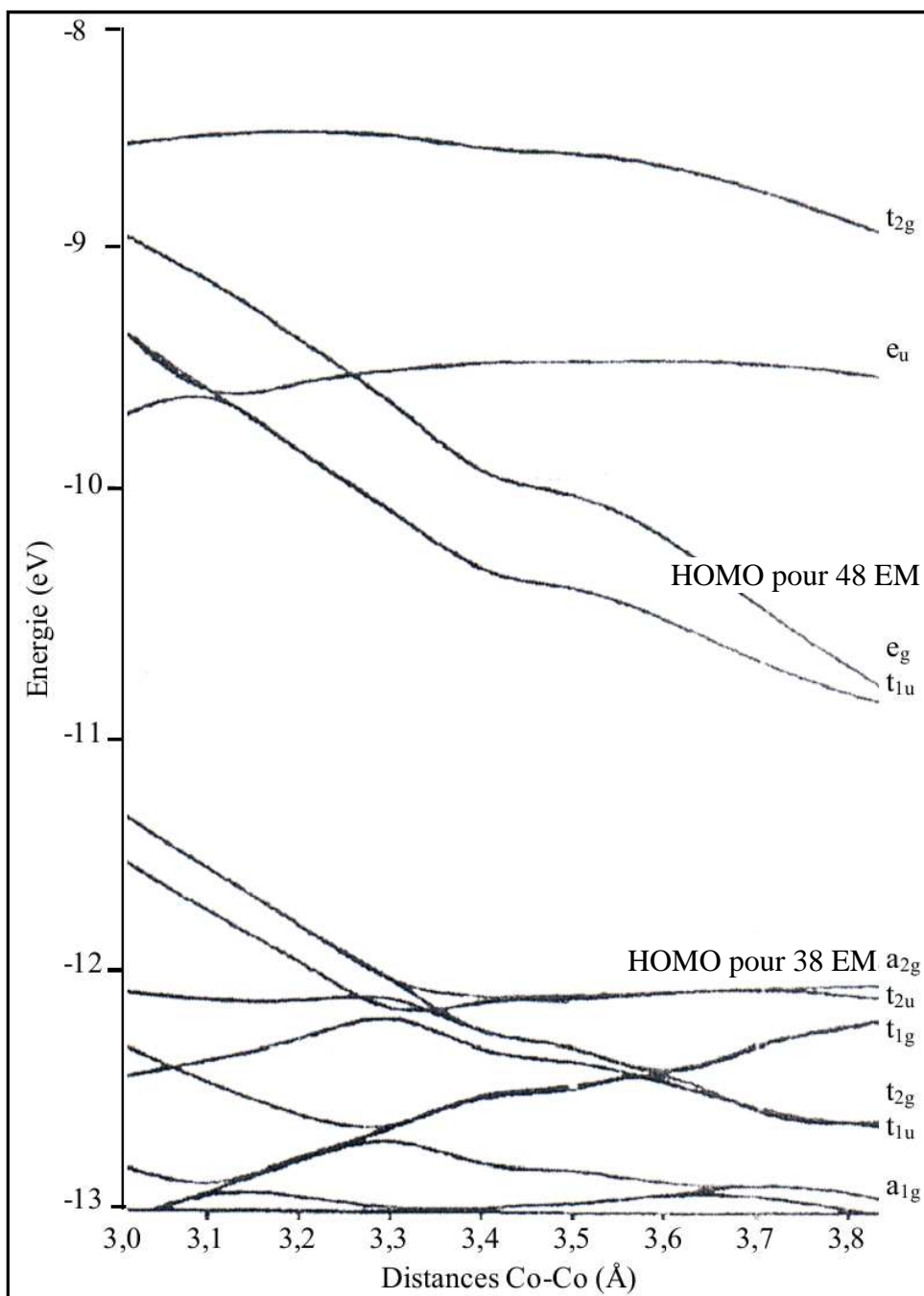


Figure IV.10. Diagramme de Walsh des états de valence du cluster  $[Co_6S_8(PH_3)_6]^a$ .

### 3.2.3. Structure électronique du composé modèle $[Pd_6S_8(PPh_3)_6]^a$

Après la rationalisation de la structure électronique des clusters inorganiques octaédriques au molybdène et au cobalt, il nous a paru intéressant d'étendre notre étude à des clusters très riches en électrons ce sont les composés au palladium qui contiennent des motifs à cœur métallique octaédrique à faces pontées [19].

Plusieurs clusters contenant six atomes de palladium ont pu être synthétisés [45], mais le premier cluster isostructural aux composés étudiés dans ce chapitre est le cluster  $[\text{Pd}_6\text{S}_8^{\text{i}}(\text{PPh}_3)_6]$  contenu dans le composé  $[\text{Pd}_6\text{S}_8^{\text{i}}(\text{PPh}_3)_6]_2[\text{Pd}_6\text{S}_4^{\text{i}}(\text{PPh}_3)_6]$  [19]. Ce composé est un sel noir dont la structure a été déterminée par diffraction de rayons-X. Il cristallise dans le groupe  $P_1$  du système triclinique avec les paramètres de maille :  $a = 16,130 \text{ \AA}$ ,  $b = 18,965 \text{ \AA}$ ,  $c = 28,320 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96,64$ ,  $\beta = 98,52$ ,  $\gamma = 102,49$  et  $Z = 1$ . Le motif  $[\text{Pd}_6\text{S}_8^{\text{i}}(\text{PPh}_3)_6]$  présente de longues distances métal-métal variant de 2,85 à 3,03 Å. La distance Pd-S vaut 2,35 Å.

Pour analyser la structure électronique du composé  $[\text{Pd}_6\text{S}_8^{\text{i}}(\text{PPh}_3)_6]$  nous avons effectué des calculs en méthode de Hückel étendue sur la structure modélisée en symétrie octaédrique. L'écart énergétique HOMO-LUMO calculé est de 0,62 eV, il devient plus large dans le cas du cluster  $[\text{Pd}_6\text{S}_8(\text{PPh}_3)_6]^{-4}$  et vaut 2,08 eV, ce qui traduit une très bonne stabilité pour un compte très riche soit de 48 EM.

Les 24 niveaux métalliques (liants et antiliants) sont totalement occupés, dans ce cas la LUMO présente un caractère sp métallique antiliant. Les populations de recouvrement de -0.05 impliquent de très faibles interactions entre les atomes métalliques, c'est à dire un caractère non liant Pd-Pd, ce qui explique les longues distances métalliques dans ces clusters.

#### 4. Conclusion

L'analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans les clusters  $\text{M}_6\text{L}_8^{\text{i}}\text{L}_6^{\text{a}}$  a été menée pour les métaux de transition de la gauche du tableau périodique (Mo, W, Re) et ceux de la droite de ce tableau (Fe, Co et Pd). Les résultats des calculs orbitaux sont en total accord avec l'approche théorique vérifiant ainsi le compte idéal de 24 EM. Les comptes intermédiaires entre 20 et 24 électrons sont favorisés par l'isolement énergétique du niveau  $e_g$  des autres niveaux liants qui résulte du caractère métallique faiblement liant et au caractère antiliant métal-ligand ponteur. Par ailleurs, la substitution des ligands terminaux n'a aucun effet sur la stabilité voire la réactivité du cluster. Cependant une légère perturbation affecte les niveaux résultant des combinaisons  $d\sigma/d\pi$ .



La variation de la distance Métal-Métal stabilise les 3 niveaux antiliants ( $a_{2g} + t_{1g} + t_{2u}$ ) à caractère  $d\pi/d\delta$  dont l'occupation permet d'avoir des comptes intermédiaires entre 24 et 38 EM. Pour de longues séparations M-M les interactions entre les métaux sont très faibles, par contre les interactions métal-ligand restent toujours considérables. Pour des séparations encore plus fortes on a stabilisation des niveaux plus hauts en énergie ( $t_{1u} + e_g$ ) ajoutant ainsi 10 électrons soit un total de 48 rencontré dans les composés au Palladium.

## 5. Détails des calculs

L'ensemble des calculs effectués sur les clusters  $M_6L_8^iL_6^a$  sur la base de la méthode de Hückel étendue [21], utilisent les paramètres évalués à l'aide de l'expression pondérée de Wolfsberg-Helmholz [22] (Annexe 2). Les différents modèles moléculaires utilisés pour les calculs ont été obtenus par idéalisation des structures expérimentales en symétrie octaédrique. Pour le cluster  $[Mo_6S_8(PEt_3)_6]$  les longueurs de liaison considérées sont calculées à partir des données cristallographiques dans la littérature; soient : Mo-Mo = 2,66 Å ; Mo-S = 2,45 Å ; Mo-P = 2,53 Å et P-H = 1,42 Å. Dans le cas du cluster  $[Co_6S_8(PEt_3)_6]^n$  nous avons utilisés les longueurs de liaison suivantes : Co-Co = 1,82 Å ; Co-S = 2,23 Å ; Co-P=2,14 Å et P-H=1,42 Å. Pour les composés au Fer, Fe-Fe=2,62 Å ; Fe-S=2,25 Å ; Fe-P=2,29 Å et pour les clusters au palladium : Pd-Pd = 2,94 Å et Pd-S = 2,35 Å et P-H=1,42 Å.

