



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE : MASTER

Filière : Chimie
Option : Chimie des Matériaux

THÈME :

**Etude théorique du mode de liaison et de la structure électronique
de complexes organométalliques aux ligands cycliques**

Préparé par :
Taha Sebaihi
Soutenu le : 06/07/2019

Devant le jury :

Président : Boubatra Mustapha	M.C.B	Université de Bordj Bou Arreridj
Rapporteur : Saiad amira	M.C.B	Université de Bordj Bou Arreridj
Examineur : Khaldi Abdelghani	M.C.A	Université de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2018-2019

Remerciements

*Après avoir réalisé ce projet, je voudrais remercier
surtout le bon Dieu donné la force faire travail.*

*Je voudrais exprimer ma gratitude pour Dr.saiad amira directeur de ma mémoire, sur l'effort, les
conseil luxueux, patient et persévérant dans le suivi.*

Je remercie tous mes professeurs, qui m'a donné les bases de la science.

A toute personne ayant participé depuis ou prés de achèvement de ce travail.

Dédicaces

*Avec l'aide d'allah le tout puissant j'ai pu achever ce Modest travail qui je dédié :
à en chers à mon cœur, aux deux personne témoignage de l'amour qui n'ont bien
Éduqués et ma mère adorable, sans oublie la plus cher dans ma vie ma
Grand-mère toujours entouré d'amour et de soutien, mon très cher père,
du respect et de ma profonde et éternelle gratitude qui je leurs port et ma
Reconnaissance, je ne les remercierai jamais assez, pour tout ce qu'ils m'ont fait.*

A mes très chers frères

A mes très chers sœurs,

*A tous mes amie : Amer, Yassinei, imad, lakhdar, el-kadre, mostafa, Azouz,
amer, abd el-enoure ,adel,*

A tout la famille sebaihi.

Atout mes collègues plus particulièrement tout le group de chimie des Matériaux,

Liste des abréviations**abréviations**

DFT	Density Functional Theory
ADF	Amsterdam Density Functional
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
OA	Orbitale Atomique
HF	Hartree Fock
OM	Orbitale Moléculaire
OF	Orbitale Frontière
EVM	Electrons de Valence Métallique
NTE	Nombre Total d'Electrons
BP86	Becke Perdew 86
LDA	Local density approximation
GGA	Gradient generalized approximation
LSD	Local spin density
Phz	Ligand phenazine

Liste des tableaux.....

Listes des tableaux	
Tableau 1: Projection des structures [MCl ₃ (tpy)]	24
Tableau 2: Principales données calculées pour [FeCl ₃ (tpy)] (les différences d'énergie relative entre les isomères ΔE sont donnés en (kcal/mol).....	29

Listes des figures	
<i>Chapitre 01</i>	
Figure1 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18....	21
Figure 2 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets π.....	22
<i>Chapitre 02</i>	
Figure-1: Les distances optimisées (Å) pour le ligand terpyridine libre de symétrie C_{2v}.....	25
Figure-2: Projection des structures [MCl₃(tpy)].....	25
Figure-3: Géométrie optimisée pour [RhCl₃(tpy)] (S = 0).....	27
Figure-4: Géométries optimisées pour [CoCl₃(tpy)] (S = 0) et [MnCl₃(tpy)] (S = 0).....	28
Figure-5: Géométries optimisées pour [FeCl₃(tpy)]	30

Sommaire	
Introduction Générale	1
 <i>Chapitre I Partie A. Méthodes de chimie quantique</i> 	
Introduction	3
I. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT.....	4
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	4
III. L'approche Kohn-Sham.....	6
2. Principe.....	6
3. Les équations de Kohn-Sham.....	7
4. Signification physique des orbitales de Kohn-Sham.....	9
5. Les différentes classes de fonctionnelles.....	10
6. Les fonctionnelles LDA.....	10
7. Les fonctionnelles GGA.....	11
8. Les fonctionnels hybrides.....	12
9. Brefs rappels sur les calculs relativistes.....	12
10. Les outils d'analyse de liaisons.....	14
11. Les orbitales naturelles atomiques (NAO).....	14
12. Les orbitales naturelles de liaison (NBO).....	15
Bibliographie	17
 <i>Partie B. Complexes organométalliques</i> 	
1. Introduction.....	19
2. Règle des dix-huit électrons.....	19

Sommaire

3. Décompte du nombre d'électrons.....	20
4. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition.....	21
<i>Chapitre II: Résultats et discussion</i>	
II.1 Méthodes de calculs.....	24
II.2 La molécule libre de terpyridine.....	24
II.3 Modèles du Rhodium, Cobalt, Fer et Manganèse.....	25
Bibliographie	32

Introduction Générale

Introduction générale :

De nos jours, les complexes de métaux de transition connaissent un développement important. Ce développement est observé dans un grand nombre de domaines : biologie, médecine, catalyse, l'industrie pharmaceutique, l'environnement.¹

L'étude des complexes métalliques a souvent contribué d'une façon notable à la révolution à la fois pratique et théorique de la chimie. Les outils et les méthodes modernes tels que la détermination rapide des structures par diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont récemment permis une analyse remarquablement précise des agencements moléculaires et intermoléculaires. En parallèle, les progrès de l'informatique et le développement des méthodes théoriques, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec ses différentes approximations permettent de déterminer et d'analyser les structures géométriques et électroniques de ces complexes, mais également de calculer de façon quantitative des grandeurs énergétiques.

Le manuscrit est composé de deux chapitres :

Le premier chapitre donne de manière succincte le formalisme des méthodes et des outils d'analyse qui ont été utilisés pour mener à bien ce travail.

Le deuxième chapitre porte sur l'étude de la stabilité et de la structure électronique des composés organométalliques de formule générale $[MCl_3(tpy)]$ ($M = Rh, Co, Fe$ et Mn).

Introduction générale

Bibliographies

1. H. Nakata, T. Yamauchi and H. Fujisawa, J. Biol. Chem., 254 (1979) 1829

Chapitre I

Partie A.

Méthodes de chimie quantique

Introduction

Les résultats décrits dans ce manuscrit ont principalement fait appel à la méthode quantique basée sur la fonctionnelle de la densité électronique, connue sous son acronyme anglais DFT (Density Functionnal Theory). Cette méthode offre, pour la plupart des complexes des métaux de transition, et les clusters boranes et leurs dérivés une description cohérente et fiable des géométries moléculaires et des observables physiques associés. Le développement important tant au niveau théorique qu'au niveau logiciel, allié à l'accroissement des puissances de calcul des ordinateurs, permet d'obtenir à partir d'une telle méthode des résultats qualitatifs de plus en plus précis sur des systèmes relativement complexes. Son utilisation en chimie des complexes des métaux de transition a littéralement explosé ces dernières années au point qu'elle est en train de dépasser les méthodes classiques ab *initio* et Hartree-Fock et postHartree-Fock. Ceci est principalement dû au fait, qu'elle fournit d'une part des résultats aussi précis que les méthodes conventionnelles pour un coût de calcul moindre, et qu'elle est d'autre part plus facile à utiliser.

1. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

Dans la première partie, nous avons discuté des fondements de la méthode Hartree-Fock. Nous présentons ici la DFT (Density Functional Theory), théorie qui s'en inspire largement tout en dépassant les limites intrinsèques à la méthode Hartree-Fock. L'idée directrice de la théorie de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être décrite à partir de sa seule densité. La première tentative dans ce sens remonte aux travaux de Thomas et Fermi en 1927¹², complétée ensuite par la formule de l'échange de Dirac¹³ pour donner le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Ce modèle pêche toutefois par des résultats médiocres, prédisant systématiquement que les molécules sont moins stables que les atomes qui la constituent. Dans les années 50, Slater proposa une expression approchée de l'échange Hartree-Fock¹⁴, sous une forme analogue à l'échange de Dirac :

$$E_x[\rho] = C_x \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (25)$$

Où C_x est une constante numérique. Initialement, cette formule fut introduite indépendamment de la DFT. Toutefois, elle fut utilisée par la suite pour construire la méthode X_α (α est un paramètre semi-empirique introduit dans la constante C_x , souvent considérée comme 'l'ancêtre' de la DFT).

Il faut cependant attendre 1964 pour qu'une véritable théorie soit construite autour de la densité électronique avec la publication de Hohenberg et Kohn de leurs fameux théorèmes.¹⁵ Ces théorèmes trouvent dès l'année suivante un cadre d'application grâce à l'approche de Kohn-Sham.¹⁶ La DFT, et son application par Kohn et Sham, sont en théorie des méthodes exactes. Dans la pratique, le recours à des approximations est toutefois nécessaire. Après un aperçu succinct des travaux de Hohenberg et Kohn, puis de Kohn et Sham, nous discuterons brièvement les approximations utilisées dans le cadre de la DFT. Nous proposons aux lecteurs les ouvrages et articles¹⁷⁻²² pour plus de développement.