D'autre part, les calculs DFT moléculaires comme pour le chapitre précédent ont été effectués à l'aide du programme ADF [46]. Comme dans le chapitre précédent, des corrections non locales d'échange de Becke et de corrélation de Perdew ont été introduites dans la fonctionnelle locale. Les optimisations de géométrie ont été entreprises selon la méthode développée par Versluis et Ziegler avec des corrections relativistes dans le cadre du formalisme ZORA (*Zeroth Order Regular Approximation*). Une base triple- $\zeta$  de fonctions slatériennes a été utilisée pour chaque atome. Une fonction de polarisation a également été introduite dans la base de chaque atome. Les orbitales 1s à 4p de Mo, I et Te, 1s à 2p de Cl et S, 1s à 3p de Br et Se et 1s de O ont été traitées dans l'approximation des « cœurs gelés ». Ces calculs ont été effectués sur des systèmes sans restriction de spin [47-51] (Annexe 1).

## Références

1. a) R. Chevrel, M. Sergent, Chemistry and structure of ternary molybdenum chalcogenides Topics of current physics, *Springer Verlag ed.*, Berlin, **1982**.  
b) R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 515.
2. a) C. Perrin,  $M_6L_{14}$  and  $M_6L_{18}$  Units in Early Transition Element Cluster Compounds, dans *Metal Clusters in Chemistry*, P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby, Eds. Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, p. 1563.  
b) Y. Molard, *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2010**, 49, 3351.  
c) A. J. Bridgeman, G. Cavigliasso, *Polyhedron* **2002**, 21, 2201.  
d) J. A. Alonso. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 637.  
e) M. Ströbele, H.-J. Meyer, *Zeit. Anorg. All. Chem.* **2011**, 637, 1024.  
f) G. Pilet, K. Kirakci, F. de Montigny, S. Cordier, C. Lapinte, C. Perrin, A. Perrin *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 5, 919.  
g) S. Cordier, K. Kirakci, G. Pilet, D. Méry, D. Astruc, A. Perrin, C. Perrin *Prog. Solid State Chem.* **2005**, 33, 81.  
h) S. Cordier, K. Kirakci, D. Méry, C. Perrin, D. Astruc *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 1705.
3. D. Frenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem. Int. Ed. engl* **1988**, 27, 1277.
4. S. C. Les, R. H. Holm, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 840.
5. P. C. Healy, D. L. Kepert, D. Taylor, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1973**, 646.
6. T. Saito, M. Nishida, T. Yamagata, Y. Yamagata. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1111.
7. J.B.Michel, R.E.McCarley, *Inorg.Chem.* **1982**, 21, 1864.
8. T.Saito, H.Manabe, T.Yamagata, H.Imoto, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1362.
9. L. Leduc, A. Perrin, M. Sergent, F. Le Traon, J. C. Pilet, A. Le Traon, *Mater. Lett.* **1985**, 3, 209.
10. a) A. Perrin, M. Sergent, *New J. Chem.* **1988**, 12, 337.  
b) A. Perrin, M. Sergent, *J. Less-Common Met.* **1988**, 137, 241.
11. O. M. Yaghi, J. M. Scott, R. H. Holm, *Inorg.Chem.***1992**, 31, 4778.
12. T. Saito, A. Yoshikawa, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3588.
13. T. Saito, N. Yamamoto, T. Nagasse, T. Tsuboi, K. Kobayashi, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.* **1990**, 29,764.

- 14.D. Frenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 42b, 803.
- 15.D. Frenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 707.
- 16.F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 831.
17. F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 640.
- 18.A. Agresti, M. Bacci, F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 689.
19. J. G. Brennan, T. Siegrist, S.M. Stuczynski, M.L. Steigerwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9233.
20. a) K. Kirakci, S. Cordier, C. Perrin *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 411  
b) K. Kirakci, S. Cordier, O. Hernandez, T. Roisnel, C. Perrin *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 3117.  
c) K. Kirakci, S. Cordier, T. Roisnel, S. Gohlen, C. Perrin *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 116.
21. H. G. von Schnering *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, 385, 75.a
22. A. Peppenhorst, H.-L. Keller *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 663.
23. S. Bösch, H.-L. Keller *Z. Kristallogr.* **1992**, 200, 305.
24. M. Potel, C. Perrin, A. Perrin, M. Sergent *Mat. Res. Bull.* **1986**, 21, 1239.
25. a) D. Méry, L. Plault, C. Ornelas, J. Ruiz, S. Nlate, D. Astruc, J.-C. Blais, J. Rodrigues, S. Cordier, K. Kirakci, C. Perrin *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1156.  
b) S. Cordier, N. G. Naumov, D. Salloum, F. Paul, C. Perrin *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 219  
c) M. Ebihara, K. Isobe, Y. Sasaki, K. Saito *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1644.  
d) F. Ogliaro, S. Cordier, J.-F. Halet, C. Perrin, J.-Y. Saillard, M. Sergent *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6199.  
e) M. T. Garland, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3342.
26. a) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.  
b) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179  
c) R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 2872.
27. R. L. Johnston, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1661.
28. F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 10.
29. a) J. K. Burdett, J. H. Lin, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 5.  
b) A. Le Benze, R. Lissillour, H. Chermette, M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, *Solid State Commun.* **1982**, 43, 19.
30. D. M. Proserpio, C. Mealli, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67,339.
31. L. M. Robinson, R. L. Bain, D. F. Shriver, D. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5588.

32. Amsterdam Density Functional (ADF) program, release 2006.01 (Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, **2006**, [http:// www.scm.com](http://www.scm.com)).
33. a) T.Hughbanks, R.Hoffmann, *J.Am.Chem.Soc.* **1983**, *105*, 1150.  
 b) F.A.Cotton, T.E.Haas, *Inorg.Chem.***1964**,*3*,10.  
 c) G.Siefert, G.Grossmann, *J.Mol.Struct.* **1980**, *64*, 93  
 d) M.B.Hall, R.F.Frenske, *Inorg.Chem.* **1972**, *11*, 768.
34. B. Fontaine, Thèse de Doctorat, Université de Rennes1, **2006**.
35. S. R. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1883.
36. F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta.* **1977**, *44*, 1833.
37. V. E. Federov, A. V. Mishchenko, V. P. Fedin, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl)* **1985**, *54*, 408.
38. N. Nebbache, Thèse de Magister, Université de Constantine, **1996**.
39. A. Bencini, S. Midollini, C. Zanchini, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2132.
40. F. Cecconi, C. A. Ghilardi. S. Midollini, A. Orlandini, P. Zanello, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 831.
41. F. Cecconi, , C. A. Ghilardi. S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.***1981**, 640.
42. A. Agresti, M. Bacci, F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *Inorg.Chem.***1985**, *24*, 689.
43. F. Bottomley, F. Grein, *Inorg. Chem.* **1982**, *2*, 4170.
44. a) K .M. Johnson, *Adv.QuantumChem.***1973**, *7*, 143.  
 b) F. A. Cotton , G. S. Stanley, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *58*, 450.  
 c) L. Le Beuze, A. Makhyoun, R. Lissillour ,H. Chermette, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 6060.
45. a) A. I. Stash, T. I. Perepelkova, Yu. G. Noskov, T. M. Buslaeva , I. P. Romm, *Russ. J. Coord. Chem.* **2001**, *27*, 585.  
 b) A. I. Stash, V. V. Levashova, S. A. Lebedev, Yu. G. Hoskov, A. A. Mal'kov, I. P. Romm, *Russ. J. Coord. Chem.* **2009**, *35*, 136.
46. a) E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.  
 b) G. te Velde, E. J. Baerends *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84.  
 c) C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391.  
 d) M. Bickelhaupt, E. J. Baerends *Rev. Comput. Chem.* **2000**, *15*, 1.
47. a) G. te Velde, M. Bickelhaupt, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.  
 b) S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Chem.* **1990**, *58*, 1200.
48. a) A. G. Becke *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4524.

- b) A. D. Becke *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- c) J. P. Perdew *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822. Ibid 34, 7406.
49. L. Verluis, T. Ziegler *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 322.
50. a) E. J. Baerends, P. Ros *Chem. Phys.* **1975**, 8, 41.
- b) E. J. Baerends, P. Ros *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, 12, 169.
51. a) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597.
- b) E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783.
- c) E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 57, 281.
- d) E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6505.
- e) E. van Lenthe, A. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8943.

# **CONCLUSION GENERALE**

L'analyse théorique présentée dans ce manuscrit concerne les composés de type  $M_6L_{12}^iL_6^a$  qui présentent un excès d'électrons par rapport au compte optimal de 16 EM, d'une part et sur les clusters  $M_6L_{14}$  avec les métaux de transition allant de la gauche à l'extrême droite du tableau périodique d'autre part.

L'analyse des clusters à base de tungstène pour différents comptes électroniques a été réalisée à l'aide de calculs basés sur la méthode de Huckel étendue et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Les calculs DFT périodiques indiquent de faibles interactions entre les motifs, d'où le choix de l'approximation moléculaire pour l'étude de la structure électronique de ces clusters.

Bien que les résultats des optimisations semblent confirmer la stabilité du cluster  $[W_6Cl_{18}]^{2+}$  à 16 EM avec un arrangement octaédrique, celui-ci n'a pas été caractérisé expérimentalement jusqu'à présent. Les comptes excédentaires à 18, 19 et 20 EM observés dans ces espèces entraînent l'occupation de niveaux antiliants. Ceci devrait contribuer à l'augmentation voire la rupture de liaisons métalliques dans l'octaèdre. La structure électronique de ces espèces a été analysée sur la base des optimisations de géométrie qui montrent le raccourcissement dans les liaisons W-W et l'allongement des liaisons W-Cl.

L'occupation de l'OM  $t_{2g}$  dans les clusters à 18 ou 20 EM de symétrie  $O_h$ , favorise une distorsion de type Jahn-Teller induisant la distorsion du cœur métallique octaédrique et une configuration à couche fermée. Cependant, les calculs effectués dans différentes configurations électroniques de spin montrent que l'état triplet est plus stable. L'analyse du mode de liaison montre que les clusters  $W_6Cl_{18}$  sont formés d'un cœur  $W_6Cl_{12}^i$  à liaisons covalentes stabilisés par des interactions ioniques W-Cl<sup>a</sup> et des répulsions Cl<sup>i</sup>-Cl<sup>a</sup>. Dans le cas des clusters à 19 EM, la présence d'un électron célibataire suggère un comportement paramagnétique en accord avec les mesures expérimentales. Les clusters étant distants les uns des autres, aucun couplage magnétique n'est observé.

Dans les clusters de type  $[M_6L_{14}]$  comportant les métaux de transition de la gauche du tableau périodique (Mo, W, Re) et ceux de la droite de ce tableau (Fe, Co et Pd), les calculs mis en œuvre montrent que la variation de la distance Métal-Métal stabilise les 3 niveaux antiliants ( $a_{2g} + t_{1g} + t_{2u}$ ) dont l'occupation permet d'avoir des comptes intermédiaires entre 24

et 38 EM. Pour de longues séparations M-M les interactions entre les métaux sont très faibles, par contre les interactions métal-ligand restent toujours considérables.

Les comptes intermédiaires entre 20 et 24 électrons sont favorisés par l'isolement énergétique du niveau  $e_g$  des autres niveaux liants qui résulte du caractère métallique faiblement liant et au caractère antiliant Mo-S. La diminution du nombre d'électrons métallique de 24 à 20 conduit à la distorsion de la cage métallique par effet Jahn-Teller.

Les comptes intermédiaires entre 24 et 38 EVM sont rencontrés dans les clusters comportant les éléments métalliques de la droite du tableau périodique. Ils présentent de longues séparations M-M pour lesquelles les niveaux antiliants ( $a_{2g} + t_{2u} + t_{1g}$ ) sont stabilisés et sont, selon nature du métal, partiellement ou totalement occupés. L'allongement des distances Co-Co stabilise les niveaux  $t_{1g}$  et  $e_g$  dont l'occupation conduit au compte hypothétique 48 EM rencontré dans le cas des clusters au palladium e les clusters au nickel.



# **ANNEXE 1**

**Le logiciel de chimie quantique ADF**

**Amsterdam Density Functional**

Les calculs numériques de la structure électronique sont maintenant au cœur de très nombreuses études en chimie, physique, sciences des matériaux et même en biologie. Le nombre de travaux publiés dans la littérature scientifique dont tout ou partie du contenu est issu de simulations numériques a connu un essor remarquable grâce à la mise au point de nouvelles théories et permettant des simulations prédictives sur des systèmes réalistes, d'une part et au considérable accroissement des moyens informatiques, d'autre part.

Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique, dont les plus populaires et les plus utilisés sont : Turbomol, Gaussian, ADF, SIESTA, Jaguar (bases localisées) ; LMTO-ASA, ABINIT, PWSCF, VASP, CPMD (ondes planes) et WIEN2k (FLAPW), FP-LMTO (bases mixtes).

Parmi ces logiciels, ADF (de l'anglais *Amsterdam Density Functional*) est celui que nous avons utilisé pour décrire les structures électroniques et analyser le mode de liaison dans les composés étudiés pendant mon travail de thèse présenté dans ce manuscrit. Il a été développé à Amsterdam par Baerends et collaborateurs dans les années 70 et est constamment en amélioration [1-7] (<http://www.scm.com>).

Ce programme est basé sur un processus de calcul itératif et s'appuie sur les équations de Kohn et Sham. Il dispose initialement d'une grande variété de fonctionnelles d'échange-corrélation mais par défaut, les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [8]. Les corrections non locales de l'échange et de la corrélation sont apportées en utilisant généralement les fonctionnelles de Becke (B88) [9] et de Perdew (P86) [10], bien que l'on dispose d'autres fonctionnelles semi-locales GGA (PW86 [11], PW91 [12] et LYP [13]). Certaines de ces fonctionnelles contiennent à la fois les parties d'échange et de corrélation dans leur implémentation, c'est notamment le cas de PW91 [12], ou BLYP [14]. Il est à noter que depuis 2006, il est possible d'utiliser les fonctionnelles hybrides de type B3LYP [14]. Cette implémentation trouve tout son intérêt, notamment, dans le calcul de propriétés magnétiques.

Le logiciel ADF utilise une approche dite fragmentée de telle sorte que le système à étudier soit construit à partir de fragments qui peuvent être des atomes ou des groupes d'atomes de tailles différentes. La résolution des équations de Kohn et Sham se fait dans le

cadre LCAO (de l'anglais *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Ainsi, les orbitales moléculaires sont calculées comme étant des combinaisons linéaires des orbitales des fragments.

Les trois bases utilisées dans ADF sont des fonctions slatériennes de type  $n\zeta$  [7,15]. La première base permet de reproduire avec précision les orbitales de cœur, sachant que dans la majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les principales propriétés des systèmes étudiés. Les électrons de cœur ne sont pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à leur état dans l'atome isolé. De ce fait, on peut les regrouper avec les noyaux pour constituer des ions rigides. Ainsi, le nombre d'électrons à traiter sera plus faible que le nombre réel. Cette procédure est dite approximation des cœurs gelés [7,16]. La seconde base de fonctions traite les orbitales de valence, chaque orbitale atomique est décomposée sur deux ou plusieurs fonctions slatériennes, augmentées éventuellement d'une ou de plusieurs fonctions de polarisation. La dernière base, dite "base de fit", est utilisée pour reproduire la densité électronique totale du système qui sert à calculer l'énergie d'échange-corrélation.

Le logiciel ADF permet également d'incorporer les effets relativistes dans les calculs par le biais d'une approche scalaire ou par inclusion des termes de couplage spin-orbite selon le formalisme ZORA (de l'anglais *Zero Order Regular Approximation*) [7,17].

Ce code possède plusieurs fonctionnalités donnant accès pratiquement à la totalité des observables d'un système. L'optimisation de géométrie constitue la première étape de l'étude théorique d'une molécule, mise au point par Ziegler [7,18], elle vise à déterminer un ou plusieurs minimums sur la surface d'énergie potentielle afin de prédire les structures d'équilibre ou de transition. Le même auteur a développé la procédure de calculs de fréquences de vibration [7,19]. Sachant que toute molécule à  $N$  atomes possède  $3N$  degrés de liberté dont 3 correspondent à la translation de la molécule et 3 à sa rotation autour de son centre d'inertie, il y a donc  $(3N-6)$  degrés de liberté relatifs à la vibration ce qui correspond à  $(3N-6)$  fréquences de vibration calculables. Si les fréquences sont réelles, on est sur un minimum de la surface d'énergie potentielle. Au contraire, une valeur imaginaire indique qu'on n'est pas sur un minimum d'énergie. Ce n'est donc pas la géométrie d'équilibre ; dans un chemin réactionnel, la fréquence imaginaire correspond à un état de transition.

Une des particularités du logiciel ADF est de calculer l'énergie totale de liaison et de donner sa décomposition en termes d'interactions stérique et orbitaire [7,20]. Il permet également de décrire la répartition des charges dans le système selon plusieurs modèles à savoir l'analyse de Mulliken [21], Voronoi [22] ou Hirshfeld [7,23].