1.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

- **PREMIER THEOREME : preuve d'existence**

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre très simplement que la densité électronique $\rho(r)$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système : le potentiel extérieur V_{ext} d'un système électronique est, à une constante près, une fonctionnelle unique de la densité $\rho(r)$ ². La densité électronique fixe également le nombre d'électrons N du système via la condition de normalisation :

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (26)$$

V_{ext} et N déterminent à leur tour l'Hamiltonien \widehat{H} , qui est lui-même relié à l'énergie du système par l'équation de Schrödinger. L'état fondamental est donc une fonctionnelle unique de la densité électronique dont l'énergie peut alors s'écrire :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{eN}[\rho_0] \quad (27)$$

Où T et E_{ee} représentent respectivement l'énergie cinétique et la répulsion électronique tandis que E_{eN} correspond à l'interaction électron-noyau. Il est alors pratique de séparer les termes dépendants du système (E_{eN}), de ceux dits 'universels (T et E_{ee}) en cela que leur expression est indépendante de N (nombre d'électron), R est la distance électron-noyau et Z le numéro atomique :

$$E_0[\rho_0] = F_{HK}\rho_0 + \int \rho_0(\vec{r})V_{eN}d\vec{r} \quad (28)$$

La fonctionnelle F_{HK} , appelée 'fonctionnelle universelle', regroupe ainsi l'énergie cinétique et la répulsion inter-électronique. Notez bien qu'elle ne repose sur aucune approximation, si bien que l'énergie de l'état fondamental et elle seule, détermine de manière unique l'Hamiltonien du système qui caractérise à son tour tous les états, fondamental et excité. Elle donne donc formellement accès à toutes les propriétés de tous les états. Ainsi, il est important de pouvoir la déterminer, ce qui fait l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

- **SECOND THEOREME :application du principe variationnel à la DFT**

La fonctionnelle F_{KH} donne l'énergie de l'état fondamental si et seulement si la densité utilisée correspond à l'état fondamental ρ_0 . Ce théorème est l'application directe du principe variationnel à la DFT, soit, pour une densité d'essai $\tilde{\rho}$:

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + E_{eN}[\tilde{\rho}] \quad (29)$$

A noter que ce théorème n'est rigoureusement valable que si $\tilde{\rho}$ satisfait aux conditions aux limites et est v -représentable, c'est-à-dire associée à un potentiel extérieur. En fait la v -représentabilité peut être remplacée par une condition moins stricte, puisqu'il suffit que la densité provienne d'une fonction d'onde antisymétrique (N -représentabilité) pour être valide. A une fonction d'onde donnée, on peut en effet associer sans difficulté la densité électronique correspondante. La réciproque est fautive puisqu'un grand nombre de fonctions d'onde peuvent correspondre à la même densité. Levy, Lieb et Perdew²³ ont proposé un moyen d'isoler celle correspondant à l'état fondamental, technique connue sous le nom de Levy (Levy Constrained Search). Dans la pratique,

le recours aux fonctions d'onde est inutile si bien que cette méthode n'a jamais utilisée. Nous ne la détaillerons donc pas.

1.1.1. L'approche Kohn-Sham

1.1.1.1. Principe

L'absence d'approximations performantes pour évaluer la fonctionnelle universelle F_{HK} explique que la DFT n'ait pas été utilisée pour des prédictions quantitatives avant 1965, data à laquelle Kohn et Sham propose une approche éponyme permettant de pallier ce problème.¹⁶ Jusqu'alors, seul la méthode de Thomas-Fermi¹² (puis celle de Dirac) permettait de résoudre l'équation de Schrödinger à partir de densité électronique. Comme nous l'avons précisé en introduction à ce chapitre, cette méthode fournit des résultats médiocres du fait de la mauvaise description de l'énergie cinétique des électrons. L'idée de Kohn et Sham est donc de traiter le terme cinétique de manière aussi précise que possible. Ils exploitent pour cela une démarche semblable à celle utilisée dans les calculs Hartree-Fock en se plaçant dans une hypothèse de champ moyen : les électrons évaluent indépendamment les uns des autres dans un potentiel effectif V_S généré par les noyaux et les autres électrons :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \Delta_i + \sum_i^N V_S(\vec{r}_i) \quad (30)$$

L'intérêt d'une telle approche est que l'énergie cinétique d'un système à N électrons sans interaction est connue de manière exacte en utilisant ses spin-orbitales ϕ_i :

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle \quad (31)$$

Que plus est, elle contient l'essentiel de l'énergie cinétique du système réel.²²⁻²³ De même, les mouvements électroniques étant décorrélés les uns des autres, la fonction d'onde exacte peut s'écrire comme un produit antisymétrique de fonctions d'onde monoélectroniques (spin-orbitales ϕ_i) sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_{SD} = \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (32)$$

Par stricte analogie avec les méthodes Hartree-Fock, les spin-orbitales ϕ_i sont déterminées par résolution de l'équation aux valeurs propres :

Où l'opérateur monoélectronique de Kohn-Sham, \hat{f}^{KS} est défini par :

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2}\Delta + V_s(\vec{r}) \quad (33)$$

Les spin-orbitales ϕ_i sont alors appelées orbitales de Kohn-Sham, ou orbitales KS, la connexion entre ce système fictif et le système réel (c'est-à-dire ou les mouvements électronique sont corrélés) se fait en choisissant un potentiel effectif V_s pour lequel la densité électronique définie à l'équation 34 est égale à celle du système réel.

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (34)$$

1.1.1.1.2. Les équations de Kohn-Sham

L'originalité de la méthode de Kohn et Sham est d'avoir pris conscience que, dans la mesure où le calcul de l'énergie cinétique exacte est très difficile, la meilleure solution reste encore de s'en rapprocher le plus possible en séparant la partie connue (énergie cinétique classique T_s , équation 31) de la partie inconnue. Cette logique est appliquée à l'expression de la fonctionnelle universelle :

$$F_{HK}[\rho_{\vec{r}}] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (35)$$

T_s , énergie cinétique du système sans interaction, et J , interaction coulombienne classique, sont connues de manière exacte. Tous les termes inconnus sont regroupés dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (36)$$

Contrairement à son nom, E_{XC} rassemble en fait toutes les corrections qui ne sont pas dans les autres termes : correction à l'énergie cinétique réelle ($T-T_s$), effets non classiques liés à l'échange et à la corrélation, et corrections éventuelles à l'erreur de self-interaction contenue dans l'expression de J . ces considérations étant faites, reste à présent à trouver l'expression du potentiel effectif V_s tel que le déterminant de Slater solution du système sans interaction soit caractérisé par la même densité que le système réel. Réécrivons pour cela l'expression de l'énergie totale du système réel :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{eN}[\rho] \quad (37)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(\vec{r}_2)|^2 + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + \sum_i^N \int \sum_i^N \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1$$

Par analogie avec la méthode Hartree-Fock, nous appliquons le principe variationnel à l'expression de $E[\rho]$ avec pour contrainte que les spin-orbitales ϕ soient orthonormées ($\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$).

Les équations résultantes (voir la réf. 18 pour le détail des calculs), nous permettent de retrouver l'équation aux valeurs propres :

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + V_{eff}(r_i) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (38)$$

Et d'identifier le potentiel effectif V_S au potentiel V_{eff} :

$$V_S \equiv V_{eff} = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (39)$$

Les équations 38 sont appelées équations de Kohn-Sham. Elle dépendent intrinsèquement des spin-orbitales ϕ_i par l'intermédiaire de J et doivent donc être résolues de manière autocohérente. Il faut noter qu'elles ne reposent sur aucune approximation et permettant donc en théorie de déterminer l'état fondamental d'un système de manière exacte. Dans la pratique, le terme d'échange-corrélation est inconnu. Des approximations sont donc nécessaires avant d'en trouver une forme explicite. L'objectif principal des recherches actuelles en DFT est ainsi de développer des fonctionnelles d'échange-corrélation de plus en plus performantes.

Les équations Kohn-Sham étant très semblables aux équations Hartree-Fock, leur résolution se fait selon le même schéma. Les spin-orbitales sont développées sur une base de fonction atomique comme introduit par Roothan pour la méthode Hartree-Fock, et les pseudo-équations aux valeurs propres obtenues sont résolues de manière autocohérente. Toutefois, l'évaluation des intégrales diffère légèrement. Contrairement à la méthode Hartree-Fock où l'interaction coulombienne J doit être traitée de la même manière que le terme d'échange K , J est ici totalement décorrélée de la façon dont l'échange-corrélation est évalué. Les codes de calcul utilisent donc des techniques plus performantes pour calculer la partie coulombienne, et gagner ainsi en temps de calcul. Le terme d'échange-corrélation est généralement approché par des fonctions mathématiques assez complexes. Une évaluation analytique de l'intégrale correspondante est donc exclue et les codes de calcul effectuent plutôt une intégration par

quadrature numérique. Elle consiste à remplacer l'intégrale par une somme finie sur une grille de points, ou la valeur en chaque point est pondérée par un coefficient noté ici W_p :

$$\int X_{\mu}^*(\vec{r}_1)V_{XC}(\vec{r}_1)X_{\nu}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 \approx \sum_P X_{\mu}^*(\vec{r}_p)V_{XC}(\vec{r}_p)X_{\nu}(\vec{r}_p)W_p \quad (40)$$

La grille la plus utilisée est celle proposée par Beck en 1988²⁶ qui divise l'espace moléculaire en contributions atomiques.

1.1.1.1.3. Signification physique des orbitales de Kohn-Sham

Les orbitales moléculaires présentent un outil conceptuel très important en chimie car elles permettent d'interpréter de manière assez intuitive les phénomènes électronique d'un système. Dans le cadre de la méthode de Hartree-Fock, le théorème de Koopmans²⁷ permet de donner aux énergies et aux orbitales moléculaires HF une signification physique en montrant que l'énergie HF de la plus haute orbitale occupée (HOMO) est égale au potentiel de première ionisation. Il faut toutefois noter que ce théorème contient intrinsèquement deux erreurs, car il ne tient pas compte de la relaxation du système chimique après l'excitation électronique, ni des effets de corrélation. Ces deux effets se compensent partiellement, si bien que le théorème de Koopmans fournit généralement une bonne approximation des potentiels d'ionisation.