Exemple de fichiers de données (input file) :

Pour lancer un calcul ADF, on doit établir trois fichiers :

### 1- JobADF

```
#!/bin/csh -f
#
#$ -S /bin/csh
#$ -cwd
#$ -j y
#$ -pe lam-mpi.712 4
#$ -N ohneut
#$ -l arch=darwin
#$ -l qname=Para.20h.q
/opt/cq.local/g03/bsd/clearipc
setenv PATH ${PATH}:/opt/cq.local/lam-7.1.2.xlf/bin
# repetition (temporaire) des var. d'env pour la surete
setenv ADFHOME /opt/cq.local/adf2006.01
setenv ADFBIN $ADFHOMe/bin
setenv ADFRESOURCES $ADFHOMe/atomicdata
setenv SCMLICENSE $ADFHOMe/license
setenv SCM_TMPDIR /tmp

# TMPDIR au sens SGE cad unique
cp $JOB_NAME+prep $TMPDIR
cp $JOB_NAME $TMPDIR
cd $TMPDIR

# execution des calculs preparatoires pour densite atomique
./$JOB_NAME+prep > $JOB_NAME.log
cp t21* $SGE_O_WORKDIR

# calcul proprement dit

echo "#####"
ls $SCM LICENSE
echo "#####"

mpirun -np 4 $JOB_NAME >> $JOB_NAME.log
```

*ls -l*

```
cp $JOB_NAME.log $SGE_O_WORKDIR  
cp logfile $SGE_O_WORKDIR  
cp TAPE21__0 $SGE_O_WORKDIR/$JOB_NAME.t21
```

2- **Fichier \*+prep:** Ce fichier contient toutes les informations concernant les bases utilisées

```
$ADFBIN/dirac < $ADFRESOURCES/Dirac/W.4d  
\rm FILE* logfile  
$ADFBIN/dirac < $ADFRESOURCES/Dirac/Cl.2p  
\rm FILE* logfile  
mv TAPE12 t12.rel  
$ADFBIN/adf <<eor  
create W file=$ADFRESOURCES/ZORA/TZP/W.4d  
relativistic scalar zora  
corepotentials t12.rel &  
W 1  
end  
end input  
eor  
mv TAPE21 t21W  
\rm [A-Z]* logfile  
$ADFBIN/adf <<eor  
create Cl file=$ADFRESOURCES/ZORA/TZP/Cl.2p  
relativistic scalar zora  
corepotentials t12.rel &  
Cl 2  
End  
end input  
eor  
mv TAPE21 t21Cl  
\rm [A-Z]* logfile
```

3- **Fichier de coordonnées de la molécule :** Ce fichier doit contenir les coordonnées de la molécule, le type et la précision du calcul à lancer (optimisation de la géométrie, fréquences, propriétés RMN ou RPE... etc) la charge, les différentes fonctionnelles et toutes les préférences concernant les résultats dans le fichier de résultats.

```
#!/bin/csh
source /Volumes/CQHome/nnebbach/env.adf2006-1.01
$ADFBIN/adf.exe << eor
```

```
title W6Cl18
integration 4.0
```

```
ATOMS Zmatrix
```

```
1. XX 0 0 0 0 0
2. W 1 0 0 2.05 0 0
3. W 1 2 0 2.05 90
4. W 1 2 3 2.05 90 -90
5. W 1 2 3 2.05 90 90
6. W 1 2 3 2.05 180 0
7. W 1 2 3 2.05 90 -180
8. Cl 1 2 3 3.156 45 0
9. Cl 1 2 3 3.156 135 0
10. Cl 1 2 3 3.156 45 90
11. Cl 1 2 3 3.156 135 90
12. Cl 1 2 3 3.156 45 -180
13. Cl 1 2 3 3.156 135 -180
14. Cl 1 2 3 3.156 45 -90
15. Cl 1 2 3 3.156 135 -90
16. Cl 1 2 3 3.156 90 -45
17. Cl 1 2 3 3.156 90 45
18. Cl 1 2 3 3.156 90 135
19. Cl 1 2 3 3.156 90 -135
20. Cl 1 2 3 4.45 90 0
21. Cl 1 2 3 4.45 90 90
22. Cl 1 2 3 4.45 90 -180
23. Cl 1 2 3 4.45 90 -90
24. Cl 1 2 3 4.45 0 -90
25. Cl 1 2 3 4.45 180 -90
END
```

```
relativistic scalar zora
CorePotentials t12.rel &
W 1
Cl 2
```

*End*

*SYMMETRY O(H)*

*CHARGE 0*

*fragments*

*W t21W*

*Cl t21Cl*

*end*

*geometry*

*end*

*XC*

*GGA Becke Perdew*

*End*

*end input*

*eor*

## Références

1. E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 41.
2. E. J. Baerends, P. Ros, *Chem. Phys.* **1973**, 2, 52.
3. E. J. Baerends, P. Ros, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1978**, 12, 169.
4. E. J. Baerends, F. M. Bickelhaupt, W. Ravenek, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 350.
5. E. J. Baerends, G. te Velde, *J. Comp. Phys.* **1992**, 99, 84.
6. C. Fonseca Guerra, O. Visser, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Parallelisation of the Amsterdam Density Functionnal Program*, dans *Methods and Techniques for Computational Chemistry*; E. Clementi, C. Corongiu, Eds., STEF: Cagliari, **1995**, p. 303.
7. G. te Velte, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* **2001**, 22, 931.
8. S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
9. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
10. J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
11. J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8800.
12. J. P. Perdew et Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 244.
13. C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
14. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
15. J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernooijs, *Atomic Nucl. Data Tables* **1982**, 26, 483.
16. a) S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9347.  
b) S. J. A. van Gisbergen, V. P. Osinga, O. V. Gritsenko, R. van Leeuwen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3142.
17. a) E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 4597.  
b) E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783.  
c) E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 6505.  
d) E. van Lenthe, R. van Leeuwen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 57, 281.  
e) E. van Lenthe, A. E. Ehlers, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 8943.



18. L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 322.
19. a) L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 9005.  
b) L. Fan, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10890.
20. T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta.* **1977**, 46, 1.
21. S. R. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **1955**, 23, 1883.
22. G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, **1992**, 99, 84.
23. F. L. Hirshfeld, *Theor. Chim. Acta.* **1977**, 44, 1833.

## **ANNEXE 2**

# **Le logiciel de chimie quantique CACAO**

## **Computer Aided Composition of Atomic Orbitals**

Un thème de recherche qui semblait prometteur, au début des années 30, portait sur l'interprétation des phénomènes chimiques sur la base de la théorie des OM. La méthode de Hückel (1931,1932) [1], consiste en certaines approximations dans le traitement des systèmes  $\pi$ . Ces approximations, par la simplification qu'elles apportaient, sont devenues très populaires parmi les chimistes et ont permis à la théorie des OM de se répandre facilement. Cependant cette méthode s'avère inadéquate pour l'étude des systèmes  $\sigma$  où les molécules comportent plusieurs atomes qui diffèrent par les orbitales atomiques dans leurs couches de valence [2]. Les premiers travaux sur le comportement de l'électron dans ces systèmes commencèrent en 1952 [3], mais ce n'est qu'en 1962 que parut, dans « The Journal of Chemical Physics », le premier article que consacra R. Hoffmann à la méthode de Hückel étendue ; qui n'est, comme l'indique son nom, qu'une simple extension de la méthode de Hückel [4]. Cette méthode a été d'abord appliquée aux hydrocarbures [5], ensuite elle a été étendue à toutes les chimies: organique, inorganique, organométallique, la chimie de l'état solide... etc.

Les orbitales moléculaires sont exprimées sous forme de combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO-MO). Les coefficients  $C_{kj}$  des OM déterminent le taux de participation de l'OA dans l'OM. La méthode de Hückel étendue utilise les OA de valence de chaque atome dans la molécule ( s, p pour les éléments du groupe principal et d pour les métaux de transition).

$$\Psi_k = \sum C_{kj} \Phi_j$$

$$\Psi_k = \text{OM}(k) \quad \text{et} \quad \Phi_j = \text{OA}(j)$$

La base des OM utilisée doit être orthonormée:

$$\langle \Psi_k | \Psi_l \rangle = \int \Psi_k^* \cdot \Psi_l \, dv = \delta_{kl}$$

Les OM sont les valeurs propres de l'équation de l'Hamiltonien mono-électronique effectif.

$$H \Psi_k = E_k \Psi_k$$

Dans l'équation aux valeurs propres, l'énergie  $E_k$  mesure le potentiel effectif exercé sur un électron dans l'OM  $\Psi_k$

$$E_k = \langle \Psi_k | \mathbf{H} | \Psi_k \rangle$$

La résolution du déterminant séculaire permet d'avoir les énergies des OM ainsi que les valeurs des coefficients.

$$H_{ij} - E_k S_{ij} = 0$$

$$H_{ij} = \langle \Phi_i | \mathbf{H} | \Phi_j \rangle = \int \Phi_i^* \mathbf{H} \Phi_j \, dv$$

$$S_{ij} = \langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \int \Phi_i^* \Phi_j \, dv$$

$$[H_{ij} - E_k S_{ij}] \cdot (C_{kj}) = 0$$

Les principales assumptions de la méthode de Hückel étendue sont les suivantes:

1- Les éléments diagonaux de la matrice Hamiltonienne sont pris comme étant l'énergie d'ionisation de l'électron dans son  $i^{\text{ème}}$  OA de valence de l'atome isolé.

$$H_{ii} = - \mathbf{VSIP} (\Phi_i)$$

2- Les éléments non diagonaux  $H_{ij}$  sont évalués à l'aide de l'expression de Wolfsberg-Helmholz [3,6] qui permet d'éviter le mélange orbitalaire contre intuitif entre les orbitales à caractère ligand, contractée et basses en énergie, de façon antiliante avec les orbitales à caractère s, p métallique, diffuses et hautes en énergie [7].

$$H_{ij} = \mathbf{K} S_{ij} (H_{ii} + H_{jj}) / 2$$

**K**: est une constante ajustable dont la valeur optimale est de 1.75

3- Les orbitales moléculaires sont développées sur une base d'orbitales atomiques de valence exprimées sous forme de fonction de Slater (STO) [8].

$$\Phi_{s,p} = r^{n-1} \exp(-\xi r) \cdot Y(\theta, \omega)$$

$$\Phi_d = r^{n-1} [C_1 \exp(-\xi_1 r) + C_2 \exp(-\xi_2 r)] \cdot Y(\theta, \omega)$$

n: nombre quantique principal

r: distance entre l'électron et le noyau

$Y(\theta, \omega)$ : la partie angulaire de la fonction d'onde qui donne la forme de l'OA

$\xi$ ,  $\xi_1$ ,  $\xi_2$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont les paramètres atomiques et sont généralement tabulés

Dans ce manuscrit, les calculs effectués par la méthode de Hückel étendue ont été entrepris en utilisant les Hij pondérés et les paramètres atomiques reportés dans le tableau 1. C.A.C.A.O. est le programme utilisé dans cette étude (de l'anglais **C**omputer **A**ided **C**omposition of **A**tomic **O**rbitals). Créé et développé par D.M. Proserpio et Carlo Mealli [9], ce programme permet d'analyser la structure électronique sur la base des orbitales moléculaires ; il comporte deux sous-programmes: EHC et CACAO.

Le premier sous-programme fait des calculs de type Hückel étendue et donne les résultats suivants:

- Calcul des coordonnées cartésiennes à partir des coordonnées internes et l'inverse.
- Analyse des OM sur la base des OA.
- Analyse des fragments (FMO).
- Calculs pour différentes géométries.

Le sous-programme CACAO est consacré pour les résultats graphiques suivants:

- Le dessin des OM et des OM fragments qui les composent dans un espace tridimensionnel.
- Représentation des diagrammes énergétiques.
- Représentation des diagrammes d'interactions entre fragments.
- Représentation du diagramme de Walsh pour des variations ne dépassant pas 20 et pour lesquelles la symétrie doit être conservée.
- Représentation des populations de recouvrement et des charges des orbitales moléculaires (Molecular Orbital Overlap Population MOOP).

Les principales limites imposées pour l'utilisation de ce programme sont les suivantes:

- Le nombre maximal d'atomes = 125
- Le nombre maximal d'orbitales = 500
- Le nombre d'étapes maximal dans un diagramme de Walsh = 20
- Le nombre de variables maximal = 10

**Paramètres utilisés pour le calcul en méthode de Hückel étendue :**

Atome	Orbitale	H <sub>ii</sub> (ev)	$\xi_1$	$\xi_2$	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
H	1s	-13.60	1.30			
P	3s	-18.60	1.60			
	3p	-14.00	1.60			
S	3s	-20.00	1.81			
	3p	-13.30	1.81			
Cl	3s	-26.30	2.18			
	3p	-14.20	1.73			
Br	4s	-25.00	2.64			
	4p	-13.10	2.26			
Fe	4s	-9.17	1.90			
	4p	-5.37	1.90			
	3d	-12.70	5.35	1.80	0.5366	0.6678
Co	4s	-9.21	2.00			
	4p	-5.29	2.00			
	3d	-13.18	5.55	2.10	0.5680	0.6060
Mo	5s	-8.34	1.96			
	5p	-5.24	1.92			
	4d	-10.50	4.54	1.90	0.6097	0.6097
I	5s	-17.80	2.68			
	5p	-12.00	2.32			

**Exemple de fichiers de données (input file) et fichier résultats (output file)**

**Input file :**

*#Mo6Cl8Cl6*

*20 -2 DIST 0 0 0*

*EL OP NC*

*0.,0.,0.,21*

*21,1, \* 1.85,90.,0.*

*21,2, Mo 1.85,90.,90.*

*21,3, Mo 1.85,90.,180.*

*21,4, Mo 1.85,90.,270.*

*21,5, Mo 1.85,0.,180.*

*21,6, Mo 1.85,180.,0.*

*1,7, \* 2.57,180.,0.*

*2,8, Cl 2.57,180.,90.*

*3,9, Cl 2.57,180.,180.*

*4,10, Cl 2.57,180.,270.*

*5,11, Cl 2.57,180.,180.*

*6,12, Cl 2.57,180.,0.*

*21,13, Cl 3.0097,54.7354,45.*

*21,14, Cl 3.0097,54.7354,135.*

*21,15, Cl 3.0097,54.7354,225.*

*21,16, Cl 3.0097,54.7354,315.*

*21,17, Cl 3.0097,125.2646,45.*

*21,18, Cl 3.0097,125.2646,135.*

*21,19, Cl 3.0097,125.2646,225.*

*21,20, Cl 3.0097,125.2646,315.*

*Mo 6 5 1.960 -8.34 5 1.920 -5.24 4 4.540-10.50 .6097 1.900 .6097*

*Cl 7 3 2.18 -26.30 3 1.73 -14.20*

*FMO*

*RC OP CM RO TO EL*

*2 12 8*

*6 CM*

*-8 CM*

*End*

## Output file :

```
*****
* Carlo MEALLI and Davide M. PROSERPIO (1990) *
* EHC [Extended Huckel Calculation program] *
* [a major revision of the original program SIMCON *
* Roald Hoffmann, Cornell University] *
* Symmetry routines written by Klaus Linn (1991) *
* New revisions by A. Sironi and J.A.Lopez (1992) *
* Ref.: Journal of the Chemical Education (1990,67,399) *
*****
```

The molecule does not sit on a major symmetry element

#Mo6Cl7SCl6 ST. 1

\*\*\*\*\* DUMMY ATOMS \*\*\*\*\*

```
S.RCE DEFINITIONS TRGT X Y Z
ATOM ON THE ORIGIN |DU-1 .000 .000 .000
```

\*\*\*\* REAL ATOMS WITH THEIR SYMMETRY RELATIONS \*\*\*\* POINTGROUP = C1 \*\*\*\*

```
S.RCE DEFINITIONS TRGT X Y Z
DU21 1.850 90.00 .00|Mo 1 1.850 .000 .000
DU21 1.850 90.00 90.00|Mo 2 .000 1.850 .000
DU21 1.850 90.00 180.00|Mo 3 -1.850 .000 .000
DU21 1.850 90.00 270.00|Mo 4 .000 -1.850 .000
DU21 1.850 .00 180.00|Mo 5 .000 .000 -1.850
DU21 1.850 180.00 .00|Mo 6 .000 .000 1.850
Mo 1 2.570 180.00 .00|Cl 7 4.420 .000 .000
Mo 2 2.570 180.00 90.00|Cl 8 .000 4.420 .000
Mo 3 2.570 180.00 180.00|Cl 9 -4.420 .000 .000
Mo 4 2.570 180.00 270.00|Cl10 .000 -4.420 .000
Mo 5 2.570 180.00 180.00|Cl11 .000 .000 -4.420
Mo 6 2.570 180.00 .00|Cl12 .000 .000 4.420
DU21 3.010 54.74 45.00|Cl13 1.738 1.738 -1.738
DU21 3.010 54.74 135.00|Cl14 -1.738 1.738 -1.738
DU21 3.010 54.74 225.00|Cl15 -1.738 -1.738 -1.738
DU21 3.010 54.74 315.00|Cl16 1.738 -1.738 -1.738
DU21 3.010 125.26 45.00|Cl17 1.738 1.738 1.738
DU21 3.010 125.26 135.00|Cl18 -1.738 1.738 1.738
DU21 3.010 125.26 225.00|Cl19 -1.738 -1.738 1.738
DU21 3.010 125.26 315.00|S20 1.738 -1.738 1.738
```