La validité du théorème de Koopmans dans le cadre de la DFT a été, et est encore, le sujet de nombreux articles.²⁸⁻³⁵ Pendant longtemps, on a considéré que les orbitales de Kohn-Sham (KS) n'avait aucune signification physique, mis à part que la somme de leurs carrés permettait de retrouver la densité électronique. Cependant, Stowasser et Hoffman²⁹ ont souligné que les formes et la symétrie des orbitales KS étaient très proches de celles des orbitales HF. Les travaux de Baerends et Parr²⁰⁻³⁰ ont plus généralement permis de montrer que les orbitales de Kohn-Sham, étaient tout à fait pertinentes pour des études qualitatives. Sous réserve de connaître de manière exacte la fonctionnelle d'échange-corrélation, le théorème de Koopmans est en effet applicable à l'orbitale la plus haute occupée (HOMO), dont l'énergie doit être égale au potentiel de première ionisation²⁷ :

$$\epsilon_{HOMO}^{DFT} = -PI_1 \quad (41)$$

L. Kleinman³² à toutefois récemment remis en question l'équation 41 en soulignant des lacunes dans la démonstration de Perdew et al..³¹ Dans la pratique, la plupart des teste comparatifs montrent que la DFT sous-estime de plusieurs eV l'opposé du potentiel d'ionisation expérimental.²⁸⁻²⁹⁻³⁷ Par exemple, pour l'atome d'hydrogène, la DFT prévoit un potentiel

d'ionisation de 7 eV environ, contre 13.7 expérimentalement. Cette erreur tient largement au problème de la 'self-interaction'²⁹⁻²⁶ [29, 26] et du mauvais comportement asymptotique des fonctionnelles d'échange-corrélation qui diminuent très rapidement à longue distance électron-noyau, et surestime donc l'énergie de la HOMO.²⁹⁻³⁷⁻³⁸ Cette erreur peut être améliorée en utilisant une fonctionnelle hybride dont la part d'échange exacte corrige partiellement le problème de la self-interaction. Plusieurs études ont toutefois mis en évidence que l'évolution de l'erreur sur l'énergie ϵ_{HOMO} pour différents systèmes chimiques était homogène d'une fonctionnelle d'échange-corrélation à une autre.²⁸⁻³⁵ Ceci ne souligne que le théorème de Koopmans est qualitativement correct dans le cadre de la DFT, mais qu'une erreur systématique intervient lors du calcul de l'énergie de la HOMO.

1.1.1.2. Les différentes classes de fonctionnelles

1.1.1.2.1. Les fonctionnelles LDA

L'approximation locale de la densité (Local Density Approximation, LDA) fut proposée par Kohn et Sham parallèlement à l'établissement de leur équation.¹⁶ Là encore, leur idée est d'exploiter un système de référence pour lequel des données exactes sont connues. A l'époque, de nombreux travaux s'étaient intéressés à l'étude du gaz homogène d'électron et avaient déterminé ses propriétés sur une large gamme de densités, dont notamment les énergies d'échange et de corrélation. C'est donc naturellement sur ce modèle que la LDA s'appuie. L'idée de base est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système réel.

Le principe de la LDA : en chaque point du système, l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électrons ϵ_{XC} , est pondérée par la probabilité que l'électron se trouve effectivement en r . La somme de toutes les contributions ponctuelles permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation selon l'équation :

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (42)$$

Dans un second temps, ϵ_{XC} est divisée respectivement en contributions d'échange et de corrélation :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (43)$$

Cette division, même si elle n'a pas de sens physique, permet de simplifier grandement les calculs. L'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme est en effet connue de manière exacte grâce à la formule de l'échange de Dirac¹³ :

$$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \quad (44)$$

L'énergie de corrélation ε_{XC} n'y est en revanche pas connue de manière exacte. L'approximation de Vosko, Milk et Nussair (VWN)⁴¹ est pour cela la plus couramment utilisée. Elle exploite des calculs Monte-Carlo poussés sur le gaz homogène d'électron pour en donner une expression approchée. Le traitement des systèmes à couches ouvertes se fait formellement comme dans la méthode Hartree-Fock, en distinguant les électrons de spin α et β : ($\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})$) dans les équations précédentes. Cette approche, notée généralement LSD (LocalSpin Density) présente l'avantage de donner au système une flexibilité supplémentaire, et fournit donc de meilleurs résultats. Dans la pratique, l'approche LDA représente une amélioration par rapport aux résultats Hartree-Fock mais pêche encore par de lourds écarts par rapport à l'expérience (énergie d'échange sous-estimée de 10 à 15 % environ). Les énergies de liaison sont généralement trop élevées, tandis que les barrières d'activation sont largement sous-estimées. En principe, l'approximation LDA n'est en effet valable que pour des systèmes dont la densité varie peu et dans les régions où le trou d'échange est plus ou moins sphérique. Des fonctionnelles plus élaborées ont été développées par la suite.

1.1.1.2.2. Les fonctionnelles GGA

L'idée directrice de l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) est de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité en introduisant son dérivé première $\nabla\rho$ dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{XC}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (45)$$

La forme de ε_{XC} est extrêmement variable d'une fonctionnelle à l'autre mais dans la plupart des cas, les contributions d'échange et de corrélation sont traitées séparément puis combinées pour former la fonctionnelle totale.

La partie d'échange est exprimée à partir de l'énergie d'échange LDA à laquelle une correction est apportée pour tenir compte de l'hétérogénéité de la densité. Ce terme utilise soit

des données empiriques sur l'énergie d'échange des gaz rares (Becke 1988⁴²), soit s'exprime à partir de considérations physiques (fonctionnelle PBE par exemple, réf.⁴³). La partie de corrélation n'a bien souvent pas de signification physique immédiate, et comme pour l'énergie d'échange, est frittée sur des données expérimentales (P86, réf.⁴⁴), ou est fondée sur des raisonnements physiques (PW91, réf.⁴⁵). Dans la pratique, seules quelques combinaisons des termes d'échange et de corrélation sont utilisées. Citons notamment la fonctionnelle BP86 (échange de Becke dans sa forme de 1988, corrélation de Perdew dans sa forme de 1986)⁴²⁻⁴⁴ qui est celle appliquée dans nos travaux. Les fonctionnelles de type GGA améliorent sensiblement les résultats LDA concernant les longueurs et les énergies de liaison.

Elles ne tiennent cependant jamais compte de la corrélation statique si bien que les effets à longue distance sont souvent mal décrits.

1.1.1.2.3. Les fonctionnels hybrides

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connexion adiabatique. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half ».⁴⁶ Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP.⁴⁷ Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange *HF*, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

1.1.2. Brefs rappels sur les calculs relativistes

L'opérateur Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger n'est valable que pour des particules dont la vitesse n'est pas de l'ordre de celle de la lumière. Rappelons que l'effet relativiste se manifestent dans la masse d'une particule par :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (47)$$

On peut négliger cet effet pour beaucoup d'atomes. Mais lorsque la charge nucléaire devient grande, la vitesse des électrons, à commencer par ceux de cœur, devient assez élevée pour que l'approximation non-relativiste cesse d'être valable. La masse relativiste d'un électron de l'hydrogène est de 1,000027 fois la masse de l'électron au repos, pour un électron de cœur de l'atome de mercure elle est de $1,23 m_0$. En plus de l'effet sur la masse de l'électron, une vitesse élevée pour une particule chargée induit un moment orbitalaire grand donc un champ magnétique non négligeable. Son interaction avec le moment magnétique de spin des électrons conduit à un éclatement des niveaux d'énergie dégénérés. On parle de couplage spin-orbite.

Pour tenir compte de ces effets, l'Hamiltonien classique est remplacé par un opérateur à quatre composantes appelé Hamiltonien de Dirac. On parle de quatre composantes parce que les trois variables d'espace et la variable de spin sont prendre en compte explicitement. Nous ne parlerons pas de la partie spin-orbite de ces effets car nous n'avons pas eu l'occasion de les estimer. En effet, les méthodes de résolution de l'Hamiltonien de Dirac demandent des ressources informatiques que nous n'avons pas.

Les manifestations de la partie scalaire des effets relativistes concernent d'abord la localisation des électrons. Le rayon de Bohr, dont l'expression contient la masse électronique au dénominateur, diminue avec l'effet relativiste, on parle de contraction relativiste. La conséquence principale se voit sur la charge effective du noyau. En effet, si les électrons de cœur sont plus proches du noyau, l'effet d'écran est plus important et la charge effective du noyau diminue. Les électrons des couches externes tendent donc, au contraire de ceux de cœur, à être plutôt diffus.

Du point de vue du calcul de chimie quantique, il y a deux façons de tenir compte de ce phénomène. La première consiste à considérer que les électrons de cœur ne participent pas aux recouvrements qui gouvernent la chimie moléculaire et de les décrire uniquement par leurs effets sur la charge effective du noyau. On parle de pseudo-potentiels. Ils ont l'avantage de simplifier les calculs puisqu'on ne considère explicitement que les électrons de valence. L'inclusion des effets relativistes scalaires est plutôt simple puisqu'ils interviennent dans le potentiel effectif du cœur.

Les électrons de valences sont traités explicitement à l'aide d'une base atomique optimisée pour l'expression d'un pseudo-potentiel donné. On peut citer à titre d'exemples les pseudo-potentiels de Stoll et al. Souvent nommés « SDD »⁵¹ et « Lanl2dz » par Hay et al. [52-54].⁵²⁻⁵⁴ Il existe également des méthodes sans pseudo-potentiel pour lesquelles on explicite tous les

électrons. C'est le cas de la transformation de Douglas-Kroll-Hess (DKH)⁵⁵⁻⁵⁶, qui permet de tenir compte de façon approchée des effets relativistes scalaires (effets de Darwin). Elle donne des résultats très satisfaisants sans augmentation significative du temps de calcul.