==== DISTANCE MATRIX. (values X 10\*\*3)====



Mo 1 Mo 2 Mo 3 Mo 4 Mo 5 Mo 6 Cl 7 Cl 8 Cl 9 Cl10 Cl11 Cl12 Cl13 Cl14

Mo 1 0

Mo 2 2616 0

Mo 3 3700 2616 0

Mo 4 2616 3700 2616 0

Mo 5 2616 2616 2616 2616 0

Mo 6 2616 2616 2616 2616 3700 0

Cl 7 2570 4791 6270 4791 4791 4791 0

Cl 8 4791 2570 4791 6270 4791 4791 6250 0

Cl 9 6270 4791 2570 4791 4791 4791 8840 6250 0

Cl10 4791 6270 4791 2570 4791 4791 6250 8840 6250 0

Cl11 4791 4791 4791 4791 2570 6270 6250 6250 6250 6250 0

Cl12 4791 4791 4791 4791 6270 2570 6250 6250 6250 6250 8840 0

Cl13 2460 2460 4348 4348 2460 4348 3637 3637 6629 6629 3637 6630 0

Cl14 4348 2460 2460 4348 2460 4348 6629 3637 3637 6629 3637 6630 3475 0

Cl15 4348 4348 2460 2460 2460 4348 6629 6629 3637 3637 3637 6630 4914 3475

Cl16 2460 4348 4348 2460 2460 4348 3637 6629 6629 3637 3637 6630 3475 4914

Cl17 2460 2460 4348 4348 4348 2460 3637 3637 6629 6629 6630 3637 3475 4914

Cl18 4348 2460 2460 4348 4348 2460 6629 3637 3637 6629 6630 3637 4914 3475

Cl19 4348 4348 2460 2460 4348 2460 6629 6629 3637 3637 6630 3637 6019 4914

S 20 2460 4348 4348 2460 4348 2460 3637 6629 6629 3637 6630 3637 4914 6019

DU-1 1850 1850 1850 1850 1850 1850 4420 4420 4420 4420 4420 4420 3009 3009

Cl15 Cl16 Cl17 Cl18 Cl19 S20 DU-1

Cl15 0

Cl16 3475 0

Cl17 6019 4914 0

Cl18 4914 6019 3475 0

Cl19 3475 4914 4914 3475 0

S20 4914 3475 3475 4914 3475 0

DU-1 3009 3009 3009 3009 3009 3009 0

=====  
 \*\*\* THE ORDER OF THE FRAGMENTS HAS BEEN SWITCHED \*\*\*

ORBITALS IN MOLEC.= 110 ORBITALS IN FRG.1 = 56

\*\*\*\*\*

\$#Mo6Cl7Sc16 ST. 1 .00 .00 .00 .00

EXTENDED HUCKEL CALCULATION (WEIGHTED HIJ FORMULA)

ATOM X Y Z N EXP-S COUL N EXP-P COUL N EXPD1 COUL C1 C2 EXPD2

Mo 1 1.8500 .0000 .0000 5 1.9600 -8.340 5 1.9200 -5.240 4 4.5400 -10.500 .58988 .58988 1.9000  
 Mo 2 .0000 1.8500 .0000 5 1.9600 -8.340 5 1.9200 -5.240 4 4.5400 -10.500 .58988 .58988 1.9000  
 Mo 3 -1.8500 .0000 .0000 5 1.9600 -8.340 5 1.9200 -5.240 4 4.5400 -10.500 .58988 .58988 1.9000  
 Mo 4 .0000 -1.8500 .0000 5 1.9600 -8.340 5 1.9200 -5.240 4 4.5400 -10.500 .58988 .58988 1.9000  
 Mo 5 .0000 .0000 -1.8500 5 1.9600 -8.340 5 1.9200 -5.240 4 4.5400 -10.500 .58988 .58988 1.9000  
 Mo 6 .0000 .0000 1.8500 5 1.9600 -8.340 5 1.9200 -5.240 4 4.5400 -10.500 .58988 .58988 1.9000  
 Cl 7 4.4200 .0000 .0000 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 8 .0000 4.4200 .0000 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 9 -4.4200 .0000 .0000 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 10 .0000 -4.4200 .0000 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 11 .0000 .0000 -4.4200 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 12 .0000 .0000 4.4200 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 13 1.7376 1.7376 -1.7377 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 14 -1.7376 1.7376 -1.7377 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 15 -1.7376 -1.7376 -1.7377 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 16 1.7376 -1.7376 -1.7377 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 17 1.7376 1.7376 1.7377 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 18 -1.7376 1.7376 1.7377 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 Cl 19 -1.7376 -1.7376 1.7377 3 2.1800 -26.300 3 1.7300 -14.200  
 S20 1.7376 -1.7376 1.7377 3 1.8100 -20.000 3 1.8100 -13.300

The molecule does not sit on a major symmetry element

CHARGE = -2 ELECTRONS = 135

HUCKEL CONSTANT = 1.750 \*\*\*\*\* POINTGROUP = C1 \*\*\*\*\*

This run requires 134208 bytes for the matrices

#### ENERGY LEVELS (EV).

E( 1) = 61.697 .000 110a E( 56) = -13.092 2.000 55a  
 E( 2) = 61.697 .000 109a E( 57) = -13.233 2.000 54a  
 E( 3) = 41.322 .000 108a E( 58) = -13.451 2.000 53a  
 E( 4) = 39.471 .000 107a E( 59) = -13.451 2.000 52a  
 E( 5) = 39.471 .000 106a E( 60) = -13.462 2.000 51a  
 E( 6) = 22.405 .000 105a E( 61) = -13.823 2.000 50a  
 E( 7) = 18.884 .000 104a E( 62) = -13.826 2.000 49a  
 E( 8) = 17.759 .000 103a E( 63) = -13.826 2.000 48a  
 E( 9) = 17.759 .000 102a E( 64) = -13.902 2.000 47a  
 E( 10) = 17.610 .000 101a E( 65) = -13.902 2.000 46a  
 E( 11) = 17.259 .000 100a E( 66) = -13.905 2.000 45a  
 E( 12) = 17.258 .000 99a E( 67) = -13.968 2.000 44a

E( 13) = 14.615	.000	98a	E( 68) = -13.968	2.000	43a
E( 14) = 14.402	.000	97a	E( 69) = -14.014	2.000	42a
E( 15) = 14.402	.000	96a	E( 70) = -14.248	2.000	41a
E( 16) = 10.204	.000	95a	E( 71) = -14.248	2.000	40a
E( 17) = 10.204	.000	94a	E( 72) = -14.330	2.000	39a
E( 18) = 9.810	.000	93a	E( 73) = -14.349	2.000	38a
E( 19) = 9.391	.000	92a	E( 74) = -14.349	2.000	37a
E( 20) = 9.391	.000	91a	E( 75) = -14.590	2.000	36a
E( 21) = 6.750	.000	90a	E( 76) = -14.684	2.000	35a
E( 22) = 6.708	.000	89a	E( 77) = -14.684	2.000	34a
E( 23) = 6.708	.000	88a	E( 78) = -14.727	2.000	33a
E( 24) = 1.699	.000	87a	E( 79) = -14.729	2.000	32a
E( 25) = -9.958	.000	86a	E( 80) = -14.729	2.000	31a
E( 26) = -5.997	.000	85a	E( 81) = -14.747	2.000	30a
E( 27) = -6.104	.000	84a	E( 82) = -14.768	2.000	29a
E( 28) = -6.104	.000	83a	E( 83) = -14.768	2.000	28a
E( 29) = -7.107	.000	82a	E( 84) = -14.808	2.000	27a
E( 30) = -7.107	.000	81a	E( 85) = -15.049	2.000	26a
E( 31) = -7.335	.000	80a	E( 86) = -15.049	2.000	25a
E( 32) = -7.335	.000	79a	E( 87) = -15.122	2.000	24a
E( 33) = -7.493	.000	78a	E( 88) = -15.345	2.000	23a
E( 34) = -7.509	.000	77a	E( 89) = -15.598	2.000	22a
E( 35) = -7.509	.000	76a	E( 90) = -15.598	2.000	21a
E( 36) = -7.964	.000	75a	E( 91) = -15.661	2.000	20a
E( 37) = -7.980	.000	74a	E( 92) = -15.761	2.000	19a
E( 38) = -7.980	.000	73a	E( 93) = -15.761	2.000	18a
E( 39) = -8.307	.000	72a	E( 94) = -15.773	2.000	17a
E( 40) = -8.324	.000	71a	E( 95) = -16.119	2.000	16a
E( 41) = -8.324	.000	70a	E( 96) = -16.119	2.000	15a
E( 42) = -8.587	.000	69a	E( 97) = -20.873	2.000	14a
E( 43) = -10.050	1.000	68a	E( 98) = -26.404	2.000	13a
E( 44) = -10.050	2.000	67a	E( 99) = -26.459	2.000	12a
E( 45) = -10.490	2.000	66a	E(100) = -26.459	2.000	11a
E( 46) = -10.490	2.000	65a	E(101) = -26.477	2.000	10a
E( 47) = -10.490	2.000	64a	E(102) = -26.550	2.000	9a
E( 48) = -10.694	2.000	63a	E(103) = -26.550	2.000	8a
E( 49) = -10.694	2.000	62a	E(104) = -26.621	2.000	7a
E( 50) = -10.695	2.000	61a	E(105) = -26.705	2.000	6a
E( 51) = -10.964	2.000	60a	E(106) = -26.705	2.000	5a
E( 52) = -10.964	2.000	59a	E(107) = -26.922	2.000	4a

E( 53) = -10.969 2.000 58a E(108) = -27.055 2.000 3a  
 E( 54) = -11.716 2.000 57a E(109) = -27.055 2.000 2a  
 E( 55) = -13.092 2.000 56a E(110) = -27.472 2.000 1a

SUM OF ONE-ELECTRON ENERGIES = -2204.35772 EV

REDUCED OVERLAP POPULATION MATRIX, ATOM BY ATOM

Mo 1 Mo 2 Mo 3 Mo 4 Mo 5 Mo 6 Cl 7 Cl 8 Cl 9 Cl10 Cl11 Cl12 Cl13 Cl14 Cl15 Cl16 Cl17 Cl18 Cl19 S20  
 Mo 2- 254  
 Mo 3- 0 255  
 Mo 4- 264 0 254  
 Mo 5- 228 228 228 228  
 Mo 6- 238 228 228 238 1  
 Cl 7- 360 0 0 0 0 -1  
 Cl 8- 0 358 0 0 0 0 0  
 Cl 9- 0 0 358 0 0 0 0 0  
 Cl10- 0 0 0 360 0 -1 0 0 0  
 Cl11- 0 0 0 0 358 0 0 0 0 0  
 Cl12- 0 0 0 0 0 360 0 0 0 0 0  
 Cl13- 364 366 0 0 379 0 -13 -13 0 0 -13 0  
 Cl14- 0 366 366 0 379 0 0 -13 -13 0 -13 0 -15  
 Cl15- 0 0 366 364 379 0 0 0 -13 -13 -13 0 0 -15  
 Cl16- 366 0 0 366 380 0 -13 0 0 -13 -13 0 -15 0 -15  
 Cl17- 366 366 0 0 0 379 -13 -13 0 0 0 -13 -14 -1 0 -1  
 Cl18- 0 366 366 0 0 377 0 -13 -13 0 0 -13 -1 -14 -1 0 -15  
 Cl19- 0 0 366 366 0 379 0 0 -13 -13 0 -13 0 -1 -14 -1 0 -15  
 S20- 399 0 0 399 0 413 -12 0 0 -12 0 -13 0 0 0 -12 -13 0 -13

TOTAL ELECTRONS= 135 SUM OF: OP(I,I)= 121.507 ( 90.005%)

OP(I,J)= 13.493 ( 9.995%)

ATOM NET CHG. ATOMIC ORBITAL OCCUPATION FOR GIVEN MO OCCUPATION

	S	X	Y	Z	X2-Y2	Z2	XY	XZ	YZ	
Mo 1	.284	.338	.234	.196	.196	.777	1.095	1.176	1.176	.527
Mo 2	.338	.332	.191	.233	.191	.772	1.088	1.174	.507	1.174
Mo 3	.338	.332	.233	.191	.191	.772	1.088	1.174	1.174	.507
Mo 4	.284	.338	.196	.234	.196	.777	1.095	1.176	.527	1.176
Mo 5	.532	.333	.191	.191	.236	.981	.682	.507	1.174	1.174
Mo 6	.478	.339	.196	.196	.237	.990	.685	.527	1.176	1.176
Cl 7	-.654	1.924	1.754	1.988	1.988					

Cl 8 -.655 1.925 1.988 1.754 1.988  
 Cl 9 -.655 1.925 1.754 1.988 1.988  
 Cl10 -.654 1.924 1.988 1.754 1.988  
 Cl11 -.656 1.925 1.988 1.988 1.754  
 Cl12 -.655 1.925 1.988 1.988 1.755  
 Cl13 .064 1.827 1.701 1.701 1.706  
 Cl14 .065 1.827 1.701 1.701 1.706  
 Cl15 .064 1.827 1.701 1.701 1.706  
 Cl16 .067 1.827 1.701 1.701 1.704  
 Cl17 .067 1.827 1.701 1.699 1.706  
 Cl18 .064 1.827 1.701 1.701 1.706  
 Cl19 .067 1.827 1.699 1.701 1.706  
 S20 -.782 1.720 1.685 1.685 1.692

\*\*\*\*\*

Fragment # 1

EXTENDED HUCKEL CALCULATION (WEIGHTED HIJ FORMULA)

ATOM	X	Y	Z	N	EXP-S	COUL	N	EXP-P	COUL	N	EXPDI	COUL	C1	C2	EXPD2
Cl 1	4.4200	.0000	.0000	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl 2	.0000	4.4200	.0000	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl 3	-4.4200	.0000	.0000	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl 4	.0000	-4.4200	.0000	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl 5	.0000	.0000	-4.4200	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl 6	.0000	.0000	4.4200	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl 7	1.7376	1.7376	-1.7377	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl 8	-1.7376	1.7376	-1.7377	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl 9	-1.7376	-1.7376	-1.7377	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl10	1.7376	-1.7376	-1.7377	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl11	1.7376	1.7376	1.7377	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl12	-1.7376	1.7376	1.7377	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
Cl13	-1.7376	-1.7376	1.7377	3	2.1800	-26.300	3	1.7300	-14.200						
S14	1.7376	-1.7376	1.7377	3	1.8100	-20.000	3	1.8100	-13.300						

The molecule does not sit on a major symmetry element

CHARGE = 0 ELECTRONS = 97

HUCKEL CONSTANT = 1.750 \*\*\*\* POINTGROUP = C1 \*\*\*\*

\*\*WARNING\*\* The actual symmetry of the fragment can be

higher than that assigned!! \*\*\*

*This run requires 31252 bytes for the matrices*

*ENERGY LEVELS (EV).*

*E( 1) = -12.717 .000 56a E( 29) = -14.439 2.000 28a*  
*E( 2) = -12.717 .000 55a E( 30) = -14.502 2.000 27a*  
*E( 3) = -12.811 .000 54a E( 31) = -14.653 2.000 26a*  
*E( 4) = -13.000 .000 53a E( 32) = -14.705 2.000 25a*  
*E( 5) = -13.046 .000 52a E( 33) = -14.705 2.000 24a*  
*E( 6) = -13.046 .000 51a E( 34) = -14.982 2.000 23a*  
*E( 7) = -13.100 .000 50a E( 35) = -15.068 2.000 22a*  
*E( 8) = -13.132 1.000 49a E( 36) = -15.068 2.000 21a*  
*E( 9) = -13.132 2.000 48a E( 37) = -15.161 2.000 20a*  
*E( 10) = -13.204 2.000 47a E( 38) = -15.213 2.000 19a*  
*E( 11) = -13.229 2.000 46a E( 39) = -15.213 2.000 18a*  
*E( 12) = -13.229 2.000 45a E( 40) = -15.258 2.000 17a*  
*E( 13) = -13.507 2.000 44a E( 41) = -15.488 2.000 16a*  
*E( 14) = -13.507 2.000 43a E( 42) = -15.488 2.000 15a*  
*E( 15) = -13.676 2.000 42a E( 43) = -20.097 2.000 14a*  
*E( 16) = -13.676 2.000 41a E( 44) = -26.011 2.000 13a*  
*E( 17) = -13.707 2.000 40a E( 45) = -26.167 2.000 12a*  
*E( 18) = -13.819 2.000 39a E( 46) = -26.198 2.000 11a*  
*E( 19) = -14.031 2.000 38a E( 47) = -26.198 2.000 10a*  
*E( 20) = -14.044 2.000 37a E( 48) = -26.200 2.000 9a*  
*E( 21) = -14.044 2.000 36a E( 49) = -26.204 2.000 8a*  
*E( 22) = -14.097 2.000 35a E( 50) = -26.204 2.000 7a*  
*E( 23) = -14.119 2.000 34a E( 51) = -26.317 2.000 6a*  
*E( 24) = -14.127 2.000 33a E( 52) = -26.317 2.000 5a*  
*E( 25) = -14.127 2.000 32a E( 53) = -26.454 2.000 4a*  
*E( 26) = -14.203 2.000 31a E( 54) = -26.553 2.000 3a*  
*E( 27) = -14.203 2.000 30a E( 55) = -26.553 2.000 2a*  
*E( 28) = -14.439 2.000 29a E( 56) = -26.778 2.000 1a*