1.1.3. Les outils d'analyse de liaisons

Dans le modèle proposé par Lewis⁵⁷, une liaison covalente entre deux atomes A et B correspond à la mise en commun de deux électrons de valence. Selon ce modèle, dans le cas d'une molécule possédant un nombre pair d'électrons de valence, ceux-ci peuvent être répartis en paires libres localisées sur les atomes et en liaisons interatomiques : c'est le schéma de Lewis de la molécule. Cependant l'interaction entre les atomes ne peut pas exclusivement être interprétée en termes de liaison covalente. Plusieurs types d'interactions, plus faibles en général que les liaisons covalentes et ne faisant pas intervenir la formation d'orbitales liantes jouent également un rôle important en chimie organométallique⁵⁸. C'est le cas par exemple des interactions électrostatiques (entre deux atomes chargés). Afin d'analyser les liaisons et les interactions entre les différents atomes formant les molécules que nous allons considérer dans ce travail, nous utiliserons la méthode NBO. L'objet de cette méthode est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant d'écrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis .

1.1.3.1. Les orbitales naturelles atomiques (NAO)

La matrice densité P peut être scindée en plusieurs blocs, comme schématise l'équation (48). Les blocs diagonaux de type P_I contiennent exclusivement des éléments P_μ construits à partir d'orbitales φ_μ et φ_ν du même atome I. Les blocs extra-diagonaux de type P_{IJ} contiennent des termes croisés P_{μν} ou les orbitales φ_μ appartiennent à l'atome I et les φ_ν à l'atome J.

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} \mathbf{P}_A & \mathbf{P}_{AB} & \dots & \mathbf{P}_{AL} \\ \mathbf{P}_{BA} & \mathbf{P}_B & \dots & \mathbf{P}_{BL} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{P}_{LA} & \mathbf{P}_{LB} & \dots & \mathbf{P}_L \end{bmatrix} \quad (48)$$

Considérons le bloc P_A séparément. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu de vecteurs propres $Y_\mu^A(\vec{r})$, associés aux valeurs propres η_μ^A . Les vecteurs propres sont appelés "orbitales naturelles atomiques" (NAO), et les valeurs propres associées "occupations".⁵⁹ Les NAO sont ensuite classées par occupation croissante, et divisées en deux catégories : les premières, correspondant aux sous-couches remplies dans l'atome isolé, sont les orbitales "minimales" ; les orbitales restantes sont dites orbitales "de Rydberg". La population de l'atome A est ensuite calculée comme la somme des occupations des orbitales minimales :

$\eta_\mu^{(NPA)} = \sum_{\mu \in \min} \eta_\mu^A$. Cette analyse, connue sous le nom de NPA (Natural population analysis), permet une description correcte de la répartition des charges dans les systèmes organiques et organométalliques.⁶⁰

1.1.3.2. Les orbitales naturelles de liaison (NBO)

Dans la plupart des cas, les orbitales naturelles atomiques sont associées à des occupations proches de deux, un ou zéro. A partir de cette observation, une analogie avec le schéma de Lewis des molécules a été proposée⁶¹ :

Les NAO doublement occupées correspondent à des paires libres sur l'atome A.

Les NAO simplement occupées correspondent à des orbitales permettant d'établir des liaisons covalentes avec d'autres atomes.

Les NAO non occupées correspondent à des orbitales vacantes.

Considérons maintenant un bloc quadruple formé des quatre blocs P_A, P_{AB}, P_{BA} et P_B noté $P^{(AB)}$ (équation 49), associée aux seuls atomes A et B. En diagonalisant ce bloc, on obtient un jeu d'orbitales propres $Y_\mu^A(\vec{r})$ construites à partir des orbitales atomiques de A et de B et associées aux valeurs propres η_μ^A . Les orbitales doublement occupées peuvent alors être soit des paires libres de A ou de B soit des liaisons A-B, soit un mélange des deux. Afin d'éviter le mélange entre les orbitales de liaison et les paires libres, on définit une nouvelle matrice $\tilde{P}^{(AB)}$ (équation 50). Dans les systèmes ne présentant pas de délocalisation électronique, la diagonalisation de $\tilde{P}^{(AB)}$ suivie d'une orthogonalisation fournit alors un jeu d'orbitales, dont les doublement occupées sont associées aux liaisons covalentes A-B. Dans le cas de liaisons de type σ , on observe que ces dernières présentent un maximum de densité électronique sur l'axe A-B, ce qui apporte une justification physique à l'analogie avec le schéma de Lewis.

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_A & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B \end{bmatrix} \quad (49)$$

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_A - \sum \eta_{\mu}^A | \chi_{\mu}^A(\vec{r}) \rangle \langle \chi_{\mu}^A(\vec{r}) | & P_{AB} \\ P_{BA} & P_B - \sum \eta_{\mu}^B | \chi_{\mu}^B(\vec{r}) \rangle \langle \chi_{\mu}^B(\vec{r}) | \end{bmatrix} \quad (50)$$

Cette procédure permet donc d'accéder à une description des liaisons covalentes en accord avec le schéma de Lewis .A partir de la fonction d'onde du système, on peut donc construire des "orbitales naturelles de liaison" (NBO) correspondant à des paires libres ou à des liaisons covalentes, construites à partir des orbitales atomiques.

La méthode d'analyse NBO définit également l'énergie de Lewis E_{Lewis} , correspondant à l'énergie de la fonction d'onde construite à partir des NBO seules. La différence $E - E_{\text{Lewis}}$ permet d'évaluer la pertinence du schéma de Lewis proposé. Un calcul perturbatif au second ordre permet ensuite d'analyser les interactions de type donneur-accepteur et agostiques (interaction entre une liaison covalente A-B et une orbitale vacante du métal) participant à la stabilisation énergétique du système.⁵⁹

Bibliographie

1. E.Fermi, Rend. Accad. Lincei 1927, 6, 602-L.H.Thomas Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
2. P.A.M. Dirac Proc. Camb. Phil. Soc. 26 (1930) 376.
3. J.C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
4. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 1136 (1964) B864.
5. W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
6. W. Koch, M.C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, 2e ed. Wiley, 2001.
7. R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of atoms and molecules, Oxford University Press, 1989.
8. F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, 2e ed. Wiley, 2001.
9. E.J. Baerends, O.V. Gritsenko, J. Phys. Chem. 101 (1997) 5383.
10. C.J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry, Wiley, 2002.
11. Recent Advances in Density Functional Theory, D.P. Chong, Ed. World Scientific, 1995.
12. M. Levy, Proc, Natl, Acad, Sci. USA 76 (1979) 6062.
13. C-O. Albadh, A.C. Pedzora, phys. Rev. 29 (1984) 2322.
14. A. Avin, H. Stoll, H. Preuss, Teor. Chim. Acta 70 (1986) 407
15. A.D. Becke, J. Chem. Phys. 88 (1988) 2547.
16. T. Koopmans, Physica 1 (1934) 104.
17. P. Politzer, F. Abu-Awwad, Teor. Chim. Acc. 99 (1998) 83.
18. R. Stowasser, R. Hoffman, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 3414.
19. J.P Perdew, R.G. Parr, M. Levy, J.L. Balduz, Jr, phys. Rev. Lett. 49 (1982) 23.
20. J.P Perdew, M. Levy, phys. Rev. Lett. 51 (1983) 1884.
21. L. Kleinman, phys. Rev. 56 (1997) 12042.
22. P. Bour, J. Comput. Chem. 21 (2000) 8.
23. M.J. Allen, D. Tozer, J. Mol, Phys. 100 (2002) 433.
24. G. Zhang, C.B. Musgrave, J. Phys. Chem, 111 (2007) 1554.
25. W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, J. Phys. Chem, 100 (1996) 12974.
26. J.P Perdew, M.R. Norman, J. Phys. Chem. 26 (1982) 5445.
27. (a) M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub, J. Chem. Phys. 108 (1998) 4439
(b) M.E. Casida, D.R. Salahub, J. Chem. Phys. 113 (2000) 8918.
28. C. Adamo, A. di matteo, V. Barone. Adv. Quantum Chem. 36 (1999) 45.
29. L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 94 (1991) 7221.
30. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Chem. 58 (1980) 1200.

Chapitre I Partie A..... Méthodes de chimie quantique

31. A.D. Becke, *phys. Rev.* 38 (1988) 3098.
32. J.P Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865, *ibid* 78 (1997) 1396.
33. J.P Perdew, *phys. Rev.* 33 (1986) 8822.
34. J.P Perdew, Y. Wang, *phys. Rev.* 33 (1996) 8822.
35. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
36. P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski et M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* vol. 98 (1994) 623.
37. J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
38. O. Gunnarsson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev.* 13 (1976) 4274.
39. M. E. Casida, dans *Recent Advances in Density Functional Methods, Part I*, D. P. Chong(éd.), World Scientific, Singapore, 1995.
40. M. Dolg, U. Wedig, H. Stoll et H. Preuss, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 212.
41. P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
42. P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 28.
43. P. J. Hay et W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 29.
44. G. Jansen et B. A. Hess, *Phys. Rev.* 39 (1989) 6016.
45. R. Samzow, B. A. Hess et G. Jansen, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 122.
46. A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 735.
47. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6160.
48. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
49. K. Burke, J. P. Perdew and Y. Wang, *Derivation of a Generalized Gradient Approximation : the PW91 Density Functional*, *Electronic density functional theory: recent progress and new directions*, Plenum, New York, 1998.
50. J. P. Perdew, *Unified Theory of Exchange and Correlation Beyond the Local Density Approximation*, *Electronic structure of solids*, Akademie, Berlin, 1991.

Chapitre I

Partie B. Complexes organométalliques

Partie B. Complexes organométalliques

1. Introduction

La chimie organométallique¹ concerne l'étude des composés contenant au moins une liaison covalente entre un métal et un atome de carbone situé dans un groupe organique.² Elle combine des aspects de la chimie organique et de la chimie minérale. C'est la liaison métal-ligand, de par sa force intermédiaire qui permet de contrôler la réactivité subtile de ces objets mouvants. Pour prédire la stabilité des complexes organométalliques, la règle des 18-électrons est très utilisée.

1.1 Règle des dix-huit électrons

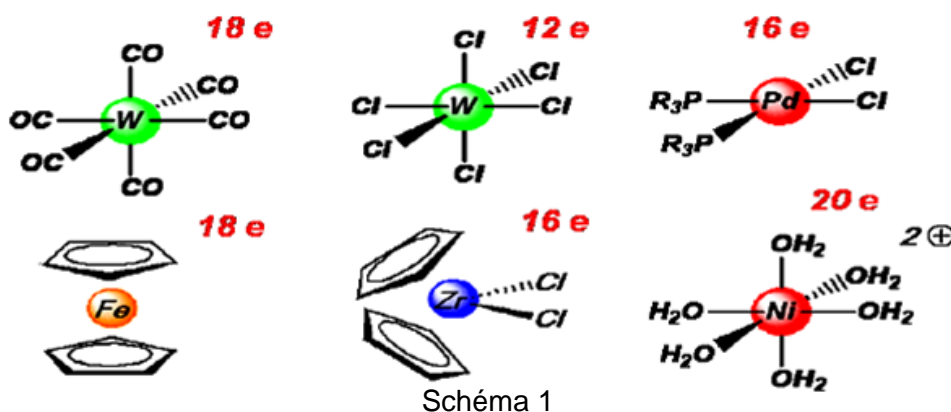
En réalité cette règle n'est autre que la règle de l'octet appliquée aux complexes de métaux de transition :

La règle de l'octet signifie que chaque atome souhaitera mettre en commun ses électrons de valence pour atteindre la configuration du gaz rare qui le suit dans la classification périodique.³ Pour les éléments du bloc p, il suffit d'avoir 8 électrons pour satisfaire cette règle, la couche de valence étant complète pour ns^2np^6 .

Alors que, pour les métaux de transition qui se caractérisent par la présence d'une sous couche d incomplète, cette règle classique valable en chimie organique est ici remplacée par la règle dite des 18 électrons car la sous couche d n'est complète que pour $(n-1) d^{10}ns^2np^6$. Ainsi, en comptant les électrons « autour » du métal, on saura s'il peut ou non augmenter ou diminuer sa coordination.

La règle des 18 électrons n'est pas absolue. Il existe des complexes à 12, 13,18 électrons. Et même dans certains cas, des complexes riches à 19 et 20 électrons (rare). La richesse ou la pauvreté électronique d'un complexe explique sa réactivité.

1.2.Décompte du nombre d'électrons



Dans le décompte des électrons, on prend en compte :

- **Les électrons du métal de transition** : on notera que les électrons de la sous couche ns sont également comptabilisés, on compte $(n-1) d^x ns^y$ et par extension on note $d^{(x+y)}$.

Configuration du Fe : $3d^6 4s^2$

Noté $d^8 \Rightarrow 8$ électrons de valence (EV, couche externe).

- **Les électrons des ligands** : dans ce cas, on distinguera les ligands chargés de type X des ligands neutres de type L :

- **Ligands de type X** (fournissent 2 électrons au métal) : Chargés (-) Halogénures, CH_3^- , $H-$, $RO-$, $RS-$, R_2N- , R_2P- ...

- **Ligands de type L** (fournissent 2 électrons au métal) : Neutres, paire libre CO , PR_3 , NR_3 , ROR , RSR , oléfines...

Certains ligands insaturés peuvent se lier aux métaux de transition⁴ par le système π (2 électrons de la HOMO). Pour distinguer le nombre de liaisons engagées dans le complexe, on définit *l'haptacité*, notée η^x , où x indique le nombre de carbones ou d'hétéro atomes impliqués dans la liaison organométallique.⁵

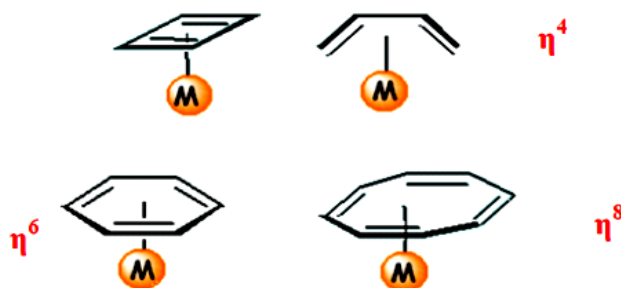


Schéma 2

Il faut noter qu'en chimie organométallique, il est impératif de connaître les deux décomptes électroniques usuels **NTE** et **EVM** :

Chapitre I Partie B..... Complexes organométalliques

- **NTE** (Nombre Total d'Electrons) : C'est la somme de tous les électrons π du ligand et Les électrons de valence du métal.
- **EVM** (nombre d'Electrons de Valence du Métal) : Il correspond au nombre d'électrons appartenant réellement à la sphère métallique, c'est-à-dire au voisinage du métal.
Ce nombre dépend de l'hapticité du ligand et il est toujours inférieur ou égal au NTE.

1.2.1. Description de la structure électronique d'un complexe de métal de transition

Pour décrire la structure électronique d'un complexe de métal de transition,⁶ il faut combiner les orbitales atomiques du métal et les orbitales moléculaires des ligands. A priori, ceci est très difficile car il y'a beaucoup d'orbitales. Aussi, les ligands ne sont pas tous

Équivalents électroniquement ; ils peuvent contenir des O.M de type sigma et des O.M de type π . Le diagramme suivant illustre les interactions de type sigma :

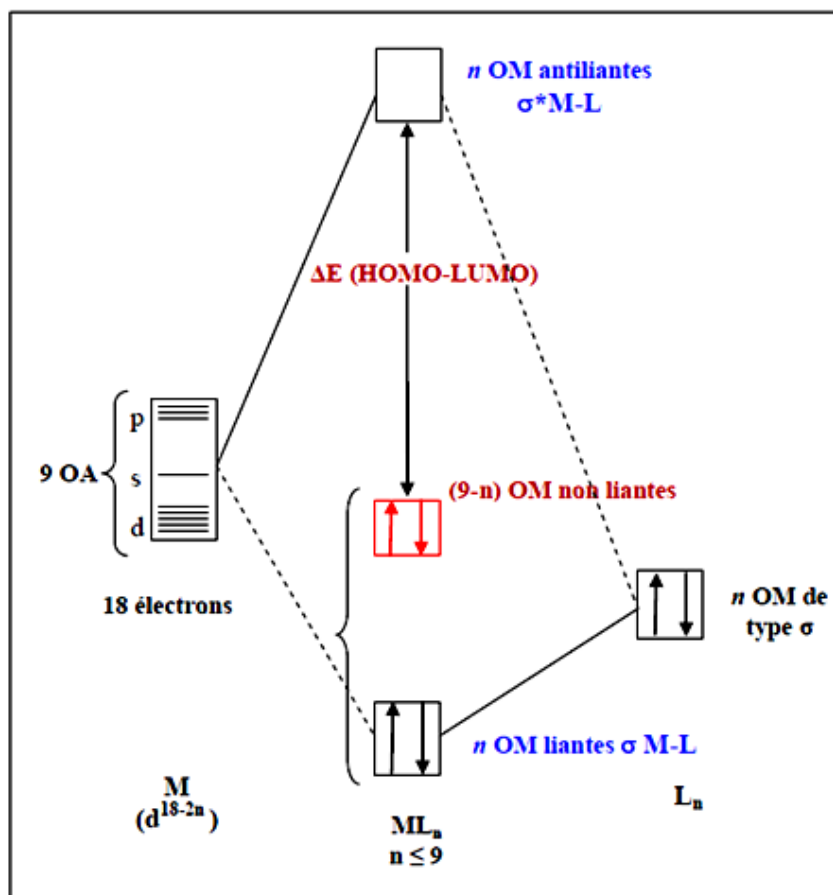


Figure1 : Diagramme d'interaction général pour un complexe ML_n à 18

Chapitre I Partie B..... Complexes organométalliques

On ne peut pas limiter la description électronique des ligands aux seuls effets ζ . Les ligands possèdent des orbitales moléculaires de symétrie π qui peuvent être vides ou pleines (c'est souvent le cas en chimie organométallique). On distinguera alors deux types de ligands⁷ :

- Les ligands π -donneurs (2 électrons) qui déstabilisent les orbitales d non liantes.
- Les ligands π -accepteurs (orbitale moléculaire vide) qui stabilisent les orbitales d non liantes.

Remarque : Δ est l'écart énergétique entre les deux groupes d'orbitales. Plus le recouvrement entre les ligands et le métal est important plus Δ est fort (plus grande est la déstabilisation).

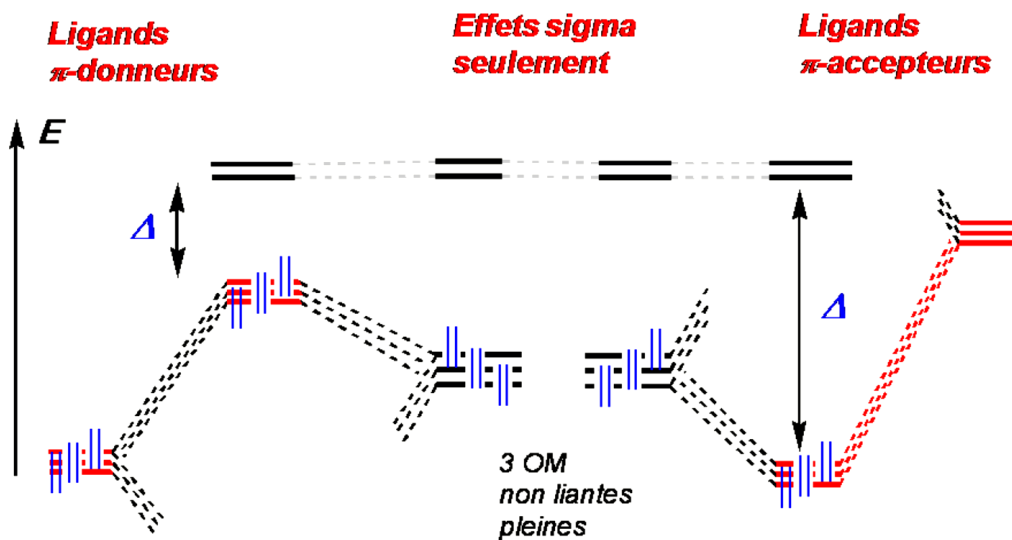


Figure 2 : Diagramme d'interaction tenant compte des effets π

Bibliographie

1. N. V. Sidwick, the Electronic Theory of Valence, Cornell University Press: Ithaca, 1927.
2. T.A. Albright, J. K. Burdett, M.-H. Whangbo, Orbital Interactions in Chemistry, John Wiley and Sons: New York, 1985.
3. Y. Jean, Les Orbitales moléculaires dans les complexes. Cours et exercices corrigés, Les Editions de l'Ecole Polytechnique : Palaiseau, 2003.
4. D. Astruc, Chem. Rev. 88 (1988) 1189.
5. Chimie organométallique et catalyse homogène. Corine Soulié- Ziakovic et Maxime Dossin.
6. Introduction à la chimie des métaux de transition CHI431 (cours8) (2008- 2009).
7. Chimie moléculaire des éléments de transition. Un dialogue entre théorie et expérience – Les éditions de l'école polytechnique – François Mathey et Alain Sevin.

Chapitre II: Résultats et discussions

II. 1 Méthodes de calculs

Les calculs DFT ont été effectués au moyen du logiciel ADF (Amsterdam Density Functional)¹ développé par Baerends et ses collaborateurs.²⁻⁶ La corrélation d'électron a été traitée dans le cadre de l'approximation de la densité locale dans le cadre de la paramétrisation Vosko Wilk-Nusair.⁷ Toutes les géométries traitées dans le présent document ont été optimisées avec la fonctionnelle hybride B3LYP⁺ (trois paramètres d'échange hybride de Becke fonctionnelle⁸ couplé avec la fonctionnelle de corrélation nonlocal Lee-Yang-Parr).⁹ La procédure d'intégration numérique appliquée pour les calculs a été développée par te Velde et al.⁸⁴ Les configurations d'électrons atomiques ont été décrites par un ensemble de bases de Slater de type triple- ζ pour 1s d'hydrogène, 2s de carbone et 2p et 2s d'azote et 2p augmentée avec un 3d de polarisation simple- ζ pour les atomes de carbone et d'azote et avec un 2p de polarisation simple- ζ pour des atomes d'hydrogène. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été utilisé pour traiter les couches du cœur jusqu'à 1s du carbone et de l'azote et 3p pour les métaux de transition de la première rangée.⁸⁰⁻⁸⁴ les optimisations complètes des géométries ont été effectuées en utilisant la méthode des gradients analytiques développée par Versluis et Ziegler.¹⁰ Pour tous les systèmes à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. Suite à l'optimisation des géométries, nous avons effectué des calculs de fréquences^{11,12} des modes normaux de vibration afin de nous assurer que les structures obtenues sont de vrais minimum sur l'hypersurface d'énergie potentielle (absence de fréquences imaginaires). Les représentations des structures moléculaires et les orbitales moléculaires ont été effectuées à l'aide de ADF-GUI¹ et MOLEKEL 4.1,¹³ respectivement.

II.2 La molécule libre de terpyridine

La géométrie du terpyridine sujet de cette étude, a été optimisée au même niveau de calculs DFT que les complexes étudiés, afin de comparer leurs données à celles du ligand complexé. A ce niveau de calculs, la structure moléculaire de l'état fondamental s'est avérée de symétrie C_{2v} . Les distances optimisées sont données sur la Figure 1.

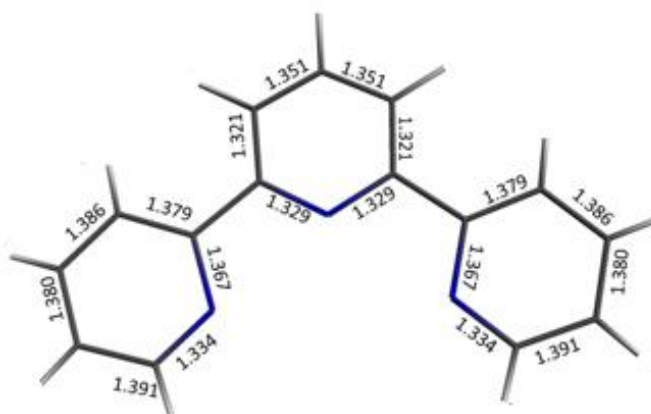


Figure 1. Les distances optimisées (Å) pour le ligand terpyridine libre de symétrie C_{2v}

Toutes les distances C-C sont de l'ordre de 1.4 Å (une valeur qui correspond à une distance formelle d'ordre 1.5).

La molécule de tpy est plane et agit comme un ligand tridenté, qui se coordonne via de trois atomes d'azotes, comme indiqués sur la Figure 2.

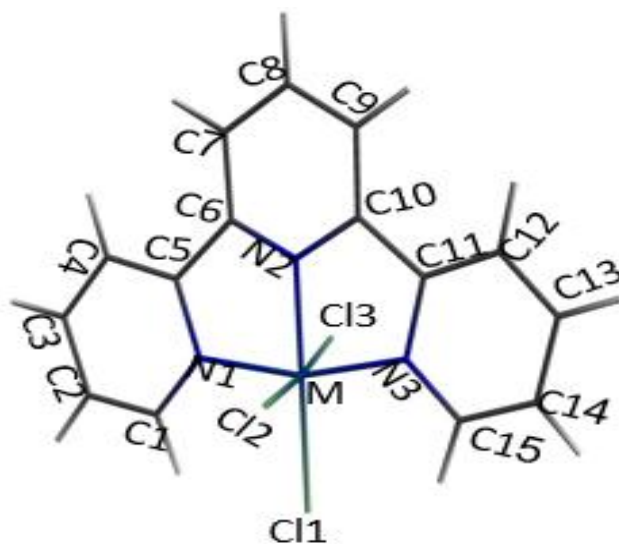


Figure 2. Projection des structures $[MCl_3(tpy)]$

II.3 Modèles du Rhodium, Cobalt, Fer et Manganèse

Les complexes $[RhCl_3(tpy)]$ et $[FeCl_3(tpy)]$ existent expérimentalement,^{14,15} où ils sont caractérisés par DRX à l'inverse de $[MnCl_3(tpy)]$ et $[CoCl_3(tpy)]$ qui ne sont jamais été explorés

Chapitre II Résultats et discussions

expérimentalement . Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'étude de $[\text{RhCl}_3(\text{tpy})]$ et $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ et quelques exemples des complexes hypothétiques avec des autres métaux à l'image de $[\text{MnCl}_3(\text{tpy})]$ et $[\text{CoCl}_3(\text{tpy})]$. Où le métal est en coordination six, la molécule de tpy est plane et agit comme un ligand tridenté. Trois atomes d'azote du ligand et trois chlorures (ligands auxiliaires) forment une géométrie octaédrique déformée autour de Rh(III) d^6 , Co(III) d^6 , Fe(III) d^5 et Mn(III) d^4 acquérant la configuration 18-EVM pour $[\text{RhCl}_3(\text{tpy})]$ et $[\text{CoCl}_3(\text{tpy})]$ et 17-EVM pour $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ et 16-EVM pour $[\text{MnCl}_3(\text{tpy})]$, comme observé dans les travaux précédents. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à déterminer le mode de coordination et la structure électronique des complexes $[\text{MCl}_3(\text{tpy})]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Co}, \text{Fe}$ et Mn), avec plusieurs états de spin.

Pour les complexes $[\text{MCl}_3(\text{tpy})]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Co}$ et Mn) les isomères de l'état singulet et triplet sont obtenus en tant que minimums de l'énergie. Toutes les structures de l'état triplet sont élevées en énergie que celles du singulet, de sorte qu'elles ne sont pas discutées dans cette étude.

Les principales caractéristiques des structures étudiées possèdent de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO.

Les structures de différentes géométries optimisées et les paramètres sélectionnés sont rassemblés dans les tableaux 1 et 2.

A notre connaissance, une seule structure expérimentale est isolée et caractérisée par diffraction des rayons x correspondre à $[\text{RhCl}_3(\text{tpy})]$. nos calcul DFT effectuée sur cette structure ont conduit à des résultats comparables concernant les paramètres géométrique tels que rassemblés dans le tableau 1, où la structure optimisée $[\text{RhCl}_3(\text{tpy})]$ présente un écart énergétique HOMO-LUMO significations de 2.36 eV .

Tableau 1. Principales données calculées pour $[\text{RhCl}_3(\text{tpy})]$, $[\text{CoCl}_3(\text{tpy})]$ et $[\text{MnCl}_3(\text{tpy})]$.

	$[\text{RhCl}_3(\text{tpy})]$	$[\text{CoCl}_3(\text{tpy})]$	$[\text{MnCl}_3(\text{tpy})]$
Symétrie	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}
Etat de spin	(S = 0)	(S = 0)	(S = 0)
HOMO/LUMO (eV)	2.36	2.58	2.46
M – N(1) (Å)	2.094	1.882	2.188
M – N(2) (Å)	2.094	1.958	2.179
M – N(3) (Å)	2.000	1.958	2.173
M – Cl(6) (Å)	2.429	2.295	2.173
M – Cl(7) (Å)	2.429	2.295	2.179
M – Cl(8) (Å)	2.408	2.265	2.188

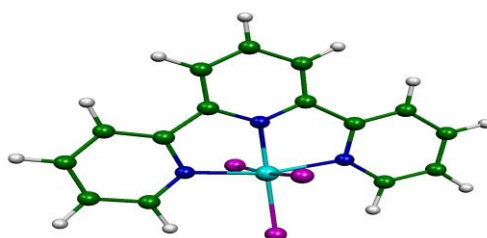
**Figure 3.** Géométrie optimisée pour $[\text{RhCl}_3(\text{tpy})]$ (S = 0).

Chapitre II Résultats et discussions

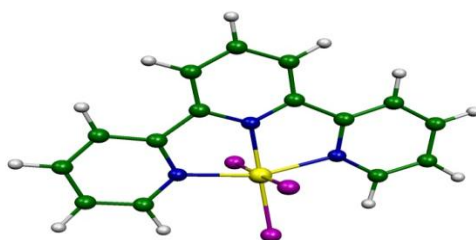
A lumière des résultats résumés dans le tableau 1, on peut observer que la distance du rhodium à l'azote N(3) (2.000 Å) est plus courte d'environ 0.094 que les distances Rh-N(1) (2.094 Å) et Rh-N(2) (2.094 Å)

La structure $[\text{RhCl}_3(\text{tpty})]$ est similaire à celle du complexe $[\text{RhCl}_3(\text{tpty})]$. Le ligand tpty est un ligand tridenté, il se coordonne via un atome d'azote du cycle triazine et deux des fragments pyridyle. Trois ligands chloro complètent six coordinations au niveau de l'atome de rhodium central. Le cycle pyridyle non coordonné est presque coplanaire avec les cycles triazine et autres pyridyles, les angles de torsion de N(3)-C(3)-C(31)-N(3) et N(2)-C(3)-C(31)-C(31) sont 3.2 et 3.1° respectivement. Ainsi, le ligand tpty présente une planarité considérable.

Les structures optimisées des modèles $[\text{CoCl}_3(\text{tpty})]$ et $[\text{MnCl}_3(\text{tpty})]$ s'écartent légèrement à celle de $[\text{RhCl}_3(\text{tpty})]$ en termes de distances de liaison.



$[\text{CoCl}_3(\text{tpty})]$ ($S = 0$)



$[\text{MnCl}_3(\text{tpty})]$ ($S = 0$)

Figure 4. Géométries optimisées pour $[\text{CoCl}_3(\text{tpty})]$ ($S = 0$) et $[\text{MnCl}_3(\text{tpty})]$ ($S = 0$).

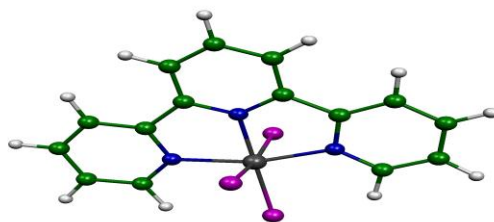
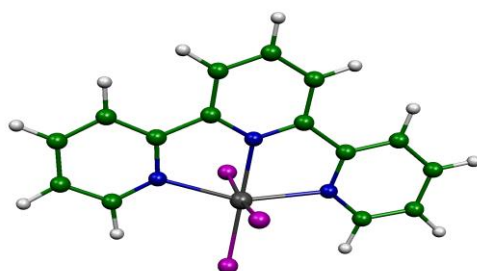
Chapitre II Résultats et discussions

Pour le complexe $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$, les isomère de l'état doublet et quadruplet sont obtenues en tant que minimums de l'énergie.

En effet, la structure de l'état quadruplet est calculée plus stable que son analogue de l'état doublet. la structure de l'état quadruplet de $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ se situe à 2.28 kcal/mol au-dessous du doublet, on peut remarquer que la structure $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ avec 17-EVM est favorisée ainsi davantage les structure haut spin .

Tableau 2. Principales données calculées pour $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ (les différences d'énergie relative entre les isomères ΔE sont donnés en (kcal/mol)

	$[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$	
	C_{2v}	C_{2v}
Symétrie	C_{2v}	C_{2v}
Etat de spin	(S = 1/2)	(S = 3/2)
$\square E$	0.0	2.28
HOMO/LUMO (eV)	-	-
M – N(1) (Å)	2.094	2.229
M – N(2) (Å)	2.094	2.240
M – N(3) (Å)	2.000	2.240
M – Cl(6) (Å)	2.429	2.287
M – Cl(7) (Å)	2.429	2.238
M – Cl(8) (Å)	2.408	2.287

 $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ ($S = 1/2$) $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ ($S = 3/2$)**Figure 5.** Géométries optimisées pour $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$.

La structure $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ présente une grande distorsion par rapport à la géométrie octaédrique régulière, en raison des exigences stériques du ligand terpyridine. Cependant, les angles N-Fe-N sont tendus par deux azotes voisins dans le même cycle à 50.6° et 50.7° . La présence des trois atomes donneurs d'azote dans le complexe (tpy) conduit à un angle N(1)-Fe-N(3) de 149.8415° qui s'écarte de linéarité. Les chlorures sont moins contraints, si bien que les angles Cl-Fe-Cl sont plus proches des angles octaédriques réguliers.

Une autre conséquence de la liaison entre les trois cycles pyridines dans $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ est la courte distance Fe-N entre le point de vue du chlore (tableau 2)

Chapitre II Résultats et discussions

Il est intéressant de mentionner que nos résultats s'écartent légèrement des valeurs expérimentales.

cette étude souligne que les complexes $[MCl_3(tpy)]$ partagent le même mode de coordination, présentent est de grands écarts énergétique HOMO-LUMO.

La configurations 17-EVM à couche ouverte de $[FeCl_3(tpy)]$, peut avoir des propriétés paramagnétique .

Bibliographie

- 1 ADF2007.01. *Theoretical Chemistry*; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM.
- 2 E. J. Baerends, D. E. Ellis, P. Ros, *Chem. Phys.* 2 (1973) 41.
- 3 G. te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.* 99 (1992) 84.
- 4 C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998) 391.
- 5 F. M. Bickelhaupt, E. Baerends, *J. Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1.
- 6 G. te Velde, F. M. Fonseca, C. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 931.
- 7 S. D. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200.
- 8 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- 9 C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 37 (1988) 785.
- 10 L. Versluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 322.
- 11 L. Fan, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* 96 (1992) 9005.
- 12 L. Fan, T. Ziegler, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 6937.
- 13 P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL, Version 4.3.win32*; Swiss Center for Scientific Computing (CSCS): Switzerland, 2000–2001.
Available from <http://www.cscs.ch/molekel/>.
- 14 F. P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Gunik, J. Zakrzewska-Czerwinska, A. Opolski, J. Wietrzyk, E. Wojdat, *Inorganica Chimica Acta* 334 (2002) 59.
- 15 S. A. Cotton, V. Franckevicius, J. Fawcett, *Polyhedron* 21 (2002) 2055.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE :

Les calculs théoriques basés sur la méthode DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) effectués dans le cadre de ce enduire nous ont permis d'avoir une meilleure description quantitative et meilleure compréhension des complexes organométalliques traités.

L'application de la méthode de DFT avec la fonctionnelle B3LYP⁺ sur la série des complexes [MCl₃(tpy)] ; (M = Rh, Co, Fe et Mn) , qui a été optimisé dans des géométries en symétrie (C_{2v}) montre que :

- Toutes les structures optimisées présentant de grands écarts énergétiques HOMO-LUMO,
- Partageant le même mode de coordination donnant lieu à des isomères les plus stable avec les configurations à couches fermées de 18-EVM (rhodium, cobalt et manganèse).

Pour la structure [FeCl₃(tpy)] favorise la configurations à couche ouverte de 17-EVM.

ANNEXES

ANNEXES

I-Introduction

Le programme ADF (Amsterdam Density Functional) est un programme de Fortran pour des calculs sur des atomes et des molécules en phase gazeuse ou en solution, pour tous les éléments du tableau périodique. Il a été développé à l'université de Vrije à Amsterdam par Baerend et ses collaborateurs [1]. Un programme de calculs de bandes est disponible pour l'étude des systèmes périodiques: cristaux, surfaces et polymères. Le programme de COSMO-RS est employé pour calculer les propriétés thermodynamiques des fluides. Il peut être employé dans la spectroscopie moléculaire, la chimie organique et inorganique, la cristallographie et la chimie pharmaceutique.

La méthode de calcul utilisée est la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density Functional Theory) qui se base sur l'approche de Kohn-Sham.

Les fonctionnelles locales d'échange et de corrélation utilisées sont respectivement celle de Slater et celle de Vosko, Wilket Nusair [2] alors que les corrections du gradient de l'échange et de la corrélation sont apportées par les fonctionnelles GGA telles que celles de BeckeB88[3] et de PerdewP86 [4]. Les méthodes relativistes les plus récentes (ZORA et Spin-Orbite) [5] sont implémentées dans ce programme qui offre des bases d'orbitales de Slater parfaitement adaptées pour le traitement des systèmes moléculaires contenant des éléments lourds.

I- Bases d'orbitales utilisées

Le code ADF comporte plusieurs ensembles de bases d'orbitales complètement testées, s'étendant, en qualité, de la simple-zêta (SZ) à la quadruple-zêta (QZ) avec diverses fonctions diffuses et de polarisation. L'ensemble de bases « tout électron » et « cœur gelé » peut être employé d'une façon contrôlée pour réduire considérablement le temps de calcul pour des systèmes comportant des atomes lourds.

- Acronymes des bases d'orbitales: SZ

: single zêta

DZ : double zêta

DZP : double zêta+ 1 fonction de polarisation

TZP : triple zêta + 1 fonction de polarisation

TZ2P : triple zêta+ 2 fonctions de polarisation

TZ2P+ : TZ2P + extra d(métaux 3d) ou extra f

PVQZ, QZ3P : quadruple zêta+ 3 fonctions de polarisation.

QZ3P-nD : QZ3P + n diffusement les fonctions s, p, d et f.

QZ4P: quadruple zêta +4 fonctions de polarisation.

II- Utilisation du logiciel ADF

Ce programme est utilisé pour le calcul :

- d'optimisation de géométrie.
- des fréquences et des propriétés thermodynamiques.
- des états de transition.
- des énergies d'excitation, des polarisabilités et des hyper polarisabilités.
- des constantes de couplages spin-spin.
- des charges atomiques par l'analyse de Hirshfeld, l'analyse de Voronoï ou par l'analyse de Mulliken.

III- Modèle

Plusieurs potentiels XC asymptotiquement correcte sont étés en place dans ADF comme le potentiel LB94 (peu ou non utilisé car il donne des résultats très imprécis) [6], le GRAC[7] et la SAOP[8]. Ils ne sont pas utilisés pour l'optimisation des géométries mais plutôt, donnent des réponses pour d'autres propriétés telles que les propriétés spectroscopiques notre choix DT/DFT(B3LYP/Cosmo). Ils conduisent généralement à des résultats supérieurs à ceux obtenus avec les potentiels LDA ou GGA.

LB94 : functional of Van Leeuwen and Baerends (la fonctionnelle de Van Leeuwen et Baerends)

GRAC : Gradient Regulated Asymptotic Correction (correction de gradient à régulation asymptotique)

ANNEXES

SAOP : Statistical Average of Orbital Potentials (moyenne statistique des potentiels orbitales)

IV Détails des calculs

Les calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés avec le programme ADF 2012 [1]. La fonctionnelle locale d'échange et de corrélation (LDA, de l'anglais Local Density Approximation) utilisée est celle proposée par Vosko, Wilk et Nusair. [3] Les corrections non locales pour l'échange et la corrélation ont été effectuées en utilisant respectivement les fonctionnelles Beck88 et Perdew86 (BP) [3,4]. Les éléments des matrices de Fock et de recouvrement sont calculés par une procédure d'intégration numérique développée par Te Velde et coll. [9]. Pour tous les composés à structure électronique à couche ouverte, les calculs ont été effectués en spin polarisé. La procédure d'optimisation de géométrie utilisée est celle développée par T. Ziegler [10]. La quasi-totalité des complexes a été caractérisée comme minimum sur l'hypersurface d'énergie potentielle à l'aide de calculs de fréquences des modes normaux de vibration.

Toutes les orbitales atomiques sont représentées par une ou plusieurs fonctions de Slater auxquelles peuvent s'ajouter une ou deux orbitales de polarisation. L'approximation des «cœurs gelés» (les orbitales de cœur ne sont pas optimisées au cours de calcul SCF) a été appliquée pour tous les atomes [11]. Différentes bases standard sont proposées dans le logiciel ADF. L'ensemble des travaux regroupés dans cette thèse a été effectué en utilisant la base TZP. Le Tableau I détaille pour chaque atome utilisé, la signification de cette base, c'est-à-dire le nombre de fonctions Slateriennes par orbitales de cœur, par orbitales de valence et lorsqu'il y en a, par orbitales de polarisation.

ANNEXES

.....

Les structures moléculaires et les orbitales ont été représentées en utilisant MOLEKEL4.1 [12]

Lorsqu'on a affaire à des éléments «lourds», il devient important d'introduire les effets relativistes dans le calcul. Le programme ADF permet leur incorporation par la méthode quasi-relativiste basée sur l'hamiltonien de Pauli [13] ou par une méthode plus récemment développée dite ZORA (Zeroth Order Regular Approximation)[14]. L'approche ZORA donne généralement de meilleurs résultats. Nous avons donc choisi de l'utiliser pour toutes les molécules contenant un élément ayant un $Z \geq 4$

Tableau 1 : Détails des bases utilisées pour les calculs DFT

Elément	Base	Orbitales de cœur ^a	Orbitales de valence	Nombre de fonction de Slater par orbitale	Orbitales de polarisation ^b
H	TZP	-	1s ²	3	2p
B	TZP	1s ²	2s ² 2p ¹	33	3d
C	TZP	1s ²	2s ² 2p ²	33	3d
N	TZP	1s ²	2s ² 2p ³	33	3d
O	TZP	1s ²	2s ² 2p ⁴		-
Cl	TZP2p ⁶	3s ² 3p ⁵		-
Ag	TZP3p ⁶	4d ¹⁰ 5s ¹ 5p ⁰		-
Cu	TZP3p ⁶	3d ¹⁰ 4s ¹ 4p ⁰		-
Cr	TZP3p ⁶	3d ⁴ 4s ² 4p ⁰		-
Mn	TZP3p ⁶	3d ⁵ 4s ² 4p ⁰		-
Fe	TZP3p ⁶	3d ⁶ 4s ² 4p ⁰	331	-
Co	TZP3p ⁶	3d ⁷ 4s ² 4p ⁰	331	-
Ni	TZP3p ⁶	3d ⁸ 4s ² 4p ⁰	331	-
Pd	TZP	4p ⁶	4d ¹⁰ 5s ⁰ 5p ⁰	331	-
Pt	TZP (ZORA)	4d ¹⁰	4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	331	-

^aDans le logiciel ADF; ^bune fonction de Slater par orbitale.

ANNEXES

Bibliographie

- 1 (a)G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, S. A. G. van Gisbergen, G. C. Fonseca Guerra, E. J. Baerends, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Chemistry with ADF*, *J. Comput. Chem.*, 22 (2001) 931 ; (b)G.C. Fonseca Guerra, J. G. Snijders, G. te Velde, E. J. Baerends, *Towards an order –NDFT method*, *Theor. Chem. Acc.*, 99 (1998) 391.
- 2 S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58 (1980) 1200.
- [3] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38 (1988) 3098.
- [4](a)J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 8822; (b)J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, B33 (1986) 7046.
- [5](a)J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.*, 36 (1978) 1789; (b)J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.*, 38 (1979) 1909.
- [6] Van Leeuwen, R. and E. J. Baerends, *Physical Review A*, 49(4) (1994) 2421-2431.
- [7] Grüning, M., O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen and E. J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*, 114 (2001) 652-660.
- [8] Schipper, P. R. T., O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, and E. J. Baerends, *Journal of Chemical Physics*, 112 (2000) 1344-1352.
- [9](a) P. M. Boerrigter, G. Te Velde, E. J. Baerends, *Int. J. Quantum Chem.*, 33 (1988) 87. (b)G. Te Velde, E. J. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 99 (1992) 84.
- [10] L. Verluis, T. Ziegler, *J. Chem. Phys.*, 88 (1988) 322.
- [11] M. Casida, D. P. Chong, Eds, *World Scientific: Singapour*, 1 (1995) 155.
- [12] P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, *MOLEKEL4.1*, Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, (2000-2001).
- [13] E. U. K. Gross, J. F. Dobson, M. Petersilka, R. F. Nalewajski, Eds; *Springer Series Topics in Current Chemistry*; Springer: Heidelberg, (1996).
- [14] S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, E. Baerends, *J. Comput. Phys.*, 118 (1999) 119.

Résumé

Les calculs d'optimisation de la géométrie ont été effectués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, à l'aide du programme ADF2012.01, sur une série de complexes réels et hypothétique de type $[MCl_3(tpy)]$ pour des métaux de transition ($M = Rh, Co, Fe$ et Mn). La rationalisation de la liaison dans ces complexes est bien établie comme ayant un caractère.

Nous nous sommes occupés dans ce mémoire de l'étude théorique de la structure électronique et du mode de liaison de complexes monométalliques au ligand tridenté.

The geometry optimization calculations were performed using DFT density functional theory, using the ADF2012.01 program, on a series of real and hypothetical complexes of the type $[MCl_3(tpy)]$, for transition metals ($M = Rh, Co, Fe$ and Mn). The rationalization of the bond in these complexes is well established as having a character.

In this thesis, we dealt with the theoretical study of the electronic structure and the mode of bonding monometallic complexes to the tridentate ligand

ملخص

أجريت حسابات تحسين الهندسة باستخدام نظرية وظيفية لكثافة DFT ، باستخدام برنامج ADF2012.01 ، على سلسلة من المجمعات الحقيقية والافتراضية من النوع $[MCl_3(tpy)]$ للمعادن التي تمر بمرحلة انتقالية ($M = Rh, Co, Fe, Mn$). ترشيد الرابطة في هذه المجمعات راسخة باعتبارها ذات طابع.

في هذه الأطروحة ، تعاملنا مع الدراسة النظرية للهيكل الإلكتروني وطريقة ربط المجمعات المونوميتال المعدنية بالليجند الثلاثي.