*SUM OF ONE-ELECTRON ENERGIES = -1709.75899 EV.*

*REDUCED OVERLAP POPULATION MATRIX, ATOM BY ATOM*

*Mo 1 Mo 2 Mo 3 Mo 4 Mo 5 Mo 6*

*Mo 2- 515*

*Mo 3- -20 515*

*Mo 4- 515 -20 515*

*Mo 5- 490 490 490 490*

*Mo 6- 490 490 490 490 -15*

TOTAL ELECTRONS= 36 SUM OF: OP(I,I)= 30.073 ( 83.537%)

OP(I,J)= 5.927 ( 16.463%)

Net Charge of fragment 1: -4.252 Occupations of the FMOs:

1.733( 1) 1.737( 2) 1.604( 3) 1.864( 4) 1.811( 5) 1.811( 6) 1.748( 7)  
1.653( 8) 1.653( 9) 1.560( 10) 1.593( 11) 1.593( 12) 1.656( 13) 1.615( 14)  
1.818( 22) 1.958( 23) 1.805( 24) 1.805( 25) 1.911( 26) 1.911( 27) 1.866( 28)  
1.866( 29) 1.851( 30) 1.856( 31) 1.851( 32) 1.850( 33) 1.833( 34) 1.784( 35)  
1.785( 36) 1.812( 37) 1.761( 38) 1.761( 39) 1.722( 40) 1.729( 41) 1.770( 42)  
1.841( 50) 1.919( 51) 1.919( 52) 1.854( 53) 1.829( 54) 1.829( 55) 1.776( 56)

Net Charge of fragment 2: 2.252 Occupations of the FMOs:

.016( 57) .013( 58) .032( 59) .032( 60) .032( 61) .074( 62) .074( 63)  
.074( 64) .070( 65) .070( 66) .070( 67) .198( 68) .198( 69) .198( 70)  
.308( 71) .391( 72) .283( 73) .260( 74) .260( 75) .260( 76) .366( 77)  
.366( 78) .366( 79) .000( 80) .392( 81) .561( 82) .212( 83) .212( 84)  
.212( 85) .430( 86) .430( 87) .429( 88) .429( 89) .429( 90) .995( 91)  
.995( 92) .995( 93) .608( 94) .608( 95) .608( 96) 1.841( 97) 1.841( 98)

TOTAL CHARGE = -2.00000

EHMO execution time: 577.21 seconds.

Stop - Program terminated.

## Références

1. E. Hückel, *Z. Physik.* **1931**, 70, 204
2. J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter-Editions/ Editions du CNRS: Paris, **1989** et références citées.
3. M. Wolfsberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 837.
4. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179.
5. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, 39, 1397.
6. a) J. H. Ammeter, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc* **1979**, 100, 3686.  
b) R. Hoffmann, M. H. Whangbo, *J. Chem. Phys.* **1979**, 68, 5498.
7. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833.
8. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1930**, 36, 179.
9. D. M. Proserpio, C. Mealli, *J. Chem. Educ.* **1990**, 67,339.

# **ANALYSE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE ET DU MODE DE LIAISON DANS DES CLUSTERS OCTAEDRIQUES DE METAUX DE TRANSITION A L'AIDE DE CALCULS QUANTIQUES.**

## **Résumé**

Les travaux réalisés dans cette thèse portent sur l'étude de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters inorganiques octaédriques de métaux de transition à ligands donneurs  $\pi$ . Cette étude est menée exclusivement à l'aide de calculs quantiques basés essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT) et sur la méthode de Hückel étendue (Extended Hückel Theory EHT).

Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres. Le premier chapitre a trait aux méthodes de calculs quantiques, en développant particulièrement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec un aperçu sur la méthode de Hückel étendue (EHT). Le succès et la popularité de la DFT revient à un coût relativement faible en terme de temps de calcul avec des résultats d'une très bonne précision pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros.

Le deuxième chapitre constitue une introduction générale à la chimie des clusters précisant les différentes classes et arrangements structuraux adoptés. L'étude du mode de liaison dans les clusters repose sur les règles empiriques de comptage électronique dont la théorie des paires électroniques du squelette du polyèdre (P.S.E.P.), développée par Wade et Mingos, est la plus importante. Cependant ces règles s'avèrent inadéquates pour un grand nombre de clusters à savoir les clusters inorganiques octaédriques de métaux de transition.

Le troisième chapitre traite de la structure électronique des clusters inorganiques octaédriques de type  $M_6L_{18}$  à ligands donneurs  $\pi$ . Le compte optimal et maximal pour ces espèces est de 16 électrons métalliques. Cependant des clusters riches en électrons  $W_6Cl_{18}$  ont été récemment synthétisés avec des comptes variant de 18 à 20 EM. Des calculs ont été entrepris afin d'expliquer la réservation de l'arrangement octaédrique avec des distances proches des espèces à 16 EM malgré l'occupation, par des électrons, de niveaux antiliants.

Dans le même contexte, le quatrième chapitre concerne l'étude des clusters inorganiques à ligands donneurs  $\pi$  de type  $M_6L_{14}$  déficients et riches en électrons. Des calculs d'orbitales moléculaires et DFT ont permis de rationaliser la structure électronique de ces composés en fonction de leur compte électronique avec une extension aux clusters très riches en électrons soient les clusters au palladium.

**Mots-clés:** Clusters de métaux de transition, Règles de comptage électronique, méthode de Hückel étendue (EHT), Théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT)



## الملخص

الأعمال المنجزة تمحورت حول دراسة البنية الإلكترونية و طبيعة الروابط في كليسترات لا عضوية، ثمانية السطوح و ذات ذرات معدنية إنتقالية. اعتمدت هذه الدراسة بصفة خاصة على حسابات كمية مبنية على طريقة هيوكل الموسعة (EHT) و نظرية دالية الكثافة (DFT). الهدف من هذه الدراسة هو تحليل البنية الهندسية و طبيعة الروابط داخل الكليسترات اللاعضوية لذرات المعادن الإنتقالية التي تظهر الترتيب الثماني السطوح  $M_6L_{14}$  و  $M_6L_{18}$  من أجل إدراك كيفية تغير هندسة هذه المركبات بدلالة عدد إلكتروناتها المعدنية وفقا لحسابات الأربيطالات الجزيئية الحدودية (HOMO-LUMO) و البنية الإلكترونية لهذه المركبات، و في نفس الوقت تسليط الضوء على بعض خواصه.

**الكلمات الدالة :** الكليسترات اللاعضوية لذرات المعادن الإنتقالية - الإحصاء الإلكتروني- طريقة هيوكل الموسعة (EHT)-(DFT) نظرية دالية الكثافة

---

## ABSTRACT

This thesis concerns the analysis of electronic structure and bonding in octahedral transition metal clusters. The study presented herein is exclusively based on quantum calculations depending on the Extended Hückel Theory (EHT) and mainly on Density Functional Theory (DFT). All theoretical calculations reported in this manuscript on inorganic transition metal octahedral clusters  $M_6L_{18}$  and their analogues  $M_6L_{14}$ , for which the optimal electron account is, respectively, of 16 and 24 metal electrons, briefly explain the conservation of octahedral arrangement and highlight the relationship geometry / electron account, based on the character of molecular orbitals particularly the frontier orbitals (HOMO-LUMO), the charge distribution on different atoms in the cluster and population recovery.

**Keywords:** Inorganic transition metal clusters, electronic counting rules, Extended Hückel Theory (EHT), Density Functional Theory (DFT)

---

## RESUME

Ce travail de thèse porte sur l'étude de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition. Cette étude est basée exclusivement sur des calculs quantiques basés sur la méthode de Hückel étendue (Extended Hückel Theory EHT) et essentiellement sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT). L'ensemble des calculs quantiques reportés dans ce manuscrit sur les clusters inorganiques octaédriques  $M_6L_{18}$  et leur analogues  $M_6L_{14}$ , pour lesquelles le compte optimal est respectivement de 16 et 24 électrons métalliques, expliquent succinctement la conservation de l'arrangement octaédrique et mettent en évidence la relation géométrie/compte électronique, en se basant sur le caractère des orbitales moléculaires particulièrement les orbitales frontières (HOMO- LUMO), des distribution de charges sur les différents atomes du cluster et des populations de recouvrement.

**MOTS-CLES:** Clusters de métaux de transition, Règles de comptage électronique, méthode de Hückel étendue (EHT), Théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT)