

# THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

École Doctorale de Chimie-Physique et Analytique de Paris Centre

Présentée par Julien PILMÉ

pour l'obtention du Grade de DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

SPÉCIALITÉ : Chimie Informatique et Théorique

---

---

**ANALYSE TOPOLOGIQUE DE QUELQUES INTERACTIONS  
MÉTAL-LIGAND : MX (M = Sc, Ti, ..., Cu ;  
X = CO, N<sub>2</sub>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> et F<sup>-</sup>)**

---

---

Soutenue le : 27 Novembre 2003

Après avis de :

**MM.** Marie Madeleine ROHMER ..... **Rapporteurs**  
Francis SÉCHERESSE .....

Devant la commission d'examen constituée de :

**MM.** Carlo ADAMO ..... **Président**

Marie Madeleine ROHMER ..... **Rapporteurs**  
Francis SÉCHERESSE .....

Paul POPELIER ..... **Examineurs**

Ronald James GILLESPIE .....

Mohammad Esmail ALIKHANI .....

Bernard SILVI ..... **Directeur de Thèse**



## Remerciements

Je voudrais remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur Bernard Silvi et mon codirecteur Monsieur Mohammad Esmail Alikhani qui m'ont amplement guidé et soutenu tout au long de ces trois années. Pour la confiance qu'ils m'ont accordé et notamment pour mon travail effectué avec Ronald Gillespie lors de mon séjour au Canada, pour leur disponibilité dans les discussions et pour leur enthousiasme communicatif, je les remercie chaleureusement.

J'exprime ma gratitude à Messieurs Alain Sevin et Bernard Silvi, successivement directeurs du Laboratoire de Chimie théorique de l'Université Pierre et Marie Curie pour m'avoir accueilli dans d'excellentes conditions.

Par ailleurs, je voudrais vivement remercier Madame Marie Madeleine Rohmer et Monsieur Francis Sécheresse pour avoir accepté la difficile tâche de rapporteur, ainsi que les membres de mon jury Messieurs Carlo Adamo, Paul Popelier et Ronald James Gillespie pour avoir accepté de juger ma thèse. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour le regard attentif qu'ils ont donné à mon travail.

Un remerciement particulier à Monsieur Ronald James Gillespie pour son accueil dans le département de Chimie de l'Université de Hamilton, pour son expérience et son enthousiasme scientifique permanent qui ont été très enrichissant pour moi.

Je tiens également à remercier Monsieur Christian Minot pour le soutien qu'il m'a apporté au cours de mon DEA et de ma thèse.

Merci à tous les membres du Laboratoire de Chimie Théorique pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse dans de bonnes conditions. Par ailleurs, j'adresse ma gratitude à Madame Nelly Lacombe directrice du Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité, ainsi que toute l'équipe du Laboratoire pour leur accueil chaleureux durant mon DEA et ma première année de thèse.

Toutes les personnes qui, par leur disponibilité et leur bonne humeur, leurs conseils et leur richesse scientifique, m'ont apporté beaucoup, en particulier Arnaud, Anthony, Emile, Franck, Francois, Hélène, Hilaire, Isabelle, Jean-Philip, Julien, Peter, Roland et Yvan.

Merci à tous.

Enfin, je remercie chaleureusement mes parents pour leur soutien inconditionnel de toujours.

# Table des matières

<b>Introduction.</b>	<b>6</b>
<b>1 Préambules Théoriques</b>	<b>11</b>
1.1 L'idée de liaison chimique	11
1.2 Obtenir une fonction d'onde	14
1.2.1 La méthode Hartree-Fock	16
1.2.2 Le traitement de la corrélation	21
1.2.3 La fonctionnelle de la densité	26
1.2.4 Expériences et Théorie	31
1.3 L'analyse de la fonction d'onde	35
1.3.1 Propriétés de la fonction d'onde exacte	35
1.3.2 Le modèle standard orbitalaire et la localisation	37
1.3.3 Les fonctions de localisation	39
1.3.4 La fonction <i>ELF</i>	41
1.3.5 La fonction de localisation $c_{\pi}(\mathbf{r})$	45
1.4 L'analyse topologique des fonctions de localisation	48
1.4.1 L'approche de Daudel : la théorie des Loges	48
1.4.2 Analyse topologique des systèmes dynamiques gradients	50
1.4.3 L'analyse topologique de la densité électronique	53
1.4.4 L'analyse topologique de la fonction <i>ELF</i>	59
<b>2 La liaison Métal-Carbone</b>	<b>67</b>
2.1 Présentation des bases et méthodes employées	67
2.2 Approche topologique de la première série de transition	71
2.3 Structure et stabilité des complexes $M(CO)$	73
2.3.1 État de l'art sur les complexes $M(CO)$	74

2.3.2	Analyses topologiques appliquées . . . . .	80
2.4	Structure and stability of $M(CO)$ . . . . .	87
2.4.1	Introduction . . . . .	88
2.4.2	Results and Discussion . . . . .	89
2.4.3	Metal-carbonyl bonding analysis. . . . .	99
2.4.4	Conclusions . . . . .	109
2.5	Les complexes $Fe(CO)_n$ et $Ni(CO)_n$ . . . . .	111
2.5.1	Les complexes $Fe(CO)_n$ . . . . .	113
2.5.2	Les complexes $Ni(CO)_n$ . . . . .	116
2.5.3	Validité de la règle des 18 électrons . . . . .	117
2.5.4	Conclusion . . . . .	118
<b>3</b>	<b>Étude comparative de l'interaction métal-ligand</b>	<b>119</b>
3.1	La position du problème . . . . .	119
3.2	Aspects géométriques et énergétiques de la liaison métal-ligand . . . . .	121
3.3	Analyse <i>AIM</i> des séries $M - (N_2, CN^-, H_2O, NH_3, F^-)$ . . . . .	126
3.4	Analyse topologique <i>ELF</i> . . . . .	131
3.4.1	Les complexes $M(N_2)$ . . . . .	131
3.4.2	Les complexes $M(CN^-)$ . . . . .	136
3.4.3	Les complexes $M(NH_3)$ et $M(H_2O)$ . . . . .	139
3.4.4	Les complexes $M(F^-)$ . . . . .	141
3.5	Conclusion . . . . .	143
	<b>Conclusion générale et perspectives.</b>	<b>144</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>148</b>
<b>A</b>	<b>Le modèle de liaison de Lewis</b>	<b>149</b>
<b>B</b>	<b>La densité électronique</b>	<b>151</b>
	La mesure de la densité électronique . . . . .	151
	Les théorèmes d'Hohenberg et Kohn . . . . .	152
	<b>Bibliographie</b>	<b>154</b>
	<b>Tableaux et Figures.</b>	<b>166</b>

## Introduction.

Depuis la découverte du Ferrocène (1951) et de sa structure (1952) [1], la synthèse industrielle des complexes de métaux de transition a connu un essor fulgurant en raison d'une meilleure compréhension des mécanismes catalytiques primordiaux et d'une considérable progression, ces dernières décennies, des techniques de synthèse et d'analyse des produits chimiques <sup>1</sup>.

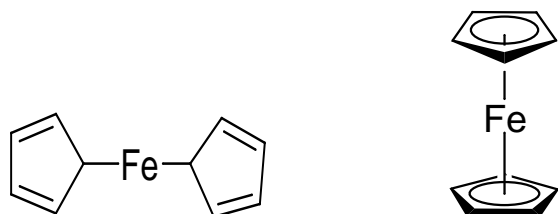


FIG. 1 – Structure du Ferrocène. Initialement, une structure  $\sigma$  fut proposée en 1951 (à gauche), mais dès l'année suivante la structure "sandwich" caractéristique (à droite) fut adoptée.

Pourtant, l'interaction entre un métal de transition et un ligand organique reste encore mal connue car la connaissance de la liaison se heurte souvent à l'insuffisance des modèles théoriques de la liaison chimique. L'étude théorique des complexes de métaux de transition présente des difficultés bien spécifiques. En effet, ces systèmes se singularisent par une inadaptabilité au modèle de Lewis (voir annexe A) ainsi que par de nombreuses exceptions au modèle *VSEPR* ("Valence Shell Electronic Pair Repulsion") [2–4]. Récemment G. Frenking et N. Frölich remarquent dans un article de synthèse sur la liaison métal-ligand [5] : *"La plupart des études de chimie quantique ne cherchent pas réellement à comprendre le mécanisme physique de la liaison chimique. Le but de la plupart des recherches théoriques sur la liaison chimique est de trouver une corrélation entre le comportement chimique des molécules ou des observables physiques et les données calculées comme la distribution de charge ou la structure orbitale. [...] D'autre part, une analyse stricte de l'origine physique des interactions inter-atomiques est beaucoup plus compliquée et peut mener à des résultats opposés à l'intuition."*

Cette réflexion illustre toute la difficulté pour rationaliser les données expérimentales et

---

<sup>1</sup>Par exemple, la polymérisation des oléfines par synthèse catalytique sur une surface de  $TiCl_3$ , réalisée dès 1955 par Ziegler et Natta, a initié le développement des matériaux polymérisés, aujourd'hui omniprésents dans la vie quotidienne.

théoriques liées à la liaison entre un métal et un ligand. Ainsi, les modèles de liaison les plus simples entre un métal de transition et un composé organique font intervenir un mécanisme datif, **donneur - accepteur**  $\sigma$  entre, respectivement, les orbitales des ligands et les orbitales  $d$  vacantes du métal. Ce mécanisme est largement exploité dans la théorie de Pauling (modèle d'hybridation orbitalaire) et dans celle du champ cristallin [6–8]. En particulier, le modèle du champ cristallin considère le ligand comme un fragment donneur  $\sigma$  susceptible de lever la dégénérescence des orbitales  $d$ . Néanmoins, malgré sa simplicité conceptuelle, ce modèle se révèle déjà performant dans la prédiction des propriétés magnétiques et énergétiques de divers complexes. Pour ouvrir la voie aux conceptions orbitales modernes, il faut envisager la diversité de liaison entre un métal et un ligand où chaque fragment peut être simultanément accepteur ou donneur d'électrons. En effet, la stabilité des complexes impliquant certains ligands  $\pi$  accepteurs comme le carbonyle ou l'éthylène nécessite une donation en retour du métal vers le ligand, compétitive à la donation  $\sigma$  du ligand vers le métal. Ce mécanisme orbitalaire bien décrit par Dewar, Chatt et Duncanson (modèle *DCD*) dès 1951 [9–11] propose d'expliquer la stabilité des complexes Métal-Oléfine par le processus donation-rétrodonation. Outre l'interaction  $\sigma$  Métal←Ligand répulsive, le tableau 1 présente formellement les différentes interactions  $\pi$  possibles avec des exemples des ligands concernés par cette interaction.

Métal-ligand	Ligands	Description
$d_{\pi} \leftarrow p$	$RO^{-}, O^{2-}, F^{-}$	Interaction entre les orbitales $p$ ou $d$ du ligand et les $d_{\pi}$ du métal
$d_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$	$SR_2, PR_3$	
$d_{\pi} \rightarrow \pi^*$	$CO, CN^{-}, N_2, C_2H_4, NO_2^{-}$	Rétrodonation vers les orbitales antiliantes $\pi^*$ vacantes du ligand
$d_{\pi} \rightarrow \sigma^*$	$H_2, \text{Alcanes.}$	Rétrodonation vers les orbitales antiliantes $\sigma^*$ vacantes du ligand

TAB. 1 – Liaison  $\pi$  dans les complexes métaux de transition. Les orbitales  $d_{\pi}$  sont les orbitales  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$  qui peuvent interagir avec les orbitales  $\pi$  du ligand (axe moléculaire orienté suivant l'axe  $z$ ).

La figure 2 montre le diagramme orbitalaire simplifié standard d'interaction binaire métal-carbonyle et met en évidence les différentes interactions possibles entre orbitales.

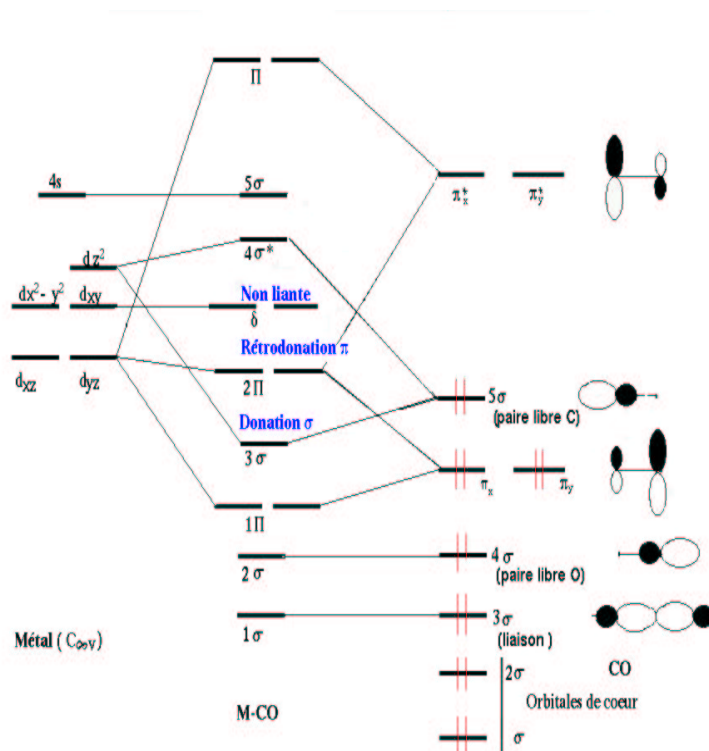


FIG. 2 – Structure orbitalaire schématique d'un complexe linéaire  $M(CO)$  : Les deux contributions compétitives essentielles sont classiquement : la donation  $L \rightarrow M$  ( $3\sigma$ ) qui réduit le métal et la rétrodonation  $M \rightarrow L$  ( $2\pi$ ) qui oxyde celui-ci. La valence la plus externe du complexe est représentée par l'orbitale  $5\sigma$  qui rend compte de la forte répulsion entre l'orbitale  $4s$  du métal et  $5\sigma$  du carbonyle. La donation  $L \rightarrow M$  ( $1\pi$ ) est négligeable du fait de l'occupation des orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{xy}$  du métal.

Bien que le modèles orbitalaires puissent fournir un certain nombre de résultats sur les propriétés de liaison, leur utilisation est souvent limitée par la complexité des structures moléculaires. D'autre part, comme l'ont remarqué Becke et Edgecombe [12] : "*il est bien connu que des orbitales localisées équivalentes peuvent être produites selon diverses méthodes par transformation unitaire des orbitales canoniques, laissant l'énergie totale Hartree-Fock inchangée. Malheureusement, de telles transformations ne sont pas uniques et peuvent même résulter de différentes conceptions qualitatives pour certaines situations de liaison.*" Depuis quelques années, l'utilisation des modèles topologiques pour analyser la liaison chimique - de la densité électronique [13] ou de la fonction *ELF* (Electronic lo-



calization function) de Becke et Edgecombe [12] - représente une alternative aux modèles orbitaux traditionnels de la liaison. L'analyse topologique d'une fonction locale permet d'appréhender la multiplicité des paysages moléculaires et de calculer les différentes propriétés de liaison.

Cependant, l'analyse topologique nécessite l'obtention d'une fonction d'onde qui se doit de décrire la structure orbitale généralement complexe de ces systèmes. La difficulté de modéliser la liaison métal-ligand est intrinsèquement liée à la forte polarisabilité des métaux de transition qui possèdent une structure électronique couche ouverte à l'état fondamental ( $[Ar]3d^n4s^2$  ou  $[Ar]3d^{n+1}4s^1$  avec  $n = Z - 20$  pour la première série de transition). La corrélation électronique conséquente pour les systèmes de métaux de transition implique la nécessité d'utiliser des niveaux de calculs suffisants sur des bases conséquentes. De plus, la taille des systèmes (en nombre d'électrons) limite rapidement l'utilisation de méthodes fortement corrélées. En effet, du choix de la méthode et de la base dépend la qualité de reproduction des paramètres énergétiques et spectroscopiques. Cependant, la puissance croissante des moyens informatiques associés à des modèles efficaces comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) autorise à l'heure actuelle une modélisation ab-initio réaliste de complexes métalliques de plusieurs dizaines d'atomes. Nous montrerons que le choix de la fonctionnelle hybride B3LYP se justifie pour les systèmes de métaux de transition. Ce type de système est en théorie beaucoup mieux décrit par une fonction d'onde multidéterminantale (effets de corrélation statique) que par une approche monodéterminantale de la fonction d'onde telle que celle de Kohn-Sham. Cependant, les grandeurs monoélectroniques sont bien décrites par une approche *DFT* [14] standard. De plus, la comparaison avec les données expérimentales reste souveraine pour estimer la pertinence des résultats et montre que l'approche monodéterminantale de la *DFT* est souvent suffisante pour déterminer les propriétés de liaison [15–17]. La base de notre analyse des propriétés de liaison s'appuie sur l'analyse topologique *AIM* ("Atoms in Molecules") développée par R. F. W. Bader [13] et de la fonction *ELF* initiée et développée par Bernard Silvi et Andreas Savin [18, 19].

Le but de cette thèse est donc de caractériser la liaison entre **un métal de transition NEUTRE (degré d'oxydation nul) et un ligand modèle** pour en comprendre les diverses implications sur le système moléculaire, notamment par la recherche de cohérence et de

transférabilité des propriétés de liaison métal-ligand le long de la première série des métaux de transition Sc, Ti, . . . , Cu.

Plus précisément, le premier chapitre sera consacré à une large présentation des modèles de la chimie théorique pour obtenir et analyser une fonction d'onde moléculaire. Dans le chapitre deux, nous présenterons les résultats de l'analyse topologique sur la liaison métal-ligand des complexes  $M(CO)$  où  $M$  est un métal de transition de la première série. Le choix du carbonyle est stratégique, car il est l'archétype du modèle *DCD* et constitue une référence parmi les ligands. Ces résultats seront notamment présentés au travers d'un article publié [20]. Nous étendrons ensuite cette étude aux complexes polycarbonyles  $M(CO)_n$  à la fin du chapitre deux. L'ensemble des résultats de ce chapitre se trouve intégré dans un ouvrage (sous presse) consacré aux modèles actuels de l'interaction métal-ligand [21]. Enfin, le dernier chapitre sera consacré à l'extension des résultats obtenus avec le carbonyle à d'autres ligands modèles ( $N_2$ ,  $CN^-$ ,  $NH_3$ ,  $F^-$  et  $H_2O$ ) dans le but de proposer une vision plus générale de l'interaction métal-ligand.

# Chapitre 1

## Préambules Théoriques

*L'état d'atomes liés s'apparente donc, par son mécanisme, à la diplomatie.  
Les électrons s'interposant entre les noyaux pour faire écran à leur répulsion.  
Un médiateur faisant la navette entre deux camps ennemis, donne une image du  
concept actuel de la liaison chimique.*

**Le Trésor : Dictionnaire des Sciences**

Sous la direction de Michel Serres et Nyla Farouki.

### 1.1 L'idée de liaison chimique

Le concept de lien entre les corps est une idée très ancienne dans l'histoire de la pensée [22]. Depuis les premières conceptions antiques jusqu'aux modèles topologiques actuels de la liaison chimique, la compréhension de ce processus a grandement évolué. Dans l'Antiquité Grecque, deux conceptions distinctes du processus de liaison entre les corps ont coexistées : la conception élémentaliste et la conception atomistique [23–25]. La première fondée est par l'école de Milet (Thalès) au 8ème siècle avant *J.C.* Elle considère l'existence d'une substance primordiale, élémentaire et génératrice de la diversité de la nature. La notion de divin se retrouve dans l'absolu homogène et unique de la substance primordiale dont la nature varie selon les penseurs. Ainsi, elle est l'eau pour Thalès, l'apeiron (indéfini) pour son disciple Anaximandre (610-545), puis l'air pour Anaximène, le Feu pour Héraclite, pour finalement être reprise par Platon (427-327) et Empédocle au 5ème siècle sous une forme pluraliste. Le modèle élémental d'Aristote (384-322) disciple de Platon sera adopté

par la scholastique pendant tout le moyen âge chrétien.

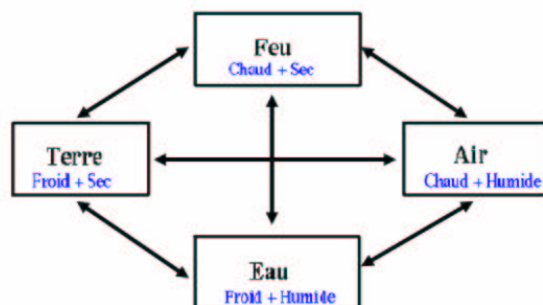


FIG. 1.1 – Conception substantialiste Aristotélicienne de la nature.

Aristote associe à chaque élément deux qualités intrinsèques parmi quatre : Chaud, Sec, Froid et Humide. Chaque élément contient les autres "en puissance" à travers leurs qualités. La notion de liaison entre substances est donc établie, même si la notion de lien possède plus une nature divine que matérielle. Le modèle d'Aristote en proposant le concept d'échange entre substances, fut d'une certaine manière précurseur du modèle de liaison de Lewis ou de celui plus tardif de Pauling.

La seconde conception introduite par Démocrite et Leucippe au 8<sup>ème</sup> siècle avant *J.C* est purement mécanique et considère la matière comme le résultat du lien existant entre des particules insécables et en nombres infini (les atomes). Ignorée par la pensée scholastique du moyen âge, cette conception fut adoptée par Newton (1642-1727) [26] et se popularisa largement à partir du 18<sup>ème</sup> siècle notamment avec Lavoisier [27], qui porta un coup fatal au modèle élémental en proposant une nomenclature basée sur la décomposition empirique des corps - comme l'eau ou l'air - en éléments plus petits. Le modèle atomique devient triomphant, et Lavoisier considère comme élément toute substance qu'il n'a pu décomposer. Cependant les affinités chimiques des corps les uns pour les autres sont restées mystérieuses aux hommes du 18<sup>ème</sup> siècle. Ils ont néanmoins cherché à classer empiriquement les substances chimiques selon leurs affinités. Le problème de liaison entre atomes restait entier et le 19<sup>ème</sup> siècle va accoucher de diverses conjectures issues des lois macroscopiques de Lavoisier sur la capacité des corps à s'unir selon des lois pondérales. Le succès de l'électromagnétisme dans la physique du 19<sup>ème</sup> permet à Berzélius [28] de proposer un modèle chargé de l'atome pour expliquer les différentes affinités atomiques et assurer

ainsi la cohésion moléculaire. Il constitue une véritable innovation pour la conception de la liaison chimique. Bien que séduisant, il fut très critiqué par les chimistes qui démontrèrent expérimentalement la substitution des groupements fonctionnels (qui possèdent des charges spécifiques selon Berzélius) au cours d'une réaction. De ces expériences, se dégagèrent la notion de **valence** d'un élément qui permis par exemple à Kékulé la démonstration de la tétravalence du Carbone. Mendeleïev [29] propose ainsi sa classification visionnaire à partir des considérations de valence des atomes. L'empirisme triomphant en chimie du 19<sup>ème</sup> siècle établit les principales lois sur la réactivité des corps. Cependant, l'insécabilité de l'atome fut remise en question avec la découverte de l'électron en 1897 par J. J. Thomson [30]. Cette découverte obligea les chimistes à revoir leur conception de l'atome qui devait néanmoins rester compatible avec les lois empiriques déjà établies.

Dès 1907, Thomson [31] propose un modèle atomique où les électrons, particules de charges négatives, gravitent dans un des anneaux centré autour d'une sphère d'électricité positive. La valence s'explique par le fait que chaque anneau contient un nombre limité d'électrons. Rutherford [32] démontre expérimentalement en 1911 la présence d'un noyau positif dans l'atome. Celui-ci détermine la charge positive de l'atome et propose un modèle planétaire de l'atome qui s'imposera pendant quelques années. Résultant de cette vision électrostatique de la liaison chimique, divers modèles furent proposés au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Le plus célèbre modèle pré-quantique est celui de Lewis qui reste de nos jours incontournable en chimie (annexe A).

Le modèle atomique de Bohr (1913) [33, 34] constitue une révolution par l'application des idées de Planck et d'Einstein sur la quantification de l'énergie. L'atome devient un objet connaissable par la science. Par la suite, le développement de la mécanique quantique a donné naissance à deux conceptions de la liaison qui ont évolué parallèlement : de la notion de résonance (Heitler et London en 1927 [35]) au modèle de la liaison de valence "Valence Bond" ( Pauling [36]) et de la notion d'atomes unis à celle d'orbitale moléculaire (Mulliken en 1930 [37]). Aujourd'hui, ces deux visions de la liaison sont contingentes et s'intègrent largement dans le formalisme moderne de la chimie quantique.

---

## 1.2 Obtenir une fonction d'onde

En chimie, on décrit un état stationnaire d'un système isolé (atome ou molécule) de  $M$  noyaux et  $N$  électrons par une fonction d'onde  $\Psi$  continue et dérivable en tout point.  $\Psi$  est fonction propre de l'équation déterministe de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{\mathcal{H}} \Psi = \mathcal{E} \Psi \quad (1.1)$$

$\hat{\mathcal{H}}$  est l'opérateur hamiltonien du système et  $\mathcal{E}$  est l'énergie totale du système.  $\Psi$  dépend à la fois des coordonnées nucléaires ( $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ ) et électroniques ( $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N$ ), l'électron  $i$  étant représenté par ses coordonnées d'espaces  $\mathbf{r}_i$  et de spin  $\sigma_i$  telles que  $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ . La résolution approchée de cette équation nécessite diverses approximations.

### 1. Approximations sur l'hamiltonien

Le découplage adiabatique des mouvements électroniques et nucléaires (approximation des noyaux fixes) s'effectue selon l'approximation de Born-Oppenheimer (*BO*) [38]. La fonction d'onde  $\Psi$  s'écrit alors comme le produit d'une fonction électronique  $\psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M)$  décrivant le mouvement des électrons dans le champ de noyaux fixes (les coordonnées  $\mathbf{R}_i$  étant des paramètres) par une fonction nucléaire  $\Psi_{nucl}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$  décrivant les mouvements de translations, vibrations et rotations des noyaux. L'approximation *BO* est accompagnée de celle 'des noyaux classiques' qui sont assimilés à des particules classiques et discernables. D'autre part, les effets relativistes sont souvent négligés, ce qui implique l'absence des variables de spin dans l'hamiltonien  $\hat{\mathcal{H}}$ . Cette approximation est largement justifiable pour les métaux de transition de la première série (Sc, Ti, ..., Cu) dont le couplage spin-orbite (structure fine) et couplage spin-spin (structure hyperfine) sont très faibles devant les autres termes de l'hamiltonien. Finalement la forme classique de l'hamiltonien électronique en unités atomiques pour un système de  $N$  électrons et de  $M$  noyaux s'écrit :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

$\hat{T}_e$  est l'opérateur d'énergie cinétique sur les électrons,  $\hat{V}_{en}$  est l'opérateur potentiel d'interaction électrons-noyaux et  $\hat{V}_{ee}$  est l'opérateur potentiel d'interaction entre électrons.

On peut immédiatement remarquer que  $\hat{H}_{el}$  ne contient aucune contribution "chimique" et ne rend à priori aucun compte de l'existence de la liaison chimique. Il explicite seulement les interactions électrostatiques entre particules. Certaines tentatives d'intégrer la liaison chimique au niveau de l'hamiltonien furent proposées, comme par exemple l'hamiltonien chimique de Mayer [39]. Cet hamiltonien fut développé sur une base de fonctions atomiques suivant le formalisme de la seconde quantification. Malheureusement, l'introduction de termes indépendants de toute réalité physique et la dépendance explicite de la base n'a pas permis à cette approche un développement durable.

$\psi$  est fonction propre de l'équation de Schrödinger électronique dont chaque valeur propre est un état d'énergie électronique  $E$  du système pour des positions nucléaires données. L'énergie la plus basse est celle de l'état fondamental :

$$\hat{H}_{el} \psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N})^1 = E \psi(\mathbf{1}, \mathbf{2}, \dots, \mathbf{N})$$

## 2. Approximations sur la fonction d'onde

$|\psi|^2$  représente la densité de probabilité de trouver simultanément l'électron 1 en  $\mathbf{x}_1$ , l'électron 2 en  $\mathbf{x}_2, \dots$ , l'électron N en  $\mathbf{x}_N$ . La nature fermionique des électrons et l'interprétation probabiliste de la fonction d'onde imposent le respect du principe de Pauli [40]. Celui-ci interdit l'identité stricte des coordonnées  $\mathbf{x}_i = \mathbf{x}_j$  (Trou de Fermi) en imposant l'antisymétrie de la fonction d'onde.  $\psi$  est décrit par la forme déterminantale de Slater sur des spin-orbitales  $\phi_i(\mathbf{x}_i)$  telle que :

$$\psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.3)$$

$\phi_i(\mathbf{x}_i)$  s'écrit comme le produit d'une orbitale  $\phi^e(\mathbf{r}_i)$  par une fonction de spin  $s(\sigma_i)$  comme :  $\phi_i(\mathbf{x}_i) = \phi^e(\mathbf{r}_i)s(\sigma_i)$ . Les spin-orbitales sont orthogonales entre elles et peuvent servir de base de représentations irréductibles pour le groupe de symétrie du système. La nature déterminantale de la fonction d'onde rend compte de la corrélation

---

<sup>1</sup>La notation de la fonction d'onde  $\psi$  est ici simplifiée et reste strictement équivalente à  $\psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ .

entre électrons de même spin mais ignore ceux de spin opposés. Nous verrons que la fonction exacte peut être très éloignée d'une description par un unique déterminant car celle-ci devrait être décrite idéalement par une combinaison linéaire de déterminants afin de rendre compte de l'ensemble des configurations atomiques ou moléculaires.

### 1.2.1 La méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (*HF*) élaborée dans les années 1930 [41] [42] propose une résolution variationnelle indirecte de l'équation de Schrödinger suivant l'algorithme itératif de champ auto-cohérent ("Self Consistent Field" ou *SCF*) [43]. Aujourd'hui peu coûteuse en temps de calcul, cette résolution est proportionnelle à  $O(N^3)$ . L'énergie *HF* est une première approximation de l'énergie exacte pour l'état fondamental, mais elle fournit surtout un jeu d'*orbitales moléculaires canoniques* occupées et virtuelles dont l'analyse est le socle de l'interprétation traditionnelle en chimie. La description *HF* conduit à une hiérarchisation des systèmes atomiques ou moléculaires en couches de cœur et de valence, ce qui correspond à l'image classique de la chimie sur la réactivité réelle des corps. D'autre part, l'emploi des spin-orbitales virtuelles est essentiel pour le calcul de la corrélation électronique. Le formalisme *HF* fait intervenir l'opérateur monoélectronique de Fock  $\hat{\mathcal{F}}(i)$  qui représente l'influence moyenne du champ électrostatique généré par l'ensemble du cortège électronique sur l'électron considéré. La fonction *HF* obtenue est donc un déterminant dont les spin-orbitales (OM occupées) sont les fonctions propres de l'opérateur de Fock.

$$\hat{\mathcal{F}}(i) = \hat{\mathcal{H}}^c(i) + \sum_{j=1}^N [\hat{\mathcal{J}}_j(i) - \hat{\mathcal{K}}_j(i)] \quad (1.4)$$

avec  $\hat{\mathcal{H}}^c(i)$  opérateur de cœur,  $\hat{\mathcal{J}}_j(i)$  opérateur coulombien et  $\hat{\mathcal{K}}_j(i)$  opérateur d'échange.

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}^c(i) &= -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha|} \\ \langle \phi_a(1) | \hat{\mathcal{J}}_b(1) | \phi_a(1) \rangle &= \int_{\mathbf{x}_1} \int_{\mathbf{x}_2} \phi_a^*(1)\phi_a(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_b^*(2)\phi_b(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ \langle \phi_a(1) | \hat{\mathcal{K}}_b(1) | \phi_a(1) \rangle &= \int_{\mathbf{x}_1} \int_{\mathbf{x}_2} \phi_a^*(1)\phi_b(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \phi_b^*(2)\phi_a(2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (1.5)$$



Les pseudo-équations aux valeurs propres s'écrivent alors :

$$\hat{\mathcal{F}}(i) \phi(i) = \varepsilon(i) \phi(i) \text{ avec } i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.6)$$

La signification physique de la pseudo valeur propre  $\varepsilon(i)$ , (énergie de la spin-orbitale  $\phi(i)$ ) est rattachée au Théorème de Koopmans [44]. Le formalisme standard de Roothaan [45] consiste à développer linéairement (coefficients  $C_{i\mu}$ ) les orbitales moléculaires sur une base de fonctions atomiques  $\chi(i)$  (fonctions gaussiennes) de dimension  $Q$  dans le formalisme *LCAO* ("linear combination of atomic orbitals") tel que :

$$\phi(i) = \sum_{\mu=1}^Q C_{i\mu} \chi(i) \quad (1.7)$$

Les équations *HF* deviennent dans le formalisme de Roothaan :

$$\sum_{\mu=1}^Q C_{\mu i} [F_{\eta\mu} - \varepsilon_i S_{\eta\mu}] = 0 \text{ avec } i = 1, 2, \dots, N \quad (1.8)$$

Avec  $F_{\eta\mu}$  un élément de la matrice de Fock et  $S_{\eta\mu}$  un élément de la matrice de recouvrement. L'énergie du système *HF* s'exprime alors par :

$$E^{HF} = \sum_{i=1}^{occ} H_{ij}^c + \sum_{i=1}^{occ} \sum_{i>j}^{occ} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (1.9)$$

La limite *HF* est théoriquement atteinte si  $Q \rightarrow \infty$ .

### 1.2.1.1 Le formalisme *RHF* ("Restricted *HF*") - *UHF* ("Unrestricted *HF*")

En pratique, on emploie le formalisme *RHF* pour les systèmes couches fermées et *UHF* [46] ou *ROHF* ("Restricted Open Shell") [47] pour un système à nombre impair d'électrons. La figure 1.2 illustre les différences orbitales entre les formalismes *UHF* et *ROHF*. Outre les défauts bien connus de la fonction *RHF* (ou *ROHF*) à la limite dissociative (contributions ioniques trop importante), les descriptions *RHF* et *UHF* sont proches à la situation d'équilibre [48]. La fonction *UHF* n'est pas fonction propre de l'opérateur  $S^2$

et peut présenter une contamination de spin suivant :

$$S^2 \psi^{UHF} = S_{exact}^2 + N^\beta - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |S_{ij}^{\alpha\beta}| \psi^{UHF} \quad (1.10)$$

$$S_{exact}^2 = \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2}\right) \left(\frac{N_\alpha - N_\beta}{2} + 1\right) \quad (1.11)$$

Où  $N_\alpha$  et  $N_\beta$  sont les nombres d'électrons de spin  $\alpha$  et  $\beta$ .

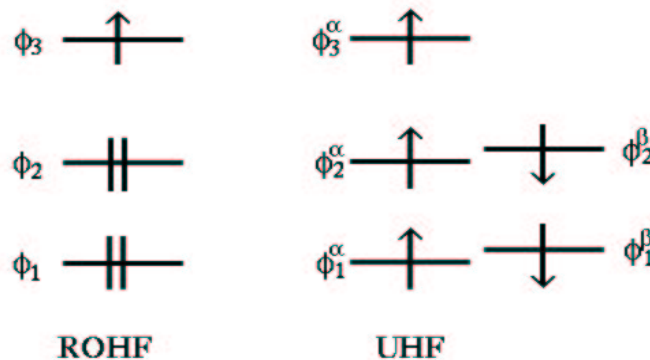


FIG. 1.2 – Occupation orbitalaire pour un état doublet ( $S(S+1)=2$ ).

### 1.2.1.2 Trous de Coulomb et de Fermi

La répulsion coulombienne entre électrons engendre un trou de Coulomb caractérisé par  $\pi(\mathbf{r}, \mathbf{r})^2 = 0$ . D'autre part, la répulsion de Pauli interdit aux électrons de même spin d'être simultanément en  $\mathbf{r}$ , ce qui engendre un Trou de Fermi ( $\pi^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0$ ). Le principe de Pauli autorise donc la présence simultanée de deux électrons en  $\mathbf{r}$  de spin opposés tel que  $\pi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) \neq 0$ . Estimer le trou de Fermi peut donc être manifestement une manière de rendre compte de la liaison chimique [49] puisque il est révélateur de l'appariement électronique (à travers la répulsion de Pauli). La fonction Hartree-Fock rend bien compte du trou de Fermi (à travers la forme déterminantale de  $\psi$ ), mais ignore le trou de Coulomb de sorte que deux électrons de spin opposés peuvent coexister simultanément en  $\mathbf{r}$ . Ceci engendre une répulsion coulombienne non physique.

<sup>2</sup>densité de paires issue de l'intégration sur le spin de l'élément diagonal de la matrice densité d'ordre 2, voir suite de l'exposé.

### 1.2.1.3 Corrélations Dynamique et Statique

Selon la définition de Löwdin [50] l'énergie de corrélation s'écrit par défaut comme :

$$E_{corr} = E_{exact}^{NR} - E_{HF} \quad (1.12)$$

Avec  $E_{HF}$  l'énergie Hartree-Fock et  $E_{exact}^{NR}$  l'énergie exacte non relativiste. Cette relation rend compte de la corrélation électronique décrite par l'opérateur biélectronique  $\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ . Bien que le modèle  $HF$  standard considère les électrons comme indépendants, le principe de Pauli introduit une corrélation entre les électrons de même spin. Pour se rapprocher de l'énergie exacte et de la fonction d'onde exacte, il est nécessaire d'estimer la corrélation pour tous les couples électroniques. La corrélation est usuellement découpée en deux contributions : la corrélation dynamique et la corrélation statique.

La corrélation dynamique est définie comme l'interaction à faible distance des électrons (forces en  $1/r^2$ ). Elle est la conséquence de l'existence du trou de Coulomb. Le calcul de corrélation dynamique par des méthodes post- $HF$  monoréférence abaisse réellement l'énergie électronique du système, mais en général ces méthodes n'améliorent pas la densité électronique, car les orbitales  $HF$  ne sont pas réoptimisées. L'inaptitude de la fonction Hartree-Fock à décrire le trou de Coulomb fut particulièrement bien illustré par Sinanoğlu en 1961 à travers le **potentiel de fluctuation**  $\hat{V}_F$ . Celui-ci est défini par la différence entre le potentiel biélectronique exact et l'opérateur de Fock monoélectronique :

$$\hat{V}_F = \sum_{i=1} \sum_{j>i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1} \hat{f}(i) \quad (1.13)$$

Le graphe 1.3, sur la page suivante, représente l'évolution du potentiel de fluctuation (trait plein gras), du potentiel coulombien exact (trait plein) et du potentiel de Fock (pointillé) pour les deux électrons de l'orbitale  $1s$  du Béryllium suivant la distance du noyau. L'électron de référence est fixé à une distance  $R$  du noyau. Le potentiel coulombien exact est donc infini en  $R$ . Le graphe montre clairement que le potentiel de Fock a une valeur finie en  $R$  suivant le modèle indépendant des électrons. A travers l'évolution de  $\hat{V}_F$ , Sinanoğlu décrit la différence de comportement entre les deux potentiels et donne une illustration du trou de Coulomb (minimum de  $\hat{V}_F$ ) qui, on peut le remarquer, n'est pas centré sur l'électron de référence.

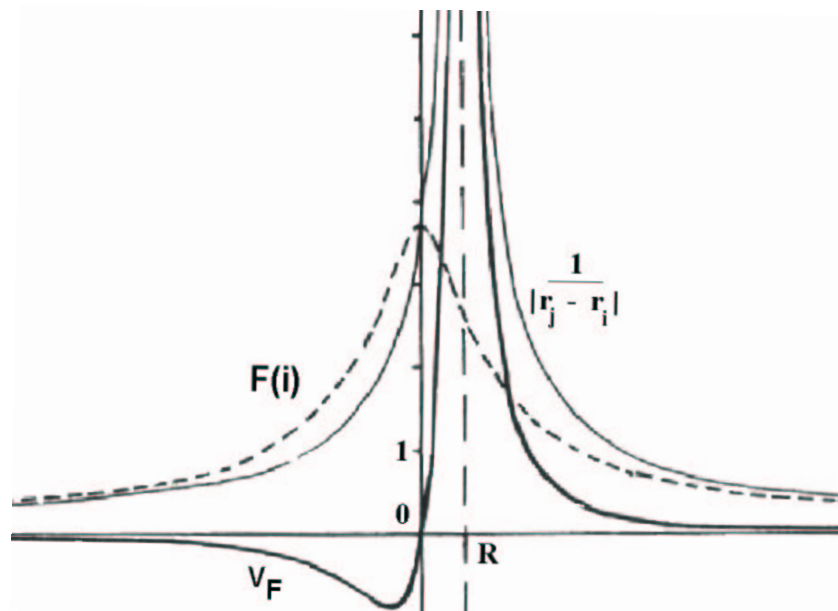


FIG. 1.3 – Potentiel de fluctuation  $\hat{V}_F$  du Béryllium ( $Z=4$ ) pour les 2 électrons 1s obtenu par O. Sinanoğlu [51].

Pour définir la corrélation statique, il faut considérer le fait que la fonction d'onde est généralement mieux représentée par une combinaison linéaire de déterminants (configurations). Dans le cas où plusieurs déterminants sont quasi-dégénérés en énergie, leurs poids (coefficients) dans la fonction d'onde, peuvent devenir importants et contribuent clairement à un abaissement de l'énergie électronique. La prise en compte de ces déterminants dans certains cas est donc fondamentale pour obtenir une densité électronique correcte et passe par la réorganisation des orbitales  $HF$ . La prise en compte de la corrélation statique passe donc obligatoirement par une description multidéterminantale de la fonction d'onde. Un bon exemple est celui de  $H_2$  où la fonction  $RHF$  comprend 50% de termes covalents et 50% de termes ioniques. Or, à la limite dissociative, les contributions ioniques ( $H^+ + H^-$ ) engendrent une déstabilisation non physique du système. Ceci est la conséquence directe de la non prise en compte de la corrélation statique, la fonction d'onde correcte étant correctement décrite par une somme de deux déterminants de poids égaux.

### 1.2.2 Le traitement de la corrélation

Dès 1928, Hylleraas introduit la corrélation pour les deux électrons de l'Hélium [52] en employant deux paramètres variationnels ( $\xi$  et  $b$ ) dans la fonction d'onde :

$$\psi(1,2) = \mathcal{N} \exp\left(\frac{-\xi \cdot \mathbf{r}_1}{a_0}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\xi \cdot \mathbf{r}_2}{a_0}\right) [1 + b(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)] \quad (1.14)$$

Cette corrélation lui a permis de dépasser la limite *HF*. En 1933, James et Coolidge [53] proposent une fonction très similaire (13 termes) pour la molécule  $H_2$  et calculent une valeur de l'énergie de dissociation très proche de la valeur expérimentale. En 1959, Pekeris [54] utilise une fonction pour l'Hélium de 1078 termes et réussit - avec l'aide d'un des premiers ordinateurs - à s'approcher à moins de  $2 \cdot 10^{-9}$  hartree de la limite relativiste. Ce type d'approche bien que très efficace pour les atomes, s'est avéré difficilement transférable à un système polyélectronique quelconque. De nos jours, les méthodes de calcul de la corrélation sont réparties en deux classes, celles qui utilisent la méthode *HF* comme socle, ce sont les méthodes post-Hartree-Fock [42], et celle de la fonctionnelle de la densité basée sur le théorème d'Hohenberg et Kohn [15] (voir annexe B). Les méthodes post-Hartree-Fock peuvent être classées en trois catégories :

1. Celles utilisant une approche perturbative,
2. La méthode variationnelle d'Interaction de Configurations (CI),
3. Les approches multidéterminantales *MCSCF* et *CASSCF*.

Les deux premières estiment essentiellement la corrélation dynamique en élargissant l'espace des configurations à partir d'une fonction monodéterminantale. La troisième approche peut prétendre à une estimation de la corrélation statique et dynamique.

#### 1.2.2.1 L'approche perturbative de la fonction d'onde

##### • La méthode de Møller Plesset

Dès 1934, Møller et Plesset (*MP*) [55, 56] propose une méthode qui se situe dans la lignée des méthodes d'interaction à plusieurs corps [41]. Le principe est de considérer l'hamiltonien d'un système moléculaire  $\hat{H}$  comme la somme d'un hamiltonien initial non perturbé (hamiltonien de Hartree  $\hat{H}_0$ ) auquel on applique une perturbation  $\lambda \hat{W}$

correspondant à la corrélation ( $0 \leq \lambda \leq 1$ ) tel que :  $\hat{H} = \hat{H}_o + \lambda \hat{W}$ .

$$\text{avec } \hat{H}_o = \sum_{i=1}^N \hat{\mathcal{F}}(i) \text{ et } \hat{W} = \sum_i \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} - (\hat{\mathcal{J}} - \hat{\mathcal{K}}) \quad (1.15)$$

où  $\hat{\mathcal{F}}(i)$  est l'opérateur de Fock.

L'énergie du système perturbé  $E$  est développée suivant le formalisme de Taylor autour de  $\lambda = 0$  en séries dites de Rayleigh-Schrödinger(RS) telle que :

$$E^{MP_n} = \sum_{k=0}^n E^{(k)} \text{ avec } E^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k E}{\partial \lambda^k} \quad (1.16)$$

De même la fonction d'onde perturbée s'écrit :

$$\Psi^{MP_n} = \sum_{k=0}^n \Psi^{(k)} \text{ avec } \Psi^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \Psi}{\partial \lambda^k} \quad (1.17)$$

$E^{MP_n}$  est l'énergie  $MP$  à l'ordre  $n$  et  $\Psi^{MP_n}$  la fonction  $MP$  à l'ordre  $n$ . Les expressions de l'énergie aux différents ordres s'écrivent :

$$E^{(0)} = \langle \Psi^{HF} | H_o | \Psi^{HF} \rangle = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon(i) \quad (1.18)$$

$$E^{MP_1} = E^{HF} = E^{(0)} + \langle \Psi^{HF} | \hat{W} | \Psi^{HF} \rangle = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (1.19)$$

$$E^{MP_2} = E^{MP_1} + E^{(2)} \text{ avec } E^{(2)} = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{(ij || ab)^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (1.20)$$

$(ij || ab)$  sont les intégrales biélectroniques impliquant des orbitales occupées ( $i, j$ ) et virtuelles ( $a, b$ ) et  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $i$ . Les calculs les plus courants sont au niveau  $MP_2$  et utilisent des configurations di-excitées. Les méthodes perturbatives sont "size extensive"<sup>3</sup> ce qui est une condition nécessaire pour le calcul correct des énergies d'interactions. Cependant, les calculs  $MP_n$  peuvent être de mauvaise qualité si la corrélation statique est forte. D'autre part, une mauvaise symétrie des orbitales - la solution  $HF$  ne garantissant pas la convergence vers le bon état de symétrie - peut engendrer une très mauvaise qualité du calcul perturbatif, car le comportement divergent de la série  $RS$  est assez fréquent. Pratiquement, les formalismes standards couches fermées ( $MP_n$ ) et couches ouvertes ( $UMP_n$ ) sont couramment em-

---

<sup>3</sup>La propriété de 'Size Extensivité' est vérifiée si la somme des énergies de chaque fragment constitutif de la molécule est égale à l'énergie de la molécule pour laquelle les fragments sont séparés d'une distance infinie.

ployés dans les logiciels de chimie quantique, bien que le formalisme  $UMP_n$  présente fréquemment un problème de contamination de spin au niveau de la fonction  $UHF$ .

- **La méthode "Coupled Cluster"**

Actuellement la méthode "Coupled Cluster" [41, 57–59] est la plus performante des méthodes post- $HF$  du point de vue de l'inclusion de la corrélation dynamique. Pour cela, on définit l'opérateur exponentiel  $e^T$  qui agit sur la fonction de référence  $\psi^{HF}$  suivant :

$$e^T \psi^{HF} = \psi^{CC} \text{ avec } e^T = \sum_{k \geq 0} \frac{1}{k!} T^k \quad (1.21)$$

$T$  est défini comme la somme des opérateurs d'excitations  $T_i$  tel que :

$$T_1 = \sum_i \sum_a^{occ \text{ virt}} t_i^a a^\dagger \dots i \quad (1.22)$$

$$T_2 = \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{occ \text{ virt}} t_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger \dots ji \quad (1.23)$$

$$\text{et } T = T_1 + T_2 + \dots \quad (1.24)$$

$a^\dagger$  et  $b^\dagger$  sont les opérateurs de création,  $i$  et  $j$  les opérateurs d'annihilation et  $t_{ij}^{ab}$  les amplitudes. En raison des couplages entre  $T_i$  et  $T_j$  ( $j \neq i$ ), la troncature par exemple à l'ordre 2 tient compte des doubles excitations. En pratique, les calculs au niveau double excitation ( $T = T_2$ , noté  $CCD$ ) ou simple-double ( $T = T_1 + T_2$ , noté  $CCSD$ ) sont couramment utilisés. L'énergie  $CCSD$  s'écrit alors :

$$E_{CCSD} = E_{HF} + \langle \psi^{HF} | \hat{H} e^{T_2} | \psi^{HF} \rangle \quad (1.25)$$

Des corrections perturbatives de l'énergie  $CCSD$  sont possibles pour rendre compte des excitations d'ordre élevé. Ainsi, la méthode populaire  $CCSD(T)$  s'écrit :

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + E_T^4 + E_{ST}^5 \quad (1.26)$$

$E_T^4$  est la contribution énergétique des triples excitations à l'ordre 4 et  $E_{ST}^5$ , la contribution des simples à l'ordre 5. Le niveau  $CCSD(T)$  est très coûteux en temps de calcul (jusqu'en  $O(N^8)$ ), mais s'avère une des techniques les plus efficaces pour le calcul de la corrélation dynamique.

### 1.2.2.2 La méthode d'Interaction de Configurations (CI)

La fonction d'onde est décrite par une combinaison linéaire de déterminants de Slater (engendrés par la configuration  $HF$  de référence) qui forment une base complète :

$$\Psi^{CI} = c_o \Psi_{HF} + \sum_s c_s \Psi_s + \sum_d c_d \Psi_d + \sum_t c_t \Psi_t + \dots \quad (1.27)$$

Le premier terme correspond au déterminant  $HF$  pondéré d'un coefficient  $c_o$ , le deuxième ( $\Psi_s$ ) correspond aux configurations <sup>4</sup> simplement excitées, le troisième ( $\Psi_d$ ) aux configurations doublement excitées, etc ... Les coefficients de l'expansion sont optimisés variationnellement. Pour  $N$  spin-orbitales occupées et  $n$  électrons, le nombre de spin-orbitales virtuelles est égal à  $(n - N)$ . Le nombre de configurations excitées est alors égal à  $\frac{n!}{N!(n-N)!}$ . On parle alors de  $CI$  complet ("Full CI") si un calcul prend en compte toutes ces configurations, mais ce traitement est inapplicable en pratique. On tronque généralement aux monoexcitées en employant seulement  $N(n - N)$  configurations ( $CIS$ ), aux di-excitées ( $CISD$ ) [60], aux tri-excitées ( $CISDT$ ) ou encore aux quadri-excitées ( $QCISD$ ) [61]. Le calcul Full  $CI$  est équivalent à un "Coupled Cluster" non tronqué où tous les opérateurs d'excitations sont pris en compte. Ce type de calcul conduit alors pratiquement à l'énergie exacte du système non relativiste. Néanmoins, un calcul  $CISD$  rend compte déjà d'une grande partie de l'énergie de corrélation. Cependant, la méthode  $CI$  tronquée souffre d'un grave défaut d'extensivité, ce qui la rend inopérante pour les processus dissociatifs. A cause de ce problème important, le formalisme multidéterminantal  $MRCI$  est largement utilisé dans les calculs et permet d'obtenir l'ensemble de la corrélation dynamique et statique. Cette méthode est cependant très coûteuse et ne reste applicable qu'aux petits systèmes.

### 1.2.2.3 Les méthodes multiréférences $MCSCF$ et $CASSCF$

L'approche multidéterminantale (ou multiréférence)  $MCSCF$  [62] ("multiconfiguration self consistent field") [63] converge vers une solution électronique proche de la solution exacte car la structure de la fonction  $\Psi^{MCSCF}$  (combinaison linéaire de déterminants de Slater) permet l'inclusion de la corrélation statique souvent importante pour les états excités ou pour les molécules proches de la dissociation. Par exemple, la fonction  $\Psi^{MCSCF}$  pour la

---

<sup>4</sup>Une configuration est définie dans ce cas par un simple déterminant ou une combinaison linéaire de déterminant.



molécule  $H_2$  ( $H_a H_B$ ) s'écrit :

$$\Psi_{H_2}^{MCSCF} = || \Psi_A \bar{\Psi}_A || + c_d || \Psi_B \bar{\Psi}_B || \quad (1.28)$$

$$\text{où } \Psi_A = a + c b \text{ et } \Psi_B = c a + b$$

Avec  $a$  et  $b$  les orbitales atomiques centrées respectivement sur les hydrogènes  $H_a$  et  $H_b$ .

Le coefficient  $c$  (poids des orbitales atomiques) est optimisé simultanément au coefficient  $c_d$  (poids des déterminants). En pratique, on utilise une version tronquée de la méthode *MCSCF* à savoir *CASSCF* [64]. Celle-ci se limite à certaines orbitales (souvent les orbitales occupées de valence) qui deviennent partie intégrante de l'espace **actif**. L'ensemble des configurations générées avec les orbitales de l'espace actif est alors pris en compte. Cette approche multidéterminantale intègre les situations de fortes dégénérescences, elle est donc à priori capable d'estimer la corrélation statique et décrit par exemple, très correctement la dissociation de  $H_2$ . La méthode *MRCI* évoquée précédemment, autorise un calcul très complet de l'ensemble de la corrélation car elle utilise la référence *MCSCF* pour réaliser un calcul d'interaction de configurations.

---

### 1.2.3 La fonctionnelle de la densité

La densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  est définie comme la distribution moyenne dans l'espace d'un électron dans le champ des autres :

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\sigma d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \text{ et } \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (1.29)$$

Cette densité est une observable et peut être déterminée expérimentalement (voir annexe B). Le modèle de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) est incontestablement celui qui donne le meilleur compromis qualité/ temps à l'heure actuelle. L'idée que la seule densité électronique puisse contenir l'ensemble des informations d'un système atomique ou moléculaire fut utilisée pour la première fois à travers le modèle de Thomas-Fermi mais n'a pas été développée à son terme. Ce n'est qu'en 1964, avec la formulation des deux théorèmes d'Hohenberg et Kohn [65] que l'approche *DFT* [15] a pu se développer (annexe B) en montrant notamment que l'énergie de tout système atomique ou moléculaire est une fonctionnelle de la densité  $E[\rho]$ .

#### 1.2.3.1 Le modèle de Thomas-Fermi

Ce modèle précurseur élaboré dans les années 1930 [66, 67], basé sur le gaz homogène d'électrons [ $\rho(\mathbf{r}) = Cte$ ] est la première approche de fonctionnelle de la densité en chimie et reste aujourd'hui un modèle test. La fonctionnelle d'énergie utilisée est de la forme, en unités atomiques (u.a.) :

$$E[\rho] = C_f \int_{R^3} \rho^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int_{R^3} \int_{R^3} \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - Z \int_{R^3} \frac{\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.30)$$

Le modèle dérivé de Thomas-Fermi-von Weizsäcker [68] propose quand à lui une fonctionnelle de la forme :

$$E[\rho] = C_w \int_{R^3} |\nabla\sqrt{\rho}|^2 d\mathbf{r} + C_f \int_{R^3} \rho^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - Z \int_{R^3} \frac{\rho(\mathbf{r})}{\mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (1.31)$$

La constante de Weizsäcker ou de Fermi s'écrit :  $C_f = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \simeq 2.871 \text{ u.a}$  et  $C_w = 0.5 \text{ u.a}$ .

### 1.2.3.2 Le modèle de Kohn-Sham

A partir des théorèmes d'Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham [69] ont cherché un système fictif pour lequel les électrons sont indépendants ( $V_{ee} = 0$ ) mais où  $\rho$  est identique au système réel pour lequel les électrons sont corrélés. Le système fictif (*KS*) est donc décrit par la fonction  $\psi^{KS}$  qui est un déterminant de spin-orbitales dites de Kohn-Sham. En s'inspirant de la philosophie *SCF*, on peut écrire une série d'équations couplées (équations *KS*) qui convergent par auto-cohérence (moyennant la connaissance du potentiel externe  $v^{KS}$ ) vers le système réel à partir du système fictif.

La fonctionnelle du système réel  $E[\rho]$  s'écrit comme :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V_{ne}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{avec} \quad (1.32)$$

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{R^3} \phi^*(\mathbf{x}_i) \nabla^2 \phi(\mathbf{x}_i) d\mathbf{x}_i \quad (1.33)$$

$$J[\rho] = \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.34)$$

$$V_{ne}[\rho] = \int_{R^3} \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad \text{et} \quad v(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{Z}{r_\alpha} \quad (1.35)$$

$T_s[\rho]$  : Énergie cinétique du système fictif pour un système couche fermée.

$J[\rho]$  : Interaction coulombienne classique entre électrons.

$V_{ne}[\rho]$  : Interaction coulombienne noyaux-électrons.

$E^{xc}[\rho]$  est l'énergie d'échange-corrélation qui contient la différence entre l'énergie cinétique du système réel ( $T[\rho]$ ) et celle du système fictif ( $T_s[\rho]$ ) ainsi que la différence entre le terme de répulsion coulombienne du système réel ( $V_{ee}[\rho]$ ) et  $J[\rho]$ . Sa forme exacte n'est pas connue, ce qui est le problème central des méthodes *DFT*. Par suite, le potentiel externe s'exprime comme :

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (1.36)$$

$$v^{KS}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + v_h + v_{xc} \quad (1.37)$$

avec  $v_h$  le potentiel de Hartree et  $v_{xc}$  le potentiel d'échange-corrélation.  $v_{xc}$  est un potentiel local externe décrivant toute la corrélation entre électrons pour que le système fictif *KS*

possède la même densité électronique que le système réel :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\phi_i(r)|^2 \quad (1.38)$$

avec  $\phi_i(r)$  une spin-orbitale.

Les équations couplées de Kohn-Sham s'écrivent alors comme :

$$K[\rho] \phi(i) = \varepsilon(i) \phi(i) \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, N \quad (1.39)$$

$$\text{avec } K[\rho] = -\frac{1}{2} \nabla^2(\mathbf{r}_i) + v^{KS}(\mathbf{r}_i) \quad (1.40)$$

Tout le problème est de trouver la forme la plus exacte possible d'échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode *KS*, ce qui représente avec l'avantage du temps de calcul (comparable à *HF*) les atouts majeurs de cette approche en comparaison des méthodes post-*HF*.

### 1.2.3.3 Les fonctionnelles purement locales (*LDA*)

L'approximation locale *LDA* (Approximation Locale) sur la densité est directement reliée au modèle du gaz homogène d'électrons. On peut alors séparer la fonctionnelle d'échange-corrélation en un terme d'échange et un de corrélation :  $E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$ . Les fonctionnelles s'écrivent alors sous la forme suivante :  $E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon(\rho) d\mathbf{r}$ , avec  $\varepsilon(\rho)$  la densité d'énergie. La fonctionnelle *LDA* employée est celle de Slater [70] pour l'échange et celle de Vosko pour la corrélation [71]. Ce type d'approche est correct pour des zones où la densité est à peu près homogène (entre les noyaux), mais pour les zones proches des noyaux, le système est mal décrit. Néanmoins, elles peuvent fournir d'excellents résultats [15] géométriques mais surestiment les énergies d'interactions et d'ionisations.

### 1.2.3.4 Les fonctionnelles de gradient généralisées (*GGA*)

Pour prendre en compte l'inhomogénéité de la densité (au noyaux et loin des noyaux), on pratique une correction sur le gradient  $|\nabla\rho|$  et parfois sur son laplacien  $\Delta\rho$  (méta-*GGA*). La correction la plus usitée est celle de Becke (B) [72], Gill (G96) [73] ou Perdew, Burke et Ernzerhof (PBEX) [74] pour l'échange et celles de Perdew (P86) [75], Perdew-Wang

(PW91) [76] ou Lee-Yang-Parr (*LYP*) [77] pour la corrélation. Ces corrections améliorent généralement les énergies de liaisons mais restent souvent insuffisantes.

### 1.2.3.5 Les fonctionnelles hybrides

Dans les cas où  $\rho$  est très inhomogène, la nécessité de considérer l'échange exact (Hartree-Fock)  $E_x^{HF}$  est requise. C'est l'idée des fonctionnelles hybrides. Becke a proposé de remplacer une partie de l'échange local de Slater par un échange exact couplé avec une correction de gradient tel que par exemple pour une hybride à 3 paramètres :

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_o(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_1\Delta_x + a_2\Delta_c \text{ avec} \quad (1.41)$$

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \int_{R^3} \int_{R^3} \sum_{i\sigma}^{occ} \sum_{j\sigma'}^{occ} \frac{\phi_{i\sigma}^*(\mathbf{r})\phi_{j\sigma'}^*(\mathbf{r}')\phi_{j\sigma'}(\mathbf{r})\phi_{i\sigma}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (1.42)$$

$$\text{et } \Delta_x = E_x^{GGA} - E_x^{LDA} \quad \Delta_c = E_c^{GGA} - E_c^{LDA}$$

$E_{xc}$  est en théorie un terme purement local. Or, la non-localité du terme  $E_x^{HF}$  n'est compensée que partiellement par la quasi-localité de l'énergie de corrélation. Les fonctionnelles hybrides se doivent donc de posséder une correction de gradient dans l'énergie d'échange afin de limiter la non-localité introduite par le terme  $E_{xc}$ . Par exemple, la fonctionnelle *PBE0* [78] comprend 25% d'échange exact (et 75% *PBEX*) et utilise la fonctionnelle *PW91* simplifiée pour la corrélation. La fonctionnelle *B3LYP* [72, 77, 79, 80] utilise 3 coefficients  $a_o, a_1, a_2$  (suivant l'eq. 1.41) dont les valeurs sont :  $a_o = 0.20$ ,  $a_1 = 0.72$ , et  $a_2 = 0.81$ . Ces coefficients ont été étalonnés sur une base de données très fiable afin de reproduire correctement les énergies de dissociations, les potentiels d'ionisations et les affinités protoniques.

Pragmatiquement, les fonctionnelles hybrides permettent une reproduction des observables plus proches des valeurs expérimentales que les fonctionnelles *GGA*, mais la perte de localité des fonctionnelles hybrides reste insatisfaisante du point de vue conceptuel. C'est pour cette raison que les recherches actuelles s'orientent vers d'autres voies, notamment vers le développement des fonctionnelles méta-*GGA*.

Le tableau Tab. 1.1 présente les fonctionnelles couramment employées.

### Échange et Corrélation locale

<i>Échange</i>	<i>Corrélation</i>	<i>fonctionnelle</i>
Slater	Volsko, Wilk Nusair (VWN)	SVWN
Slater	VWN modifié	SVWN5

### Échange locale - Corrélation avec corrections de gradient

<i>Échange</i>	<i>Corrélation</i>	<i>fonctionnelle</i>
Slater	Lee, Yang, Parr (LYP)	SLYP
Slater	Perdew 1986 (P86)	SP86

### Échange et Corrélation avec corrections de gradient

<i>Échange</i>	<i>Corrélation</i>	<i>fonctionnelle</i>
Becke 88 (B)	Perdew 1986 (P86)	BP86
Becke 88 (B)	Lee, Yang, Parr (LYP)	BLYP
Becke 88 (B)	Perdew, Wang 91 (PW91)	BPW91
Gill96 (G96)	Lee, Yang, Parr (LYP)	G96LYP
Perdew, Burke, Ernzerhof (PBEX) (B86 avec paramètres modifiés)	PW91 (simplifiée)	PBE

### Hybride

PBE0 (Adamo et Barone) :  $0.75 \text{ PBEX} + 0.25 \text{ HF} + \text{PW91}$  (simplifiée)

### Hybride à 1 paramètre

Gill 96 , LYP (G961LYP)  
Becke 88 , Becke 96 (B1B96)

### Hybride à 3 paramètres

Becke 88 , LYP (B3LYP)  
Becke 88 , Perdew, Wang 91 (B3PW91)

TAB. 1.1 – Diversité des fonctionnelles courantes et leurs abréviations standards.

### 1.2.4 Expériences et Théorie

L'analyse expérimentale des propriétés de liaison provient essentiellement des données spectroscopiques. L'utilisation de la spectroscopie en chimie débute dans les années 1930 avec Herzberg qui a caractérisé les structures électroniques dans le domaine du visible. Par la suite, la spectroscopie d'absorption infrarouge, aujourd'hui largement employée, est apparue comme moyen d'analyse dans les années 1950. Actuellement, le domaine spectroscopique utilisé s'étend des régions micro-ondes pour les transitions rotationnelles jusqu'aux rayons X pour les transitions atomiques des électrons de cœur [81].

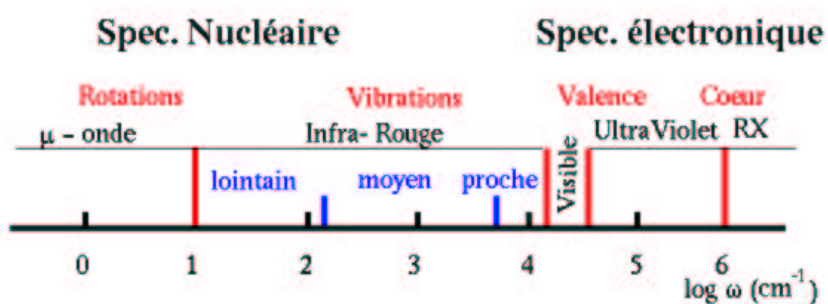


FIG. 1.4 – Domaines spectroscopiques utilisés en chimie.

Nous nous proposons à présent d'évoquer les deux techniques de confinement moléculaire les plus largement employées en chimie, à savoir **le piégeage en matrice de gaz rare** et la technique du **jet moléculaire** tout en présentant les techniques spectroscopiques qui leurs sont associées.

- **Isolation d'échantillon en matrice de gaz rare**

Le principe est de piéger un échantillon moléculaire dans une structure cristalline (la matrice) à très basse température de l'ordre de 4 à 10 K. L'édifice cristallin est formé par des molécules simples peu réactives comme les gaz rares (Argon ou Néon), le diazote ou le dihydrogène. Le choix de la matrice dépend beaucoup de la nature de l'échantillon et de la technique spectroscopique employée car certaines vibrations de

la molécule composant la matrice peuvent perturber le spectre dans la région d'observation choisie. Le grand avantage de la technique matricielle est d'autoriser le confinement de systèmes *métastables* ou très réactifs comme des radicaux, des intermédiaires réactionnels ou des complexes de van-der-Waals. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour caractériser des complexes de métaux de transition car elle permet d'identifier des intermédiaires réactionnels ayant une très faible durée de vie. Le principal inconvénient de la technique provient des *effets de matrice* qui sont dus aux interactions entre l'échantillon et la matrice elle-même. Ils sont généralement mal connus et peuvent engendrer des décalages notables dans le spectre observé. Différentes techniques spectroscopiques sont praticables sur un échantillon piégé en matrice de gaz rares :

- La spectroscopie **infrarouge** est couramment pratiquée sur des complexes piégés en matrice pour identifier les modes de vibrations (ex. Fig 1.5). Le spectre de fréquences vibrationnelles est assigné aux divers modes de vibrations de la molécule (axiaux ou longitudinaux). Les valeurs de ces fréquences (après correction des effets de matrice) sont comparables aux calculs ab-initio dans l'approximation harmonique, ce qui permet d'en déduire **les géométries moléculaires**.

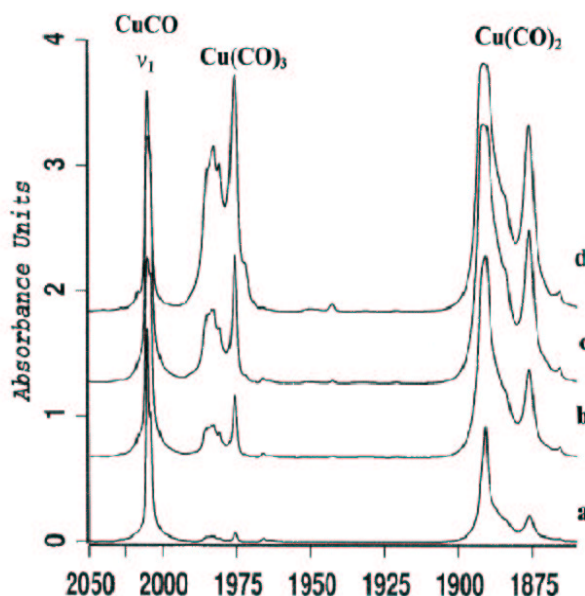


FIG. 1.5 – Spectre IR obtenu par l'équipe de L. Manceron (L.A.D.I.R) [82] en matrice d'Argon. La fréquence  $\nu_1$  a été assignée au mode d'allongement de la liaison  $\text{CO}$  du complexe  $\text{Cu(CO)}$ .



- La spectroscopie par **résonance paramagnétique électronique** ou *RPE* est également fréquemment employée sur des systèmes piégés en matrice et fût consacrée dès 1947 par Block à la détermination des géométries moléculaires. Le système est plongé dans un champ magnétique, ce qui a pour effet de lever les dégénérescences sur les niveaux atomiques par effet Zeeman et des transitions entre les niveaux sont observées. La fréquence de **résonance** est généralement de l'ordre du Méga ou Giga Hertz. Les règles de sélection entre les transitions électroniques impliquent que les systèmes doivent posséder des électrons célibataires (système paramagnétique) comme pour le cas avec les complexes des métaux de transition. En pratique, l'interaction hyperfine entre le spin des noyaux et celui de l'électron célibataire multiplie les dégénérescences entre les niveaux. La technique de la *RPE* permet donc une mesure de l'interaction entre ces moments électroniques et nucléaires. Cette technique conduit à l'obtention de la **multiplicité** de spin du système (par exploitation des règles de sélection) ainsi que **la géométrie** des complexes en exploitant les symétries des spectres obtenus.

- **La technique du Jet Moléculaire**

La technique du jet moléculaire supersonique consiste - à basse température et faible pression (30 Torr) - à projeter à grande vitesse **en phase gazeuse** des réactifs susceptibles de réagir entre eux. La basse température confine les complexes dans l'état fondamental électronique et vibrationnel. La mesure spectroscopique est effectuée dans la zone réactive. Bien entendu, des effets indésirables tels que ceux observés en matrices (interactions entre la matrice et l'échantillon) n'existent pas avec le jet moléculaire en phase gazeuse. Cet avantage majeur implique que les grandeurs théoriques comme les fréquences vibrationnelles n'ont pas à subir d'ajustement comme on le pratique en matrice. Cependant, la technique du jet autorise seulement la formation de structures stables et exclut l'observation de systèmes **métastables** dont la durée de vie est beaucoup trop courte. Outre la spectroscopie infrarouge qui est fréquemment utilisée en jet moléculaire, la spectroscopie photoélectronique est également une technique très employée (ex Fig. 1.6). Dans ce cas, le jet traverse une chambre d'ionisation qui induit une excitation électronique des complexes jusqu'à la possibilité d'ionisation totale pour les atomes ( $M \rightarrow M^+ + e^-$ ). Les sources de rayonnement

---

sont usuellement dans le domaine très énergétique  $X$  (Technique XPS) ou UltraViolet (Technique UPS). Généralement le système est porté dans un état excité  $M^*$  sans expulsion d'un électron du système. C'est lors du processus de relaxation par des transitions entre niveaux vibrationnels et rotationnels que le spectre photoélectronique est obtenu puis analysé. Les photons  $X$  ont la capacité d'ioniser un atome au  $n$ ème niveau tel que :  $h\nu = I_n + \frac{1}{2}mv^2$  où  $I_n$  est l'énergie d'ionisation du  $n$ ème niveau, le deuxième terme étant l'énergie cinétique excédentaire de l'électron émis. La mesure des énergies d'ionisations des atomes par cette technique assure via le théorème de Koopmans la correspondance entre orbitales  $HF$  et expérience.

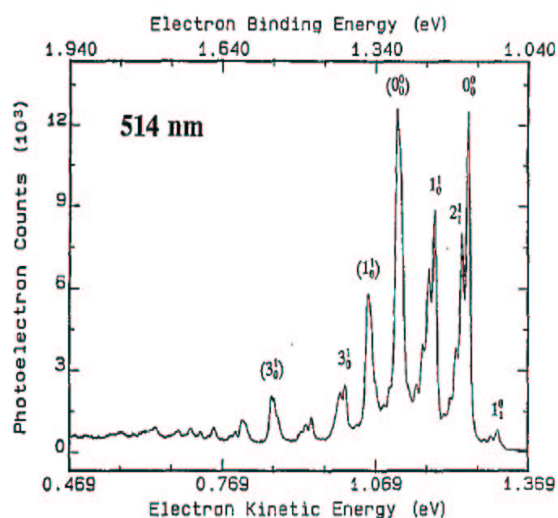


FIG. 1.6 – Exemple de spectre photoélectronique pour complexe  $\text{Fe}(\text{CO})^-$  effectué par Villata en 1993 [83].

## 1.3 L'analyse de la fonction d'onde

La tentative théorique, depuis quelques années, de retrouver l'identité de la liaison chimique issue de la vision traditionnelle de Lewis a conduit à la recherche de fonctions de localisation des électrons. Associées à l'analyse topologique, ces fonctions représentent un outil puissant de description de la liaison. Nous nous proposons à présent, de décrire les techniques d'analyse de la fonction d'onde ; de la localisation orbitale aux fonctions de localisation.

### 1.3.1 Propriétés de la fonction d'onde exacte

Pour décrire les propriétés de liaison, il nous apparaît indispensable dans un premier temps, de caractériser le comportement de la fonction d'onde exacte. A ce titre, le formalisme des matrices densité réduites semble parfaitement adapté à cet objectif et reste incontournable.

#### 1.3.1.1 Matrices densité réduites et densité électronique

Nous pouvons redéfinir  $\rho$  par le formalisme de la matrice densité réduite d'ordre 1 :

$$\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) = \frac{1}{(N-1)!} \int \Gamma^N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.43)$$

$$\text{avec } \Gamma^N(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = N \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (1.44)$$

$\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$  est la matrice densité d'ordre N du système.  $\rho$  est définie comme la trace de  $\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1)$  intégrée sur le spin :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_{R^3} \gamma(\mathbf{x}; \mathbf{x}) d\sigma = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) \quad (1.45)$$

Où  $\rho^\alpha(\mathbf{r})$  et  $\rho^\beta(\mathbf{r})$  sont les deux contributions de spin  $\frac{1}{2}$  et de spin  $-\frac{1}{2}$ .  $\rho(\mathbf{r})$  est donc la probabilité de trouver un électron en  $\mathbf{r}$  indépendamment de son spin.

### 1.3.1.2 Trou de Coulomb et de Fermi

La matrice densité réduite d'ordre 2 noté  $\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2)$  représente la densité de probabilité de trouver deux électrons quelconques en  $\mathbf{r}_1$  et  $\mathbf{r}_2$  tel que :

$$\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \frac{1}{(N-2)!} N \int \psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \psi(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.46)$$

L'intégration sur le spin de  $\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}_1)$  aboutit à la densité électronique qui s'exprime par une somme des contributions  $\alpha$  et  $\beta$ . De manière similaire, l'intégration sur le spin de  $\pi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$  conduit, après séparations en différentes contributions de spin :

$$\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pi^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \pi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \pi^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \pi^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (1.47)$$

$\pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  représente la probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma$  en  $\mathbf{r}_1$  et **simultanément** un électron de même spin en  $\mathbf{r}_2$  ( $\sigma = \alpha$  ou  $\beta$ ). Dans ce formalisme, la densité du trou de Fermi  $f^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est définie par la différence entre la probabilité conditionnelle ( $P_{cond}^{\sigma\sigma}$ ) de trouver un électron en  $\mathbf{r}_2$  sachant qu'un électron de même spin est en  $\mathbf{r}_1$  et la densité de probabilité de trouver un électron de spin identique en  $\mathbf{r}_1$  ( $\rho^\sigma(\mathbf{r}_1)$ ) :

$$\rho^\sigma(\mathbf{r}_1) f^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P_{cond}^{\sigma\sigma} - \rho^\sigma(\mathbf{r}_1) \quad \text{avec} \quad (1.48)$$

$$f^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{P_{cond}^{\sigma\sigma}}{\rho^\sigma(\mathbf{r}_1)} - 1 \quad \text{si} \quad P_{cond}^{\sigma\sigma} = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^\sigma(\mathbf{r}_2)} \quad (1.49)$$

On intègre alors comme  $\int \rho^\sigma(\mathbf{r}_1) f^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 = -1$ . Il semble que la fonction  $f^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  puisse identifier les régions où la répulsion de Pauli est importante. Ainsi, une fonction locale qui pourrait mesurer le trou de Fermi serait indicatrice de la liaison. De même, on définit la densité du trou de Coulomb comme :

$$\rho^{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) f^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\pi^{\alpha_1\alpha_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^{\sigma_2}(\mathbf{r}_2)} - \rho^{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) \quad (1.50)$$

$$\text{et} \quad \int \rho^{\sigma_1}(\mathbf{r}_1) f^{\sigma_1\sigma_2}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 = 0 \quad (1.51)$$

### 1.3.2 Le modèle standard orbitalaire et la localisation

L'analyse de population d'un système moléculaire, dans l'approximation orbitalaire utilise la matrice densité  $P$  définie sur une base d'orbitales atomiques  $\{\chi(i)\}$  comme :

$$P_{\nu\mu} = \sum_{i=1}^N n_i C_{i\nu} C_{i\mu}^* \quad \text{et} \quad \phi(i) = \sum_{\mu=1}^O C_{i\mu} \chi(\mu) \quad \text{avec} \quad 0 \leq n_i \leq 2 \quad (1.52)$$

où  $n_i$  est l'occupation de l'orbitale moléculaire  $\phi(i)$  développée sur la base  $\{\chi(i)\}$

Nous pouvons, dans le contexte orbitalaire réécrire la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\phi(i)|^2 = \sum_{\nu} \sum_{\mu}^{occ\ occ} P_{\nu\mu} \chi(\nu) \chi(\mu) \quad (1.53)$$

#### 1.3.2.1 L'analyse de population de Mulliken

Les populations atomiques sont établies à partir des orbitales  $\phi(i)$ . La population totale  $N$  est telle que :

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{\nu} \sum_{\mu} P_{\nu\mu} S_{\nu\mu} \quad \text{avec} \quad S_{\nu\mu} = \int \chi(\nu) \chi(\mu) d\mathbf{r} \quad (1.54)$$

$S$  est la matrice de recouvrement et  $P_{\nu\mu} S_{\nu\mu}$  est la population de recouvrement. Pour deux atomes A et B, la population de recouvrement s'exprime par :  $P_{AB}^{ov} = \sum_{\nu \in A} \sum_{\mu \in B} P_{\nu\mu} S_{\nu\mu}$ . On définit ainsi la population pour un atome A :

$$N_A = P_{AA}^{ov} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} P_{AB}^{ov} \quad (1.55)$$

Le problème provient de la répartition équivalente (facteur  $\frac{1}{2}$ ) et arbitraire des populations sur chaque atome sans tenir compte de l'extension spatiale des orbitales. La conséquence est que cette analyse est très dépendante de la base et peut donc aboutir à *de graves incohérences pour les valeurs de populations*.

#### 1.3.2.2 Localisation des orbitales canoniques

Le fait que les orbitales canoniques de Hartree-Fock soient définies à une transformation unitaire près, autorise la localisation des orbitales suivant divers critères géométriques

ou énergétiques. Le premier avantage des orbitales localisées est de fournir une image "plus chimique" de la molécule puisqu'à la suite du processus de localisation, les orbitales sont bien centrées sur les atomes, ce qui permet par exemple de retrouver clairement les paires libres. D'autre part, leur transférabilité est indéniable et la rapidité de convergence dans des calculs ultérieurs d'Interaction de configurations est visible. Plusieurs critères de localisation peuvent être choisis : par exemple, Foster et Boys [84] ont proposé de maximiser l'éloignement du centroïde ( $\langle \phi_i | \mathbf{r} | \phi_j \rangle$ ) de chacune des orbitales au cours du processus de localisation. Cette simple approche est efficace mais reste bien difficile à justifier théoriquement. Edmiston et Ruedenberg [85] ont proposé un critère de maximisation diagonale du terme énergétique d'interaction biélectronique. Bien que cette localisation soit très efficace, elle est aussi très coûteuse en temps de calcul et ne peut s'appliquer qu'à des systèmes de taille modeste. Ces divers critères montrent la souplesse de l'approche orbitalaire mais malheureusement, le calcul des propriétés de liaison reste également dépendant du critère de localisation choisi.

### 1.3.2.3 La méthode *NBO* ("Natural Bond Orbital")

La diagonalisation de la matrice densité d'ordre un  $\gamma(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)$  conduit à l'obtention des orbitales naturelles qui sont les fonctions propres de cette matrice [86]. Les valeurs propres représentent alors les occupations fractionnaires des orbitales naturelles. Cette approche permet de calculer correctement les diverses propriétés monoélectroniques. Inspiré par cette approche, Weinhold [87] a proposé l'analyse *NBO* dont le procédé se déroule en trois étapes. La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs monocentriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles *NAO*). La seconde étape du processus *NBO* consiste à orthogonaliser les orbitales *NAO*. La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques ou tricentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées. Cette analyse est cohérente en général avec les structures de Lewis, car la troisième étape commence par sélectionner les blocs monocentriques avec une occupation  $\geq 1.90$ , ce qui correspond aux orbitales monocentriques de cœur ou de valences (paires libres et liaisons). Les autres orbitales sont ensuite orthogonalisées par blocs bicentriques.

---

### 1.3.3 Les fonctions de localisation

Face aux difficultés pour appréhender la liaison chimique dans un système moléculaire et face aux divers problèmes de calcul des propriétés de liaison, localiser les électrons dans la molécule est devenu une nécessité et sous-tend un désir d'unification du concept de liaison devant "le manque de scientificité du concept de liaison" souligné par R. Thom [88]. Depuis quelques décennies des fonctions de localisation - en accord avec les postulats quantiques - furent proposées pour tenter de donner un socle solide et mathématique rigoureux à la liaison chimique.

#### 1.3.3.1 La densité électronique et son laplacien

La fonction de localisation la plus immédiate est celle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . R. Bader a développé l'analyse de  $\rho(\mathbf{r})$  [4, 13, 89] qui reste incontournable pour la compréhension des processus de liaisons moléculaires. Le problème réside dans le fait que la densité est essentiellement forte sur les atomes et ne permet pas de localiser les liaisons ou les paires libres. Pour remédier à ce problème, Bader a proposé l'exploitation du laplacien de la densité défini comme :

$$L = \nabla^2 \rho = \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \quad (1.56)$$

Les exemples suivants 1.8 et 1.7 illustrent l'évolution de  $\rho(\mathbf{r})$  et son laplacien pour les molécules d'eau et acétylène.

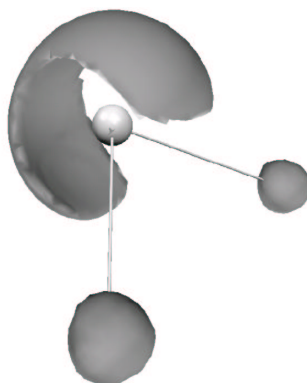


FIG. 1.7 – Représentation tridimensionnelle du laplacien de la densité ( $L=-0.7$ ) pour  $H_2O$ .

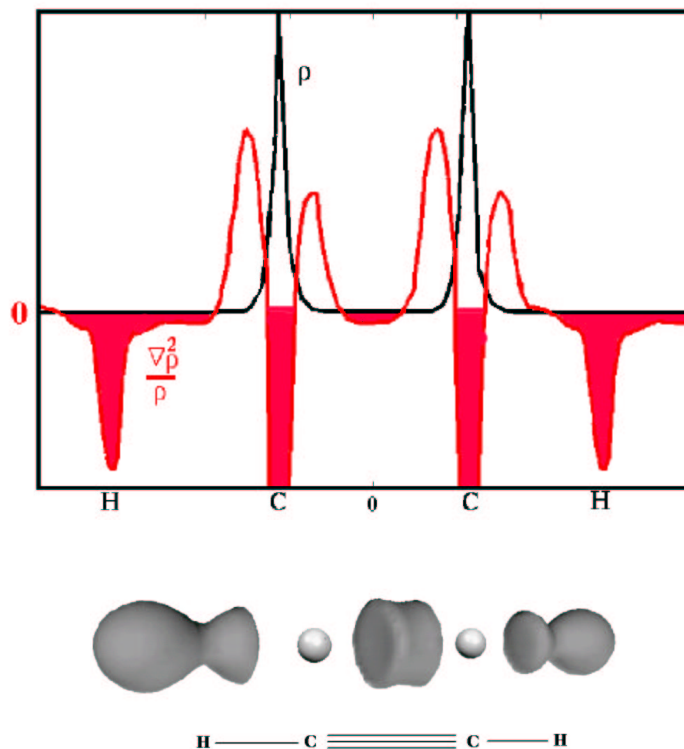


FIG. 1.8 – En haut, représentation de la densité  $\rho$  (noir) et de la quantité  $\frac{\nabla^2 \rho}{\rho}$  (rouge) pour la molécule acétylène. En bas, représentation tridimensionnelle  $\nabla^2 \rho$  pour  $C_2H_2$  ( $L=-0.5$ ).

Le laplacien est un indicateur local de la perte ou de la concentration de densité ("Valence Shell Charge Concentration" ou *VSCC*). Les zones de concentration de charge sont définies quand  $L$  est négatif et les zones de déplétion de charge pour  $L$  positif. Les zones de *VSCC* correspondent généralement aux différents domaines prédits par le modèle de *VSEPR*. Alors que la densité ne présente que des maxima aux positions nucléaires, le laplacien de la densité dévoile la structure en couches des atomes et révèle clairement les zones de liaisons et les paires libres pour les molécules. Dans l'exemple de l'acétylène (Fig. 1.8), les zones de concentrations de charge (*VSCC* en rouge) correspondent aux minima négatifs, c'est à dire aux zones proches des noyaux atomiques  $C$  et  $H$  et aux zones de liaisons  $C-H$  et  $C-C$ . De même, la figure 1.7 est une représentation tridimensionnelle du laplacien de  $H_2O$  qui identifie nettement les paires libres de l'oxygène. La position de ces paires est conforme au modèle *VSEPR* qui prédit une distribution des paires électroniques (paires liantes (O-H) et doublets libres de l'oxygène) proche d'un tétraèdre.



### 1.3.3.2 Limite de l'analyse du laplacien de la densité

Bien que  $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$  donne une bonne analyse des structures moléculaires dans la plupart des cas, la grande amplitude des extrema rend difficile son étude. Par exemple les trois couches L, M, N de l'atome de Zinc sont décrites respectivement par trois minima du laplacien de valeurs respectives de  $-172.10^6$ ,  $-10.8$  et  $-73.2$  en u.a. De plus, certaines couches disparaissent pour un bon nombre d'atomes lourds. Enfin, des systèmes comme  $H_2^+$  ne montrent pas de concentration de charge dans la zone de liaison entre les deux hydrogènes. Le comportement du laplacien de la densité est dans ce cas similaire à la densité électronique, c'est à dire qu'il présente un seul maximum par noyau. Devant ces critiques, la nécessité de trouver une autre fonction locale pour décrire la liaison s'impose.

### 1.3.3.3 La fonction de Luken et Culberson

Luken et Culberson définissent une fonction  $F(\mathbf{r})$  [90] pour représenter l'appariement électronique qui décrit la mobilité du trou de Fermi. Dans un système à couche fermée,  $F(\mathbf{r})$  s'exprime par :

$$F(\mathbf{r}) = \frac{2}{\rho(\mathbf{r})} \sum_i |\nabla\phi(i)|^2 - \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{2\rho(\mathbf{r})^2} \quad (1.57)$$

où les  $\phi(i)$  sont les spin-orbitales.

D'autre part, la fonction  $F(\mathbf{r})$  est référencée par le gaz homogène d'électrons tel que :

$$F_o(\mathbf{r}) = \left(\frac{3\pi}{4}\right) \rho^{2/3}(\mathbf{r}) \quad (1.58)$$

Dans les régions où  $[F(\mathbf{r}) - F_o(\mathbf{r})]$  est négative, la probabilité de trouver deux électrons de même spin est faible. Ces régions sont donc les zones de localisation de l'appariement électronique entre spin anti-parallèles ou d'électrons célibataires. Cette fonction représente une première tentative de caractérisation de la liaison à travers la position du trou de Fermi.

### 1.3.4 La fonction ELF

En 1990, Becke et Edgecombe [12, 14, 18] proposent la fonction de localisation *ELF* ("Electron Localization Function", notée  $\eta$ ) basée sur la probabilité conditionnelle de trou-

ver un électron de spin  $\sigma$  en  $\mathbf{r}_2$  sachant qu'un électron de référence de même spin se trouve en  $\mathbf{r}_1$ .

$$P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^\sigma(\mathbf{r}_2)} \quad (1.59)$$

Suivant le principe de Pauli,  $P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est une fonction nulle si  $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ . Son laplacien mesure la courbure de  $P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , qui représente une estimation de la probabilité de trouver un électron de même spin quand  $\mathbf{r}_1$  tend vers  $\mathbf{r}_2$ . Pour une fonction d'onde exprimée par un déterminant de Slater (Hartree-Fock ou Kohn-Sham) décrit par un ensemble de spin-orbitales  $\phi_i$ , au voisinage de l'électron de référence, le laplacien peut s'écrire comme :

$$\nabla^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}) = D^\sigma(\mathbf{r}) = T_s^\sigma(\mathbf{r}) - \frac{1}{4} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})^\sigma|^2}{\rho(\mathbf{r})^\sigma} \quad (1.60)$$

$$\text{avec } T_s^\sigma = \sum_{i=1}^{\sigma} |\nabla \phi(\mathbf{x}_i)|^2 \quad (1.61)$$

où  $T_s^\sigma$  est la *densité d'énergie cinétique positive locale* des fermions du système Kohn-Sham ou *HF*, c'est à dire pour un système fictif d'électrons indépendants. Pour les fortes valeurs de  $D^\sigma(\mathbf{r})$ , les électrons de même spin sont proches spatialement et pour de faibles valeurs ils restent éloignés (répulsion de Pauli). A. Savin et al. [91] ont proposé de réinterpréter  $D^\sigma(r)$  en terme d'excès d'énergie cinétique locale causée par la répulsion de Pauli. Ainsi,

$$D^\sigma(r) = T_s^\sigma - T_W^\sigma[\rho] \quad (1.62)$$

où  $T_W^\sigma[\rho]$  est la fonctionnelle de von Weizsäcker [68] qui décrit un système de densité identique au Kohn-Sham mais sans répulsion de Pauli. Par cette définition, la quantité  $D^\sigma(r)$  est en mesure d'appréhender l'appariement électronique. La notion d'appariement est assujettie à la référence d'un système modèle comme celui du gaz homogène d'électrons proposé par Becke et Edgecombe. Ainsi,  $D_o^\sigma(r)$  (pour le modèle du gaz homogène) s'écrit :

$$D_o^\sigma(r) = T_s^\sigma = C_f \cdot (2\rho^\sigma)^{5/3} = cte \text{ avec } C_f = 2.871 u.a \quad (1.63)$$

Originellement, Becke et Edgecombe établissent  $\eta$  pour *un système couche fermée*. Dans un tel système  $\rho(\mathbf{r}) = 2\rho^\alpha = 2\rho^\beta$ . De plus les quantités  $D^\alpha(r)$  et  $D^\beta(r)$  sont telles que :

$$D^\alpha(r) = T_s^\alpha - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})^\alpha|^2}{\rho(\mathbf{r})^\alpha} = T_s^\alpha - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (1.64)$$

$$\text{et } D^\beta(r) = T_s^\beta - \frac{1}{8} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (1.65)$$

Par conséquent pour un système couche fermée :

$$D_s = 2D^\alpha(r) = 2D^\beta(r) = T_s - \frac{1}{4} \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|^2}{\rho(\mathbf{r})} \quad (1.66)$$

$$\text{avec } T_s = \sum_{i=1}^N |\nabla\phi(\mathbf{x}_i)|^2 = T_s^\alpha + T_s^\beta \text{ et } D_o = C_f \rho^{5/3} \quad (1.67)$$

Finalement l'expression de  $\eta$  standard bornée dans l'intervalle  $[0,1]$  s'écrit :

$$\eta = \left[ 1 + \left( \frac{D_s(r)}{D_o(r)} \right)^2 \right]^{-1} \quad (1.68)$$

La valeur  $\eta = \frac{1}{2}$  correspond au gaz homogène d'électrons. Une valeur proche de 1 (répulsion de Pauli minimale associée à une énergie cinétique faible) est indicatrice des régions de présence des paires ou des cœur atomique (fort appariement) et une faible valeur indique plutôt les régions situées entre les paires. Kohout et Savin ont proposé [92] une expression de  $\eta$  pour les systèmes à spin polarisés ( $\rho^\alpha \neq \rho^\beta$ ) (cas fréquent avec les complexes métalliques) qui s'écrit :

$$\eta = \left[ 1 + \left( \frac{T_s - \frac{1}{8} \left( \frac{|\nabla\rho^\alpha(r)|^2}{\rho^\alpha(r)} + \frac{|\nabla\rho^\beta(r)|^2}{\rho^\beta(r)} \right)}{C_f [2(\rho^\alpha + \rho^\beta)]^{5/3}} \right)^2 \right]^{-1} \quad (1.69)$$

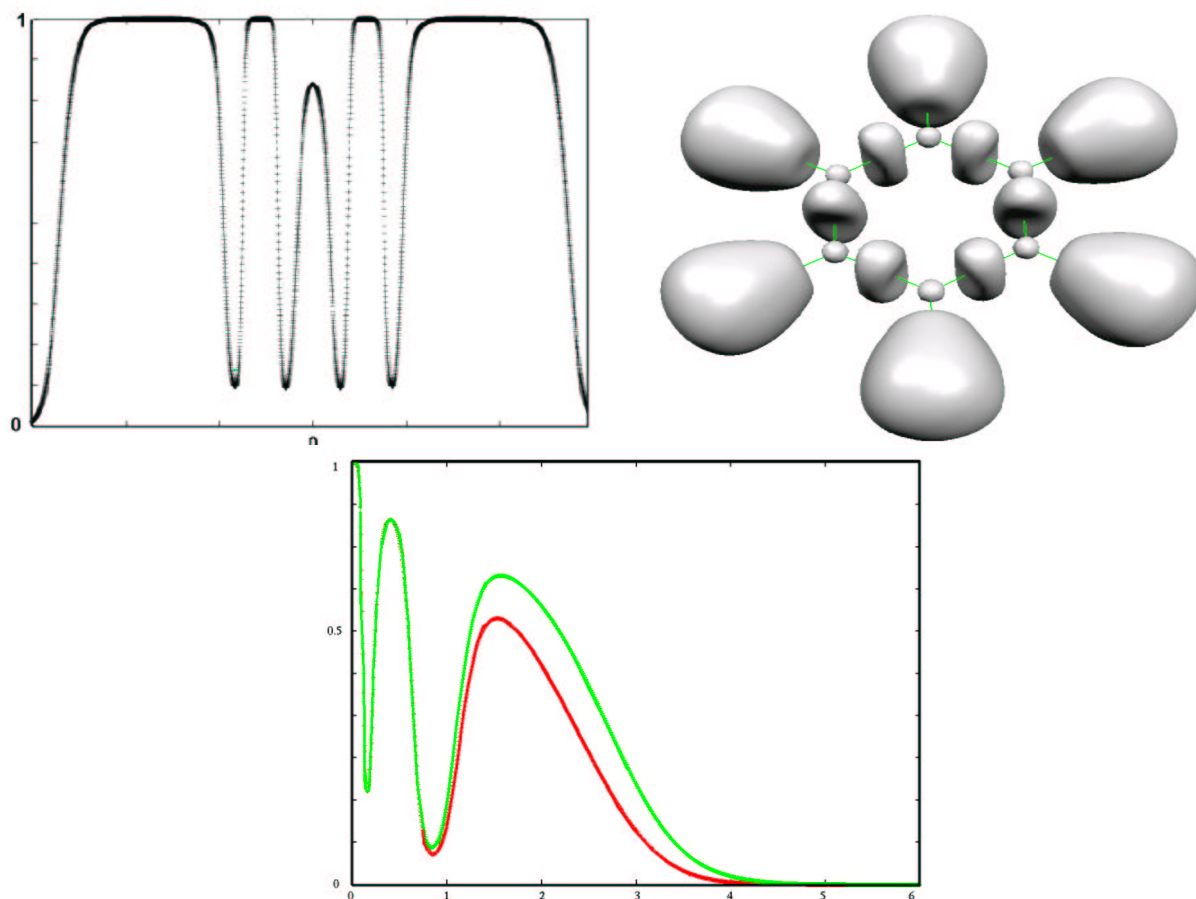
1.3.4.1 La fonction  $ELF$  : exemples

FIG. 1.9 – Évolution de  $ELF$  (couche fermée, eq. 1.68) suivant l'axe moléculaire pour  $C_2H_2$  (en haut, à gauche). Isosurface de la fonction ( $\eta=0.8$ ) (en haut, à droite) pour la molécule de benzène. En bas, profil de l'état fondamental ( $^2D$ ) de l'atome de Chlore ( $Z=17$ ), en vert la relation couche ouverte (eq. 1.69) et en rouge la relation standard (eq. 1.68) de  $ELF$ .

Chaque maximum de la fonction correspond à un minimum de la répulsion de Pauli et donc à une probabilité maximale d'appariement ou de présence d'électrons célibataires pour les couches ouvertes (fig. 1.9). Pour la molécule de benzène, les régions d'appariement se trouvent logiquement aux noyaux de carbone et d'hydrogène mais aussi dans les régions de présence supposée des liaisons  $C - C$ . Les liaisons  $C - C$  de la molécule de benzène apparaissent comme équivalente. D'autre part, les régions minimales de la répulsion de Pauli correspondent clairement aux domaines de liaisons ou aux paires libres telles qu'elles sont décrites par la  $VSEPR$  pour la molécule d'acétylène. La structure en couches de l'atome

de Chlore est définie par la présence de maxima (du noyau vers la périphérie) qui correspondent aux trois couches traditionnelles de l'atome (K, L, M). Les deux relations de la fonction *ELF* (standard (eq. 1.68) et spin polarisé (eq. 1.69) donnent des résultats proches pour les positions de chaque maximum. L'atome de Chlore dévoile clairement sa structure électronique en couches. La fonction *ELF* dans sa forme standard, semble donc adaptée à la caractérisation de la liaison que se soit pour les couches fermées ou ouvertes. [93–95].

### 1.3.5 La fonction de localisation $c_\pi(\mathbf{r})$

Traditionnellement, la liaison est associée à la notion de paire qui comme nous l'avons vu, se rattache à la définition du trou de Fermi. Récemment B. Silvi [96] a proposé une approche de la liaison chimique basée sur les densités de paires. En effet, l'intégration sur le spin de l'élément diagonal de la matrice densité d'ordre 2 conduit aux quatre contributions de densité de paires suivantes (eq. 1.47) :

$$\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \pi^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \pi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \pi^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \pi^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

Chaque contribution représente la densité de probabilité de trouver un électron de spin  $\sigma_1$  en  $\mathbf{r}_1$  et simultanément un électron de spin  $\sigma_2$  en  $\mathbf{r}_2$  ( $\pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = 0$ ). L'intégration des densités de paires conduit à la séparation en deux contributions de spin parallèle  $N_{\parallel}(\mathbf{r})$  et de spin antiparallèle  $N_{\perp}(\mathbf{r})$  définies comme :

$$N_{\parallel}(\mathbf{r}) = \int_V \int_V \pi^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_V \int_V \pi^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.70)$$

$$N_{\perp}(\mathbf{r}) = \int_V \int_V \pi^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int_V \int_V \pi^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (1.71)$$

$$N(\mathbf{r}) = \int_V \int_V \pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = N_{\parallel}(\mathbf{r}) + N_{\perp}(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1$$

Ces relations définissent les deux fonctions de paires :

$$D_a(\mathbf{r}) = \frac{N_{\parallel}}{N_{\perp}} \text{ et } D(\mathbf{r}) = \frac{N_{\parallel}}{N_{\perp}^o} = 2 \frac{N_{\parallel}}{N^2} \quad (1.72)$$

$$\text{avec } N_{\perp}^o = \frac{1}{2} \int_V \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int_V \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = \frac{1}{2} N^2(\mathbf{r}) \quad (1.73)$$

Ces deux fonctions tendent vers zéro dans les régions d'appariement, et dans le cas général, représentent le rapport de la concentration de paires parallèles vis à vis de la concentration de spin antiparallèles ( $D_a$ ) ou le rapport de la concentration de paires parallèles vis à vis d'une paire où les électrons sont indépendants pour ( $D$ ). Dans l'approximation des électrons indépendants ( $HF$  ou  $KS$ ), les densités de paires  $\pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  sont proportionnelles à  $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|^2$ , tandis que  $\pi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est indépendant de  $|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ . En conséquence,  $N_{\parallel}(\mathbf{r})$  est homogène à  $L^8$  ( $L$  une distance), et  $N_{\perp}(\mathbf{r})$  est homogène à  $L^6$ . Les fonctions  $D(\mathbf{r})$  sont homogènes à  $L^2$ . La recherche d'une fonction  $c_{\pi}(\mathbf{r})$  d'appariement indépendante de  $L$  est telle que :

$$c_{\pi}(\mathbf{r}) = N^{-2/3}D(\mathbf{r}), \text{ indépendante du volume } V(\mathbf{r}) \quad (1.74)$$

$c_{\pi}(\mathbf{r})$  décrit alors l'appariement local des électrons.

### 1.3.5.1 Forme approchée de $c_{\pi}$ et fonction $ELF$

La forme approchée de  $c_{\pi}(\mathbf{r})$  dans un volume cubique  $a^3$  de coté  $a$ , permet d'écrire suivant un développement de Taylor autour du point de référence  $\mathbf{r}_1$  :

$$\begin{aligned} \pi^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)_{\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1} &= \rho^{\sigma}(\mathbf{r})\rho^{\sigma'}(\mathbf{r}) \\ \pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)_{\mathbf{r}_2 \rightarrow \mathbf{r}_1} &= \frac{1}{2}\rho^{\sigma}(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}}{\partial x_2^2} (x_2 - x_1)^2 + \frac{\partial^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}}{\partial y_2^2} (y_2 - y_1)^2 + \frac{\partial^2 P_{cond}^{\sigma\sigma}}{\partial z_2^2} (z_2 - z_1)^2 \right] \\ \text{avec } P_{cond}^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{\pi^{\sigma\sigma}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho^{\sigma}(\mathbf{r})} \text{ et } N(\mathbf{r}) = a \cdot \rho^{\sigma}(\mathbf{r}) \end{aligned}$$

En intégrant les densités de paires dans le volume cubique ( $-\frac{a}{2} \leq x, y, z \leq \frac{a}{2}$ ), on obtient finalement :

$$c_{\pi}(\mathbf{r}) = N(\mathbf{r})^{-2/3} D(\mathbf{r}) \text{ avec } D(\mathbf{r}) \simeq \frac{[\rho^{\alpha}(\mathbf{r})\nabla^2 P_{cond}^{\alpha\alpha} + \rho^{\beta}(\mathbf{r})\nabla^2 P_{cond}^{\beta\beta}]}{3 \rho^{8/3}(\mathbf{r})} \quad (1.75)$$

Afin de comparer la fonction  $ELF$  avec la fonction  $c_{\pi}$ , on définit la fonction  $\eta(\mathbf{r})_{\pi}$  bornée entre 0 et 1 tel que :

$$\eta(\mathbf{r})_{\pi} = [1 + c_{\pi}(\mathbf{r})^2]^{-1} \quad (1.76)$$

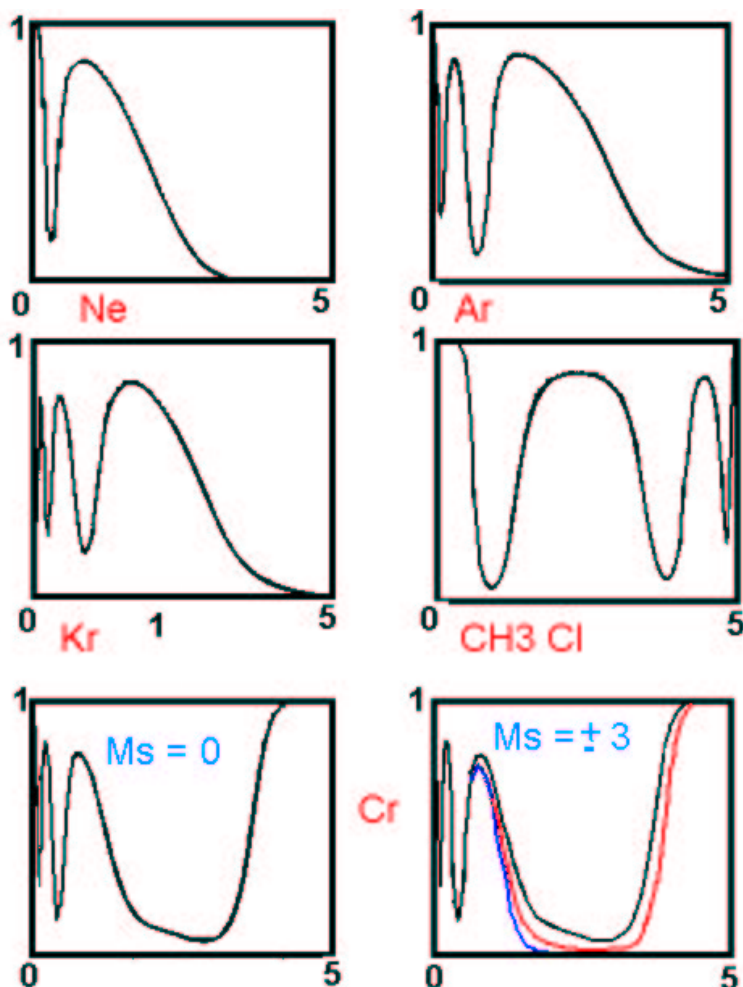


FIG. 1.10 – Comparaison entre la fonction de localisation  $\eta_\pi$  et la fonction *ELF*. Les profils  $\eta_\pi$  (eq. 1.76) et *ELF* standard (eq. 1.68) pour *Ne*, *Ar*, *Kr*, *Cr* ( $M_S = 0$ ) et *CH<sub>3</sub>Cl* se superposent. En bas, à droite, représentation des profils de  $\eta_\pi$  (eq. 1.76) (noir), *ELF* standard (eq. 1.68) (rouge) et *ELF* modifié (eq. 1.69) (Bleu) pour l'atome *Cr* avec  $M_S = \pm 3$ .

L'ensemble des figures 1.10 nous conduit aux conclusions suivantes :

- La fonction  $c_\pi$  est un indicateur local d'appariement électronique. Cette fonction semble être un lien à l'instar de la fonction *ELF* entre l'approche purement mécanistique de la mécanique quantique et la vision traditionnelle de Lewis en chimie où la liaison est considérée comme un appariement d'électrons.
- La forme standard de la fonction *ELF* (couche fermée) est en très bon accord avec la fonction  $c_\pi$  pour les quelques systèmes couches fermées étudiés.
- La relation de *ELF* établie pour les couches ouvertes donne des profils très proches de

ceux obtenus avec la relation standard de *ELF* ainsi qu'avec ceux obtenus avec la fonction  $c_\pi$ . Ceci correspond à notre conclusion précédente (vis à vis de la relation 1.69) qui légitime l'emploi de la relation *ELF* standard (eq. 1.68) pour les systèmes couches ouvertes, cas très courant en chimie des métaux de transition.

## 1.4 L'analyse topologique des fonctions de localisation

L'analyse topologique des fonctions locales est basée sur la théorie des systèmes dynamiques gradients. Ce formalisme initié par H. Poincaré [97] est depuis plusieurs années présents dans de multiples domaines de la physique géométrique, mais son utilisation en chimie date de seulement une décennie. Richard Bader fut un pionnier dans ce domaine puisqu'il proposa le premier l'analyse topologique de la densité électronique. Un des atouts de ce formalisme est de partager les systèmes moléculaires en différents domaines [98] appelés bassins d'attracteurs selon des critères non empiriques qui s'appliquent à une fonction locale choisie selon les propriétés désirées. Par suite, la signification chimique des domaines est réalisée en relation avec le modèle *VSEPR* [18, 99, 100].

### 1.4.1 L'approche de Daudel : la théorie des Loges

Déjà dans les années 1960, Raymond Daudel a proposé une approche révolutionnaire de partition de l'espace moléculaire avec la **théorie des loges** électroniques [101–103]. Une loge est un volume sphérique centré soit sur atome, soit pour les molécules entre deux atomes. Le centre de ces sphères est déterminé dans les zones où l'intuition du chimiste situe les électrons, c'est à dire autour des noyaux et entre les noyaux. Le rayon  $R$  de la loge est choisi pour que la probabilité de trouver un ou plusieurs électrons dans la loge soit maximale, les autres étant localisés à l'extérieur de celle ci. Aux rayon limites, ( $R \rightarrow 0$  et  $R \rightarrow \infty$ ), cette probabilité est faible. Prenons l'exemple de *l'atome d'hélium dans son premier état triplet* (Fig. 1.11). La probabilité de ne trouver qu'un seul électron  $\mathbf{r}_1$  dans la loge  $L$  centrée sur le noyau sachant que l'autre  $\mathbf{r}_2$  est à l'extérieur, s'écrit :

$$P = 2 \int_L dV_1 \int_{\mathbf{R}^3 - L} |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 dV_2 \quad (1.77)$$



Cette probabilité présente un maximum de 0.93 pour un rayon  $R = 1.7a_0$ . Une loge de cœur est ainsi définie (baptisée loge K), l'espace complémentaire étant la loge L.

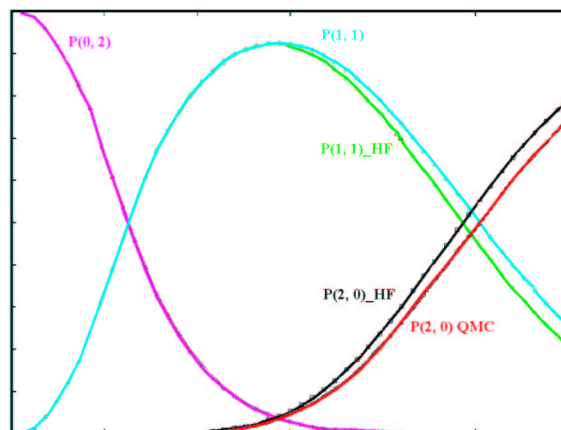


FIG. 1.11 – Représentation de la probabilité de trouver deux électrons dans la loge K [ $P(2, 0)$ ], deux électrons dans la loge L [ $P(0, 2)$ ] ou un électron dans la loge K et un électron dans la loge L [ $P(1, 1)$ ] en fonction de la distance au noyau [104] pour un atome d'Hélium dans son premier état excité triplet.

Le graphique 1.11 représente trois quantités dans l'approximation *Hartree – Fock* et pour une fonction d'onde corrélée Monte Carlo Quantique [105]. La courbe  $P(2, 0)$  représente la probabilité conditionnelle de trouver 2 électrons dans la loge K et aucun dans la loge L. Cette probabilité est évidemment nulle pour  $R = 0$  et maximale pour  $R \rightarrow \infty$ . La probabilité  $P(0, 2)$  représente la probabilité de ne trouver aucun électron dans la loge K, les deux électrons se trouvant dans la loge L. Celle-ci est évidemment nulle pour  $R \rightarrow \infty$ . La probabilité  $P(1, 1)$  représente la probabilité de trouver 1 électron dans la loge K et un autre dans la loge L. Cette probabilité passe par un maximum ( $P(1, 1) = 0.93$ ) et tend vers 0 en  $R = 0$  et  $R \rightarrow \infty$ . Ce maximum ( $R = 1.4a_0$ ) définit le rayon de la loge K et partage effectivement l'espace moléculaire en deux sous-espaces. L'influence de la corrélation entre les deux électrons se traduit par un décalage du maximum de  $P(1, 1)$  autour de  $R = 1.5a_0$ . De même, pour une molécule diatomique, on peut chercher la probabilité de trouver les électrons de cœur dans des loges centrées sur les noyaux, le reste de l'espace étant assigné à une loge de liaison. Par exemple, pour la molécule  $Li_2$ , la loge de cœur contient deux électrons et possède un rayon de  $1.53a_0$ . La probabilité de trouver deux électrons dans la loge de liaison est alors de 0.97. Le formalisme de Daudel a permis une nouvelle approche de la liaison

chimique mais n'a pu arriver à son terme au regard de sa complexité algorithmique qui croît rapidement avec la taille du système.

### 1.4.2 Analyse topologique des systèmes dynamiques gradients

On considère l'évolution déterministe d'un point  $\mathbf{r}(q_i)$ <sup>5</sup> suivant *une trajectoire* (régie par une équation différentielle) entre une configuration initiale du système et une configuration finale stable. L'ensemble des configurations possibles du système constitue *l'espace des configurations*. Cet espace est communément  $\mathbf{R}^n$ . Ainsi, l'espace des états en mécanique classique est  $\mathbf{R}^6$  car un point est définie à chaque instant par sa position et son vecteur vitesse. L'espace des configurations est donc représentable par un *champ de vecteurs*. Ce concept est amplement généralisé en physique à travers le champ de gravitation, électrique ou bien magnétique. Une ligne de champ est la tangente d'une trajectoire pour chaque point de celle-ci. L'ensemble des trajectoires est *le portrait de phase*. La particularité des systèmes dynamiques gradient réside dans le fait que les trajectoires dérivent d'une fonction potentielle locale scalaire  $V(r)$ , *continue et dérivable* en tout point de l'espace.

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} = \nabla V(\mathbf{r}) \quad (1.78)$$

De manière générale, le vecteur  $\mathbf{r}$  du champ est considéré comme un point de l'espace  $\mathbf{R}^n$ .

Ce type de champ possède un certain nombre de propriétés particulières :

1.  $\nabla V$  est dirigé selon sa plus grande pente (lignes de champ), les trajectoires étant toujours dirigées perpendiculairement aux courbes de niveau ( $V(\mathbf{r})=\text{cte}$ ).
2. Chacune des trajectoires passant par  $\mathbf{r}$  est unique (*problème de Cauchy*) et ne se coupe en aucun point de l'espace.
3. Chacune des trajectoires est bornée entre deux points extréma  $\mathbf{r}_c$  de  $V(\mathbf{r}_c)$ , appelés *points critiques*, c'est à dire les points où  $\nabla V(\mathbf{r}_c) = \mathbf{0}$ .

Chaque trajectoire s'obtient par la résolution de l'équation :

$$\mathbf{r}(\tau) = \mathbf{r}(\tau_0) + \int_{\tau_0}^{\tau} \nabla V(\mathbf{r}) d\tau \quad (1.79)$$

---

<sup>5</sup> $q_i$  est une coordonnée généralisée qui dépend d'un paramètre  $\tau$ . L'ensemble des  $\{q_i\}$  forme une configuration.

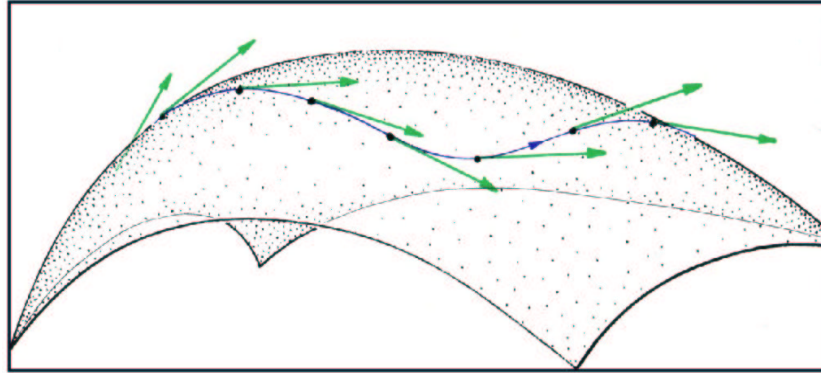


FIG. 1.12 – Illustration d'une trajectoire d'un système dynamique [106].

Cependant, cette évolution déterministe suppose une connaissance idéale de l'état initial, ce qui n'est pas le cas en pratique. La détermination des trajectoires reste un problème majeur dans la théorie des systèmes dynamiques. D'autre part, les valeurs limites de  $\tau$  ( $+\infty$  ou  $-\infty$ ) sont pour les systèmes gradients les *point critiques* du système.

1. La limite  $\omega$  correspondante à  $\tau$  tendant vers  $+\infty$ , est un maximum local de la trajectoire appelé *attracteur*.
2. La limite  $\alpha$  correspondante à  $\tau$  tendant vers  $-\infty$ , est un minimum local ou un *point selle* de la trajectoire.

Par suite, toutes les trajectoires qui finissent sur le même attracteur définissent **la variété stable** qui est appelée **bassin** et notée  $\Omega$ . Les trajectoires qui aboutissent sur un point selle définissent la **variété instable** qui est une **séparatrice**. La séparatrice est donc une frontière entre bassins (Fig. 1.13).

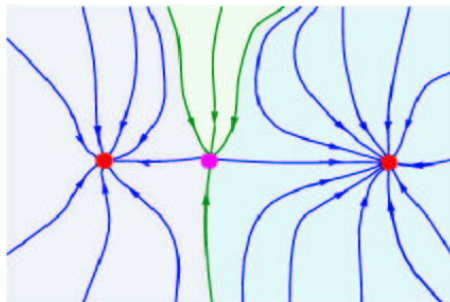


FIG. 1.13 – Exemples de deux bassins partagés par une séparatrice en 2 dimensions.

Dans le cas de systèmes gradients, les points critiques (définient en  $\mathbf{r}_c$ ) sont les extrema

de  $V(r)$  telle que  $\nabla V(\mathbf{r}_c) = 0$ . Chaque point critique est classifié selon la valeur de ses **exposants caractéristiques** qui sont les valeurs propres de la matrice hessienne de  $V(\mathbf{r})$  :

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 V}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \end{pmatrix}$$

Chaque point critique se distingue par **un couple**  $(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  où  $r$  est le rang de la matrice hessienne et  $s$  la signature de celle-ci. Le rang est le nombre de valeurs propres non nulles et la signature correspond à l'excès de valeurs propres positives par rapport aux négatives.

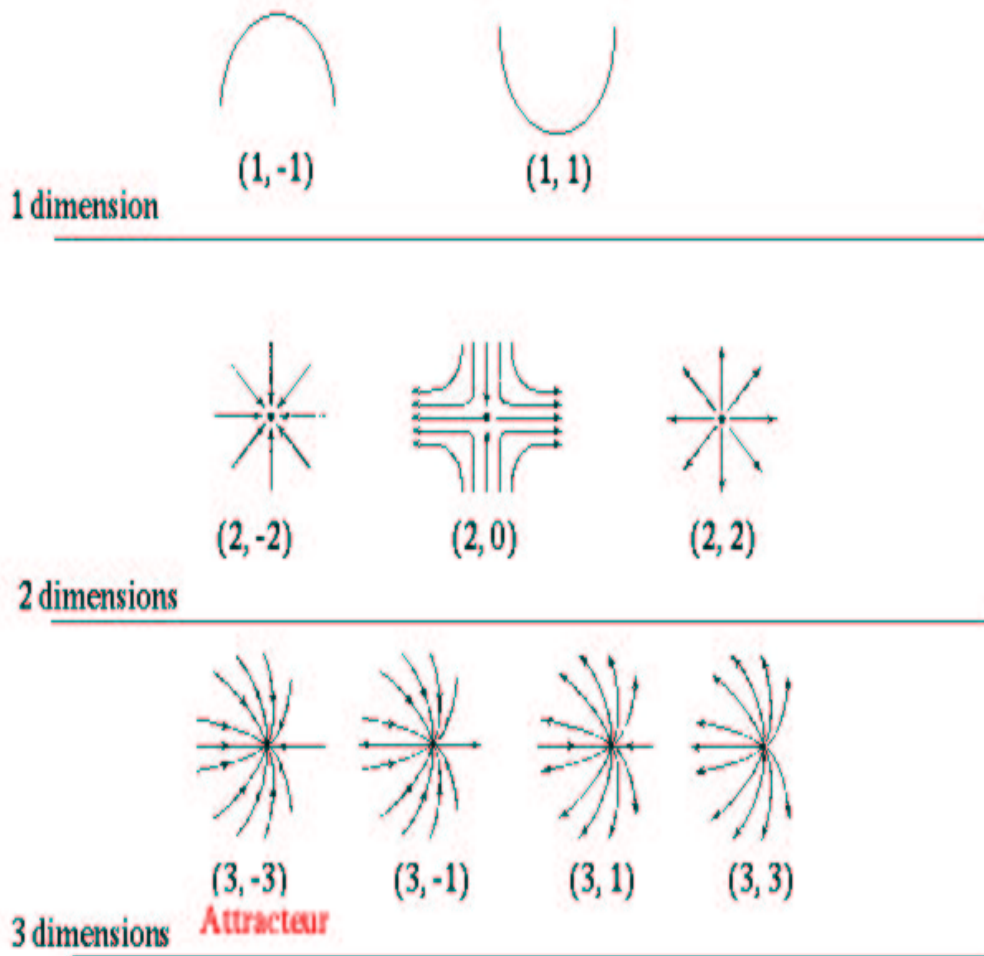


FIG. 1.14 – Illustration de la diversité des points critiques selon le couple  $(r, s)$  pour un espace  $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{R}^2$  et  $\mathbf{R}^3$  (source [4]).

Dans l'espace euclidien  $\mathbf{R}^3$  les divers couples  $(r, s)$  sont :

couple $(r, s)$	Courbure	type d'extrémum
$(3, +3)$	3 positives	minimum local
$(3, +1)$	2 positives, 1 négative	point selle
$(3, -1)$	1 positive, 2 négatives	point selle
$(3, -3)$	3 négatives	maximum local - attracteur

Le couple  $(3, +1)$  correspond à un minimum dans le plan des valeurs propres positives et un maximum suivant la troisième direction. Au contraire, le couple  $(3, -1)$  correspond à un maximum dans le plan des valeurs propres négatives et un minimum suivant la troisième direction. Le nombre de points critiques obéit aux relations de *Hopf-Poincaré* pour un système fini et de *Morse* pour un système périodique infini.

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,+3)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,-1)} = 1 \text{ Hopf-Poincaré} \quad (1.80)$$

$$n_{(3,-3)} - n_{(3,+3)} + n_{(3,+1)} - n_{(3,-1)} = 0 \text{ Morse} \quad (1.81)$$

Les attracteurs définissent les zones de forte densité de la fonction locale choisie, ils représentent donc un point critique essentiel. Leurs positions sont donc toujours liées à un maximum de probabilité de présence électronique pour des fonctions de localisation électronique.

Un excellent exposé du formalisme des systèmes dynamiques gradients et de l'analyse topologique de fonctions locales est proposé dans deux ouvrages fondamentaux d'Abraham et Marsden [106] et d'Abraham et Shaw [107],

### 1.4.3 L'analyse topologique de la densité électronique

R. Bader a proposé l'approche novatrice *AIM* ("Atoms In Molecules") [13, 89, 108] qui considère la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  comme fonction locale du système moléculaire. Les attracteurs de  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  sont situés aux noyaux atomiques, ce qui singularise sans ambiguïté les atomes dans le système moléculaire. Cependant, la densité électronique présente une discontinuité au noyau ( car  $\psi$  présente un point de rebroussement) et par suite les attracteurs atomiques ne sont pas de véritables points critiques  $(3,-3)$ . Cependant, il est possible de remplacer la densité en ce point par une fonction continue et dérivable qui simule le

comportement de  $\rho(\mathbf{r})$ .

### 1.4.3.1 Définition des bassins atomiques

De part la position des attracteurs, chaque bassin est donc centré sur un atome. Outre ces bassins atomiques, le système est partagé par des séparatrices qui sont des surfaces de flux nul tel que :

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 0 \text{ où } \mathbf{n} \text{ est le vecteur normal à la surface.} \quad (1.82)$$

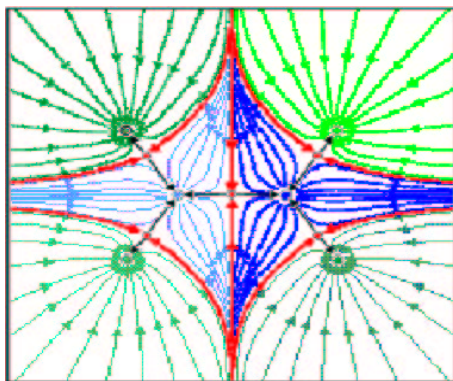


FIG. 1.15 – Représentation des bassins atomiques de l'éthylène.

La figure 1.15 montre les six bassins atomiques de l'éthylène, pour les deux atomes de carbone et pour les quatre de l'hydrogène. Les points selles (3, -1) sont les points critiques de liaisons jouant un rôle fondamental dans la théorie de Bader. Chacun de ces points est le point limite d'une séparatrice (traits pleins en rouge).

### 1.4.3.2 Propriétés Atomiques

- **Volume atomique**

Le volume de l'atome est simplement définie par l'intégration de l'élément de volume  $d\tau$  dans le bassin ( $\Omega$ ) tel que :

$$V(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \quad (1.83)$$

- **Population et charge**

La population moyenne d'un bassin s'obtient en intégrant :

$$\bar{N}_\Omega = \int_\Omega \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.84)$$

La charge atomique est alors définie comme  $q(\Omega) = Z(\Omega) - \bar{N}_\Omega$ .  $Z(\Omega)$  est la charge nucléaire de l'atome. La charge totale du système est la somme des charges atomiques. On peut définir la variance  $\sigma^2(\bar{N}; \Omega_i)$  du bassin  $\Omega_i$  comme :

$$\sigma^2(\bar{N}; \Omega_i) = \sum_{j \neq i} \bar{N}_{\Omega_i} \bar{N}_{\Omega_j} - \int_{\Omega_i} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_j} \pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (1.85)$$

$\pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  est la densité de paires issue de l'intégration sur le spin de l'élément diagonal de la matrice densité d'ordre 2. La variance représente la délocalisation de la population du bassin  $\Omega_i$  vis à vis des autres bassins.

- **Énergie atomique**

On définit la **densité d'énergie**  $E_e(\mathbf{r})$  comme la somme de la contribution cinétique  $T(\mathbf{r})$  [109] et potentiel  $V(\mathbf{r})$  de l'atome. L'énergie atomique  $E_a$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} E_a(\Omega) &= \int_\Omega E_e(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &= \int_\Omega [T(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ &= T(\Omega) + V(\Omega) \\ &= -T(\Omega) = \frac{1}{2}V(\Omega) \text{ (Viriel)} \end{aligned} \quad (1.86)$$

Bader a montré que l'énergie atomique est significative d'un groupement chimique et possède une certaine transférabilité d'un système à l'autre. Le tableau 1.2 reproduit les résultats de Bader [13] :

	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>2</sub>	
	$\Delta q$	$\Delta E_a$ (KJ/mol)	$\Delta q$	$\Delta E_a$
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	0.000	0.0	0.000	0.0
Propane	0.017	-45.6	-0.034	90.8
Butane	0.018	-45.3	-0.018	45.2
Pentane	0.017	-41.4	-0.018	45.6

TAB. 1.2 – Les valeurs de  $\Delta q$  et de  $\Delta E_a$  sont des différences par rapport au groupement méthyl de l'éthane et l'éthylène.

- **Moment dipolaire**

La possibilité d'obtenir des charges atomiques autorise le calcul de dipôles et multipôles. Ainsi le moment multipolaire  $\mu$  est défini comme la somme de deux termes :

$$\mu = \sum_{\Omega} q(\Omega) \cdot R(\Omega) - e \int_{\Omega} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (1.87)$$

Où  $R(\Omega)$  est la distance entre les centres de charges et  $e$  la charge de l'électron. Le premier terme traduit le transfert de charge entre atomes et le deuxième décrit les distributions individuelles atomiques.

- **Ordre de liaison topologique**

Bader considère comme fondamental la présence d'un point critique de liaison (3,-1) entre les atomes. La valeur de la densité en ce point  $\rho_b$  définit un ordre de liaison topologique  $n$  tel que :

$$n = e^{A(\rho_b - B)} \quad (1.88)$$

où A et B sont des constantes ajustées telles que pour l'éthane  $B = \rho_b$  et A est ajusté selon une valeur fixe de  $n$  pour l'éthane, le benzène et l'acétylène. Ciolowski et Mixon [110] ont introduit une autre définition de l'ordre de liaison basé sur le recouvrement orbitalaire dans un bassin atomique. Cet ordre de liaison  $P_{AB}$  entre deux atomes A et B s'écrit :

$$P_{AB} = 2 \sum_i (n_i^\alpha n_i^\alpha + n_i^\beta n_i^\beta) \langle \phi_i | \phi_i \rangle_A \langle \phi_i | \phi_i \rangle_B \quad (1.89)$$

$n_i^\alpha$  est l'occupation de la spin orbitale  $\phi_i$  de spin  $\alpha$ .  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle_A$  représente le recouvrement des orbitales  $\phi_i$  et  $\phi_j$  dans le bassin atomique de l'atome A. Malheureusement  $P_{AB}$  n'est pas invariant par transformation unitaire. Ángyàn, Loos et Mayer [111] donne une expression différente de ces ordres de liaisons entre deux atomes A et B :

$$B_{AB} = 2 \sum_i \sum_j (n_i^\alpha n_j^\alpha + n_i^\beta n_j^\beta) \langle \phi_i | \phi_j \rangle_A \langle \phi_j | \phi_i \rangle_B \quad (1.90)$$

Cette expression s'apparente à une estimation de la délocalisation entre bassins atomiques.

- **Indices de délocalisation**

Fradera [112] a récemment proposé des indices  $\lambda_A$  et  $\delta_{AB}$  pour exprimer respective-



ment la localisation et la délocalisation de la population d'un bassin  $\Omega_A$  vis à vis d'un bassin  $\Omega_B$  :

$$\lambda_A = \bar{N}_{\Omega_A} - \sigma^2(\Omega_A) \quad (1.91)$$

$$\delta_{AB} = 2\bar{N}_{\Omega_A}\bar{N}_{\Omega_B} - 2 \int_{\Omega_A} d\mathbf{r}_1 \int_{\Omega_B} \pi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \quad (1.92)$$

$N_{\Omega_A}$  est la population moyenne du bassin  $\Omega_A$ ,  $\sigma^2(\Omega_A)$  est la variance du bassin  $\Omega_A$ . Ces indices fournissent des renseignements sur la nature de la liaison chimique puisqu'ils quantifient la mobilité électronique inter-bassins.

### • Chemins de liaisons

Bader définit un chemin de liaison [113] entre un point critique de liaison (3, -1) et les deux attracteurs atomiques vers lesquels convergent les deux trajectoires issues du point (3, -1). Les noyaux atomiques sont donc liés par l'intermédiaire de ce chemin de liaison. Le **graphe moléculaire** est la représentation graphique des points critiques de liaisons avec les chemins de liaisons associées.

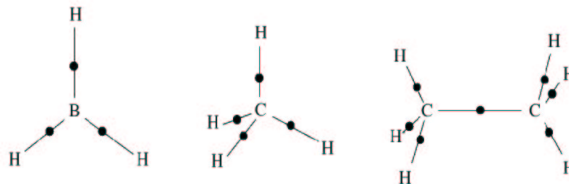


FIG. 1.16 – Représentation des graphes moléculaires pour  $BH_3$ ,  $CH_4$  et  $C_2H_6$ .

#### 1.4.3.3 Une approche de la liaison chimique

Le principal problème de l'analyse topologique de la densité réside dans le fait que les attracteurs sont presque exclusivement situés aux positions des noyaux atomiques (à l'exception de systèmes comme  $C_2H_2$  ou  $Li_2$  qui possèdent des attracteurs entre les noyaux). Les paires libres, ainsi que les liaisons ne sont donc pas clairement identifiées. Afin de résoudre ce problème, Bader a proposé une interprétation des points selles (3,-1) et (3,+1) dans le système moléculaire conjointement à l'analyse du laplacien de la densité.

#### 1.4.3.4 Le laplacien de la densité

Le laplacien  $L(\mathbf{r})$  est un outil puissant [4] dans la caractérisation des zones de liaisons. En effet, nous avons vu que les zones de concentration de charge (*VSCC*) pour  $L(\mathbf{r}) < 0$  correspondent aux noyaux, aux paires libres et aux liaisons et celles de déplétion de charge aux zones où  $L(\mathbf{r})$  est positif. L'analyse *AIM* s'intéresse classiquement aux valeurs du laplacien de la densité aux **points critiques de liaison** (3,-1) - minima locaux de la densité - situés entre les noyaux. De part leur nature, les points critiques de liaisons correspondent toujours à un minimum suivant la liaison et un maximum dans le plan perpendiculaire. Le signe du laplacien décrit l'effet dominant. Si  $L(\mathbf{r})$  est positif, c'est l'effet de diminution de la densité suivant la liaison qui prédomine et si au contraire  $L(\mathbf{r})$  est négatif, c'est le maximum dans la direction perpendiculaire qui est dominant. Bader a ensuite proposé une interprétation chimique qui identifie une interaction à couches fermées pour un laplacien positif au point critique de liaison (liaison ionique et dative) et une interaction à électrons partagés pour un laplacien négatif (liaison covalente). Bien que cette analyse semble très efficace pour de nombreux systèmes moléculaires, cette interprétation chimique n'est pas physiquement justifiable dans la mesure où le laplacien n'est pas réellement un indicateur de l'appariement électronique.

#### 1.4.3.5 Exemple d'analyse *AIM*

	Bassin Atomique $\Omega_C$			Liaison C-C	
	Volume(u.a)	Population	$\sigma^2$	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$
$C_2H_6$	116	6.12	2.02	0.238	-0.958
$C_2H_4$	187	6.18	1.99	0.355	-1.359
$C_2H_2$	269	6.34	1.91	0.424	-1.370

TAB. 1.3 – Comparaison de quelques propriétés *AIM* pour un atome de carbone et la liaison Carbone-Carbone dans un contexte covalent.

Cette analyse (Tab. 1.3) décrit explicitement l'évolution de la multiplicité de la liaison entre carbones. D'une part, le signe négatif du laplacien de la densité au point critique de liaison est révélateur d'un fort caractère covalent. D'autre part, entre la liaison simple pour l'éthane et la liaison triple pour l'acétylène la concentration de charge au point critique de liaison (laplacien de la densité et densité électronique) augmente fortement conformément

à l'évolution de l'ordre de liaison. Les valeurs de populations pour l'atome de carbone confirment largement cette analyse succincte.

#### 1.4.4 L'analyse topologique de la fonction *ELF*

Développée par B. Silvi et A. Savin [18], l'analyse topologique de la fonction *ELF* propose une base rigoureuse à la notion de liaison chimique [94]. Depuis quelques années, l'analyse topologique *ELF* est largement utilisée en chimie que se soit pour la description de la liaison chimique [114–118] et [20, 93, 119–122] ou en réactivité [123, 124, 124].

##### 1.4.4.1 Attracteurs de la fonction *ELF*

Les attracteurs *ELF* identifient les domaines de répulsion de Pauli minimale, c'est à dire un maximum pour la fonction *ELF*, ce qui localise les zones d'appariement électronique dans l'espace. Ainsi, l'espace moléculaire est partagé en différents domaines caractérisés par un bassin. Les domaines se situent généralement là où la théorie *VSEPR* prédit leurs positions. L'interprétation chimique de l'analyse topologique fournit donc une assise au modèle *VSEPR*. Les attracteurs sont la plupart du temps ponctuels mais une symétrie moléculaire appartenant à un groupe continu engendre une déformation de ces attracteurs. Ainsi, pour les molécules linéaires, tout attracteur en dehors de l'axe moléculaire sera déformé suivant un tore centré sur l'axe. Ce type d'attracteur est logiquement dit torique. Pour les atomes, les attracteurs sont des sphères concentriques centrées autour du noyau. Ils caractérisent les diverses couches atomiques excepté pour la couche K où l'attracteur est ponctuel.

Les bassins se répartissent en bassins de cœur (ceux qui contiennent les noyaux) et les bassins de valence [125]. Un bassin est protoné s'il englobe un atome d'hydrogène. Un bassin de valence est connecté à un cœur si, d'une part les deux attracteurs sont limités par une séparatrice commune et, d'autre part, si le domaine qui entoure l'attracteur de cœur entoure aussi celui de valence. D'autre part, les bassins de valence sont répartis selon leur connectivité à un attracteur de cœur, défini par un **ordre synaptique** [126]. Par exemple un bassin *disynaptique* est un bassin de valence connecté à deux attracteurs de cœur. Le tableau 1.4 présente la nomenclature des bassins suivant l'ordre synaptique.

---

Ordre Synaptique	Nomenclature	Symbole du bassin
0	Asynaptique	$V$
1	Monosynaptique	$V(X_i)$
2	Disynaptique	$V(X_i, Y_j)$
$\geq 3$	Polysynaptique	$V(X_i, Y_j, \dots)$

TAB. 1.4 – Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique.

Nous pouvons considérer à titre d'exemple, la molécule de carbonyle  $CO$  qui possède cinq bassins répartis de la manière suivante :

Bassin	ordre synaptique	Signification Chimique
$C(O)$	-	Cœur Oxygène
$C(C)$	-	Cœur Carbone
$V(O)$	1	Paire Libre Oxygène
$V(C)$	1	Paire Libre Carbone
$V(C, O)$	2	Liaison C-O

#### 1.4.4.2 Le bassin Disynaptique $V(X,Y)$ et la liaison chimique

La présence ou l'absence d'un bassin di- ou polysynaptique dans une molécule est un élément fondamental puisqu'un tel bassin est un indicateur de l'existence d'une zone d'appariement entre les noyaux. Ceci correspond traditionnellement à la définition de la liaison covalente ou dative. L'absence d'un tel bassin est donc, à contrario, indicateur de liaison sans partage d'électrons (par exemple ionique). L'exploitation du laplacien de la densité au point critique de liaison (position proche d'un attracteur de la fonction  $ELF$ ) couplée à l'analyse topologique de la fonction  $ELF$  est donc fondamentale pour déterminer la nature des liaisons.

#### 1.4.4.3 Domaines de localisation

La notion de domaine introduite initialement par P. Mezey [98] est récurrente dans le formalisme topologique. En particulier le **domaine de localisation** définit un volume limité par une isosurface de points de la fonction  $ELF$  ( $\eta_s$ ) où les points situés dans le domaine sont tels que  $\eta > \eta_s$ . Chaque domaine contient au minimum un attracteur. S'il n'en contient

qu'un, le domaine est dit **irréductible**, sinon il est **réductible**. On considère généralement qu'un domaine de localisation irréductible délimité par une isosurface de la fonction *ELF* représente "une visualisation" du bassin correspondant. Pour identifier les domaines, un code couleur est assigné à chaque point de la fonction *ELF* suivant le bassin auquel ce point est attribué (tab. 1.5).

Notation du bassin	Type du bassin	Code couleur du domaine
$C(X)$	Cœur	-Magenta-
$V(X,Y)$	Disynaptique	-Vert-
$V(X,H)$	Disynaptique Protoné	-Bleu-
$V(X)$	Monosynaptique	-Rouge-
$V(H)$	Monosynaptique Protoné	-Jaune-

TAB. 1.5 – Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins.

A titre d'illustration, nous montrons les domaines de localisation du carbonyle sur la figure 1.17. Les paires libres ainsi que la liaison  $C - O$  sont clairement mises en évidence conformément à la vision intuitive de la liaison de G.N. Lewis.

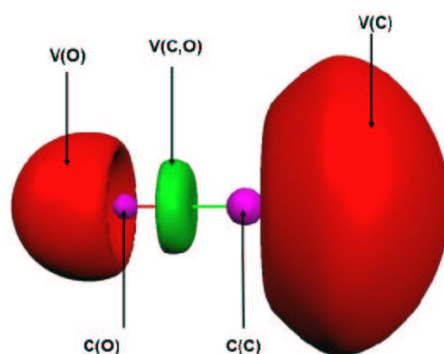
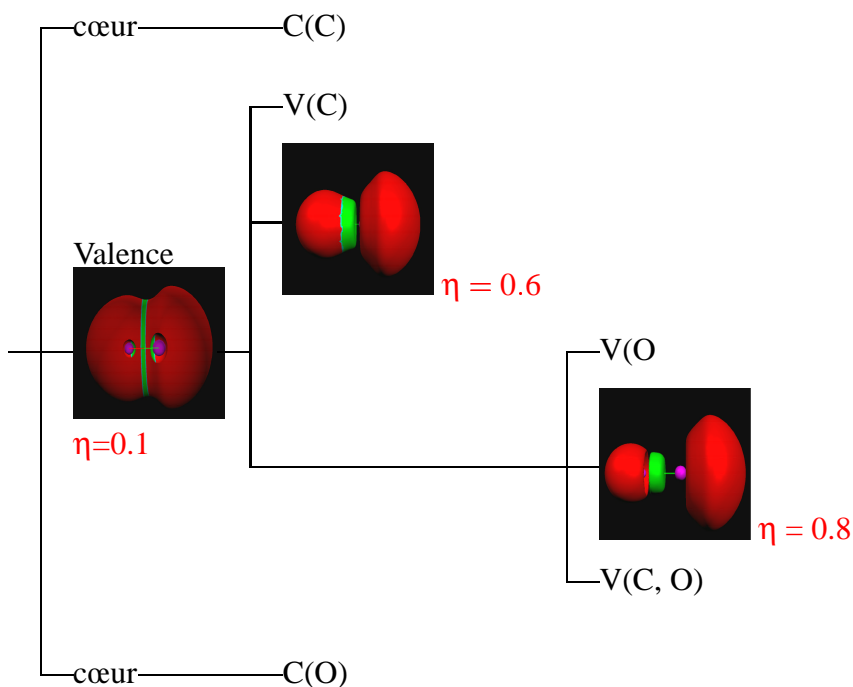


FIG. 1.17 – Domaines de localisation de la molécule de  $CO$ ,  $\eta=0.8$

#### 1.4.4.4 Diagramme de bifurcation

Des renseignements sur les propriétés de liaison sont obtenues par la hiérarchie des bassins caractérisé par un **diagramme de bifurcation**. Ce diagramme est obtenu en partant

d'une faible valeur de  $\eta$  jusqu'à la valeur maximale de 1. L'augmentation progressive de la valeur de l'isosurface conduit à une séparation des domaines réductibles en domaines irréductibles. Initialement tous les attracteurs sont réunis au sein d'un même domaine. La première séparation s'effectue généralement pour la bifurcation cœur-valence, c'est à dire pour la séparation des domaines de cœur de ceux de valence. Cependant, cette hiérarchie entre ces domaines n'est pas toujours très nette pour certains systèmes ambivalents métal-ligand dont la valence du métal (bassin  $V(M)$ ) peut se séparer des autres domaines avant le cœur du métal ( $C(M)$ ). Par la suite, les domaines de valence se séparent tant que ceux-ci ne sont pas tous irréductibles. Les dernières séparations rendent compte des différences d'électronégativité entre atomes. Nous verrons dans le prochain chapitre que le diagramme de bifurcation peut apporter certains renseignements sur la stabilité des domaines et la nature de la liaison. A titre d'exemple nous proposons le diagramme de bifurcation de la molécule  $CO$  où les valeurs de séparations des domaines sont écrites en rouge.



#### 1.4.4.5 Graphes moléculaires et théorie des catastrophes

Initialement le formalisme de la théorie des catastrophes de René Thom [88] en chimie fut utilisé par Bader en vue de singulariser les ruptures de liaisons intervenant dans une

réaction chimique. L'état du système en équilibre est entièrement défini par l'ensemble des ces points critiques dont le nombre est constant pour un système donnée (relation de Hopf-Poincaré). Cependant, la variation des paramètres de contrôle (coordonnées nucléaires) peut entraîner une modification du nombre et du type de points critiques comme par exemple le processus de rupture d'une liaison [127, 128]. En particulier, la variation du nombre d'attracteurs lors d'un processus de rupture est rattachée au nombre *morphique*  $\mu$ . Ce nombre est un indicateur puissant du type de liaison lors de la rupture de celle-ci. Ainsi, une liaison covalente est caractérisée par l'augmentation du nombre de bassins de valence (processus polymorphe) lors du processus de rupture. Au contraire, le nombre de bassins de valence reste identique (processus tautomorphe) pour une liaison dative, ce qui est cohérent car la population du bassin disynaptique impliqué dans un processus datif est issue principalement d'une paire non liante présente à la limite dissociative. Cette approche est tout à fait révélatrice de la nature des liaisons chimiques.

#### 1.4.4.6 Propriétés topologiques de liaison

Pour finir cette présentation de l'analyse topologique de la fonction *ELF*, nous nous proposons de détailler les quantités reliées à l'analyse de population de la fonction *ELF*. [19].

- **Population moyenne d'un bassin**

Comme pour l'analyse de la densité, la population moyenne d'un bassin  $\bar{N}$  s'obtient en intégrant la densité électronique dans le volume du bassin  $\Omega$  :

$$\bar{N}_{\Omega} = \int_{\Omega} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \bar{N}^{\alpha} + \bar{N}^{\beta} \quad (1.93)$$

Généralement les populations moyennes sont proches du double des ordres de liaisons topologique *AIM*. Les quantités  $\bar{N}^{\alpha}$  et  $\bar{N}^{\beta}$  sont respectivement les contributions de spin  $\alpha$  et  $\beta$  à la population moyenne. La densité de spin intégrée  $\langle S_z \rangle$  est définie consécutivement comme l'excès d'électron  $\alpha$  pour un bassin  $\Omega$  par :

$$\langle S_z \rangle = \frac{1}{2}(\bar{N}^{\alpha} - \bar{N}^{\beta}) \quad (1.94)$$

*Cette quantité est nulle pour un système couche fermée, mais s'avère pleine de renseignements pour localiser les électrons célibataires dans un système à spin polarisé.*

---

- **Variance**

La variance  $\sigma_{\Omega}^2$  d'un bassin [129] représente l'incertitude sur la population de celui-ci, c'est à dire la fluctuation de population avec les autres bassins du système. Elle est définie par la formule classique :

$$\sigma_{\Omega}^2 = \langle \bar{N}^2 \rangle_{\Omega} - \bar{N}_{\Omega}^2 \quad (1.95)$$

L'écart type  $\sigma$  est ainsi définie par ce biais.

- **Fluctuation Relative**

Le fluctuation relative  $\lambda_{\Omega}$  d'un bassin est reliée à la délocalisation des populations des bassins entre eux. Elle est définie par :

$$\lambda_{\Omega} = \frac{\sigma_{\Omega}^2}{\bar{N}_{\Omega}} \quad (1.96)$$

$\lambda_{\Omega}$  est donc toujours comprise entre 0 et 1. Une valeur proche de 0 indique une excellente localisation des électrons dans le bassin.

- **Structure résonnantes et *ELF***

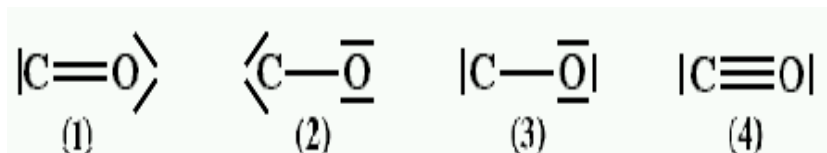
La structure moléculaire modélisée par la fonction *ELF* est souvent différente de la répartition électronique formelle de Lewis. En effet, une unique structure de Lewis ne peut rendre compte de la structure réelle et l'ensemble des structures résonnantes doit être considéré. L'interprétation des populations de chaque bassin peut être comprise en terme de superposition pondérée de plusieurs structures résonnantes. En effet, si on admet que les structures topologiques sont proches des structures réelles, la distribution des populations dans chaque bassin décrit l'influence des diverses structures formelles résonnantes. Il semble donc en théorie possible, en admettant quelques approximations, de déterminer le poids de chacune de ces structures formelles.

1. Seul les électrons de valence sont considérés. Généralement, cette approximation revient à considérer uniquement les bassins monosynaptiques  $V(X)$  et disynaptiques  $V(X, Y)$ .
  2. les populations sont étalonnées au nombre total d'électrons de valence quand le calcul numérique de populations donne une somme légèrement différente (généralement inférieure à 1%) de la somme formelle.
-



3. "Les électrons de liaison" sont assignés aux bassins disynaptiques et ceux des paires libres aux bassins monosynaptiques.
4. Les structures formelles sont choisies suivant l'expérience chimique et suivant la variance de chaque bassin.

Prenons par exemple, la molécule de  $CO$  qui possède un nombre total de 10 électrons de valence : les quatre structures résonnantes qui peuvent être envisagées suivant la règle 4 sont :



La première structure (1) correspond au nombre d'électrons le plus proche des populations des bassins  $ELF$ . (2) et (3) correspondent à une situation de liaison simple avec une variance plutôt importante pour  $V(O)$ . (4) est la structure où la règle de l'octet est respectée pour chacun des deux atomes. Les poids de chaque structure  $\omega_i$  avec  $i = 1,2,3,4$  sont calculés avec un système d'équations qui respecte la répartition de populations. Afin de respecter la règle 2, un facteur correctif ( $f_c$ ) est appliqué sur les populations comme :

$$f_c = \frac{N}{\sum \bar{N}_\Omega} = \frac{10}{9.93} = 1.0070$$

Les poids des structures formelles associées à la distribution des populations et des variances dans chaque bassin sont tels que :

	$\bar{N}$	$\bar{N}.f_c$	$\sigma^2$	Population formelle			
				(1)	(2)	(3)	(4)
V(C)	2.60	2.62	0.81	2	4	2	2
V(C, O)	3.34	3.36	1.52	4	2	2	6
V(O)	3.99	4.02	1.49	4	4	6	2

Cette analyse aboutit le système suivant :

$$\begin{cases} \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4 & = 1.00 \\ 2\omega_1 + 4\omega_2 + 2\omega_3 + 2\omega_4 & = 2.62 \\ 4\omega_1 + 2\omega_2 + 2\omega_3 + 6\omega_4 & = 3.36 \\ 4\omega_1 + 4\omega_2 + 6\omega_3 + 2\omega_4 & = 4.02 \end{cases}$$

Le déterminant de ce système est égal à 0 car la moyenne du nombre d'électrons des structures (3) et (4) correspond à la distribution de celle de (1). Les solutions ne sont pas uniques et afin de lever cette indétermination, il est nécessaire de considérer une condition supplémentaire portant sur les structures (3) et (4). Celle-ci est obtenue en considérant la variance dans le bassin  $V(O)$  :

$$0 \leq \sigma^2 \leq 1.49$$

$$0 \leq \omega_3(6 - 4.02)^2 + \omega_4(2 - 4.02)^2 \leq 1.49$$

L'équation précédente conduit à  $\omega_3 \leq 0.18$ , ce qui reste en accord avec les hypothèses initiales. Finalement, la résolution du système mène aux poids suivants :

$$\begin{cases} \omega_1 & = 0.48 \\ \omega_2 & = 0.31 \\ \omega_3 & = 0.10 \\ \omega_4 & = 0.11 \end{cases}$$

Les structures majoritaires (1) et (2) semblent confirmer la tendance du carbonyle à ne pas suivre la règle de l'octet.

---

# Chapitre 2

## La liaison Métal-Carbone

### 2.1 Présentation des bases et méthodes employées

Tout d'abord, nous nous proposons de présenter et de justifier l'emploi des diverses méthodes et bases effectivement utilisées pour modéliser et décrire l'interaction métal-ligand.

- **Bases employées**

Nous proposons plusieurs types de bases étendues qui modélisent plus ou moins bien les métaux de transition et doivent être testées pour chaque métal. Cet " étalonnage " sera effectué ultérieurement. Nous utiliserons cinq types différents de bases :

1. La base standard de Pople **6-311G** qui comprend 6 gaussiennes contractées pour la partie de cœur, la valence étant décrite par trois fonctions (3 gaussiennes contractées + 1 +1). On peut ajouter des fonctions de polarisation  $d$  (6-311G(nd)) et  $f$  (6-311G(ndf)) pour le métal. L'ajout d'orbitale polarisée  $f$  peut s'avérer indispensable pour rendre pleinement compte de la corrélation électronique. L'ajout de fonctions diffuses (coefficient des gaussiennes faibles) avec la base 6-311+G(nd) est nécessaire dans certains cas. Les bases de Pople ne prennent pas en compte les effets relativistes, mais donnent en général une bonne estimation de la corrélation.
2. Les bases de Ahlrichs (**SVP, TZV**) sont des bases de qualité triple zêta décrivant le cœur par une simple contraction et la valence par trois orbitales contractées. Elles ne prennent pas en compte les effets relativistes.

3. Le pseudo-potentiel de Stuttgart **SDD** décrit par un potentiel analytique les 10 électrons de cœur (1s2s2p) et tient compte des effets relativistes. Il décrit la valence (3s3p3d4s) par une base (8s 7p 6d 1f / 6s 5p 3d 1f).

Les bases de Pople 6-311G(2d) ou 6-311+G(2d) seront systématiquement choisies pour les atomes du groupe principal H, C, N, O et F.

La correction d'erreur de superposition de bases *BSSE* [130, 131] est souvent nécessaire si l'on désire comparer directement une énergie de liaison ab-initio à une énergie de liaison expérimentale. Cette erreur provient du fait que les bases ne sont pas infinies et que, par exemple, pour un système binaire Métal - Ligand, le ligand utilise les fonctions de bases du métal, ce qui abaisse artificiellement l'énergie. En principe, plus la base est étendue et plus cette correction est faible. En général, la *BSSE* est inférieure à 1 *kcal/mol* pour les bases 6-311G(2d) ou 6-311+G(2d).

- **Choix de la méthode**

Durant la dernière décennie, la méthode de la fonctionnelle de la densité a prouvé [80, 132] son efficacité et de nombreuses études théoriques sur des complexes de métaux de transition [133, 134] ont montré sa pertinence dans la reproduction des paramètres spectroscopiques. Les fonctionnelles de gradient corrigé *BP86*, *BPW91* ou la fonctionnelle hybride *B3LYP* sont aujourd'hui couramment utilisées. S'appuyant sur diverses études précédentes [133, 135, 136] notre choix s'est orienté vers la fonctionnelle *B3LYP* qui sera employée dans le formalisme "Restricted Open Shell" Kohn-Sham (*ROB3LYP*) ou Unrestricted Open Shell" Kohn-Sham (*UB3LYP*) si la contamination de spin reste faible [137]. Rappelons que la fonctionnelle *B3LYP* est une fonctionnelle hybride (elle comprend l'échange exact *HF*) à trois paramètres constituée par la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr et la fonctionnelle d'échange de Becke. Pour valider la cohérence de ce choix nous avons calculé l'écart énergétique entre l'état fondamental  $[Ar]3d^n 4s^2$  et un état excité de configuration  $[Ar]3d^{n+1} 4s^1$  de quelques atomes de transition. Cet écart dépend fortement de la méthode et de la base utilisée. Le tableau 2.1 présente les performances de plusieurs méthodes pour reproduire cet écart.

---

Atome	<i>HF</i>	<i>MP</i> <sub>2</sub>	<i>CCSD(T)</i>	<i>CASSCF</i>	<i>SVWN5</i>	<i>BPW91</i>	<i>B3LYP</i>	Exp. [138]
<i>Sc</i> ( <sup>2</sup> <i>D</i> - <sup>4</sup> <i>F</i> )	35.2	36.6	36.8	35.8	31.3	25.4	34.9	32.9
<i>Ti</i> ( <sup>3</sup> <i>F</i> - <sup>5</sup> <i>F</i> )	27.9	24.8	24.3	28.5	19.3	12.4	20.8	18.7
<i>Co</i> ( <sup>4</sup> <i>F</i> - <sup>2</sup> <i>F</i> )	129.3	95.7	26.4	24.8	18.2	10.4	20.7	21.3
<i>Ni</i> ( <sup>3</sup> <i>D</i> - <sup>1</sup> <i>S</i> )	137.1	103.0	48.9	44.4	30.9	41.6	35.8	41.5

TAB. 2.1 – Performances de diverses méthodes sur la reproduction de l'écart énergétique (kcal/mol) état fondamental - premier état excité de quelques atomes métalliques. *Sc*, *Ti* (base 6-311G(2d)), *Co* et *Ni* (pseudo SDD).

La fonctionnelle *B3LYP* donne des résultats proches de l'écart expérimental, tout comme *BPW91* ou naturellement la méthode *CCSD(T)*. Nous nous proposons également d'évaluer la performance de la fonctionnelle *B3LYP* sur la reproduction des paramètres spectroscopiques par rapport à la méthode de référence *CCSD(T)* (Tab. 2.2).

	<i>CCSD(T)</i>	<i>B3LYP</i>
<i>Cu(CO)</i> ( <sup>2</sup> <i>A'</i> )		
$r_{Cu-C-O}$ (Å)	1.147	1.145
$r_{Cu-CO}$ (Å)	1.858	1.839
angle (degré)	137.9	141.8
<i>Ti(CO)</i> ( <sup>5</sup> <i>Δ</i> )		
$r_{Ti-C-O}$ (Å)	1.163	1.159
$r_{Ti-CO}$ (Å)	1.984	2.009
angle (degré)	180.0	180.0

TAB. 2.2 – Performances de la fonctionnelle *B3LYP/6-311G(2d)* sur la reproduction de paramètres spectroscopiques des complexes.

	$\omega_{exp}(cm^{-1})$	$\omega_{B3LYP}$
<i>Cu(CO)</i>	2010 [139]	2038
<i>Ni(CO)</i>	2007 [134]	2077
<i>Ni(N<sub>2</sub>)</i>	2089 [139]	2226 [139]
<i>Fe(CO)</i>	1934 [134]	2025
<i>V(CO)</i>	1931 [134]	2004
<i>Ti(CO)</i>	1920 [134]	1968

TAB. 2.3 – Comparaison des fréquences vibrationnelles de la liaison MC-O (ou MN-N) *B3LYP* avec les fréquences expérimentales.

La fonctionnelle **B3LYP** permet d'assurer à la fois une bonne reproduction des écarts énergétiques atomiques mais également une reproduction satisfaisante des données géométriques et vibrationnelles des complexes. Le choix de cette fonctionnelle apparaît donc comme légitime pour les complexes de métaux de transition.

- **Analyse topologique**

Nous avons montré que **la forme standard** (eq. 1.68, Becke et Edgecombe) de la fonction *ELF* est capable de reproduire correctement les systèmes à spin polarisés. Le "package" **TOPMOD** [140] développé par B. Silvi et ses collaborateurs a permis l'ensemble des calculs *AIM* et *ELF* (forme standard de la fonction). Toutes les informations sont disponibles sur le site <http://www.lct.jussieu.fr/silvi>.

Les représentations tridimensionnelles (structures moléculaires et isosurfaces *ELF*) ont été réalisées avec les logiciels libres *SCIEN* [141] et *MOLEKEL*. Ce dernier est disponible sur le site <http://www.cscs.ch/molekel>.

- **Logiciels de chimie quantique utilisés**

Les logiciels *Gaussian94* [142] et *Gaussian98* [143], standards de la chimie quantique, ont été utilisés pour les calculs énergétiques et géométriques de cette thèse.

## 2.2 Approche topologique de la première série de transition

Les métaux de la première série de transition (Sc, Ti, . . . , Cu) se distinguent par une structure à sous-couche incomplète à l'état fondamental :  $[Ar]3d^n4s^2$  (Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni) ou  $[Ar]3d^{n+1}4s^1$  (Cr et Cu) avec  $n = Z - 20$ . On attribue naturellement les couches  $K(1s^2)$  et  $L(2s^22p^6)$  au cœur de l'atome et la couche  $N(4s)$  à sa valence. La couche  $M(3s^23p^63d^n)$  possède quand à elle un caractère **ambivalent** cœur-valence dont les électrons de cœur occupent les orbitales  $3s$  et  $3p$  et ceux de valence (impliqués dans le processus de liaison) occupent les cinq orbitales  $d$  ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  et  $d_{yz}$ ). Pour décrire correctement l'interaction entre le métal et le ligand par l'analyse topologique de la fonction  $ELF(\eta)$ , celle-ci doit nécessairement rendre compte de la structure en couches résultante de l'interaction fermionique. La distribution radiale [144] de la fonction  $\eta$  est représentée sur les figures 2.1 et 2.2

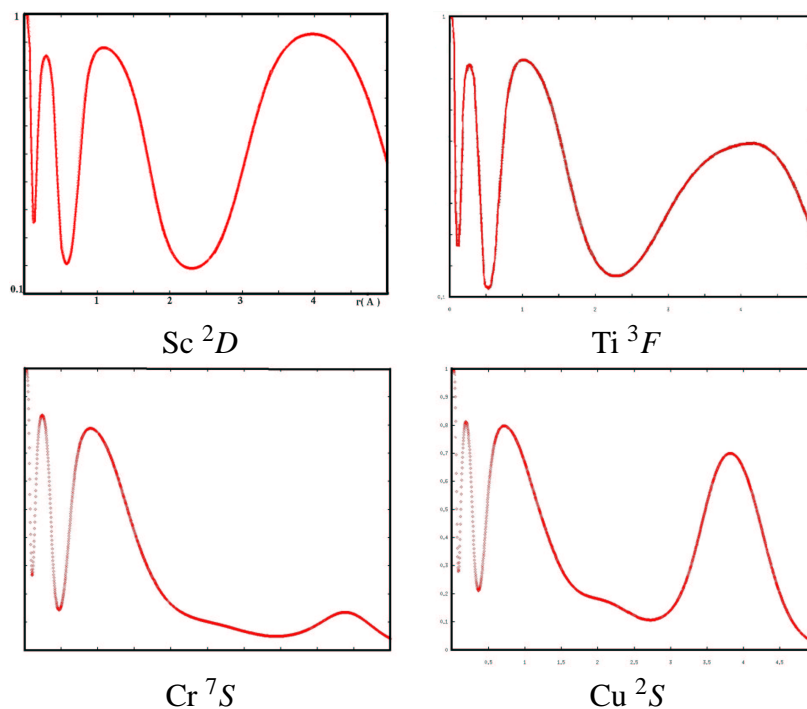


FIG. 2.1 – Profils de la fonction  $ELF$  des atomes de Scandium, Titane, Chrome et Cuivre à l'état fondamental.

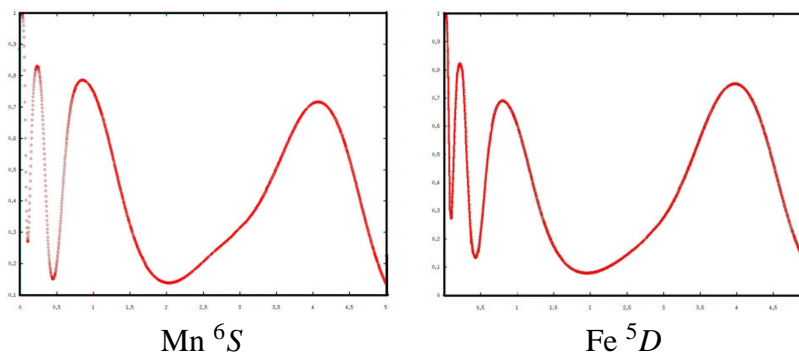


FIG. 2.2 – Profils de la fonction  $ELF$  des atomes de Manganèse et de Fer à l'état fondamental.

Ces profils de la fonction  $\eta$  présentent clairement trois maxima, identifiés comme les trois couches de cœur L, M, N. La position des minima établit un critère de séparation des couches et leur distance aux noyau est assimilable au rayon de chaque couche ( $\mathbf{r}_K$ ,  $\mathbf{r}_L$  ou  $\mathbf{r}_M$ ). La couche de valence N ( $4s^2$ ) est située au delà du minimum le plus externe. Les populations de couches ( $\bar{N}_K$ ,  $\bar{N}_L$ ,  $\bar{N}_M$  et  $\bar{N}_N$ ) sont obtenues par l'intégration de la densité électronique entre deux minima de la fonction  $\eta$ . Ces résultats sont reproduits dans le tableau suivant :

	$\mathbf{r}_K$	$\bar{N}_K$	$\mathbf{r}_L$	$\bar{N}_L$	$\mathbf{r}_M$	$\bar{N}_M$	$\bar{N}_N$
Sc ( $^2D$ )	0.1200	2.2	0.573	7.9	2.39	8.8	2.1
Ti ( $^3F$ )	0.1138	2.2	0.535	7.9	2.29	9.7	2.1
V ( $^4F$ )	0.1082	2.2	0.501	8.0	2.20	10.7	2.2
Cr ( $^7S$ )	0.1032	2.2	0.472	8.0	2.47	12.5	1.3
Mn ( $^6S$ )	0.0986	2.2	0.445	8.1	2.07	12.5	2.2
Fe ( $^5D$ )	0.0944	2.2	0.421	8.1	2.00	13.4	2.2
Co ( $^4F$ )	0.0903	2.2	0.399	8.2	1.94	14.3	2.2
Ni ( $^3D$ )	0.0870	2.2	0.379	8.2	1.89	15.3	2.2
Cu ( $^2S$ )	0.0837	2.2	0.362	8.3	2.40	17.4	1.1

Nous pouvons dégager plusieurs points de ces données dont la rationalisation montre la pertinence de l'analyse topologique  $ELF$  pour l'étude des structures électroniques des atomes de transitions :

1. Les couches de cœur  $K$  et  $L$  possèdent une population moyenne respective de 2.2 et 8.0 à peu près constante le long de la série. Les rayons moyens  $\mathbf{r}_K$  et  $\mathbf{r}_L$  diminuent progressivement de  $Sc$  à  $Cu$  conformément au phénomène de **contraction de**



**couche** induit par l'augmentation de l'interaction coulombienne entre le noyau et les électrons de cœur.

2. La particularité des configurations de Cr ( $[Ar]3d^54s^1$ ) et Cu ( $[Ar]3d^{10}4s^1$ ) vis à vis des configurations des autres atomes ( $[Ar]3d^n4s^2$ ) se traduit, premièrement, par une distance moyenne de  $r_M$  qui augmente brutalement (l'électron supplémentaire se place par rapport à l'atome précédent, dans la couche  $M$  et non pas dans la couche externe  $N$ ) et d'autre part, par une population de la couche externe qui reste proche de 1 tandis que pour les autres atomes, cette population est proche de 2 électrons.

## 2.3 Structure et stabilité des complexes $M(CO)$

*A présent, nous proposons de présenter notre étude des complexes  $M(CO)$  au travers d'un article [20] dont les points principaux et les analyses auxquels il fait référence sont détaillés dans cette section.*

Les complexes métal-monocarbonyle ont fait l'objet de nombreuses études aussi bien expérimentales [82, 145–153] que théoriques [133, 135, 154–160], car ils représentent un archétype de l'interaction métal-ligand. L'énergie de liaison entre le couple métal - carbonyle, avoisine les quelques dizaines de  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . Cette valeur est révélatrice d'une interaction datative entre deux fragments impliquant un atome métallique.

La plupart des études théoriques sont orientées vers la reproduction des paramètres spectroscopiques [136] (géométries, fréquences, énergies de liaison) et proposent au mieux des analyses de population de Mulliken ou *NBO* [133] mais ne caractérisent pas clairement cette interaction. De plus, la non-invariance par transformation unitaire des orbitales canoniques relativisent les conclusions apportées sur les propriétés des liaisons. De telles analyses s'avèrent insuffisantes pour expliciter les mécanismes réactionnels entre atomes métalliques et ligands organiques. Ainsi, l'objectif de ce travail est de répondre à plusieurs insuffisances théoriques dont notamment :

1. Comprendre la structure géométrique des complexes.
  2. Comprendre la structure électronique des complexes à l'état fondamental.
  3. Caractériser la nature chimique de l'interaction métal - ligand.
-

Nos calculs ab-initio ont été effectués avec la fonctionnelle *B3LYP* qui assure généralement une reproduction correcte des paramètres spectroscopiques moléculaires.

### 2.3.1 État de l'art sur les complexes $M(CO)$

Il est bien connu que la formation d'une liaison chimique entre le métal et le carbonyle n'est possible que si la répulsion de Pauli au niveau des valences atomiques est faible [133, 161]. Cette condition signifie que le processus de liaison implique une configuration  $[Ar]3d^{n+1}s^1$  pour le métal. Cependant, seuls les atomes de Cr ( $^7S$ ) et Cu ( $^2S$ ) répondent à cette condition à l'état fondamental, ce qui autorise une formation des complexes  $Cr(CO)$  et  $Cu(CO)$  directement depuis l'état fondamental du métal et du carbonyle à l'état fondamental ( $^1\Sigma^+$ ). Les autres complexes sont corrélés avec un état de configuration  $[Ar]3d^{n+1}s^1$ , qui est un état excité. La nécessité d'une reproduction correcte de l'écart énergétique entre le niveau fondamental de l'atome et son premier état excité est primordiale. Cependant, cet écart est très sensible à la base utilisée. Le choix de la base n'est pas neutre et doit être adapté selon l'atome ou le complexe. La base choisie doit être en mesure de répondre à plusieurs conditions :

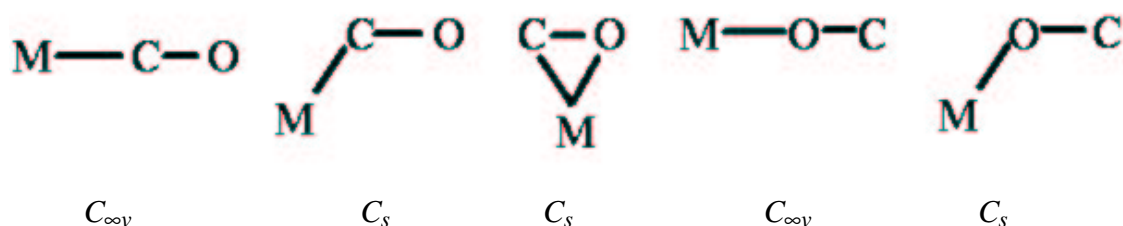
1. Dans le formalisme UB3LYP, la contamination de spin (la fonction d'onde peut ne plus être fonction propre de  $S^2$ ) de la fonction d'onde atomique est plus ou moins importante selon la base choisie (entre 5% et 10%). La base doit contribuer à limiter cette contamination.
  2. Les écarts énergétiques entre le niveau fondamental des atomes et ses états excités électroniques sont connus expérimentalement et constituent une référence [138]. La base choisie doit permettre une bonne reproduction des différents ordres énergétiques des niveaux atomiques. Par exemple au niveau UB3LYP, pour l'atome de Cobalt, avec la base 6-311+G(2d), l'état  $^2F$  est trouvé plus stable que l'état  $^4F$ , ce qui est en contradiction avec l'ordre expérimental.
  3. Enfin, l'écart énergétique entre les niveaux atomiques fondamentaux et excités doit rester proche des écarts expérimentaux.
-

Cette analyse nous conduit au choix des quatre bases suivantes :

- 6-311G(2d) pour Sc et Ti.
- TZV pour V
- 6-311+G(2d) pour Fe et Mn
- SDD pour Cr, Co, Ni, Cu

La base 6-311+G(2d) est choisie pour les atomes de carbone et d'oxygène.

On peut envisager cinq structures formelles de symétries différentes pour les complexes binaires  $M(CO)$  :



Les deux premières sont des structures carbonyles (linéaire et coudée), celle du centre est une structure pontée et les deux dernières sont des structures isocarbonyles (linéaire et coudée).

Il s'avère que les structures carbonyles [136] sont plus stables que les structures isocarbonyles et les structures pontées. Par exemple, la structure isocarbonyle  $Ni(OC)$  se situe 21 kcal/mol au dessus de la structure carbonyle  $Ni(CO)$  au niveau B3LYP/SDD.

La plupart des calculs ab-initio récents reproduisent les mesures expérimentales et établissent que **la majorité des complexes  $M(CO)$  sont linéaires** à l'exception de  **$Cr(CO)$  et  $Cu(CO)$  qui possèdent une structure coudée de symétrie  $C_s$**  (schéma 2) à l'état fondamental. Nous nous sommes intéressés également aux états excités qui peuvent posséder une multiplicité et une symétrie différentes de l'état fondamental du complexe.

Nos calculs sont en accord avec divers résultats expérimentaux et sont résumés dans le tableau 2.4. Celui-ci présente à la fois l'état électronique fondamental du complexe, ainsi que son identification expérimentale éventuelle.

Parmi les grandeurs caractérisant la liaison métal-ligand, l'énergie de dissociation *BDE* (Bond Dissociation Energy) est régulièrement employée pour déterminer la stabilité des

Complexe	Symétrie	État atomique corrélé	Identification expérimentale
Sc(CO)	$4\Sigma^-$	$4F$	R.P.E <sup>(1)</sup> [153], I.R. <sup>(2)</sup> [134]
Ti(CO)	$5\Delta$	$5F$	I.R [134]
V(CO)	$6\Sigma^+$	$6D$	R.P.E [162] I.R [134]
Cr(CO)	$7A'$	$7S$	-
Mn(CO)	$6\Pi$	$6D$	I.R [163] [134]
Fe(CO)	$3\Sigma^-$	$3F$	R.P.E [83] [164] IR [134]
Co(CO)	$2\Delta$	$2F$	I.R [134]
Ni(CO)	$1\Sigma^+$	$1D$	I.R [134]
Cu(CO)	$2A'$	$2S$	I.R [82], IR [134]

TAB. 2.4 – Identification expérimentale des états fondamentaux des M(CO).

(1) R.P.E : Résonance Paramagnétique Électronique.

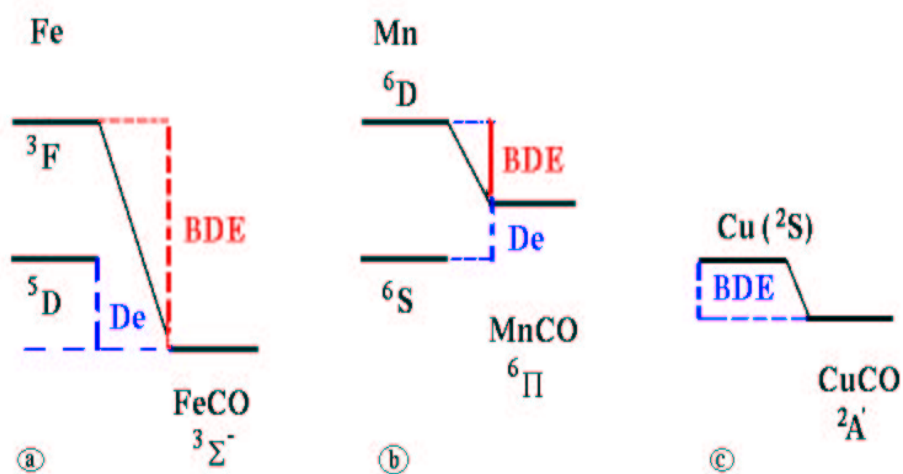
(2) I.R. : Infrarouge.

systèmes. Elle est définie comme :

$$BDE = E_{M(3d^{n+1}4s^1)} + E_{CO} - E_{M(CO)}$$

$$\text{et } De = E_{M_{GS}} + E_{CO} - E_{M(CO)}$$

$E_{M(3d^{n+1}4s^1)}$  est l'énergie de l'atome métallique de configuration  $3d^{n+1}4s^1$ , impliquée dans la formation du complexe,  $E_{CO}$  est l'énergie du ligand carbonyle à l'état fondamental ( $1\Sigma^+$ ) et  $E_{M(CO)}$  est l'énergie électronique du complexe.  $BDE$  diffère de la quantité  $De$  qui implique l'état fondamental de l'atome métallique ( $3d^n4s^2$  exceptés pour Cr et Cu).

FIG. 2.3 – Illustration du calcul des quantités  $De$  et  $BDE$  pour quelques complexes.

Si  $De > 0$ , le complexe est stable et pourrait être observé en phase gazeuse. En revanche, si  $De < 0$ , le complexe ne pourra se former en phase gazeuse. Cependant, dans ce dernier cas, si  $BDE$  est positif, l'état fondamental du complexe peut être stabilisé en matrice. La figure 2.3 montre trois situations distinctes. La figure a) correspond au cas le plus général (Sc-, Ti-, V-, Fe-, Co-, Ni-) où le complexe est formé depuis un état excité du métal, le  $BDE$  et le  $De$  sont alors positifs. Le cas b) illustre le cas de  $Mn(CO)$  où  $BDE > 0$  et  $De < 0$ . Cette situation autorise en principe, l'observation de  $Mn(CO)$  en matrice. Le cas c) correspond aux deux complexes  $Cr(CO)$  et  $Cu(CO)$  où le complexe est formé depuis l'état fondamental du métal,  $BDE$  et  $De$  représentent alors la même quantité. Les complexes  $Cu(CO)$  et  $Cr(CO)$  se caractérisent par une  $BDE$  particulièrement faible. En effet, la formation de ces complexes directement depuis l'état fondamental atomique diffère des autres complexes, où pour calcul de la  $BDE$ , la différence d'énergie entre l'état fondamental atomique et le premier état excité est comptabilisée (promotion énergétique).

Le fait qu'aucune corrélation simple n'apparaisse entre la quantité  $BDE$  et les longueurs de liaisons métal-carbonyle implique que la  $BDE$  doit dépendre simultanément des deux distances  $MC - O$  et  $M-CO$ . L'estimation du  $BDE$  est d'autre part très sensible à la base. Cependant, le respect des conditions du choix de la base sur les atomes doit assurer un calcul pertinent de cette quantité.

La caractérisation des états de spin des complexes nous permet d'établir un classement des complexes selon la configuration de spin à l'état fondamental. En effet, certains complexes possèdent une multiplicité différente de celle de l'état fondamental du métal. Cette observation établit donc clairement que l'état fondamental du complexe n'est donc en général pas corrélé avec celui du métal. Ainsi, chaque complexe peut être haut-spin (hausse de la multiplicité), bas-spin (baisse de la multiplicité) ou à spin-conservé (multiplicité identique).

Détaillons à présent les caractéristiques de chaque groupe :

1. Les complexes couvés  $Cu(CO)$  et  $Cr(CO)$  sont formés directement depuis l'état fondamental du métal de configuration respective  $[Ar]3d^54s^1$  et  $[Ar]3d^{10}4s^1$  pour  $Cr$  et  $Cu$ . Leur multiplicité est **conservée** entre l'état fondamental atomique et celui du complexe. La distorsion géométrique n'est pas due à un effet Jahn-Teller car les complexes linéaires  $Cu(CO)$  ( $^2\Sigma$ ) et  $Cr(CO)$  ( $^7\Sigma$ ) sont des états de transition et possèdent un fort caractère  $\sigma$  dans la paire libre. Le complexe  $Mn(CO)$  conserve une multipli-

citée identique à l'état fondamental du Manganèse ( ${}^6S$ ), mais contrairement à  $Cu(CO)$  et  $Cr(CO)$ ,  $Mn(CO)$  est corrélé avec le premier état excité de  $Mn$  de configuration  $3d^64s^1$  ( ${}^6D$ ).

2. Le groupe **bas-spin** se compose des complexes  $Fe(CO)$  ( ${}^3\Sigma^-$ ),  $Co(CO)$  ( ${}^2\Delta$ ) et  $Ni(CO)$  ( ${}^1\Sigma^+$ ) à l'état fondamental.
3. Le groupe **haut-spin** regroupe les complexes  $Sc(CO)$  ( ${}^4\Sigma^-$ ),  $Ti(CO)$  ( ${}^5\Delta$ ) et  $V(CO)$  ( ${}^6\Sigma^+$ ). L'énergie de liaison  $BDE$  est plus importante que pour le groupe bas-spin et la longueur de liaison métal-carbonyle est également plus longue. De plus, la quantité  $BDE$  diminue progressivement du Scandium vers le Vanadium.

#### Analyse de liaison métal-carbonyle :

Classiquement, l'interaction métal-carbonyle est décrite par le modèle orbitalaire basée sur le mécanisme donneur-accepteur de Dewar, Chatt et Duncanson ( $DCD$ ) [9, 10]. Initialement proposé pour comprendre l'interaction entre un métal et une oléfine ( $C_2H_4$ ), le modèle  $DCD$  est fréquemment utilisé pour tout complexe de symétrie  $C_{\infty v}$  (linéaire) dont le ligand possède des orbitales  $\pi$  vacantes proches en énergie des plus hautes orbitales  $\sigma$  occupées. Le mécanisme se base sur un simple **échange compétitif** de **donation** depuis le ligand (orbitale  $\sigma$ ) vers les orbitales vacantes du métal et une **rétrodonation** des orbitales  $d_{\pi}$  du métal vers les orbitales antiliantes  $\pi^*$  du ligand. Le mécanisme décrit par le modèle  $DCD$  implique un allongement de la distance  $r_{CO}$  (par rapport à celle du  $CO$  isolé) car la liaison covalente  $C - O$  est en principe affaiblie par le peuplement de l'orbitale  $\pi^*$ . L'existence de ce phénomène est clairement observée et constitue pour de nombreux auteurs une validation expérimentale du modèle [5].

	$r_{CO}$	$\omega$ (cm $^{-1}$ ) [165]
$CO({}^1\Sigma^+)$	1.126 [166] Å	2169.8 [166]
$Sc(CO)({}^4\Sigma^-)$	1.166	1851 [134]
$Ti(CO)({}^5\Delta)$	1.159	1920 [134]
$V(CO)({}^6\Sigma^+)$	1.150	1931 [134]
$Fe(CO)({}^3\Sigma^-)$	1.149	1934 [134]
$Co(CO)({}^2\Delta)$	1.147	1974 [134]
$Ni(CO)({}^1\Sigma^+)$	1.149	2007 [134]

TAB. 2.5 – Distances (B3LYP) et fréquences expérimentales de vibration  $MC - O$ .

La fréquence de vibration  $\omega_{CO}$  doit logiquement subir un décalage vers le rouge. Le tableau 2.5 montre l'allongement de la liaison  $CO$  (B3LYP) accompagnée d'une diminution de la fréquence de vibration  $\omega_{CO}$  (valeur expérimentale). Le modèle  $DCD$  reste cependant assez qualitatif et s'avère insuffisant pour comprendre les mécanismes réactionnels entre le métal et le ligand.

Il reste inopérant sur plusieurs points, à savoir :

1. Les complexes  $Cr(CO)$  et  $Cu(CO)$  ont une **géométrie coudée** (symétrie  $C_s$ ), ce qui constitue une exception dans la série  $M(CO)$ .
2. Traditionnellement, on propose des mécanismes *d'hybridation orbitale  $sd$*  pour expliquer la formation de complexes bas-spin à l'état fondamental. En effet, la donation  $\sigma$  est considérée comme répulsive et l'hybridation  $sd$  vise à justifier une occupation minimale des orbitales  $\sigma$  du métal. Le processus d'appariement dans les orbitales  $\sigma$  est aussi évoqué pour rendre compte d'une répulsion minimale. Cependant, ces mécanismes sont limités et ne peuvent pas réellement prédire les symétries de spin des complexes. De plus les tentatives pour corrélérer la distance  $M - CO$  au mécanisme de donation et la rétrodonation à la distance  $MC - O$  sont restées vaines. **La détermination des structures électroniques** dans le cadre de ce modèle reste qualitativement efficace mais ne peut apporter une image plus précise de l'interaction métal-ligand.
3. **La nature de l'interaction métal-ligand.**

L'interaction métal-ligand des  $M(CO)$  est classiquement décrite par le mécanisme datif (donneur-accepteur) entre un ligand donneur d'électrons  $\sigma$  et simultanément accepteur  $\pi$  et un métal donneur  $\pi$  et accepteur  $\sigma$ . Cependant, ce schéma reste qualitatif et les proportions entre la donation  $\sigma$  et la rétrodonation  $\pi$  ne sont pas clairement établies.

---

### 2.3.2 Analyses topologiques appliquées

L'approche topologique (AIM et ELF) nous a permis d'établir des résultats sur la structure électronique et géométrique des complexes  $M(CO)$  ainsi que sur les échanges électroniques métal-ligand. Nous nous proposons de présenter ces résultats qui seront amplement détaillés au travers d'un article dans la prochaine section.

#### • La nature dative de la liaison

L'analyse topologique de la fonction *ELF* partitionne l'espace moléculaire du complexe en différents bassins de cœur et de valence selon le schéma suivant :

Cœur		Valence	
bassin	signification	bassin	signification
$C(M)$	métal	$V(M)$	paire libre métal
$C(O)$	oxygène	$V(O)$	paire libre oxygène
$C(C)$	carbone	$V(C, O)$	liaison carbone-oxygène
		$V(M, C)$	liaison métal-ligand

La présence d'un bassin disynaptique  $V(M, C)$  entre le métal et le ligand est significative d'une liaison à électrons partagés, mais au contraire de la forte liaison covalente carbone-oxygène signifiée par le bassin  $V(C, O)$ , l'interaction du ligand avec le métal est plutôt de nature dative.

En effet, nous avons mis en évidence - par l'analyse de population - l'existence **d'un transfert de charge net**  $\delta q$  du métal vers le ligand ( $M \rightarrow L$ ) qui assure la stabilité moléculaire du complexe. On définit  $\delta q$  suivant la variation de population moyenne des bassins du métal entre l'atome métallique et le complexe.  $\delta q$  s'écrit :

$$\delta q = Z(M) - \bar{N}[C(M)] - \bar{N}[V(M)] \quad \text{avec } Z(M) \text{ le numéro atomique du métal.}$$

Ce transfert net oscille **entre  $0.5 e^-$  et  $1 e^-$**  selon les complexes. L'apport de population du au transfert de charge dans les bassins du ligand se répartit principalement dans les deux bassins  $V(M, C)$  et  $V(O)$ . Parallèlement, l'affaiblissement de la liaison  $C - O$  se traduit par un dépeuplement du bassin  $V(C, O)$ .

Le ligand est donc dans l'approche topologique, un **accepteur** d'électrons tandis que le métal est **oxydé** par le processus du transfert de charge. Ce processus datif est



assez différent du modèle datif *DCD* classique dans lequel le métal joue le rôle d'un accepteur  $\sigma$  d'électrons (alors qu'il apparaît que les contributions  $\sigma$  aux bassins  $C(M)$  et  $V(M)$  sont très faibles) et le ligand joue le rôle d'un accepteur  $\pi$ . **Le mécanisme de rétrodonation est donc le principal acteur du processus d'interaction moléculaire métal-carbonyle**, la donation  $\sigma$  s'avérant très faible.

Pour illustrer la processus du transfert de charge nous présentons sur la figure suivante 2.4 la vision classique donneur-accepteur et la description topologique des systèmes métaux-carbonyle.

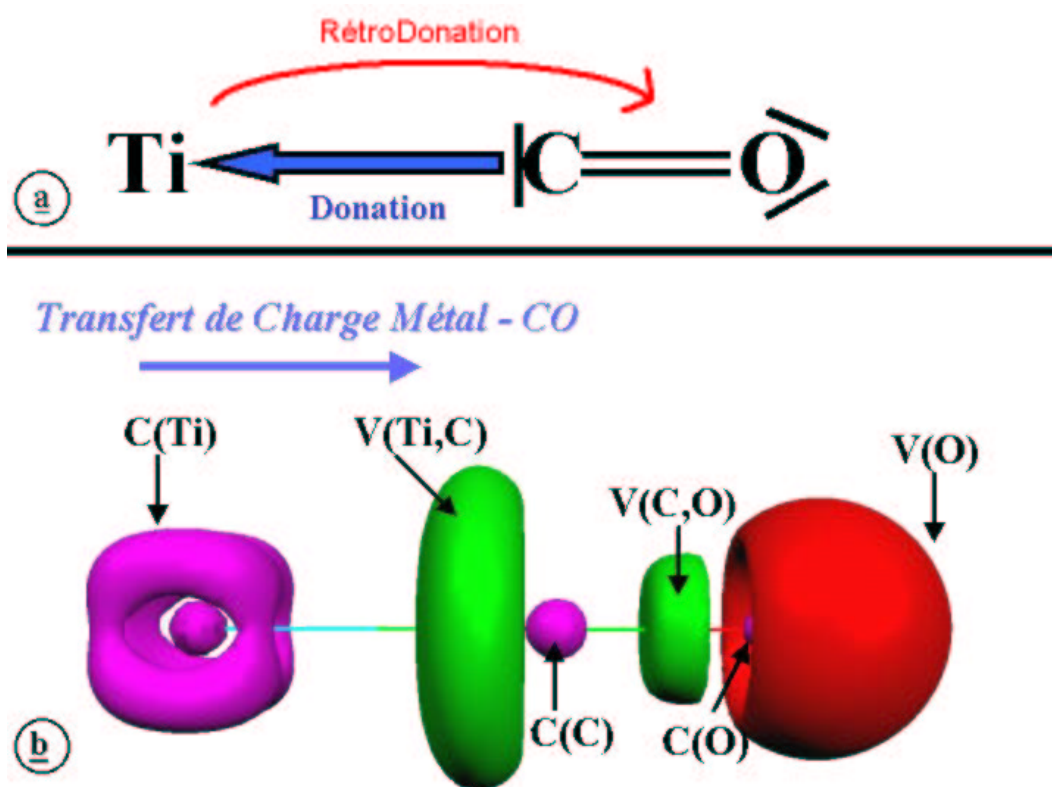


FIG. 2.4 – Représentation simplifiée de l'interaction métal-ligand selon le modèle *DCD* (a) et selon l'approche topologique de la fonction *ELF* (b). En haut, la représentation classique du modèle *DCD* donneur-accepteur et en bas la vision topologique dans laquelle le transfert de charge net du métal vers le ligand est mis en évidence par l'analyse de population.

*Analyse des données topologiques AIM et ELF :*

Les valeurs du laplacien de la densité au point critique de liaison ainsi que la densité d'énergie nous permettent de dégager les caractéristiques *AIM* des complexes  $M(CO)$ . La valeur du laplacien au point critique  $M - CO$  est largement positive ce qui est significatif d'une **interaction à couche fermée** compatible avec **une nature dative** de la liaison métal-ligand. De plus, la valeur faiblement négative de la densité d'énergie renforce cette idée. Le diagramme de bifurcation montre que le bassin de valence  $V(M, C)$  appartient au domaine *réductible* des attracteurs de valence du ligand, ce qui est indicateur du caractère ambivalent cœur-valence des électrons de la sous-couche  $d$ . Finalement, la structure topologique à la dissociation de la liaison métal-carbonyle évolue suivant un processus tautomorphe, puisque le bassin  $V(M, C)$  est corrélé avec l'unique bassin de valence  $V(C)$  du carbonyle. Ce processus est **caractéristique d'une interaction dative**.

La quantification du transfert de charge net ( $\delta q$ ) métal-ligand est réalisée par l'analyse de population moyenne de chaque bassin. La structure formelle des complexes se rapproche donc d'une écriture  $M^+ - CO^-$ . Dans tous les cas, **le transfert de charge est plus important pour l'état fondamental du complexe que pour ses états excités**. Il semble donc que l'estimation du transfert de charge  $\delta q$  permette de distinguer l'état fondamental du complexe de ses différents états excités.

$\delta q$  représente le bilan d'échange électronique entre le métal et le ligand et peut être rattaché au modèle *DCD* pour **les complexes linéaires** comme étant la somme des effets dynamiques de donation et rétrodonation. Ainsi, il est possible d'estimer la donation et la rétrodonation en considérant les contributions orbitales  $\sigma$  pour la donation et  $\pi$  pour la rétrodonation aux populations des bassins atomiques *AIM* ou aux bassins  $C(C)$ ,  $C(O)$ ,  $V(C, M)$ ,  $V(C, O)$  et  $V(O)$  pour *ELF*. On admet que le bassin  $V(C, M)$  est rattaché au ligand conformément à la partition *AIM* de l'espace pour laquelle la population atomique du carbone englobe majoritairement la population du bassin  $V(C, M)$ . On montre également que **la donation est très faible** pour les complexes  $M(CO)$ , tandis que la rétrodonation reste la contribution essentielle au transfert de charge. Cette rétrodonation avoisine  $1 e^-$  avec *ELF* et  $0.7 e^-$  avec *AIM*. La valeur de la rétrodonation est maximale pour le complexes  $Sc(CO)$  (0.78 pour

---

$AIM$ ), ce qui est cohérent avec le fait que la vibration de la liaison  $CO$  présente la valeur la plus faible de la série  $M(CO)$  (tableau 2.5).

### • La structure électronique

L'analyse topologique  $ELF$  a permis de dégager trois règles essentielles pour l'ensemble **des complexes à l'état fondamental**.

1. La population de  $V(M)$  est proche de 1, ce qui compatible avec la corrélation du complexe avec un état atomique  $3d^n 4s^1$ .
2. La règle de **Hund** qui concerne l'occupation maximale du cœur  $[Ar]c^{n+2}$  ( $n = Z(M) - 20$ ) permet de déterminer simplement la multiplicité de l'état fondamental d'un complexe du groupe haut-spin ( $n = 1, 2, 3$ ) ou bas-spin ( $n = 6, 7, 8$ ). Le tableau suivant donne les multiplicités prédites par la règle de Hund qui correspondent effectivement aux multiplicités réelles des complexes.

complexe	n	$[Ar]c^{n+2}$	multiplicité
$Sc(CO)$	1	$[Ar]c^3$	4
$Ti(CO)$	2	$[Ar]c^4$	5
$V(CO)$	3	$[Ar]c^5$	6
$Fe(CO)$	6	$[Ar]c^8$	3
$Co(CO)$	7	$[Ar]c^9$	2
$Ni(CO)$	8	$[Ar]c^{10}$	1

3. Le transfert de charge net vers le ligand ainsi que la densité de spin sur le ligand sont rationalisés par les structures de résonance  $[Ar]c^x v^y l^z$  où  $[Ar]$  représente les neuf paires électroniques du cœur de l'atome métallique,  $c$  représente les électrons délocalisés dans les orbitales moléculaires de cœur ( $\sigma, \pi, \delta$ ),  $v$  correspond à l'orbitale  $\sigma$  externe et  $l$  correspond aux "électrons transférés" vers les orbitales du ligand ( $\pi^*$ ). Les différentes structures de résonance sont caractérisées par les trois nombres réels ( $x, y, z$ ) qui satisfont à la relation  $x + y + z = Z(M) - 18$ .

### • La structure géométrique

1. La symétrie du bassin de cœur  $C(M)$  dans le complexe est directement liée à la géométrie moléculaire. En effet, pour les complexes linéaires le cœur  $C(M)$  possède une symétrie *cylindrique*, tandis que pour les complexes coudés ( $Cu(CO)$  et  $Cr(CO)$ ), celui-ci possède une symétrie *sphérique* en raison de la distribution symétrique des électrons dans le cœur ( $[Ar]c^5$  pour  $Cr(CO)$  et  $[Ar]c^{10}$  pour  $Cu(CO)$ ). Dans le cas des complexes linéaires, la brisure de symétrie s'identifie à une symétrie cylindrique du cœur.

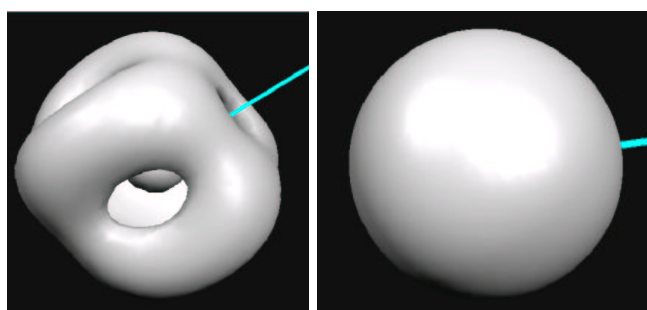


FIG. 2.5 – Domaines de localisation du bassin  $C(M)$  pour  $Ti(CO)$  (à gauche) et  $Cu(CO)$  (à droite).

2. Le transfert de charge  $\delta q$  est **maximal** pour la géométrie d'équilibre d'un complexe. En effet,  $\delta q$  présente un maximum pour l'angle  $\angle MCO$  d'équilibre qui correspond à une répulsion de Pauli minimale. Ainsi, les complexes coudés  $Cu(CO)$  et  $Cr(CO)$  présentent un maximum de  $\delta q$  pour l'angle d'équilibre ( $138.9^\circ$  et  $137.2^\circ$  respectivement (Fig. 2.6)). Les complexes linéaires présentent logiquement un maximum pour la situation linéaire. Nous montrons par cette analyse, que le maximum de transfert de charge est atteint pour un minimum de répulsion de Pauli.
-

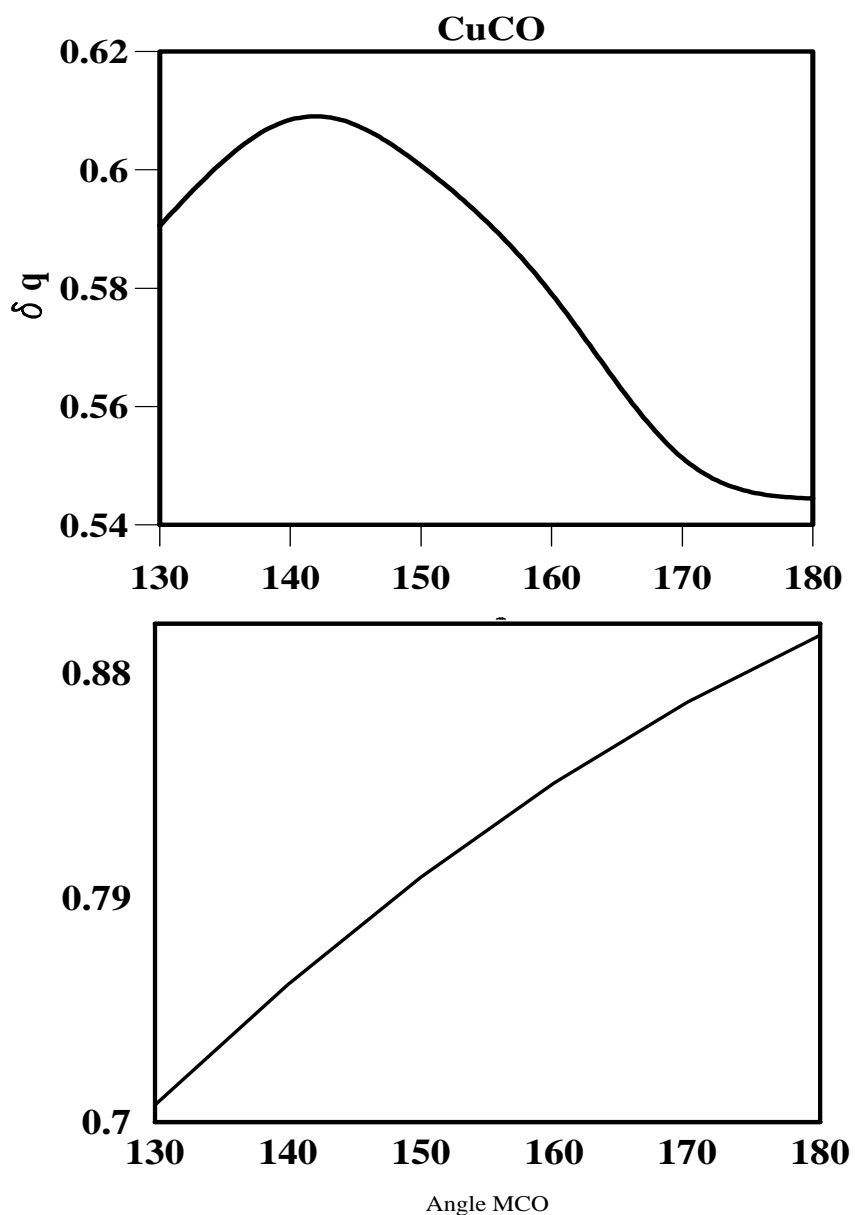


FIG. 2.6 – Évolution du transfert de charge  $\delta q$  pour  $V(CO)$  (bas) et  $Cu(CO)$  (haut) suivant l'angle  $\angle MCO$  (en degrés).

L'analyse topologique *ELF* nous permet de mettre en évidence les différentes propriétés de chaque groupe de spin :

1. **Le groupe haut-spin :  $Sc(CO)$  ( $n=1$ ),  $Ti(CO)$  ( $n=2$ ),  $V(CO)$  ( $n=3$ )**

La structure résonnante  $[Ar]c^{n+2}$  est plus favorisée que la structure  $[Ar]c^n$ . La multiplicité de l'état fondamental est égal à  $(n + 3)$  pour ce groupe. Les deux paires d'électrons (valence du métal et ligand) sont partagées dans les bassins  $V(M)$  et  $V(M, C)$

dont les densités de spin sont comprises entre 0.25 et 0.40.  $\delta q$  reste proche de 1 et diminue logiquement avec l'électronégativité du métal (maximum de  $1.03 e^-$  pour  $Sc(CO)$ ). L'existence d'une corrélation linéaire entre la population du bassin  $V(C, O)$  et la distance  $r_{CO}$  est établie et montre qu'à une forte population correspond à une faible distance  $C - O$  et inversement. Cela implique une redistribution de la rétrodonation au sein du complexe dans les bassins  $V(C, M)$ ,  $V(C, O)$  et  $V(O)$ .

## 2. Le groupe $Cr(CO)$ (n=4), $Mn(CO)$ (n=5), $Cu(CO)$ (n=9)

Les complexes  $Cr(CO)$  et  $Cu(CO)$  adoptent respectivement une configuration  $[Ar]c^5$  et  $[Ar]c^{10}$  à l'état fondamental. Le cas particulier de  $Mn(CO)$  peut être interprété comme un intermédiaire entre les groupes haut-spin et bas-spin. La différence principale avec le groupe haut-spin se traduit par une densité de spin nulle pour  $V(C, Mn)$ . Le complexe  $Mn(CO)$  est décrit par deux structures résonnantes de poids très proches  $[Ar]c^6v^1$  et  $[Ar]c^4v^1l^2$ .

## 3. Le groupe bas-spin : $Fe(CO)$ (n=6), $Co(CO)$ (n=7), $Ni(CO)$ (n=8)

La multiplicité du groupe est égal à  $(9 - n)$ . La particularité de ce groupe réside dans l'absence de densité de spin dans les bassins  $V(M)$  et  $V(C, M)$  pour l'état fondamental. La densité de spin se retrouve presque exclusivement dans le bassin  $C(M)$ , ce qui se traduit par trois types de structures résonnantes :  $[Ar]c^{n+2}$  (règle de Hund),  $[Ar]c^n v^2$  et  $[Ar]c^{n-2} l^4$ . Le transfert  $\delta q$  est, comme pour le groupe haut-spin, proche de 1. Cependant, la population de  $V(M)$  reste inférieure à 1 pour  $Co(CO)$  et  $Ni(CO)$ .

---

## 2.4 Structure and stability of M-CO, M = first-transition-row metal : An application of density functional theory and topological approaches

**Julien Pilmé and Bernard Silvi**

corresponding author : e-mail : silvi@lct.jussieu.fr

Laboratoire de chimie Théorique (UMR-CNRS 7616) Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu 75252-Paris cédex, France. and

**Mohammad Esmail Alikhani**

Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité (UMR-CNRS 7075) Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu 75252-Paris cédex, France.

Abstract :

The nature the bonding in the binary transition-metal carbonyl complex has been analyzed by topological approaches (AIM and *ELF*) from a series of calculations carried out at the hybrid Hartree-Fock/DFT level (B3LYP). It is shown that the interaction between a transition metal and CO should be characterized as a dative bonding, in which the monosynaptic basin of the carbon play a role of the disynaptic basin connecting the metal-core to the carbon atom. For all atoms except Cr, Mn and Cu, the multiplicity of the ground state is given by applying the Hund's rule to the maximal core occupancy (i.e.  $[Ar]c^{n+2}$ ) : high spin complexes for  $n < 4$ , low spin for  $n > 5$ , spin conserved for  $n = 4, 5, 9$ . The charge transfers and the spin density on the ligand are rationalized by resonance structures of the same multiplicity. In all complexes except CrCO and CuCO, the *ELF* function in the core has a local cylindrical symmetry which in turns favors a linear structure, moreover 2 electrons are available for the charge transfer towards the CO moiety and for the metal nonbonding valence basin. In CrCO and CuCO whose cores have a spherical symmetry, only one electron can be shared by the net transfer and the nonbonding valence basin. The maximization of the charge transfer implies a bent geometry. Finally we propose two new donation-back donation schemes based on the AIM and *ELF* partitions. In the *ELF* framework, the net charge transfer is almost equal to the  $\pi$  back donation, the  $\sigma$ -donation being negligible.

---

### 2.4.1 Introduction

The bonding between transition metal atoms and carbon monoxide is of considerable interest as a basic model for both the molecular and surface chemistry. Among small transition metal complexes, metal-monocarbonyls  $M-CO$ , have been extensively studied both experimentally [82, 145–153, 167–169] and theoretically [133, 136, 154–160, 170–175]. The previous reviews of the theoretical works carried out on these compounds focused on the energetic and bonding properties from the orbital point of view. One of the most puzzling features of the  $M-CO$  bonding is that the stabilization energy ranges from few kcal. mol<sup>-1</sup> to typical dative bond values, c. a.  $\sim 50$  kcal. mol<sup>-1</sup>, according to the nature of the transition metal. Up to now most descriptions of the bonding of the  $M-CO$  complexes, where  $M$  is a transition metal, rely on the traditional picture of Dewar, Chatt and Duncanson (DCD) [9, 10]. This model is based on a balance between  $\sigma$  donation from the carbonyl (the carbon lone pair) to the vacant orbital of the metal atom and  $\pi$  back-donation from the metal to the  $CO \pi^*$  orbital. Recently, two systematic theoretical works [133, 154] have been published on the first-row transition-metal monocarbonyl features using the DCD scheme. The main objective of these papers on the  $M-C$  bonding was to understand the following points :

- i all complexes have a  $C_{\infty v}$  symmetry except two cases, Cr-CO and Cu-CO which have a bent structure in the ground state,
- ii the metal atom always bears a positive charge [133]
- iii there is no any unique scheme to describe the  $M-CO$  bonding.

Several mechanisms have been proposed in order to describe the ground state symmetry of these systems :

- i  $4s$  to  $3d$  promotion,
- ii spin pairing promotion,
- iii  $4s - 3d_{\sigma}$  hybridization,
- iv bending.

Nevertheless, the bent geometry for Cr- and Cu-CO, remains as an exception along the whole series.

---



In this paper, we have applied the topological analysis of the electron localization function (*ELF*) to explain the electronic structure and the geometry of the M-CO complexes and to derive simple rules based on the topological properties of this latter function.

For many complexes the lowest energy levels belonging to the different spin multiplicities lie in a rather narrow window ; consequently there are contradictions even in recent theoretical works for example in the case of Mn-CO [133, 154, 155]. In order to obtain a reliable set of molecular properties we have first investigated the basis set effects which are shown to be of primary importance for the determination of the adiabatic binding energy. However, we should note that the geometrical parameters of the studied complexes in a given electronic state do not depend on the level of theory (*vide infra*).

## 2.4.2 Results and Discussion

All the calculation have been performed with the Gaussian 98/DFT quantum chemical package [143]. The DFT calculations have been carried out with Becke's three parameters hybrid method [79] using the Lee-Yang-Parr correlation functional [77] (denoted as B3LYP). We have used the 6-311+G(2d) extended basis set [176–178] for the carbon and oxygen atoms. Several basis sets have been used for the first series of transition metals : 6-311+G(2d), 6-311G(2d), TZV [179, 180] and SDD [181] (with Stuttgart pseudo-potential for 10 core electrons, and the  $(8s\ 7p\ 6d\ 1f)/[6s\ 5p\ 3d\ 1f]$ -GTO contraction scheme for valence  $(3s3p3d4s)$  electrons). The bonding between the transition-metal atom and carbonyl units is investigated using the topology of the electron localization (*ELF*) [18]. The topological analysis has been carried out using the TopMod package [19].

### 2.4.2.1 Structural analysis

In the  $3d^n4s^2$  electronic configuration, the transition metals form van der Waals complexes with the carbon monoxide molecule because the large Pauli repulsion arising from the metal valence shell hampers the formation of a true chemical bond. This is the case of all first series of transition metal in their ground state except for Cr and Cu. The formation of a chemically bonded complex involves the  $3d^{n+1}4s^1$  configuration of the metal atom which is usually its first excited state except for Cr and Cu for which it is the ground state. The energetic separation between the excited and ground states of the first row transition

---

metals are experimentally known (Table 2.6).

	6-311G(2d)	6-311G+(2d)	TZV	SDD	Exp.
Sc $^2D - ^4F$	34.9	21.2	21.2	23.8	32.9
Ti $^3F - ^5F$	20.8	4.5	10.8	9.1	18.7
V $^4F - ^6D$	19.4	43.7	1.5		6.0
Fe $^5D - ^3F$	49.5	21.4	55.3	22.2	34.2
Co $^4F - ^2F$	33.4		8.4	20.7	21.3
Ni $^3D - ^1S$	42.3	54.0	31.9	35.8	41.5

TAB. 2.6 – Energetic separations (in kcal/mol) the ground state and the excited state correlated with the M-CO ground state multiplicity and symmetry. It has not been possible to calculate neither the  $^6D$  state of V with SDD nor the  $^2F$  state of Co with 6-311G+(2d).

It is a rather difficult task to reproduce accurately the energetic separation between these two states by quantum chemical methods (see Ref. [136], for a detailed discussion). In fact, such a calculation is strongly basis set dependent, and therefore it is very important to select the basis set which yields the best results. It is the reason why we have used four different basis sets for transition metals : 6-311G(2d) (labeled as BS1), 6-311+G(2d) (labeled as BS2), TZV (labeled as BS3) and SDD (labeled as BS4). For a pragmatismal point of view the “best” basis set for a metal should fulfill the following requirements :

- i for a given multiplicity the convergence is achieved on the expected electronic configuration (e. g.  $3d^n4s^2$  vs.  $3d^{n+1}4s^1$ )
- ii the calculation yields the correct ordering of the two lowest atomic configurations
- iii the order of magnitude of the energetic separation between these latter space is accounted for.

It is worth noting that basis set effects are mostly responsible for discrepancies between calculations and experiments since numerical tests carried out with several post Hartree-Fock correlation schemes (MPn, CCSD(T)) or with different exchange-correlation functionals (BPW91, B3LYP) shows that the correlation treatment *never* corrects these discrepancies.

Because the  $3d^{n+1}4s^1$  configuration is the only one able to react with CO, for each transition metal atom we have to choose a basis set which provides this configuration. Owing to these points, the BS1 basis was selected for Sc and Ti, the BS2 basis for Mn, and Fe, the BS3 basis for V, and BS4 basis for Cr, Co, Ni, and Cu atoms. In the case of the carbon monoxide, the best agreement with spectroscopic results has been obtained with the BS2 basis

set. Diffuse functions noticeably improves the molecular properties of CO. In the following, we present thus the calculated results with the above selected basis sets. We emphasize that with these basis sets, the first excited spin-orbital configuration of each metal is very well reproduced with respect to the experimental data.

Different spin multiplicities in the linear or bent geometries have been calculated for each compound to determine the global minimum of the M-CO system. Structural properties of the M-CO complexes are reported in Table 2.7, for the ground and first excited states of each complex. It is worth noting that the optimized geometries are far from sensitive to basis set and correlation schemes as testified by the literature [133, 155, 182, 183].

We have calculated the Bond Dissociation Energy (BDE) with respect to the first excited state of metal and ground state of CO :

$$BDE = (E(M(3d^{n+1}4s^1)) + E(CO)) - E(MCO)$$

**Cr- and Cu-CO complexes** := The bond dissociation energies were calculated to be -5.8 and -8.7 kcal/mol for Cr-CO and Cu-CO, respectively. Both complexes were detected in matrix at low temperature [82, 182, 184, 185], whereas only Cu atoms were found to be reactive with respect to complex formation with CO at room temperature [186, 187]. The Cr-CO singularity was explained by a weakest  $\pi$ -bonding interaction, because the single occupancy of the  $d_{\pi}$ -orbitals [188].

From electron spin resonance (ESR) experiment, the Cu-CO complex was found to be linear ( $^2\Sigma$  electronic state) [162], whereas the theoretical investigations proposed a bent structure [155, 157, 159]. Barone using DFT calculations showed that the linear Cu-CO corresponds to a transition state [157]. In recent experimental works, the three fundamental vibrational modes, namely the the CO and MC stretching modes ( $\nu_{CO}$  and  $\nu_{MC}$ ) and the bending mode  $\delta_{MCO}$ , were identified with the help of isotopic effects and it has been evidenced that the Cu-CO complex has actually a bent geometry [82, 182]. Our prediction on the Cu-CO compound is in line with previous theoretical works.

The calculated bond dissociation energy for Cu-CO, corrected for BSSE and ZPE effects, is in good agreement with the experimental data [186] (-7.9 vs -7.0 kcal/mol). In the case of Cr-CO, the bond dissociation energy after BSSE and ZPE corrections was found to be -5.3 kcal/mol, slightly less stable than Cu-CO. In addition, the Cr-C bond is weaker than

---

	État	$r_{CO}$ (Å)	$r_{MC}$ (Å)	$\angle MCO$ (deg.)	BDE <sup>a</sup> (kcal/mol)
Sc(CO)	$^4\Sigma^-$	1.166	2.070	180.0	49.7
	$^2\Pi$	1.143	2.202	180.0	41.3
Ti(CO)	$^5\Delta$	1.159	2.021	180.0	45.3
	$^3\Delta$	1.171	1.924	180.0	28.0
V(CO)	$^6\Sigma^+$	1.150	1.994	180.0	26.6
	$^4\Delta$	1.167	1.909	180.0	13.8
Cr(CO)	$^7A'$	1.143	2.216	137.2	5.8
	$^7\Sigma^+$	1.133	2.206	180.0	2.9
Mn(CO)	$^6\Pi$	1.151	2.037	180.0	22.8
	$^4\Pi$	1.151	1.920	180.0	17.5
Fe(CO)	$^3\Sigma^-$	1.149	1.774	180.0	19.3
	$^5\Sigma^-$	1.144	1.923	173.4	17.0
Co(CO)	$^2\Delta$	1.147	1.726	180.0	51.8
	$^4A'$	1.142	1.922	153.0	14.6
Ni(CO)	$^1\Sigma^+$	1.149	1.672	180.0	27.8
	$^3A'$	1.142	1.910	144.0	14.3
	$^3\Delta$	1.131	1.928	180.0	9.1
Cu(CO)	$^2A'$	1.141	1.952	138.9	8.7
	$^2\Sigma^+$	1.128	1.952	180.0	4.1

TAB. 2.7 – Structural parameters of the studied compounds. <sup>a</sup> BDE=dissociation bond energy= $[E_{CO}+E_M(3d^{n+1}4s^1(\uparrow))] - E_{complex}$ .

the Cu-C one : the Cu-C bond length is by 0.124 Å shorter than that of Cr-C, and the force constant of Cu-C is stronger than the Cr-C one (0.95 vs 0.25 mdyne/Å)

The MCO bond angle was calculated to be around 139°. Since this value is much smaller than 180°, we can conclude that the bent structure cannot be due to a Jahn Teller effect. In addition, the unpaired electron in the linear Cu-CO has a  $\sigma$  character ( $\rho(s)_{Cu}=82\%$  vs 0.79 ESR value [146]) which exclude a degenerate state ( $^2\Pi$ ).

**Mn-CO complex :** Among all monocarbonyl complexes, Mn-CO seems to play a particular role. Although Huber *et al.*, for the first time, tentatively assigned the 1850  $\text{cm}^{-1}$  band observed in argon matrix to the CO stretching mode of Mn-CO [163], similar study by Weltner *et al.* [185] did not allowed this band to be identified. Finally, in the Andrews's group [183], a band localized at 1950.7  $\text{cm}^{-1}$  was assigned to the same CO stretching mode of Mn-CO, when laser-ablated metal atoms were co-deposited with carbon monoxide in solid neon.

The available theoretical results are not always consistent among themselves. Fournier [136], using a pure BP functional, found the  ${}^6\Pi$  and  ${}^4\Pi$  unbound, with the  ${}^6\Pi$  state of 8 kcal/mol above the  ${}^4\Pi$  state. Adamo [133], using a hybrid B3LYP functional, calculated the  ${}^4\Pi$  state as ground state with a bond dissociation energy of -16.4 kcal/mol with respect to  $\text{Mn}({}^6S\ 3d^54s^2) + \text{CO}({}^1\Sigma)$ . Bauschlicher [189], using a high correlated method (ICACPF), found the  ${}^6\Pi$  state as the ground state, but the bond dissociation energy was not calculated.

Our calculations, using B3LYP/BS2 method, give the two excited states ( $a\ {}^6D\ 3d^64s^1$  and  $a\ {}^4D\ 3d^64s^1$ ) with a separation about  $4900\ \text{cm}^{-1}$  for atomic Mn. The error is 22%, compared to the experimental value. For the Mn-CO complex, it has been found that the  ${}^6\Pi$  state is 5.3 kcal/mol below the  ${}^4\Pi$  state, while the  ${}^6\Pi$  bond dissociation energy was found to be 22.8 kcal/mol, with respect to the  $\text{Mn}(a\ {}^6D\ 3d^64s^1) + \text{CO}({}^1\Sigma)$  asymptote. Our calculated  ${}^6\Pi - {}^4\Pi$  separation (5.3 kcal/mol) is close to that found by Bauschlicher [189] (7.5 kcal/mol). Nevertheless, the  ${}^6\Pi$  state is 26.0 kcal/mol above the ground state of  $\text{Mn}(a\ {}^6S\ 3d^54s^2)$ . We note that our geometrical parameters are very close to those of Ref. [189] ( $r_{\text{CO}} = 1.150$  and  $r_{\text{MC}} = 2.037\ \text{\AA}$  to be compared to 1.158 and 2.025  $\text{\AA}$  for  ${}^6\Pi$  state). In line with the results obtained with ICACPF approach [189], the C-O bond length is nearly the same for two states, whereas the Mn-C distance in the  ${}^4\Pi$  state is shorter than that in the  ${}^6\Pi$  state. Owing to the energetic properties of the Mn-CO complex, it could be considered as a frontier complex between the high spin and low spin compounds.

**Low spin complexes :** The first excited states of Ni, Co and Fe are  ${}^3D\ (3d^9({}^2D)4s^1)$ ,  $b\ {}^4F\ (3d^8({}^3F)4s^1)$  and  $a\ {}^5F\ (3d^7({}^4F)4s^1)$ , respectively. As shown in Table 2.7, the M-CO compounds in these excited states (high spin) are always above the low spin compounds, namely Ni-CO( ${}^1\Sigma^+$ ), Co-CO( ${}^2\Delta$ ) and Fe-CO( ${}^3\Sigma^-$ ).

For these compounds, an intersystem crossing occurs between the high- and low-spin states, which could be avoided by off-diagonal spin-orbit matrix elements. In the case of Ni-CO, as illustrated in Fig. 2.7, intersystem crossing occurs near the equilibrium position of the  ${}^3\Delta$  state of Ni-CO, which allows the complex to be stabilized in the  ${}^1\Sigma^+$  state.

We turn now to the Fe-CO complex. The two  ${}^3\Sigma^-$  and  ${}^5\Sigma^-$  states dissociate to the  $\text{Fe}(d^7s^1)$  configuration. In line with a recent experimental work [164], the ground state of Fe-CO is of  ${}^3\Sigma^-$  symmetry, in which our computed Fe-C bond length (1.774  $\text{\AA}$ ) is close to the experimental value (1.798  $\text{\AA}$ ). Two states of Fe-CO were found to be close in energy,

the ground state being 2.3 kcal/mol below the metastable structure, in agreement with relativistic calculations reported by Bauschlicher and co-workers [190] (of 0.5 kcal/mol separation). Our energetic separation (2.3 kcal/mol) is closer to the experimental value suggested by Villata and Leopold [83] ( $\approx 3.2$  kcal/mol) than that reported by Bauschlicher.

**High spin complexes :** The equilibrium geometries for the low-lying high- and low spin electronic states of Sc-, Ti-, and V-CO compounds were found to be linear, in agreement with previous calculations [191, 192], [133, 136, 160, 170, 173, 193]. The calculated ground states of Sc-CO and V-CO are of  $^4\Sigma^-$  and  $^6\Sigma^+$  symmetries, in line with the ESR suggestion [153, 194]. The electronic ground state of the Ti-CO compound is found to be of  $^5\Delta$  symmetry. According to our calculated bond dissociation energies (BDE in Table 2.7), relative to the Sc( $^4F$ )-, Ti( $^5F$ )-, and V( $^6D$ )-CO( $^1\Sigma^+$ ) asymptotes, Sc is found to be most strongly bound, Ti the next most strongly bound, and V the most weakly bound, in agreement with previous high-level calculations [170]. In contrast to the Sc-CO case, the metal-carbon bond length in low-spin state is shorter than that of the high-spin one. It should be noted that, for the Fe-, Co-, and Ni-CO molecules, the metal-carbon bond length was calculated to be always shorter in the high-spin state than in the low-spin one (ground state). The bond dissociation energies of the high-spin states, with respect to the atomic ground electronic states in taking into account the  $4s \rightarrow 3d$  promotion energies (Table 2.6), were found to be -16.8, -26.6, -20.6 kcal/mol, respectively for Sc-, Ti-, and V-CO. For the low-spin states of Sc-, Ti-, and V-CO, the bond dissociation energies were calculated to be -8.4, -9.3, and -7.8 kcal/mol, respectively. In previous theoretical works, with a pure non-local functional [136] and with the second-order Møller-Plesset ( $MP_2$ ) [193], doublet Sc-CO was predicted to be either unbound or very weakly bound ( $r_{ScC} > 3.5 \text{ \AA}$ ). Frey and co-worker [193] found a very small donation and back-donation in doublet state ( $^2\Sigma^+$ ) indicating a very weak interaction between the ground state of Sc ( $^2D$ ) and the carbon monoxide. Nevertheless, according to our calculations, the  $^2\Pi$  state of Sc-CO, derived from the Sc  $^2F(3d^24s^1)$  configuration is bound relative to the ground state of Sc by 8.4 kcal/mol, because a best  $\pi$  back-bonding. However, both states of these molecules are stable thermodynamically, but the low-spin state corresponds to a metastable complex. This feature is illustrated in Fig. 2.7, in the Ti-CO case.

---

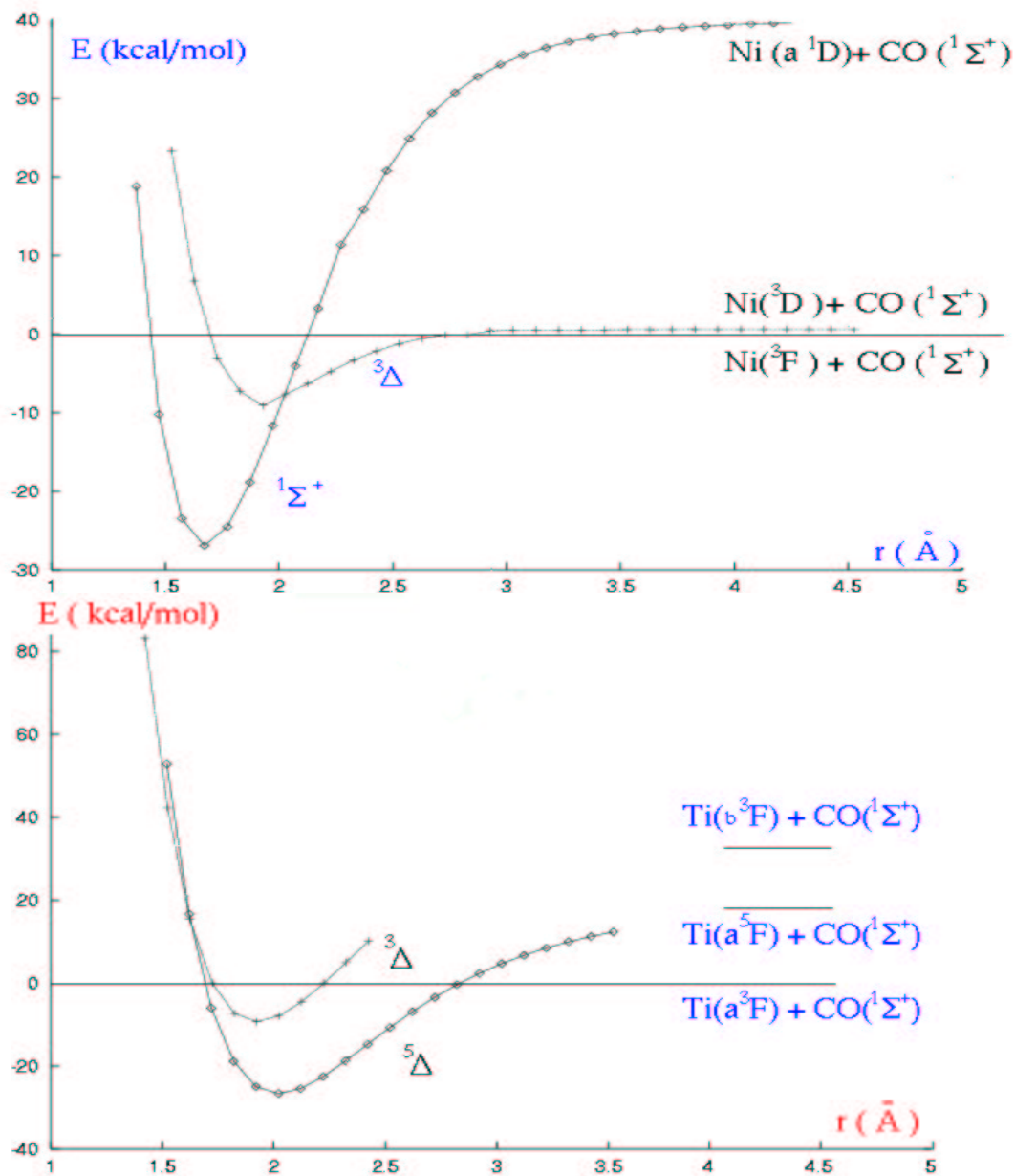


FIG. 2.7 – Inter system crossing between the  $3\Delta$  and  $1\Sigma^+$  curves of Ni-CO (Above). Two low-lying state of Ti-CO (Bottom)

### 2.4.2.2 Bonding considerations

The bonding in the transition-metal complexes are classically explained by a simple donor-acceptor mechanism. The strength of the M-CO bond is determined by a balance between  $\pi$  back-donation from the metal to the CO  $\pi^*$  orbital (which could be correlated to the C-O bond length), and  $\sigma$  donation from the carbon lone pair to the vacant orbital of the metal (which could be correlated to the M-C distance). The latter interaction ( $\sigma$  donation) is essentially repulsive. To reduce this repulsion, several mechanisms were suggested [136, 170]. In particular, the symmetry of the ground state corresponds to a minimal occupation of the  $\sigma$  orbitals and to a maximal occupation of the  $\pi$  one. Moreover, the multiplicity is lowered with respect to the formal ground state by the spin pairing of some  $d$  electrons which lowers the stabilizing exchange interactions [136, 195]. However, these rules are limited and often fail to predict the right configuration of the ground state. The ground state of Cr-, and Mn-CO, for instance, is wrongly predicted to belong to the  $^5\Sigma^+$  and  $^4\Pi$  states. As already pointed out by Frenking and co-workers [196], [5], it is impossible to find a correlation either between the M-C bond length and ligand $\rightarrow$ metal donation, or between C-O bond length and metal $\rightarrow$ ligand back donation. Therefore, the classical model of the chemical bonding (donation/back-donation on the ground of the individual molecular orbitals) should be regarded as a qualitative scheme to understand some metal-ligand interactions, but not as a quantitative model. It is only the total electron distribution obtained by summing the densities of the electrons in all the molecular orbitals that has a real physical significance, because of the noninvariance of molecular orbitals.

To study of the total electron density properties, we have undertaken the topological analysis of the electron density distribution function within the AIM framework [13] and the electron localization function of Becke and Edgecombe [12].

#### **What can be learned from the AIM analysis ?**

The AIM analysis enables to estimate the net electronic transfer from the metal to the carbonyl moiety by integrating the electron density over the metal atomic basin, in addition the delocalization indexes  $\delta(M, C)$  introduced by Fradera et al [112] provide a complementary quantitative information on the nature of the metal-carbonyl bond. It is worth recalling that these latter indexes, actually derived from a statistical point of view considering the va-

---



riance and covariance of the atomic populations, were previously introduced by Cioslowski and Mixon [110] and later (with orbital invariance) by Ángyàn et al [111] as “topological bond orders”. Another traditional AIM set of criteria is formed by the values of the density, of its laplacian and of the density of energy calculated at the bond critical point, which indicates if the interaction belongs to the closed shell or to the electron shared interaction.

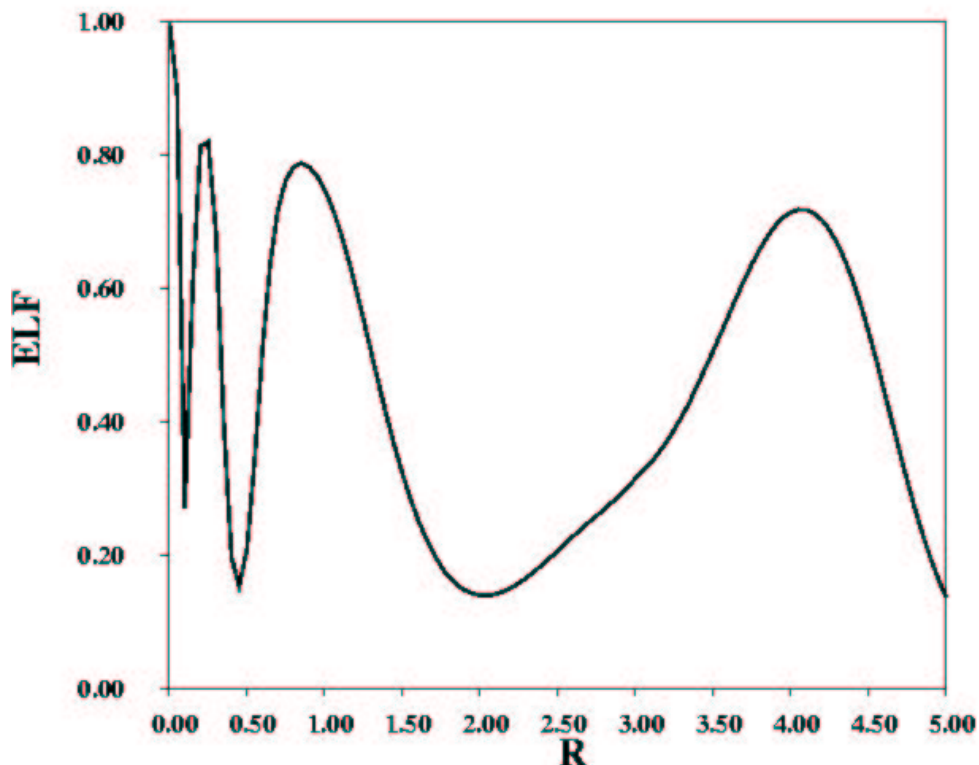
#### **What can be learned from the *ELF* analysis ?**

The partition of the molecular space provided by the *ELF* analysis intends to give a more chemical insight than the AIM one. In particular, the study of the *ELF* basins is expected to describe how the charge transfer is spread over the carbonyl moiety and also to indicate where are the unpaired electrons are localized. The *ELF* analysis of the  $M-CO$  complexes yields seven basins, three core basins namely  $C(M)$ ,  $C(C)$  and  $C(O)$  and four valence basins accounting for the oxygen lone pairs  $V(O)$ , for the  $CO$  bond  $V(C, O)$ , for the carbon-metal bond  $V(M, C)$  and for the free valence of the metal  $V(M)$ . It is interesting to note that the formation of a  $M-CO$  complex corresponds to a global tautomorphic process in the vocabulary introduced by Krokidis et al [127] because the number of basins is identical in the isolated subunits. Such a process, in which the synaptic order of one basin is increased betokens the formation of a dative bond (see examples in [127], [128]). From a rigorous point of view the standard expression of the *ELF* [12] is only valid for closed-shell systems described by a single determinant. However, it can be used for open-shell systems for which acceptable results have been obtained, for example it yields similar atomic shell populations compared to those obtained with a spin-polarized formula [144] and realistic populations in the case of radicals [115].

Chemists generally consider the  $3d$  orbital electrons of transition metal elements as valence electrons because of the stepwise occupation of these orbitals and of the accessibility of oxidation number greater than 2. The *ELF* partition associates electron density to core and valence regions. It does not use the orbital concept. The *ELF* profile of a transition metal atom such as Mn (figure 2.8) evidences a shell structure with 3 core shells, namely K, L and M, and an external valence shell. The minimum of the function before the valence shell determines the core radius which is 2.07 a.u. [144]. The value of the electron density integrated over the core sphere amounts 22.8  $e$  whereas the valence shell population is 2.2  $e$ . Therefore, the five “valence” electrons of the traditional representation much more

---

contribute in the topological sense to the core density than to the valence one. For the main group elements Ca and Ga flanking the first series of transition, the core radii are 2.55 and 1.60 a.u., respectively and the core radii of the transition metal elements fall within this range. It is worth noting that the valence shell population is always larger than its expectation (2 or 1) which can be interpreted by a leaking from the M shell due to the ambivalent core-valence nature of the  $d$  functions in the orbital model. In this paper we will adopt the notation  $[Ar]c^xv^yl^z$  for the electronic configurations of the metal atoms in the complex.  $[Ar]$  denotes 9 electron pairs of the core,  $c$  the extra core electrons localized within the core which correspond to the  $d$  electrons in the delocalized orbital scheme ( $\sigma, \pi, \delta$ ),  $v$  the free valence electrons of the metal ( $\sigma$  orbital) and  $l$  the electrons transferred to the ligand ( $\pi^*$  orbitals),  $x, y$  and  $z$  are the real partial occupancies of the three relevant regions of the molecular space which satisfy  $x + y + z = Z - 18$ .

FIG. 2.8 – *ELF* profile for Mn.

### 2.4.3 Metal-carbonyl bonding analysis.

#### 2.4.3.1 AIM analysis.

Table 2.8 presents the quantitative data of the AIM analysis of the metal carbonyl interaction, namely the electron density, laplacian of the electron density at the M-C bond critical point, metal atom net charge and M-C delocalization index.

M	state	q(M)	$\langle S_z \rangle$	$\delta(\mathbf{M}, \mathbf{C})$	$\rho(\mathbf{bcp})$	$\nabla^2(\mathbf{bcp})$	q(M) <sup>a</sup>
Sc	<sup>4</sup> $\Sigma^-$	0.71	1.04	1.24	0.0856	0.3657	0.514
	<sup>2</sup> $\Pi$	0.39	0.29	0.86	0.0690	0.2194	
Ti	<sup>5</sup> $\Delta$	0.59	1.58	1.22	0.0917	0.3989	0.355
	<sup>3</sup> $\Delta$	0.46	0.82	0.84	0.0760	0.2337	
V	<sup>6</sup> $\Sigma^+$	0.48	2.13	1.20	0.0975	0.4252	0.247
	<sup>4</sup> $\Delta$	0.35	1.29	1.10	0.1056	0.3501	
Cr	<sup>7</sup> $A'$	0.38	2.71	0.82	0.0732	0.1799	0.228
	<sup>7</sup> $\Sigma^+$	0.33	2.73	0.90	0.0759	0.3056	0.164
Mn	<sup>6</sup> $\Pi$	0.53	2.64	1.04	0.0958	0.4227	
	<sup>4</sup> $\Pi$	0.46	1.72	1.28	0.1287	0.4618	0.300
Fe	<sup>3</sup> $\Sigma^-$	0.31	1.0	1.76	0.1947	0.6031	0.180
	<sup>5</sup> $\Sigma^-$	0.26	2.34	1.14	0.1216	0.5734	
Co	<sup>2</sup> $\Delta$	0.29	0.5	1.14	0.1998	0.6239	0.244
	<sup>4</sup> $A'$	0.25	1.34	1.0	0.1129	0.2829	
Ni	<sup>1</sup> $\Sigma^+$	0.29		1.74	0.2029	0.6550	0.109
	<sup>3</sup> $\Delta$	0.23	0.87	1.12	0.1300	0.3951	
Cu	<sup>2</sup> $A'$	0.22	0.36	1.08	0.1277	0.3758	0.181
	<sup>2</sup> $\Sigma^+$	0.18	0.44	1.10	0.1313	0.5501	0.076

TAB. 2.8 – AIM analysis of MCO complexes : net atomic charge q(M), metal atom basin integrated spin projection  $\langle S_z \rangle$ , delocalization index  $\delta(\mathbf{M}, \mathbf{C})$ , electron density at the bond critical point and its laplacian  $\rho(\mathbf{bcp})$ ,  $\nabla^2(\mathbf{bcp})$ . (a) NBO net charge [133] (for all complexes except MnCO ROB3LYP calculations).

The common features of the electron density analysis are :

1. the electron transfer from the metal to the carbonyl which is larger than that previously calculated by Adamo et al [133] using the NPA approach,
2. the laplacian of the electron density at the MC bond critical point which is large and positive,
3. the energy density at the same point which is small and negative.

In all cases the interaction can be characterized as a closed shell interaction involving a charge transfer, in other words as expected the MC bond is a dative bond. However, differences appear which enables to classify the complexes in three groups consistent with the spin state change.

high spin complexes. The net electron transfer is rather large, i. e.  $0.5 \pm 0.1$  for the three complexes and the delocalization index close to 1.2. The electron density at the bond critical point is 0.09, the laplacian ranging from 0.34 to 0.42 and the energy density of the order of -0.015.

low spin complexes. In the low spin complexes the electron transfer is about the half of that calculated for the high spin species whereas the delocalization indexes are larger ( $\sim 1.6$ ). At the bond critical point the electron density and the laplacian are almost two times larger than in the high spin case. The energy density is also larger in magnitude ( $\sim -0.1$ ).

conserved spin multiplicity complexes. The spin multiplicity of CrCO, MnCO and CuCO is the same as in the ground state free metallic atoms. In all complexes the charge transfer is rather low as well as the delocalization index, especially for the two bent complexes CrCO and CuCO. The properties calculated at the bond critical point are similar to those of the high spin complexes.

For the linear complexes, the variation of the spin multiplicity appears to be the driving force which governs the metal carbonyl interaction. To this respect, MnCO appears to be intermediate between the high and low spin complexes, because its charge transfer is close to the low spin value whereas the values of the other indicators fall in the high spin group. The behavior of the two bent complexes is characterized by small charge transfers and delocalization indexes, but it is nevertheless close to that of MnCO.

---

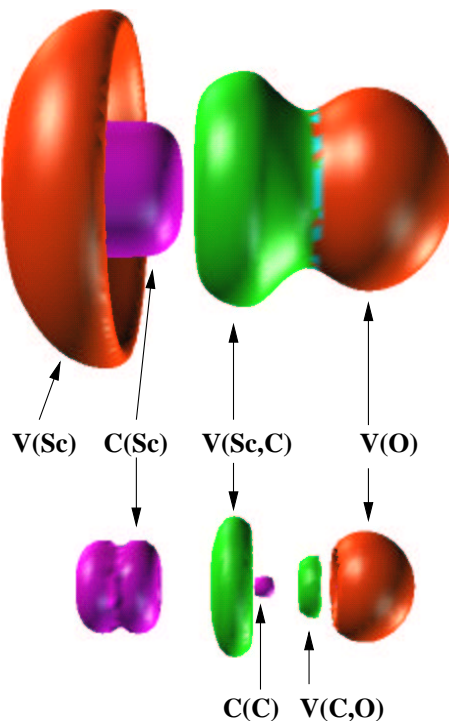
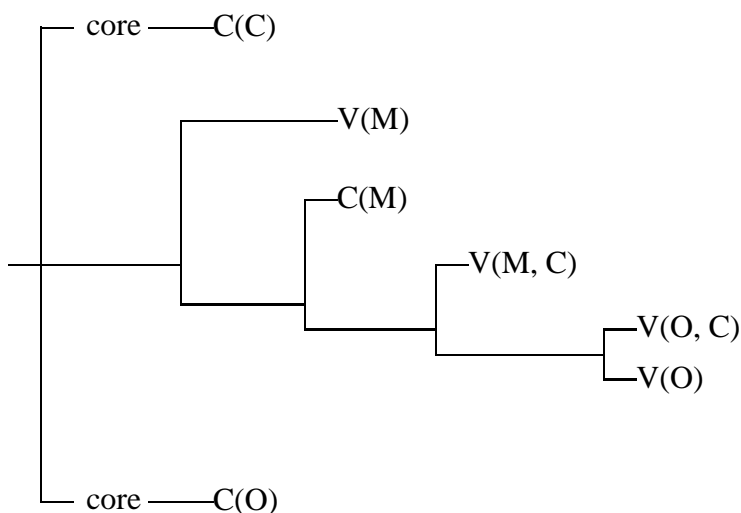
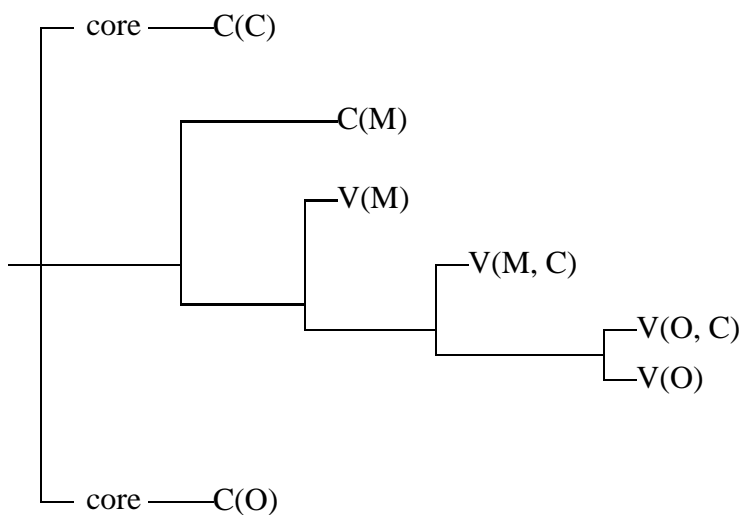
2.4.3.2 *ELF* analysis.

FIG. 2.9 – Localization domains of ScCO. The bounding isosurfaces are  $ELF=0.30$  (top) and  $ELF=0.80$  (bottom).

The localization domains of ScCO are displayed in figure 2.9 which is representative of the linear complexes. There are three core basins : C(Sc), C(C) and C(O) and four valence basins V(Sc), V(Sc, C), V(C, O) and V(O). The value of  $ELF$  at the attractor of V(Sc) is rather low and therefore the associated domain does not exist for  $ELF=0.8$ . The localization reduction diagram [129], [197] of all linear complexes display a unique pattern shown below. The complex can be considered as a molecule as the first separations occur between the C(C) and C(O) domains from the remaining part. The next separation concerns the V(M) monosynaptic domain, the metal atom core remaining in the same reducible domain as the carbonyl valence attractors, this can be interpreted as a result of the ambivalent (core-valence) character of the  $3d$  subshell. After the separation of the C(M) domain, the diagram reflects the electronegativity difference of C and O, this latter atom keeping its valence structure at a rather large  $ELF$  value. This can also be understood as the effect of the polarization of the CO bond.



In the case of the two bent structures (for example  $CuCO$  in figure 2.10), the localization reduction diagram is quite different :



Here, the  $C(M)$  domain is separated before the  $V(M)$  one which is consistent with the stability of the  $d^5$  and  $d^{10}$  configurations of the metal core, it appears therefore that the  $3d$  subshell has less valence character than in the other  $d^n$  configurations. Within the *ELF* analysis the density arising from the  $d$  subshell much more belongs to the metal core than to the valence. This statement which is justified by the *ELF* density partition is consistent with the traditional assignment of  $d$  orbitals in main group elements but is rather unusual for transition metals. However, this does not imply that  $d$  basis function do not participate to the bonding in the actual approximate expansion of the wave function. The ambivalent

contribution of the  $d$  basis functions is testified by the variance of the  $C(M)$  and  $V(M)$  populations.

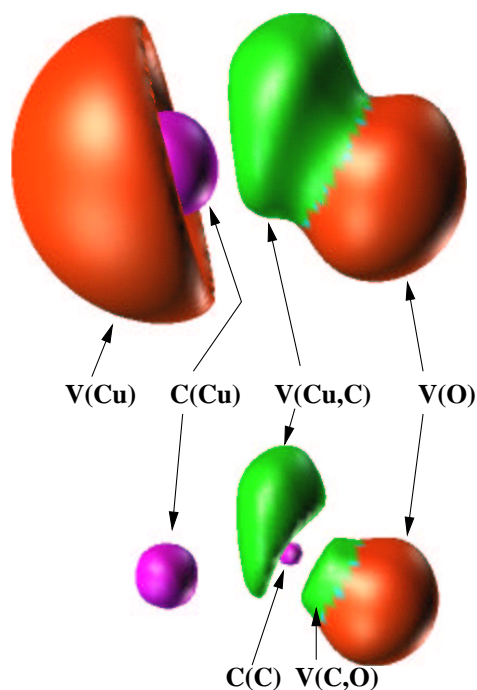


FIG. 2.10 – Localization domains of  $CuCO$ . The bounding isosurfaces are  $ELF=0.30$  (top) and  $ELF=0.70$  (bottom).

Table 2.9 gathers the ELF population analysis of the nine complexes in their ground state and in their first excited states. As in all cases the CO moiety appears to be a well defined chemical subunit, it is convenient to introduce the net electronic transfer from the metal atom to CO as the difference of the atomic number of the metal and of the sum of the core  $C(M)$  and monosynaptic valence  $V(M)$  basin populations, i. e.

$$\delta q = Z - \bar{N}(C(M)) - \bar{N}(VM) \quad (2.1)$$

state	C(M)		V(M)		V(C, M)			V(C, O)		V(O)		$\delta q$
	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\Delta$	$\bar{N}$	$\Delta$	$\bar{N}$	$\Delta$	
Sc $^4\Sigma^-$	19.11	0.57	0.86	0.39	3.46	0.39	0.90	2.56	-0.47	4.78	0.56	1.03
$^2\Pi$	18.73	0.23	1.78	0.04	2.96	0.16	0.40	2.82	-0.21	4.44	0.22	0.49
Ti $^5\Delta$	20.24	1.12	0.80	0.36	3.31	0.40	0.84	2.61	-0.42	4.74	0.52	0.96
$^3\Delta$	19.76	0.68	1.75	0.12	2.86	0.14	0.30	2.90	-0.13	4.40	0.18	0.49
V $^6\Sigma$	21.59	1.76	0.52	0.24	3.20	0.31	0.64	2.68	-0.35	4.70	0.48	0.89
$^4\Delta$	20.77	1.10	1.68	0.14	2.92	0.18	0.36	2.89	-0.14	4.44	0.22	0.55
Cr $^7A'$	23.0	2.46	0.40	0.19	3.14	0.24	0.58	2.65	-0.38	4.59	0.37	0.60
$^7\Sigma^+$	22.57	2.26	0.90	0.42	2.99	0.24	0.43	2.86	-0.17	4.48	0.26	0.53
Mn $^6\Pi$	23.09	2.15	0.98	0.43	3.40	-0.04	0.84	2.61	-0.42	4.68	0.46	0.93
$^4\Pi$	22.95	1.84	1.14	-0.15	3.32	-0.10	0.76	2.65	-0.38	4.70	0.48	0.91
Fe $^3\Sigma^-$	23.83	0.91	1.08	0.06	3.42	0.03	0.86	2.65	-0.38	4.79	0.57	1.09
$^5\Sigma^-$	24.19	1.81	1.02	0.44	3.26	0.40	0.70	2.82	-0.21	4.47	0.25	0.79
Co $^2\Delta$	25.50	0.48	0.41	0.02	3.46	0.00	0.90	2.63	-0.40	4.77	0.55	1.09
$^4A'$	25.76	1.15	0.71	0.16	3.03	0.12	0.47	2.75	-0.28	4.52	0.30	0.53
Ni $^1\Sigma^+$	26.70		0.28		3.37		0.81	2.66	-0.37	4.78	0.56	1.02
$^3\Delta$	26.68	0.68	0.62	0.18	3.18	0.10	0.62	2.74	-0.29	4.55	0.33	0.70
Cu $^2A'$	27.86	0.18	0.52	0.18	3.12	0.09	0.56	2.73	-0.30	4.52	0.30	0.62
$^2\Sigma^+$	27.80	0.20	0.65	0.24	2.94	0.04	0.38	2.95	-0.08	4.40	0.18	0.55

TAB. 2.9 – ROB3LYP/6-311G(2d) Basin populations  $\bar{N}$ , integrated half spin densities  $\langle S_z \rangle$ , population differences with respect to free carbon monoxide  $\Delta$  and net electron density transfer towards ligand  $\delta q$ .

### High spin complexes.

The population analysis of the high spin complexes in their ground state is characterized by the decrease of the net charge transfer with the increase of the metal atomic number, or said in other words with the increase of the metal atom electronegativity which is consistent with basic chemical intuition. As a consequence, the absolute variations of the V(C,M), V(C,O) and V(O) populations with respect to uncomplexed carbon monoxide behave consistently. Moreover, as displayed in figure 2.11, the CO internuclear distance is nicely correlated to the V(C,O) population. Another interesting feature of the high spin complexes is the distribution of the spin density over the C(M), V(M) and V(C,M) basins. This is not due to the lack of self-interaction correction in the DFT scheme because very close values of the integrated spin density over these basins are calculated at the Hartree-Fock (restricted open shell) level. The integrated spin densities in the  $M_S = S$  state (1.14, 2.24 and 3.52 for Sc, Ti and V, respectively) suggest that the local core configurations are dominated by the  $[\text{Ar}]d^1$ ,  $[\text{Ar}]d^2$  and  $[\text{Ar}]d^3$  configurations, the weight of the remaining



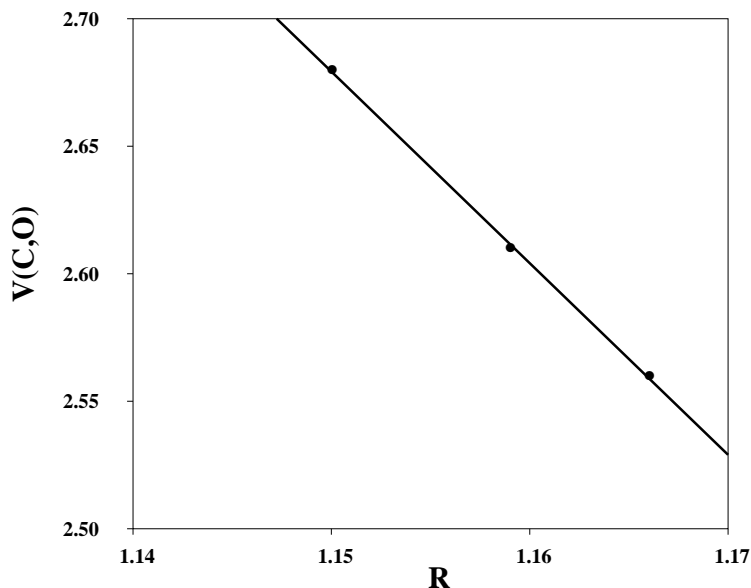


FIG. 2.11 –  $V(C, O)$  population in a. u. vs. CO internuclear distance in Å

$[Ar]d^2$ ,  $[Ar]d^3$  and  $[Ar]d^5$  increasing with  $Z$ . The trends of the basin populations of FeCO ( $^5\Sigma^-$ ) and NiCO ( $^3\Delta$ ) are consistent with those previously described for ScCO, TiCO and VCO, except that the  $V(C,O)$  population in NiCO is less than in FeCO. The local configurations of the metallic cores are dominated by the  $[Ar]d^6$  and  $[Ar]d^9$  configurations. It is possible to propose an occupation scheme in terms of the occupancy of  $C(M)$ ,  $V(M)$  and of the net transfer to the ligand written as :  $c^x v^y l^z$  in which  $c$ ,  $v$  and  $l$  stand for  $C(M)$ ,  $V(M)$  and the transferred charge. The real  $x, y, z$  values can be then interpreted as arising from resonance contributions with integer values. The multiplicity is given by Hund's rule by considering the core configuration  $[Ar]c^{n+2}$  where  $n = Z - 20$ . Therefore in the high spin case the most probable resonance structures which are consistent with the spin multiplicity are  $[Ar]c^{n+2}$ ,  $[Ar]c^{n+1}v^1$ ,  $[Ar]c^{n+1}l^1$ ,  $[Ar]c^n l^2$  and  $[Ar]c^{n-1}v^1 l^2$ . As the ground states of ScCO, TiCO and VCO belong respectively to the  $\Sigma$ ,  $\Delta$  and  $\Sigma$  irreducible representations, the occupancy of  $l$  must be 0 or 2, whereas that of  $v$  should be either 0 or 1. For example the following tentative weights enable to recover the populations and integrated spin densities of  $C(M)$  and  $V(M)$  and the transferred charge :

ScCO [Ar] $c^3$  (14%) [Ar] $c^2v^1$  (32%) [Ar] $v^1l^2$  (54%)

TiCO [Ar] $c^4$  (20%) [Ar] $c^3v^1$  (32%) [Ar] $c^1v^1l^2$  (48%)

VCO [Ar] $c^5$  (48%) [Ar] $c^4v^1$  (8%) [Ar] $c^2v^1l^2$  (44%)

The weight of the [Ar] $c^{n+2}$  limit structure increases with  $Z$  whereas that of [Ar] $c^{n-1}v^1l^2$  undergoes the opposite trend.

#### Conserved spin multiplicity complexes.

Only MnCO whose ground state is  $^6\Pi$  can be directly compared with the other linear complexes. The main difference from the high spin complexes is that there is no spin density in the V(C, Mn) basin. The populations and integrated spin densities of C(Mn) are consistent with a resonance picture involving the two configurations [Ar] $c^6v^1$  (53%), and [Ar] $c^4v^1l^2$  (47%).

In the bent structures, the local core configurations are [Ar] $c^5$  and [Ar] $c^{10}$  for CrCO and CuCO, respectively. As shown in figure 2.12 the  $\angle OCM$  is such as the electron density transfer from the metal is maximized. This transfer occurs mostly between the V(M) and V(C, M) basins and as a consequence the remaining spin density is shared between them.

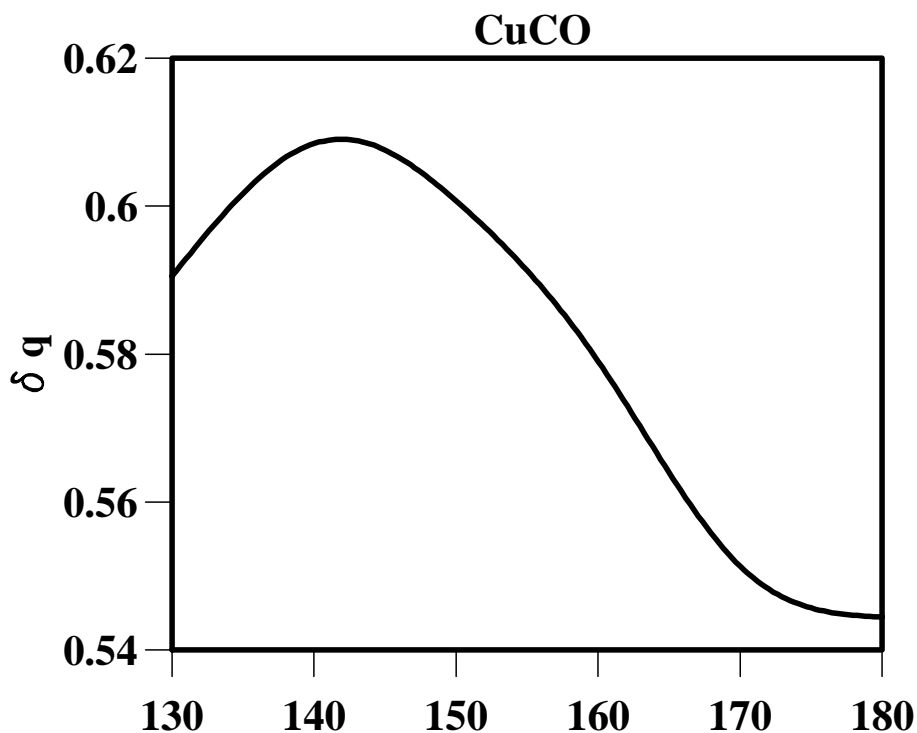


FIG. 2.12 – Total charge transfer vs. bent angle in the CuCO complex.

### Low spin complexes

The net electron density transfer  $\delta q$  is of the order of 1  $e$  for FeCO, CoCO and NiCO in their ground state and about the half for the excited states of ScCO, TiCO and VCO. The V(M) populations of these three latter complexes are greater than 1.5  $e$  whereas the core populations are less than their expectations (i.e. 18.73 for Sc, 19.76 for Ti and 20.77 for V). The behavior of Co and Ni is different because their V(M) populations are less than 0.5  $e$  and their cores populations are larger than the expectations. Fe follows the expectation, i.e.  $\bar{N}(C(Fe)) \sim 24$ ,  $\bar{N}(VFe) \sim 1$ . For the  $M_S = S$  components of the multiplets, the spin density is essentially located in the C(M) basin above all for Fe and Co. As in the high spin case, the multiplicity is given by the Hund's rule applied to the  $[Ar]c^{n+2}$  configuration. The other configuration consistent with this multiplicity are thus  $[Ar]c^n v^2$  and  $[Ar]c^{n-2} l^4$ . As there is no spin density within the CO moiety, the  $l$  occupancy should be 0 or 4; for the same reason that of  $v$  is 0 or 2. Possible weights of these configurations are :

FeCO     $[Ar]c^8$  (25%)     $[Ar]c^6 v^2$  (50%)     $[Ar]c^4 l^4$  (25%)

CoCO     $[Ar]c^9$  (55%)     $[Ar]c^7 v^2$  (20%)     $[Ar]c^5 l^4$  (25%)

NiCO     $[Ar]c^{10}$  (61%)     $[Ar]c^8 v^2$  (14%)     $[Ar]c^6 l^4$  (25%)

Core shapes and geometries.

The local core configurations of the bent structures, as given by the population and integrated spin density of the core basins, are  $^6S$  and  $^1S$  for Cr and Cu, respectively. For linear structures, the combination of the core population and core spin density is never consistent with a local  $S$  state but rather with  $P$  or  $D$ . Around the Cr and Cu core, the *ELF* function has a local spherical symmetry whereas for the other atoms it is cylindrical. In this latter case, the Pauli repulsion between V(C, M) and C(M) and V(M) is minimized in the linear geometry where V(C, M) and V(M) are in opposition with respect to C(M).

In the bent complexes the *ELF* function around the metal nucleus has a local spherical symmetry and therefore the molecular axis of the ligand is not a preferred direction for the core symmetry. Moreover, the density available for the transfer belongs entirely to V(M) at infinite distance and the transfer is made easier when the distance between the V(C, M) and V(M) attractors is decreased.

### 2.4.3.3 Estimate of topological donation and back donation.

Within the Dewar Chatt Duncanson scheme the donation is defined as an electronic transfer from the ligand toward the metal that involve the canonical orbitals of symmetry  $\sigma$ . The back donation is the contribution of the  $\pi$  canonical orbitals to an electronic transfer in the opposite direction. As the topological partitions enable us to distinguish metal and ligand moieties, it is possible to estimate quantitatively the donation and the back donation by considering the contributions of the orbitals of each symmetry to the localization basins of one of the moieties. Consider for example the ScCO complex and the AIM partition. The sum of the  $\sigma$  orbitals to the carbon and oxygen atomic basins is  $9.86 e$  instead of 10 and therefore the AIM  $\sigma$ -donation is  $10.0-9.86=0.14 e$ . The  $\pi$ -back donation is  $0.78 e$  because the  $\pi$  orbitals contribute for  $4.78 e$  to ligand atomic basins.

The analysis of *ELF* yields a different set of values because the whole  $V(C, M)$  basin is assigned to the ligands according to its appearance in the bifurcation diagram whereas in the AIM partition it is shared between the metal and carbon atomic basins. We have therefore to consider the  $\sigma$  and  $\pi$  contributions to the  $C(C)$ ,  $C(O)$ ,  $V(C, M)$ ,  $V(C, O)$  and  $V(O)$  basins. For the ScCO complex, the donation amounts to  $-0.03$  (it is in fact a back donation) and the back donation to  $1.02 e$ .

The AIM and *ELF* donations and back donations of the linear ground state complexes are listed in table 2.10.

	donation			back donation		
	AIM	<i>ELF</i>	NBO	AIM	<i>ELF</i>	NBO
ScCO	0.14	-0.03	0.171	0.78	1.05	0.339
TiCO	0.17	0.02	0.188	0.69	0.87	0.273
VCO	0.21	0.08	0.201	0.64	0.82	0.230
FeCO	0.42	-0.02	0.300	0.68	1.08	0.245
CoCO	0.41	0.0	0.313	0.67	1.09	0.281
NiCO	0.41	0.06	0.347	0.68	1.06	0.230

TAB. 2.10 – AIM, *ELF* and NBO [133] donations and back donation of the linear MCO high spin and low spin complexes in their ground state.

As a general rule the *ELF* partition yields negligible donation values and therefore the back donation represents almost the whole charge transfer. The AIM back donation is

always on the order of  $0.7 \pm 0.1$  whereas the donation is on the order of  $0.17 \pm 0.04$  for the high spin complexes and of 0.41 for the low spin ones. With respect to the NBO analysis of Adamo and Lelj [133] the AIM net charge on the metal atom is always larger which is consistent with the  $M^+CO^-$  picture. Consequently, the AIM values of donation and back donation are also larger. The picture obtained from the *ELF* partition scheme supports the  $M^+CO^-$  structure.

#### 2.4.4 Conclusions

The formation of a MCO complex in which M is a transition metal atom of atomic number  $Z = 20 + n$  obeys the following rules :

1. Except for  $n = 4, 5, 9$ , the spin multiplicity obeys Hund's rule for the configuration  $[Ar]c^{n+2}$
  2. The averaged local configuration of the core is rather  $[Ar]c^n$  except for Cr and Cu for which it is  $[Ar]c^{n+1}$  as expected from the electronic configuration of the ground state of the free atom.
  3. For  $n < 4$  the stable configuration multiplicity is  $n + 3$ . Because the local core configuration is mostly  $[Ar]c^n$ , two unpaired electrons can be shared by the metal valence basin, the ligand and the metal core. Therefore the total charge transfer and the  $V(M)$  population are both close to 1. Moreover, the integrated spin densities over  $V(M)$  and  $V(C, M)$  are also close to 1.
  4. For  $n = 5$ , the interaction in the ground state can be described in terms of two resonance structures : one with 4 unpaired electrons in  $C(Mn)$ , one in  $V(Mn)$  and a pair transferred to the ligand, the other with 6 electron in  $C(Mn)$  and one in  $V(Mn)$ .
  5. For  $n > 5$  the ground state multiplicity is  $9 - n$ . One electron pair can be shared by the ligand,  $V(M)$  and in part  $C(M)$ . There is no spin density within  $V(M)$  and  $V(C, M)$ .  $\delta q$  is close to 1 and the  $V(M)$  population is less than 1.
  6. For Cr and Cu, the *ELF* function is spherically symmetrical in the core region of the metal, only one electron can be distributed over  $V(M)$  and  $V(M, C)$ . The charge transfer from the metal is maximized for a bent structure.
-

7. For all other metals, the local symmetry of *ELF* in the metal core is cylindrical which favors the linear geometry of the complex.
8. In the case of linear complexes it is possible to estimate the donation and back-donation contribution to the net charge transfer. In the *ELF* analysis the donation contribution is almost negligible.

**Acknowledgments.**

The authors wish to thank Dr. Alain Sevin for his constant support, stimulating discussion and Dr. H. Gérard for critical reading of the draft manuscript.

---

## 2.5 Les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_n$ et $\text{Ni}(\text{CO})_n$

Pour compléter l'étude précédente sur les complexes monocarbonyles, nous proposons à présent l'analyse topologique des complexes  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  et  $\text{Ni}(\text{CO})_n$  avec  $n \geq 2$ . Le but de cette section n'est pas vraiment de s'intéresser à la chimie de coordination en tant que telle des métaux-carbonyle, mais plutôt d'étudier par l'analyse topologique le processus de liaison entre le métal central et le ligand, quand la coordination du métal augmente.

La nature de l'interaction métal-ligand reste similaire au complexe monocarbonyle et les outils d'analyse de la liaison tel que l'estimation du transfert de charge net du métal vers le ligand carbonyle restent pertinents pour la description de la liaison métal-ligand des complexes polycarbonyles. Nous nous proposons de rationaliser les populations et la densité intégrée de spin par des structures résonnantes  $[\text{Ar}]c^x v^y l^z$ . Cette étude est intégrée dans une publication ASI Nato [21] sur l'analyse de liaison des complexes de métaux de transition par l'approche topologique *ELF*.

Les structures électroniques de  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  ( $n = 1, \dots, 5$ ) et  $\text{Ni}(\text{CO})_n$  ( $n = 1, \dots, 4$ ) ont été étudiées de manière détaillée par Barnes [198] et Blomberg [199] au niveau post-Hartree-Fock. Ces auteurs ont montré que les complexes saturés ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) ont une multiplicité singulet. Les complexes  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  de plus basses stœchiométries ( $n \leq 4$ ) ont une multiplicité triplet à l'état fondamental. Les deux auteurs ont axé leur travail sur la détermination des énergies de liaisons mais ne s'expriment pas sur la liaison chimique.

Notre approche au niveau B3LYP/6-311G(2d) est similaire à celle du travail précédent sur les monocarbonyles. Nos résultats sur l'aspect géométrique des complexes sont globalement en bon accord avec les calculs de Barnes et Blomberg et sont résumés dans le tableau 2.11. La figure 2.13 présente l'évolution de la distance  $r_{\text{FeC}}$  ou  $r_{\text{NiC}}$  en fonction de la coordination du métal ainsi que la stabilisation énergétique du complexe  $\Delta E$  (Fig. 2.14) définie comme :

$$\Delta E = E_{M(\text{CO})_n} - E_{M(\text{CO})_{n-1}} - E_{\text{CO}} \text{ pour } n = 0, 1, 2, 3, 4, 5$$

où  $E_{M(\text{CO})_n}$  est l'énergie totale du complexe  $M(\text{CO})_n$  et  $E_{\text{CO}}$  l'énergie du ligand carbonyle à l'état fondamental ( $^1\Sigma^+$ ).

Complexe	Symétrie	$r_{MC}$	$r_{CO}$	$\Delta E$
$Ni(CO)$	$C_{\infty v}$	1.639	1.154	-64.7
$Ni(CO)_2$	$C_{2v}$	1.747	1.143	-55.9
$Ni(CO)_3$	$D_{3h}$	1.791	1.138	-40.8
$Ni(CO)_4$	$T_d$	1.823	1.136	-22.1
$Fe(CO)$	$C_{\infty v}$	1.774	1.149	-44.8
$Fe(CO)_2$	$C_{\infty v}$	1.807	1.141	-41.7
$Fe(CO)_3$	$D_{3h}$	1.841	1.144	-20.0
$Fe(CO)_4$	$C_{2v}$	1.865	1.140	-28.6
		1.843	1.140	
$Fe(CO)_5$	$D_{3h}$	ax. 1.825	1.139	-29.4
		eq. 1.812	1.139	

TAB. 2.11 – Géométries des complexes  $Fe(CO)_n$  et  $Ni(CO)_n$  au niveau B3LYP/6-311G(2d). Les ligands de  $Fe(CO)_5$  en situation axiale et les ligands équatoriaux sont situés sur l'axe  $C_n$  perpendiculaire au plan de  $Fe(CO)_3$ . Les Angles  $\angle C - Fe - C$  de  $Fe(CO)_4$  pour la position axiale et équatoriale sont respectivement de  $145.2^\circ$  and  $100.1^\circ$ .  $\Delta E$  en kcal/mol.

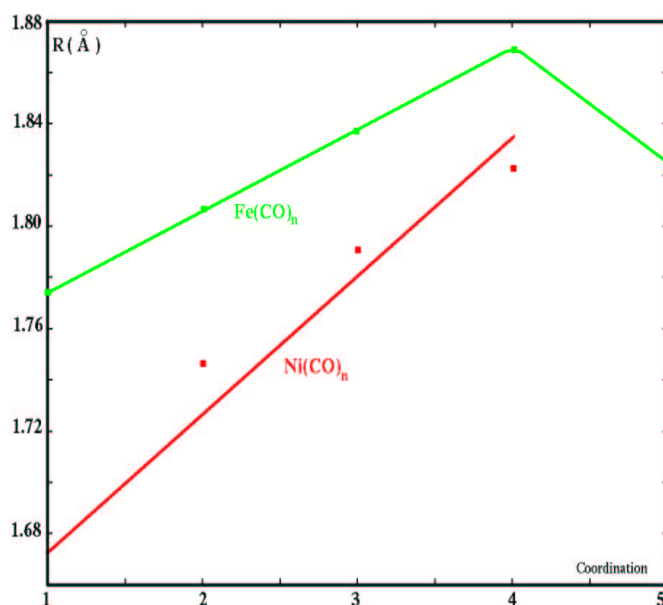


FIG. 2.13 – Évolution de la distance métal-CO suivant la coordination du métal ( $n$ ) pour les complexes  $Fe(CO)_n$  ( $n=1, \dots, 5$ ) et  $Ni(CO)_n$  ( $n=1, \dots, 4$ )

L'augmentation de la distance  $r_{FeC}$  ou  $r_{NiC}$  s'interprète par **un affaiblissement de liaison métal-ligand** avec l'augmentation de la coordination du métal. On peut remarquer la diminution brutale de la distance lors du passage  $Fe(CO)_4$  à  $Fe(CO)_5$  qui s'explique par le



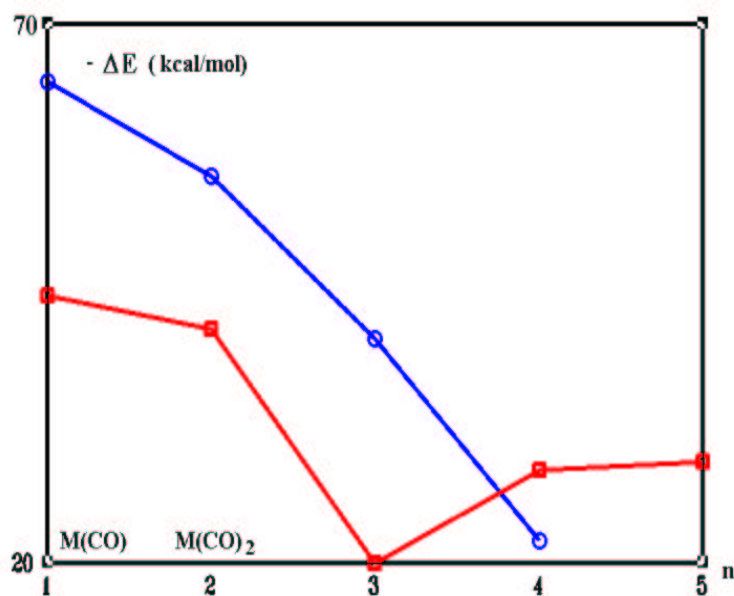


FIG. 2.14 – Évolution de l'énergie de liaison  $\Delta E$  suivant la coordination du métal ( $n$ ) pour les complexes  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  ( $n=1, \dots, 5$ ) (courbe rouge) et  $\text{Ni}(\text{CO})_n$  ( $n=1, \dots, 4$ ) (courbe bleue).

changement de multiplicité de spin entre les complexes (triplet à singulet). Parallèlement, l'évolution de la quantité  $\Delta E$  avec la coordination du métal confirme, par la diminution progressive de  $\Delta E$ , l'affaiblissement de l'interaction métal-carbonyle (Fig 2.14). Contrairement au système  $\text{Ni}(\text{CO})_n$ , on peut constater, la stabilisation du complexe  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  vis à vis du complexe  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Nous pouvons également noter que le passage de la multiplicité de spin triplet pour  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  à une multiplicité singulet pour  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  se traduit par une stabilisation du complexe  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Afin de rationaliser ces données géométriques et énergétiques, nous nous proposons à présent, de caractériser l'interaction métal-carbonyle des complexes  $M(\text{CO})_n$  par l'approche topologique.

### 2.5.1 Les complexes $\text{Fe}(\text{CO})_n$

L'analyse de population des complexes  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  est reportée dans le tableau 2.12. Ce tableau présente notamment le transfert de charge total  $\delta q_{\text{Tot}}$  métal  $\rightarrow$  carbonyle et le transfert de charge par ligand  $\delta q$  définie avec les populations moyennes des bassins C(M) et

$V(\text{M})$  du complexe selon :

$$\delta q_{tot} = Z(\text{M}) - \bar{N}[\text{C}(\text{M})] - \bar{N}[\text{V}(\text{M})] \quad (2.2)$$

$$\delta q = \frac{\delta q_{Tot}}{n} \quad (2.3)$$

$n$	C(Fe)		V(Fe)		V(Fe, C) <sub>ax.</sub>		V(Fe, C) <sub>eq.</sub>		$\delta q_{Tot}$	$\delta q$
	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$		
1	23.83	0.91	1.08	0.06	3.42	0.03			1.09	1.09
2	23.80	0.92	0.71	0.04	3.14	0.04			1.49	0.75
3	23.72	0.70			3.18	0.11	3.25	0.06	2.28	0.75
4	23.47	0.58			3.03	0.10	3.06	0.04	2.53	0.63
5	23.28				2.81		3.03		2.72	0.54

TAB. 2.12 –  $\text{Fe}(\text{CO})_n$  : population moyenne des bassins  $\bar{N}$ , densité moyenne de spin intégrée  $\langle S_z \rangle$  et le transfert de charge net total du métal vers les ligands  $\delta q_{Tot}$ .  $\delta q$  est le transfert de charge par ligand.

L'addition d'un  $\text{CO}$  sur  $\text{Fe}(\text{CO})$  pour former  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  provoque une distorsion torique du bassin  $V(\text{Fe})$  et sa population chute de 1.08 à 0.71 électrons. Cette diminution est corrélée avec l'augmentation de transfert de charge qui dépeuple en partie le bassin  $V(\text{Fe})$ . Parallèlement, la densité de spin reste négligeable dans le bassin de valence  $V(\text{Fe})$ . La densité de spin est presque entièrement localisée dans le cœur  $\text{C}(\text{Fe})$ , ce qui correspond à une configuration locale  $[\text{Ar}]c^8$ . L'addition d'un second ligand entraîne une augmentation du transfert de charge global vers les ligands  $\delta q_{Tot}$  essentiellement due au dépeuplement du bassin de liaison  $V(\text{Fe}, \text{C})$ .

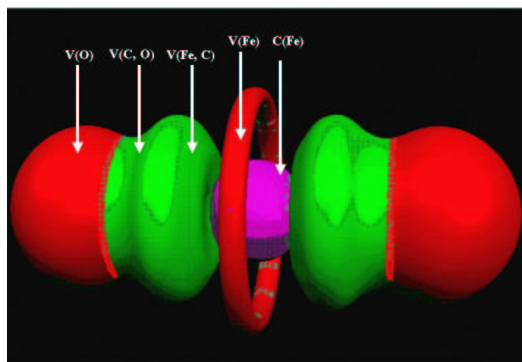


FIG. 2.15 – Domaines de localisation ( $\eta = 0.2$ ) du complexe  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ .

Avec l'addition d'un troisième ligand ( $n=3$ ), on observe la **disparition du bassin V(M)** (dépeuplement complet de la valence). Le cœur C(M) participe majoritairement au transfert de charge global  $\delta q_{Tot}$  qui continue d'augmenter linéairement avec le nombre de ligands pour prendre une valeur maximale de 2.72 avec  $Fe(CO)_5$ . L'addition de ce troisième ligand est consécutive à une augmentation de la densité de spin dans V(Fe, C).

On peut remarquer dans le tableau 2.12 que le transfert de charge global  $\delta q_{Tot}$  augmente progressivement avec la coordination du métal, tandis que le transfert de charge individuel (par ligand)  $\delta q$  diminue avec la coordination (figure 2.16). Le palier lors du passage de  $n = 2$  à  $n = 3$  indique le début de participation du bassin de cœur C(M) au processus de liaison. Cette diminution montre clairement *l'absence de coopération* liante entre les ligands. Chaque carbonyle accepte une certaine quantité de charge qui diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale ( $0.54 e^-$ ) de participation du cœur aux différentes liaisons.

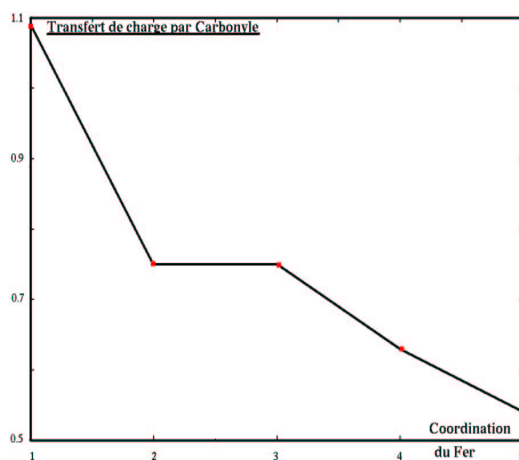


FIG. 2.16 – Évolution du transfert de charge par carbonyle  $\delta q$  suivant la coordination du Fer dans le complexe  $Fe(CO)_n$

De manière similaire aux complexes  $M(CO)_n$ , nous proposons les structures résonnantes des complexes  $Fe(CO)_n$ . Nous avons considéré les structures  $[Ar]c^8$ ,  $[Ar]c^6v^2$  ( $n = 1, 2$ ),  $[Ar]c^6l^2$  ( $n > 2$ ),  $[Ar]c^4l^4$  ( $n < 5$ ) et  $[Ar]c^2l^6$  ( $n = 5$ ). Les différents poids de chacune des structures sont retranscrites dans le tableau 2.13

$[Ar]c^6v^2$  est la structure dominante pour les complexes  $Fe(CO)$  et  $Fe(CO)_2$  tandis que le poids de  $[Ar]c^6l^2$  devient de plus en plus important avec la coordination du Fer. Ce processus est en accord avec l'augmentation du transfert de charge global dont la valeur

$\text{Fe}(\text{CO})$	$[\text{Ar}]c^8$ (25%)	$[\text{Ar}]c^6v^2$ (50%)	$[\text{Ar}]c^4l^4$ (25%)
$\text{Fe}(\text{CO})_2$	$[\text{Ar}]c^8$ (28%)	$[\text{Ar}]c^6v^2$ (35%)	$[\text{Ar}]c^4l^4$ (37%)
$\text{Fe}(\text{CO})_3$	$[\text{Ar}]c^8$ (29%)	$[\text{Ar}]c^6l^2$ (30%)	$[\text{Ar}]c^4l^4$ (41%)
$\text{Fe}(\text{CO})_4$	$[\text{Ar}]c^8$ (16%)	$[\text{Ar}]c^6l^2$ (42%)	$[\text{Ar}]c^4l^4$ (42%)
$\text{Fe}(\text{CO})_5$		$[\text{Ar}]c^6l^2$ (82%)	$[\text{Ar}]c^2l^6$ (18%)

TAB. 2.13 – Structures résonnantes des complexes  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ .

maximale est atteinte pour  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

D'autre part, la disparition du bassin  $V(\text{Fe})$  à partir de  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  implique que le poids de la configuration  $[\text{Ar}]c^8$  (structure en accord à la règle de Hund) diminue logiquement avec la coordination, jusqu'à devenir nulle pour  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Cette évolution est cohérente avec le passage d'un état triplet ( $n=1,2,3,4$ ) à un état singulet ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) pour lequel tous les électrons sont appariés.

### 2.5.2 Les complexes $\text{Ni}(\text{CO})_n$

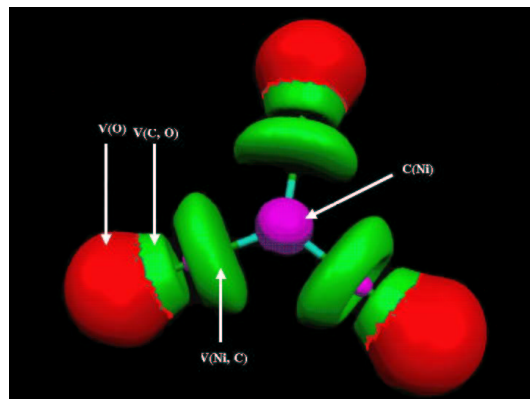
L'évolution des populations pour des bassins de  $\text{Ni}(\text{CO})_n$  est reproduite dans le tableau suivant 2.14

$n$	C(Ni)	V(Ni)	V(Ni, C)	$\delta q_{Tot}$	$\delta q$
1	26.70	0.28	3.37	1.02	1.02
2	26.40	0.07	3.22	1.59	0.79
3	26.05		3.09	1.95	0.65
4	25.59		3.03	2.41	0.60

TAB. 2.14 –  $\text{Ni}(\text{CO})_n$  : population moyenne des bassins  $\bar{N}$ ,  $q_{Tot}$  est le transfert de charge total net du métal vers les ligands et  $\delta q$  est le transfert de charge net par ligand.

Comme pour le Fer, l'ajout d'un ligand  $\text{CO}$  au complexe  $\text{Ni}(\text{CO})_n$  induit une déformation torique du bassin  $V(\text{Ni})$  et sa population diminue de 0.28 à 0.07  $e^-$ , en corrélation avec l'augmentation du transfert de charge vers les ligands.

Pour  $\text{Ni}(\text{CO})_3$  (domaines de localisation représentés sur la figure 2.17), le bassin  $V(\text{Ni})$  disparaît car il est totalement dépeuplé par le transfert électronique vers les ligands. L'ajout d'un ligand à  $\text{Ni}(\text{CO})_3$  dépeuple brutalement le cœur  $C(\text{Ni})$  dont la population chute à 25.59  $e^-$ . La diminution progressive et régulière de  $\delta q$  indique, comme pour les complexes

FIG. 2.17 – Domaines de localisation ( $\eta = 0.7$ ) du complexe  $Ni(CO)_3$ .

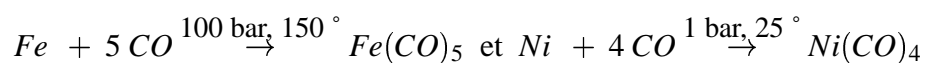
$Fe(CO)_n$ , une absence de coopération entre les ligands dans le complexe. L'addition progressive de ligands dépeuple d'abord la valence du métal  $V(M)$ , puis à partir de  $n = 3$ , le cœur du métal  $C(M)$  est lui aussi dépeuplé pour finalement atteindre une valeur minimale pour le complexe saturé  $Ni(CO)_4$ . De manière similaire à  $Fe(CO)_n$ , les populations sont rationalisées par les structures résonnantes suivantes :

$Ni(CO)$	$[Ar]c^{10}$ (61%)	$[Ar]c^8v^2$ (14%)	$[Ar]c^6l^4$ (25%)
$Ni(CO)_2$	$[Ar]c^{10}$ (57%)	$[Ar]c^8v^2$ (3%)	$[Ar]c^6l^4$ (40%)
$Ni(CO)_3$	$[Ar]c^{10}$ (51%)		$[Ar]c^6l^4$ (49%)
$Ni(CO)_4$	$[Ar]c^{10}$ (40%)		$[Ar]c^6l^4$ (60%)

TAB. 2.15 – Structures résonnantes des complexes  $Ni(CO)_n$ .

### 2.5.3 Validité de la règle des 18 électrons

Partant de la constatation empirique de la préférence des complexes vis à vis d'une certaine coordination, il est établi que beaucoup de complexes suivent classiquement (mais les exceptions sont nombreuses) "**la règle des 18 électrons**", extension de la règle de l'octet pour le groupe principal proposé par Sidwick dans les années 1920. Par exemple, la synthèse de  $Fe(CO)_5$  et  $Ni(CO)_4$  s'effectue "simplement" comme :



Cette "règle" exprime la tendance que les métaux de transition développent pour atteindre la structure de valence du gaz rare dans le cadre du mécanisme formel donneur-accepteur. Ainsi, par exemple pour le complexe  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , l'atome de Fer possède 8 électrons de valence ( $d^6s^2$ ) et chaque ligand carbonyle apporte classiquement 2 électrons à la liaison  $\text{Fe}-\text{CO}$ , totalisant ainsi 18 électrons pour la valence. Cependant, les exceptions sont courantes ( $\text{V}(\text{CO})_6$ , 17 électrons).

Nous pouvons à présent nous intéresser à la validité de la règle des 18 électrons sur ce type de complexes. Pour cela, on effectue la somme des populations moyennes du cœur et celles des bassins de valence connectés au cœur  $\text{C}(\text{M})$ , en retranchant les 18 électrons  $1s^22s^22p^63s^23p^6$ .

$$N_v = \sum_i \bar{N}(\mathbf{V}_i(\mathbf{M})) + \sum_i \bar{N}(\mathbf{V}(\mathbf{M}, \mathbf{C}_i)) + \bar{N}(\mathbf{C}(\mathbf{M})) - 18 \quad (2.4)$$

Le calcul de  $N_v$  donne un résultat de 19.99 et 19.71 pour  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  respectivement. Si on ne considère que les populations de valences  $\text{V}(\text{Ni}, \text{C})$  et  $\text{V}(\text{Fe}, \text{C})$ , on obtient 14.71 et 12.12 électrons. La règle des 18 électrons n'est donc pas reproduite par la décomposition topologique car elle suppose une participation stricte de 2 électrons par ligand, ce qui reste inférieur à la population du bassin  $\text{V}(\text{C})$  du carbonyle isolé.

### 2.5.4 Conclusion

La tendance à saturer la couche de valence à 18 électrons n'est pas validée au vue de l'analyse topologique *ELF*. Cependant, il semble que la participation des électrons de cœur se vérifie à partir d'une certaine coordination (3 pour  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ). Le système  $\text{M}(\text{CO})_n$  est stable tant que les électrons de cœur ont la possibilité de s'impliquer dans le processus de liaison. Le dépeuplement du cœur s'effectue jusqu'à une certaine valeur seuil. Dans la situation de saturation du métal central ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), le transfert de charge par ligand  $\delta q$  est minimal. D'autre part, l'analyse de population met en évidence l'absence de coopération entre les ligands carbonyle dans les complexes, engendrant ainsi une diminution régulière de  $\delta q$ .

# Chapitre 3

## Étude comparative de l'interaction métal-ligand

*Il faut rendre les choses aussi simples  
que possible, mais pas plus simples.*

**Albert Einstein.**

### 3.1 La position du problème

L'analyse topologique des métaux-carbonyle nous a permis de dégager plusieurs points fondamentaux, dont notamment l'importance du caractère accepteur du ligand dans la formation de la liaison métal-ligand. Nous envisageons dans cette section d'examiner l'évolution des propriétés de liaisons avec différents **ligands modèles** dont le caractère donneur et accepteur diffère du ligand carbonyle. Une première comparaison peut être envisagée avec une série isoélectronique au carbonyle ( $14 e^-$ ) avec les ligands  $N_2$  et  $CN^-$  dont la couche de valence reste électroniquement insaturée. L'étude de l'interaction métal-ligand avec un ligand dont la couche de valence est totalement saturée (structure du gaz rare) comme  $H_2O$ ,  $NH_3$  ou  $F^-$  présente également un grand intérêt comparatif avec la série isoélectronique précédente. Pour quantifier les différentes propriétés électroniques de chacun de ces ligands, il est utile de considérer la valeur du potentiel chimique  $\mu$  qui est indicatrice du caractère accepteur d'un atome (assimilé à l'électronégativité de Mulliken) ou d'un ligand. Un ligand

sera un bon accepteur d'électrons si  $\mu$  est franchement négatif.

$\mu$  est définie comme :

$$\mu \simeq \frac{-(A.E + E.I)}{2} [200] \quad (3.1)$$

$A.E = E_L - E_{L^-}$  : L' affinité électronique est définie comme la différence entre l' énergie électronique du ligand  $L$  et celle de l' anion  $L^-$ .

$E.I = E_{L^+} - E_L$  : L' énergie d' ionisation est définie comme la différence entre l' énergie électronique du cation  $L^+$  et celle du ligand.

Le tableau 3.1 suivant les valeurs de  $\mu$  pour les ligands modèles suivant :

Ligand	$CO$	$N_2$	$H_2O$	$NH_3$	$CN^-$	$F^-$
$\mu (ev)$	-6.42	-6.90	-5.03	-4.51	1.33	4.95

TAB. 3.1 – Potentiel chimique calculé au niveau B3LYP/6-311+G(3df,3p)

Le potentiel chimique devient positif à partir de  $CN^-$ , ce qui distingue particulièrement  $CN^-$  et  $F^-$  des autres ligands par leur faible caractère accepteur. Bien que  $N_2$  et  $CN^-$  soient isoélectroniques de  $CO$ , les écarts énergétiques entre les orbitales frontières sont différents et engendrent une situation d'interaction avec le métal moins favorable qu'avec le carbonyle. Au contraire du ligand  $CO$ , où les orbitales  $5\sigma$  (plus haute occupée) et  $\pi^*$  (plus basse vacante) sont plus localisées sur l'atome de carbone, le ligand  $N_2$  - en raison de sa haute symétrie - autorise une délocalisation électronique équitable sur chacun des azotes. L'interaction avec un métal en mode terminal est donc affaiblie en comparaison du carbonyle [201]. Dans le cas du ligand  $CN^-$ , celui-ci possède des orbitales frontières nettement plus hautes que le  $CO$ , le recouvrement entre orbitales du ligand et du métal est donc d' autant plus faible. Les ligands isoélectroniques à 10 électrons  $H_2O$ ,  $NH_3$  et  $F^-$  sont des molécules stables, dont la couche de valence est saturée. En particulier, la valeur de  $\mu$  du ligand  $F^-$  traduit clairement sa très grande stabilité. Cependant la saturation de la couche de valence du fluor est réalisée par un électron particulièrement diffus, ce qui autorise une certaine polarisabilité du système et laisse donc la possibilité d' une interaction (néanmoins très faible) avec un métal neutre. Un classement formel des ligands est alors possible suivant :  $CO > N_2 > H_2O > NH_3 > CN^- > F^-$ . Ce classement nous indique qualitativement que l'interaction métal- $CO$  pourrait être la plus forte et l'interaction métal- $F^-$  la plus faible, les



autres ligands correspondent à des situations d'interactions intermédiaires.

La question principale est de comprendre la stabilité de complexes au travers des échanges électroniques entre le métal et les ligands qui possèdent un très faible caractère accepteur, comme pour l'anion  $F^-$ . Le but de ce chapitre est donc de rationaliser les diverses données topologiques *AIM* et *ELF* afin d'initier la compréhension de la diversité de comportement chimique de ces complexes et de proposer un classement sur une base quantitative de l'interaction métal-ligand. Les complexes  $M(N_2)$  ont été pour la plupart observés expérimentalement [139, 184, 202–204] et étudiés théoriquement [205–208]. De même, les complexes  $M(H_2O)$  [209–215] et  $M(NH_3)$  [216–225] ont été largement identifiés expérimentalement et étudiés théoriquement (généralement au niveau DFT). Nos résultats B3LYP concordent largement avec ces divers résultats expérimentaux et théoriques. Cependant pour quelques complexes, certains travaux théoriques sont en contradiction. Par exemple, l'état fondamental du complexe  $Fe(N_2)$  a été très étudié. Ce complexe fut identifié par Hasslet en matrice d'Argon [204]. Les auteurs considèrent généralement deux états électroniques triplet ( $^3\Sigma^-$ ) et quintet ( $^5\Sigma^-$ ) du complexe  $Fe(N_2)$  linéaire comme étant potentiellement le fondamental. Zacarias [208] détermine (fonctionnelle BP86) que l'état fondamental du complexe est un triplet  $^3\Sigma^-$  séparé de 13 kcal/mol de l'état  $^5\Sigma^-$ , résultat qui conforte le calcul multiréférence Hartree Fock de Siegham [205]. Cependant, Duarte [206] au niveau DFT (GGA), place l'état  $^5\Sigma^-$  comme état fondamental séparé de seulement 2.4 kcal/mol de l'état  $^3\Sigma^-$ . Un calcul B3LYP/6-311+G(2df) favorise l'état  $^3\Sigma^-$ , en accord avec un calcul CCSD(T) où l'état  $^3\Sigma^-$  est favorisé de 8.4 kcal/mol par rapport à  $^5\Sigma^-$ . La correction BSSE sur ces calculs CCSD(T) avoisine 0.4 kcal/mol pour  $^5\Sigma^-$  et 0.6 kcal/mol pour  $^3\Sigma^-$ . Il semble donc que le complexe  $Fe(N_2)$  soit de symétrie  $^3\Sigma^-$  à l'état fondamental.

## 3.2 Aspects géométriques et énergétiques de la liaison métal-ligand

Les tableaux 3.2 et 3.3 présentent les géométries et l'énergie de liaison (*BDE*) des complexes  $M(CO)$ ,  $M(N_2)$ ,  $M(CN^-)$ ,  $M(H_2O)$ ,  $M(NH_3)$  et  $M(F^-)$  à l'état fondamental. La

---

quantité  $BDE$  présentée dans ces tableaux est calculée comme pour les complexes  $M(CO)$  :

$$BDE = E_M + E_L - E_{ML}$$

- $E_{ML}$  est l'énergie électronique du complexe  $M(L)$  avec  $L = CO, N_2, CN^-, H_2O, NH_3$  ou  $F^-$ .
- $E_M$  est l'énergie électronique de l'état fondamental ou excité du métal **corrélé** électroniquement avec le complexe.
- $E_L$  est l'énergie électronique de l'état fondamental du ligand.

L'analyse des tableaux 3.2 et 3.3 nous conduit aux conclusions suivantes :

1. Du point de vue des structures électroniques et géométriques, les groupes  $M(CO)$  et  $M(N_2)$  sont proches et se distinguent clairement des autres séries. D'une part, les distances  $M-(CO, N_2)$  sont voisines pour un métal donné et de plus, les complexes  $Cr(N_2)$  et  $Cu(N_2)$  ont une géométrie coudée (symétrie  $C_s$ ) comparable à celle des complexes  $Cr(CO)$  et  $Cu(CO)$ . D'autre part, les complexes  $M(N_2)$  peuvent être classés en trois groupes suivant l'évolution de la multiplicité de spin de l'état fondamental du métal vers le complexe : haut-spin (Sc-, Ti,  $V(N_2)$ ), bas-spin (Fe-, Co,  $Ni(N_2)$ ) et spin-conservé (Cr-, Mn-,  $Cu(N_2)$ ). Cette modification de la multiplicité de l'état fondamental du complexe est liée au fait que les complexes  $M(CO)$  et  $M(N_2)$  sont généralement corrélés avec un état électronique du métal de configuration  $d^{n+1}4s^1$  ( $n = Z(M) - 20$ ). Cet état se trouve être généralement un état excité de l'atome métallique excepté pour le Chrome et le Cuivre dont la configuration de l'état fondamental est respectivement  $3d^5 4s^1$  ( $^7S$ ) et  $3d^{10} 4s^1$  ( $^2S$ ). L'évolution des valeurs de  $BDE$  est difficilement rationalisable par rapport à l'évolution de la distance métal-ligand.
2. Les complexes  $MCN^-$  [226],  $M(H_2O)$ ,  $M(NH_3)$  et  $M(F^-)$  présentent une grande homogénéité des états de spin qui ne sont généralement pas modifiés (excepté pour  $Cr(H_2O)$ ,  $Cr(NH_3)$  et  $Cr(F^-)$  entre l'état fondamental du métal et celui du complexe. En effet, il apparaît que les complexes à l'état fondamental sont corrélés avec l'état fondamental du métal de configuration ( $d^n 4s^2$ ) contrairement aux complexes  $M(CO)$  et  $M(N_2)$ . Ceci peut être illustré par la figure 3.1 qui représente la courbe potentielle du complexe  $V(CN^-)$  suivant la distance métal-ligand. Cette figure montre clairement la corrélation entre l'état fondamental du complexe  $^4\Delta$  et celui du métal  $^4F$ .

De manière générale, cette situation peut s'expliquer par la forte diminution de la répulsion entre l'orbitale la plus haute occupée ( $5\sigma$  pour  $CN^-$ ) du ligand et l'orbitale  $4s$  du métal pour les séries  $M(H_2O)$ ,  $M(NH_3)$  et  $M(F^-)$ . L'évolution de la distance métal-ligand à l'équilibre présentée dans les tableaux 3.2 et 3.3 montre que la distance métal-ligand des complexes *linéaires*  $M(CN^-)$  est généralement bien plus grande que dans le cas des complexes  $M(N_2)$ , ce qui constitue un témoignage d'une interaction plus faible. Néanmoins, cette distance d'équilibre n'est pas significative d'un complexe de van-der-Waals. De plus la distance  $C - N$  dans les complexes  $M(CN^-)$  est très proche de celle au ligand isolé ( $r_{NN} = 1.169 \text{ \AA}$  B3LYP/6-311G(2d)), ce qui tend à dire que la liaison  $C - N$  du ligand  $CN^-$  est peu modifiée au sein du complexe  $M(CN^-)$ .

Les valeurs de *BDE* confirment qu'aucun des complexes présentés dans les tableaux 3.2 et 3.3 n'est un complexe de van-der-Waals car elles sont relativement grandes pour ce type de complexe.

Il semble bien difficile pour les complexes  $M(CN^-)$  et  $M(F^-)$  de caractériser l'interaction métal-ligand en se basant sur les seuls critères de distances ou d'énergies de liaison dont les évolutions le long de chaque série restent difficilement rationalisables. Les tentatives pour corrélérer clairement la distance métal-ligand à l'énergie de liaison n'a pas pu aboutir. Une situation similaire est retrouvée pour les séries  $M(H_2O)$  et  $M(NH_3)$ . Cette étude énergétique et géométrique succincte a permis néanmoins **la distinction de deux groupes de complexes**. Le premier groupe est composé des séries  $M(CO)$  et  $M(N_2)$  dont les propriétés énergétiques et électroniques sont proches. Ces deux séries impliquent deux ligands insaturés électroniquement et capables d'accepter des électrons sur la couche de valence. Le deuxième groupe est composé des séries  $M(CN^-)$ ,  $M(H_2O)$ ,  $M(NH_3)$  et  $M(F^-)$  dont l'état fondamental se caractérise par une multiplicité de spin similaire à celle du métal à l'état fondamental. Ces quatre séries impliquent des ligands dont la couche de valence est saturée ( $10 e^-$ ) ou des ligands qui sont chargés négativement ( $CN^-$ ). Une étude topologique de la liaison métal-ligand semble donc indispensable pour poursuivre cette analyse.

---

Métal	Sc	Ti	V	Cr	Mn
État fond. métal	$^2D$	$^3F$	$^4F$	$^7S$	$^6S$
<b>M(CO)</b>					
État	$^4\Sigma^-$	$^5\Delta$	$^6\Sigma^+$	$^7A'$	$^6\Pi$
$r_{M-CO}^{(a)}$	2.070	2.021	1.994	2.216	2.037
$r_{MC-O}^{(a)}$	1.166	1.159	1.150	1.143	1.151
$\angle M-CO^{(b)}$	180	180	180	137.2	180
$BDE^{(c)}$	49.7	45.3	26.6	5.8	22.8
<b>M(N<sub>2</sub>)</b>					
État	$^4\Sigma^-$	$^5\Delta$	$^6\Sigma^+$	$^7A'$	$^6\Pi$
$r_{M-N_2}^{(a)}$	2.056	2.022	1.991	2.117	2.022
$r_{MN-N}^{(a)}$	1.132	1.122	1.113	1.113	1.122
$\angle M-N_2^{(b)}$	180	180	180	146.1	180
$BDE^{(c)}$	35.0	30.2	22.4	13.3	20.0
<b>M(H<sub>2</sub>O)</b>					
État	$^2A''$	$^3A'$	$^4A'$	$^5A'$	$^6A'$
$r_{M-H_2O}^{(a)}$	2.192	2.118	2.102	2.025	2.405
$BDE^{(c)}$	15.2	11.8	15.2	20.2	1.4
<b>M(NH<sub>3</sub>)</b>					
État	$^2E$	$^3A_1$	$^4A_1$	$^5A_1$	$^6A_1$
$r_{M-NH_3}^{(a)}$	2.290	2.212	2.148	2.068	2.377
$BDE^{(c)}$	17.3	14.7	20.6	26.8	3.5
<b>M(CN<sup>-</sup>)</b>					
État	$^2\Delta$	$^3\Sigma^-$	$^4\Delta$	$^7\Sigma$	$^6\Sigma$
$r_{M-CN^-}^{(a)}$	2.299	2.169	2.084	2.163	2.188
$r_{MC-N}^{(a)}$	1.161	1.162	1.162	1.167	1.161
$\angle M-CN^{-(b)}$	180	180	180	180	180
$BDE^{(c)}$	41.4	40.7	47.1	29.9	23.4
<b>M(F<sup>-</sup>)</b>					
État	$^2\Delta$	$^3\Sigma$	$^4\Sigma$	$^5\Sigma$	$^6\Delta$
$r_{M-F^-}^{(a)}$	1.864	1.858	1.815	1.810	1.991
$BDE^{(c)}$	98.4	85.5	82.6	89.1	3.5

TAB. 3.2 – Paramètres optimisés au niveau B3LYP/6-311G(2d) sauf M(CO) B3LYP/6-311G(2d) (Sc,Ti) B3LYP/6-311+G(2d) (Mn,Fe), B3LYP/TZV (V), B3LYP/SDD (Cr,Ni,Co,Cu). (a) Distance en Å (b) Angle en degré. (c)  $BDE$  en kcal/mol.

Métal		Fe	Co	Ni	Cu
État fond. métal		$^5F$	$^4F$	$^3F$	$^2S$
<b>M(CO)</b>					
État		$^3\Sigma^-$	$^2\Delta$	$^1\Sigma^+$	$^2A'$
$r_{M-CO}^{(a)}$		1.774	1.726	1.672	1.952
$r_{MC-O}^{(a)}$		1.149	1.147	1.149	1.141
$\angle M-CO^{(b)}$		180	180	180	138.9
$BDE^{(c)}$		19.3	51.8	27.8	8.7
<b>M(N<sub>2</sub>)</b>					
État		$^3\Sigma^-$	$^2\Delta$	$^1\Sigma^+$	$^2A'$
$r_{M-N_2}^{(a)}$		1.845	1.718	1.708	1.863
$r_{MN-N}^{(a)}$		1.110	1.113	1.112	1.106
$\angle M-N_2^{(b)}$		180	180	180	150.2
$BDE^{(c)}$		30.6	53.8	19.6	24.1
<b>M(H<sub>2</sub>O)</b>					
État		$^5A'$	$^4A'$	$^3A''$	$^2A'$
$r_{M-H_2O}^{(a)}$		2.221	2.222	2.116	2.042
$BDE^{(c)}$		2.1	1.9	5.8	13.6
<b>M(NH<sub>3</sub>)</b>					
État		$^5A_1$	$^4A_1$	$^3E$	$^2A_1$
$r_{M-NH_3}^{(a)}$		2.219	2.203	2.078	2.001
$BDE^{(c)}$		5.8	2.2	12.2	22.1
<b>M(CN<sup>-</sup>)</b>					
État		$^5\Sigma$	$^4\Sigma$	$^3\Delta$	$^2\Sigma$
$r_{M-CN^-}^{(a)}$		2.113	2.014	1.945	1.882
$r_{MC-N}^{(a)}$		1.161	1.161	1.162	1.162
$\angle M-CN^{-(b)}$		180	180	180	180
$BDE^{(c)}$		27.9	27.2	36.8	48.9
<b>M(F<sup>-</sup>)</b>					
État		$^5\Sigma$	$^4\Sigma$	$^3\Delta$	$^2\Sigma$
$r_{M-F^-}^{(a)}$		1.826	1.787	1.819	1.818
$BDE^{(c)}$		61.2	40.2	49.3	61.9

TAB. 3.3 – Paramètres optimisés au niveau B3LYP/6-311G(2d) sauf M(CO) B3LYP/6-311G(2d) (Sc,Ti) B3LYP/6-311+G(2d) (Mn,Fe), B3LYP/TZV (V), B3LYP/SDD (Cr,Ni,Co,Cu). (a) Distance en Å (b) Angle en degré. (c)  $BDE$  en kcal/mol.

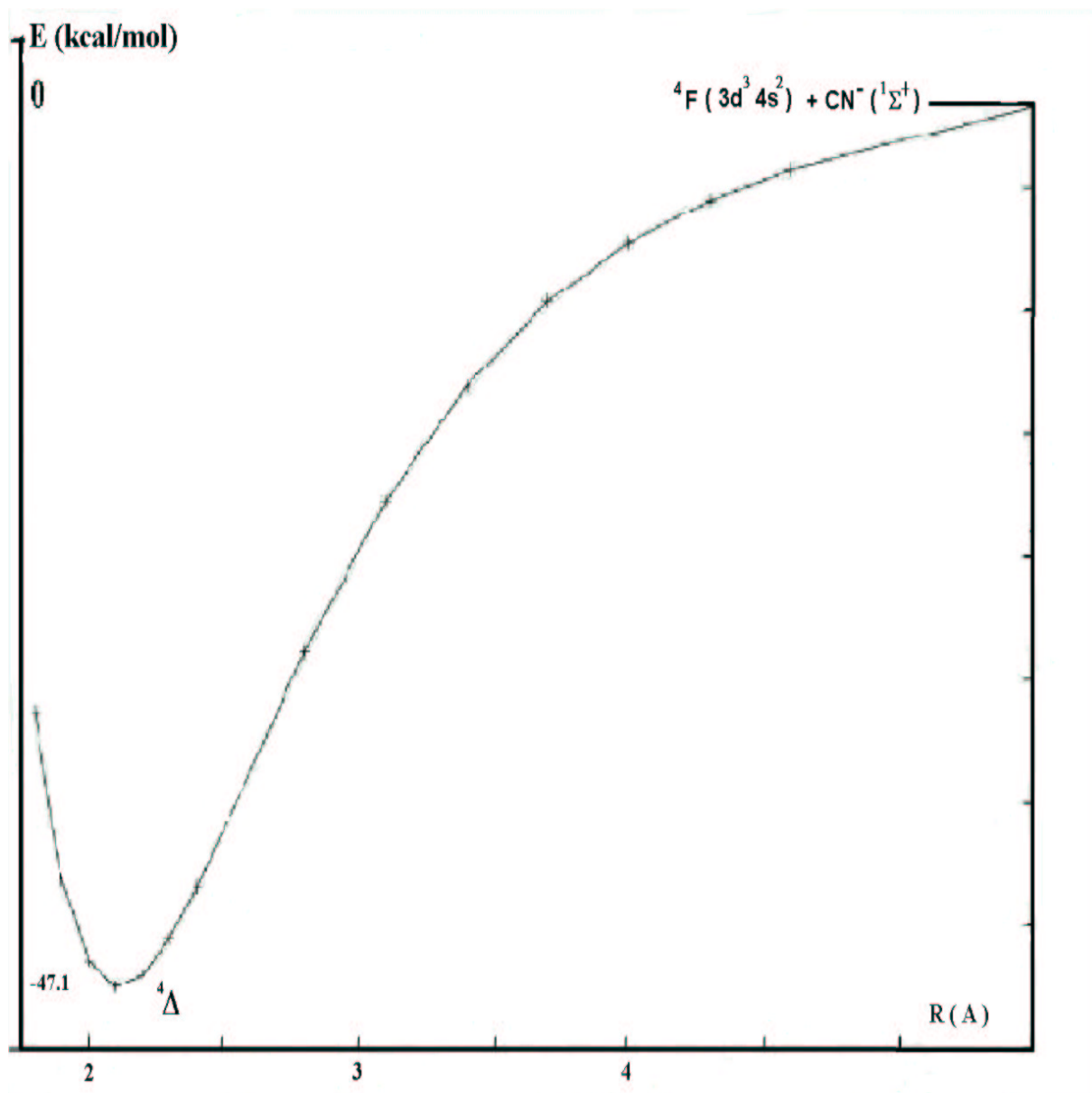


FIG. 3.1 – Évolution de l'énergie du complexe  $V(CN^-)$  (kcal/mol) à l'état fondamental suivant la distance métal-ligand (Å)

### 3.3 Analyse AIM des séries M - ( $N_2, CN^-, H_2O, NH_3, F^-$ )

Les tableaux suivants présentent les résultats de l'analyse AIM pour l'ensemble des séries à l'état fondamental des complexes.

M	état	q(M)	$\langle S_z \rangle$	$\delta(\mathbf{M}, \mathbf{C})$	$\rho(\mathbf{bcp})$	$\nabla^2(\mathbf{bcp})$
Sc	$4\Sigma^-$	0.70	1.07	1.02	0.084	0.51
Ti	$5\Delta$	0.57	1.62	0.96	0.088	0.56
V	$6\Sigma^+$	0.46	2.17	0.94	0.079	0.54
Cr	$7A'$	0.25	2.79	0.28	0.057	0.20
Mn	$6\Pi$	0.40	2.40	0.86	0.089	0.57
Fe	$3\Sigma^-$	0.35	0.95	1.12	0.152	0.79
Co	$2\Delta$	0.36	0.50	1.26	0.177	0.99
Ni	$1\Sigma^+$	0.34	—	1.26	0.185	1.05
Cu	$2A'$	0.18	0.39	0.26	0.101	0.46

TAB. 3.4 – Analyse AIM des complexes  $M(N_2)$  au niveau ROB3LYP.

M	état	q(M)	$\langle S_z \rangle$	$\delta(\mathbf{M}, \mathbf{C})$	$\rho(\mathbf{bcp})$	$\nabla^2(\mathbf{bcp})$
Sc	$2\Delta$	0.04	0.49	0.46	0.055	0.134
Ti	$3\Sigma^-$	0.0	0.96	0.64	0.069	0.196
V	$4\Delta$	0.0	1.43	0.76	0.082	0.248
Cr	$7\Sigma$	0.0	2.86	0.66	0.069	0.225
Mn	$6\Sigma$	0.13	2.35	0.84	0.065	0.187
Fe	$5\Sigma$	-0.10	1.92	0.78	0.087	0.275
Co	$4\Sigma$	-0.09	1.42	0.88	0.093	0.396
Ni	$3\Delta$	-0.15	0.92	0.80	0.110	0.265
Cu	$2\Sigma$	-0.16	0.43	0.86	0.107	0.321

TAB. 3.5 – Analyse AIM des complexes  $M(CN^-)$  au niveau ROB3LYP.

M	état	q(M)	$\langle S_z \rangle$	$\delta(\mathbf{M}, \mathbf{C})$	$\rho(\mathbf{bcp})$	$\nabla^2(\mathbf{bcp})$
Sc	$2A''$	0.24	0.50	0.60	0.052	0.261
Ti	$3A'$	0.12	1.00	0.66	0.058	0.359
V	$4A'$	0.15	1.48	0.34	0.027	0.087
Cr	$5A'$	0.15	1.97	0.41	0.068	0.473
Mn	$6A'$	0.17	2.39	0.48	0.047	0.284
Fe	$5A'$	0.11	1.97	0.48	0.049	0.243
Co	$4A'$	0.04	1.48	0.42	0.038	0.194
Ni	$3A''$	0.10	0.98	0.40	0.044	0.187
Cu	$2A'$	0.07	0.43	0.54	0.066	0.395

TAB. 3.6 – Analyse AIM des complexes  $M(H_2O)$  au niveau UB3LYP.

M	état	q(M)	$\langle S_z \rangle$	$\delta(\mathbf{M}, \mathbf{C})$	$\rho(\mathbf{bcp})$	$\nabla^2(\mathbf{bcp})$
Sc	$^2E$	0.16	0.50	0.54	0.052	0.185
Ti	$^3A_1$	0.12	0.98	0.66	0.058	0.253
V	$^4A_1$	0.09	1.47	0.66	0.064	0.328
Cr	$^5A_1$	0.08	1.97	0.41	0.075	0.377
Mn	$^6A_1$	0.08	2.47	0.44	0.041	0.146
Fe	$^5A_1$	0.06	1.95	0.50	0.054	0.204
Co	$^4A_1$	0.03	1.45	0.54	0.058	0.255
Ni	$^3E$	0.0	0.95	0.60	0.076	0.347
Cu	$^2A_1$	-0.01	0.42	0.66	0.083	0.384

TAB. 3.7 – Analyse AIM des complexes M(NH<sub>3</sub>) au niveau ROB3LYP.

M	état	q(M)	$\langle S_z \rangle$	$\delta(\mathbf{M}, \mathbf{C})$	$\rho(\mathbf{bcp})$	$\nabla^2(\mathbf{bcp})$
Sc	$^2\Delta$	0.0	0.50	1.14	0.117	0.666
Ti	$^3\Sigma$	-0.02	0.97	1.12	0.113	0.703
V	$^4\Sigma$	-0.08	1.47	1.14	0.123	0.719
Cr	$^5\Sigma$	-0.06	1.95	0.54	0.119	0.791
Mn	$^6\Delta$	-0.02	2.36	0.66	0.075	0.487
Fe	$^5\Delta$	-0.02	1.91	0.98	0.116	0.772
Co	$^4\Sigma$	-0.06	1.39	1.02	0.126	0.827
Ni	$^3\Delta$	-0.04	0.91	0.92	0.113	0.762
Cu	$^2\Sigma$	-0.04	0.40	0.88	0.110	0.726

TAB. 3.8 – Analyse AIM des complexes M( $F^-$ ) au niveau ROB3LYP. q(M) est la charge du métal,  $\langle S_z \rangle$  la densité de spin intégrée pour le bassin du métal,  $\delta(\mathbf{M}, \mathbf{C})$  représente la délocalisation entre les bassins du métal et du carbone,  $\rho(\mathbf{bcp})$  et  $\nabla^2(\mathbf{bcp})$  représentent respectivement les valeurs de la densité électronique et de son laplacien au point critique de liaison métal-ligand.

La valeur du laplacien de la densité au point critique de liaison métal-ligand  $\nabla^2(\mathbf{bcp})$  est dans tous les cas largement positive (sauf  $MF^-$ ) et comprise entre 0.10 et 0.40 (unités atomiques), ce qui est un indicateur d'une interaction à couche fermées (liaison dative ou ionique). On peut noter la valeur plus élevée de  $\nabla^2(\mathbf{bcp})$  pour les complexes  $MF^-$  (supérieur à 0.7). Les valeurs de l'indice  $\delta(\mathbf{M}, \mathbf{C})$  indiquent une délocalisation des populations atomiques relativement homogène et varient entre 0.5 et 1.15. D'autre part, on peut estimer un transfert de charge net du métal vers le ligand suivant la relation :  $q_{AIM} = -q(M) =$



$Z(M) - \bar{N}(M)$ , où  $Z$  est la charge nucléaire du métal et  $q(M)$  la charge électronique nette de l'atome métallique dans le complexe. Le graphe 3.2 donne l'évolution de  $q_{AIM}$  pour chaque série y compris pour les métaux-carbonyle.

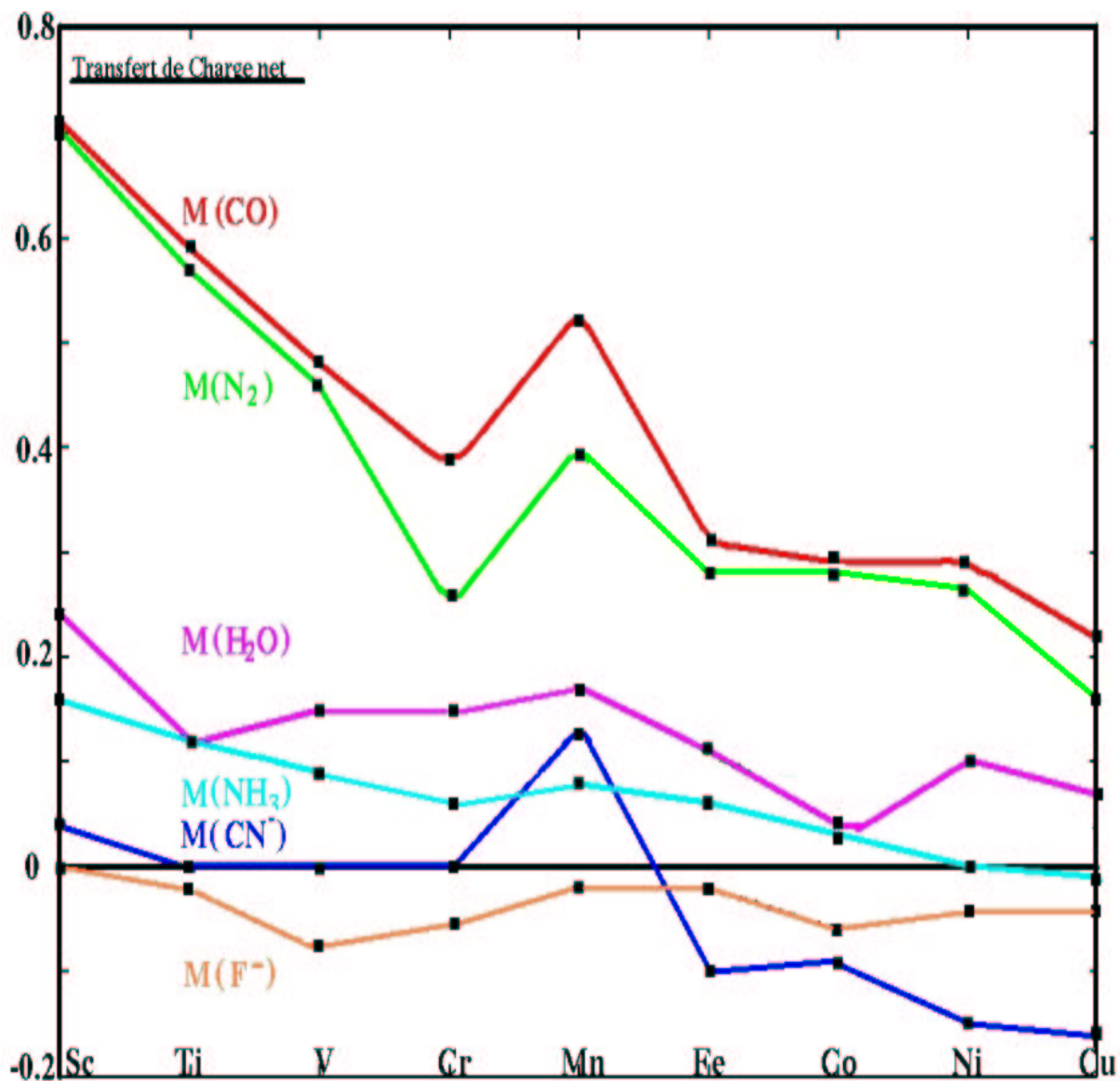


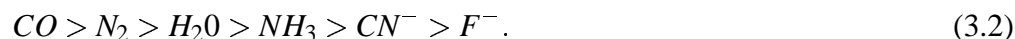
FIG. 3.2 – Évolution du transfert de charge  $q_{AIM}$  le long des 5 séries de complexes.

Les groupes des complexes  $M(CO)$  et  $M(N_2)$  se distinguent nettement par un transfert de charge  $q_{AIM}$  conséquent ce qui explique la similarité des propriétés de liaison entre les deux groupes. Le modèle datif de liaison proposé pour les  $M(CO)$  semble donc totalement

transférable pour la série M( $N_2$ ). En revanche, l'interaction du métal avec les ligands  $CN^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  et  $F^-$  se distingue par l'extrême faiblesse du transfert de charge dont le sens est même inversé ( $q_{AIM} < 0$ ) pour la série M( $F^-$ ). L'interaction  $M - (F^-)$ ,  $M - (OH_2)$ ,  $M - (NH_3)$  et  $M - (CN^-)$  est essentiellement *de nature électrostatique* avec un échange électronique métal-ligand très faible. Nous pouvons ainsi proposer différents schémas formels selon les séries, depuis  $M^+CO^-$  à  $M^{\delta-}(F^-)^{\delta+}$  en passant par les situations intermédiaires  $M^{\delta+}(H_2O)^{\delta-}$  ou  $M^{\delta+}(NH_3)^{\delta-}$ . La valeur de  $\delta$  est comprise selon les cas, entre 0 et 1.0 (série M( $CO$ )).

Finalement, la lecture du graphe 3.2 peut se résumer ainsi :

1. *Une lecture verticale* nous donne l'évolution du transfert de charge pour la série des ligands interagissant avec un métal donné, par exemple V( $CO$ ), V( $N_2$ ), V( $H_2O$ ), etc... Cette comparaison des ligands par le transfert de charge, montre clairement que celui-ci diminue progressivement suivant le potentiel chimique du ligand. Nous pouvons proposer un classement simple des ligands suivant le transfert de charge net moyen qui correspond tout à fait au classement des mêmes ligands selon les valeurs du potentiel chimique (excepté  $CO$  et  $N_2$ ).



Ce classement illustre, suivant leur caractère accepteur spécifique de chaque ligand, l'existence d'un processus de rétrodonation efficace pour M( $CO$ ) et M( $N_2$ ), ce qui assure, relativement, une forte liaison métal-ligand. En revanche les autres ligands, qui possèdent un caractère accepteur très faible, montrent leur incapacité à accepter une charge supplémentaire au cours du processus de liaison.

2. *Une lecture horizontale* du graphe montre l'évolution du transfert de charge pour un ligand donné le long de la série des métaux de transition. Ce transfert diminue progressivement avec l'augmentation d'électronégativité du métal depuis le Scandium jusqu'au Cuivre. De plus, l'atome de Manganèse se particularise (position intermédiaire dans la série) par un pic du transfert de charge que l'on retrouve - plus ou moins marqué - pour chaque ligand.

### 3.4 Analyse topologique *ELF*

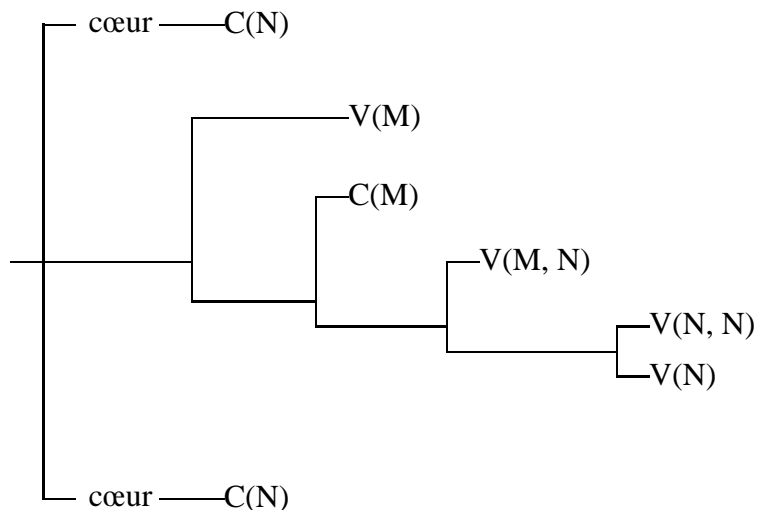
A présent, nous nous proposons de détailler, puis d'interpréter les résultats de l'analyse topologique de la fonction *ELF* pour chaque série de complexe.

#### 3.4.1 Les complexes $M(N_2)$

M	état	C(M)		V(M)		V(M, N)			V(N, N)		V(N)		$\delta q$
		$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\Delta$	$\bar{N}$	$\Delta$	$\bar{N}$	$\Delta$	
Sc( $N_2$ )	$^4\Sigma^-$	19.19	0.61	0.82	0.41	4.15	0.27	0.93	2.82	-0.54	3.77	0.55	0.99
	$^2\Pi$	18.76	0.27	1.84	0.05	3.57	0.08	0.35	3.21	-0.15	3.41	0.19	0.40
Ti( $N_2$ )	$^5\Delta$	20.47	1.21	0.78	0.37	3.96	0.22	0.74	2.89	-0.47	3.76	0.54	0.75
	$^3\Delta$	19.75	0.73	1.98	0.14	3.40	0.07	0.18	3.32	-0.04	3.32	0.10	0.27
V( $N_2$ )	$^6\Sigma^+$	21.98	1.94	0.40	0.20	3.80	0.19	0.58	3.01	-0.27	3.59	0.57	0.64
	$^4\Delta$	20.75	1.11	1.78	0.11	3.64	0.11	0.42	3.14	-0.22	3.48	0.26	0.47
Cr( $N_2$ )	$^7A'$	23.23	2.56	0.47	0.21	3.62	0.10	0.40	2.87	-0.49	3.69	0.47	0.30
Mn( $N_2$ )	$^6\Pi$	23.74	2.07	0.61	0.29	3.81	0.10	0.59	3.09	-0.27	3.54	0.32	0.65
	$^4\Pi$	22.87	1.30	1.53	0.16	3.67	0.04	0.45	3.19	-0.17	3.53	0.31	0.60
Fe( $N_2$ )	$^3\Sigma^-$	24.20	0.91	1.16	0.06	3.66	0.04	0.44	3.22	-0.14	3.52	0.30	0.64
	$^5\Sigma^-$	23.96	1.66	1.78	0.26	3.44	0.	0.22	3.32	-0.04	3.33	0.11	0.26
Co( $N_2$ )	$^2\Delta$	25.69	0.48	0.62	0.0	3.68	0.0	0.46	3.21	-0.15	3.49	0.27	0.69
	$^4A'$	25.34	1.23	1.44	0.21	3.37	0.04	0.15	3.33	-0.03	3.31	0.09	0.22
Ni( $N_2$ )	$^1\Sigma^+$	26.97	-	0.39	-	3.60	-	0.38	3.24	-0.12	3.59	0.37	0.64
	$^3A'$	26.24	0.70	1.48	0.07	3.38	0.16	0.04	3.32	-0.04	3.32	0.10	0.28
Cu( $N_2$ )	$^2A'$	28.06	0.21	0.59	0.19	3.54	0.05	0.32	3.19	-0.17	3.40	0.18	0.35

TAB. 3.9 – ROB3LYP/6-311G(2d)  $\bar{N}$  Population moyenne,  $\langle S_z \rangle$  Densité de spin intégrées moyenne,  $\Delta$  est la différence de population par rapport au  $N_2$  isolé et  $\delta q$  transfert de charge net vers le ligand.

Le tableau 3.9 présente l'analyse de population et de densité de spin intégrée des complexes  $M(N_2)$  dans à l'état fondamental et par le premier état excité. Avant de commenter ces données, considérons la hiérarchie des domaines de localisation sur le diagramme hiérarchique de séparation.



Ce diagramme de bifurcation des complexes linéaires  $M(N_2)$  illustre le caractère ambivalent cœur-valence de la sous-couche  $3d$  car le bassin  $C(M)$  appartient au domaine réductible des bassins de valence du carbonyle. Cette situation est tout à fait similaire aux complexes  $M(CO)$  linéaires. Pour les complexes coudés  $Cr(N_2)$  et  $Cu(N_2)$ , le diagramme montre la séparation du bassin  $C(M)$  du domaine réductible de valence avant le bassin  $V(M)$  ce qui rend compte de la grande stabilité du cœur métallique.

L'analyse de population des complexes  $M(N_2)$  est présentée dans le tableau 3.9. **L'analyse des données topologiques des complexes à l'état fondamental nous conduit aux résultats suivants :**

1. Les trois groupes haut-spin ( $Sc(N_2)$ ,  $Ti(N_2)$  et  $V(N_2)$ ), bas-spin ( $Fe(N_2)$ ,  $Co(N_2)$  et  $Ni(N_2)$ ) et spin-conservé ( $Cr(N_2)$ ,  $Cu(N_2)$  et  $Mn(N_2)$ ) sont clairement identifiés à l'état fondamental, similairement aux complexes  $M(CO)$ .
2. La présence du bassin  $V(M, N)$  recoupe les données *AIM*, dans le sens où la stabilité du complexe est assuré par la nature dative de la liaison, c'est à dire par un transfert de charge net  $\delta q$  vers le ligand. Ce transfert est défini similairement aux complexes métaux-carbonyle comme :

$$\delta q = Z(M) - \bar{N}_{C(M)} - \bar{N}_{V(M)}$$

$Z(M)$  est le numéro atomique du métal,  $\bar{N}_{C(M)}$  et  $\bar{N}_{V(M)}$  représentent respectivement les populations moyennes des bassins  $C(M)$  et  $V(M)$  dans le complexe.

3. Ce transfert de charge est en moyenne inférieur aux complexes carbonyle. Les populations des bassins V(M, N) et V(N) sont généralement assez proches et sont comprises entre 3.40 et 4.15  $e^-$ , tandis que, par comparaison, pour les complexes carbonyle, le bassin V(O) est bien supérieurement peuplé au bassin V(M, C). En raison de la symétrie du ligand  $N_2$ , l'augmentation de la population des bassins V(M, N) et V(N) du ligand due au transfert de charge est plus équitablement répartie dans chaque bassin que dans le cas du carbonyle. Parallèlement, le bassin de liaison V(N, N) est dépeuplé (perte entre 0.14 et 0.54  $e^-$  par rapport au ligand  $N_2$  isolé), ce qui montre un affaiblissement de la liaison N-N.

#### 4. Le groupe haut-spin (Sc-, Ti-, V-)

Le groupe haut-spin se particularise par une densité de spin intégrée  $\langle S_z \rangle$  dans le bassin de valence V(M) comprise entre 0.2 et 0.4 et par une population moyenne du bassin de valence V(M) supérieure à 0.40  $e^-$ . La densité de spin du bassin V(M, N) est voisine de 0.25. Comme pour les métaux-carbonyle, la configuration majoritaire est plutôt  $[Ar]c^{n+2}$  avec  $n = 1, 2, 3$  respectivement pour Sc-, Ti- et V( $N_2$ ). La multiplicité de l'état fondamental est  $n + 3$ . La rationalisation des populations et des densités de spin des bassins de cœur C(M), de valence V(M) et de liaisons V(M, N) nous conduit à la répartition suivante pour les structures résonnantes :

Sc( $N_2$ ) 18%  $[Ar]c^3$  ; 32%  $[Ar]c^2v^1$  ; 50%  $[Ar]v^1l^2$

Ti( $N_2$ ) 22%  $[Ar]c^4$  ; 40%  $[Ar]c^3v^1$  ; 38%  $[Ar]c^1v^1l^2$

V( $N_2$ ) 60%  $[Ar]c^5$  ; 2%  $[Ar]c^4v^1$  ; 32%  $[Ar]c^2v^1l^2$

Cette organisation électronique du groupe haut-spin est tout a fait comparable à celle du groupe similaire des métaux-carbonyle.

#### 5. Le groupe bas-spin (Fe-, Co-, Ni-)

Le groupe bas-spin se caractérise par une densité de spin intégrée des bassins V(M) et V(M, N) pratiquement nulle. Le transfert de charge est en moyenne plus faible que pour le groupe haut-spin. La densité de spin est donc essentiellement située dans le cœur C(M). Aussi, la structure résonnante qui satisfait à la règle de Hund s'écrit  $[Ar]c^{n+2}$  ( $n=6,7,8$  respectivement pour Fe-, Co- et Ni( $N_2$ )). Ces données conduisent finalement à la répartition suivante :

Fe( $N_2$ ) 49%  $[Ar]c^8$  ; 36%  $[Ar]c^6v^2$  ; 15%  $[Ar]c^4l^4$

Co( $N_2$ ) 52% [Ar] $c^9$  ; 31% [Ar] $c^7v^2$  ; 17% [Ar] $c^5l^4$

Ni( $N_2$ ) 65% [Ar] $c^{10}$  ; 19% [Ar] $c^8v^2$  ; 16% [Ar] $c^6l^4$

### 6. Les complexes à spin-conservé

Les complexes coudés Cr( $N_2$ ) ( ${}^7A$ ) et Cu( $N_2$ ) ( ${}^2A$ ) ont une structure très proche des carbonyles coudés. En effet, **le transfert de charge  $\delta q$  est également maximisé pour la situation d'équilibre** vis à vis des complexes linéaires Cr( $N_2$ ) ( ${}^7\Sigma$ ) et Cu( $N_2$ ) ( ${}^2\Sigma$ ) qui sont des états de transitions. La population moyenne du bassin V(M) est voisine de  $0.5 e^-$  et  $\langle S_z \rangle$  reste inférieur à 0.2. La densité de spin des bassins de liaison V(Cu, N) et V(Cr, N) est aussi très faible. Ces données sont cohérentes avec la grande stabilité du cœur métallique de configuration [Ar] $c^5$  et [Ar] $c^{10}$ , respectivement pour Cr( $N_2$ ) et Cu( $N_2$ ). La figure 3.3 montre les domaines de localisation du complexe Cu( $N_2$ ). La grande stabilité du cœur C(Cu) se traduit par une symétrie sphérique du cœur métallique, illustrée sur la figure 3.3.

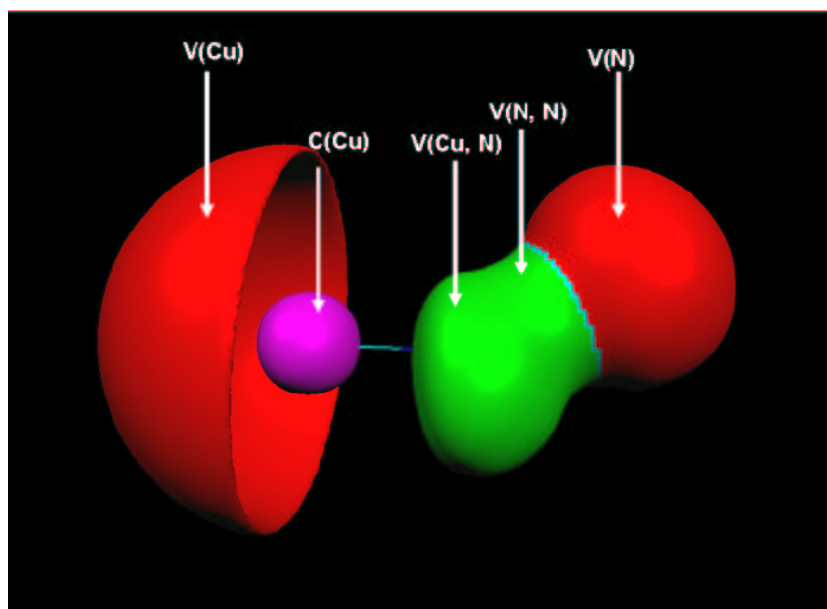


FIG. 3.3 – Domaines de localisation de Cu( $N_2$ ),  $\eta = 0.60$

Le complexe Mn( $N_2$ ) se distingue par une densité de spin du bassin de valence V(Mn) proche de 0.3 et du bassin V(Mn, N) très faible. Les configurations principales de ce complexe sont :

Mn( $N_2$ ) : 60% [Ar] $c^6v^1$  ; 2% [Ar] $c^4v^1l^2$

Par sa structure électronique, le complexe  $Mn(N_2)$  peut être considéré comme un intermédiaire entre les groupes haut-spin et bas-spin.

#### Sur les états excités :

Les états excités se caractérisent par un transfert de charge toujours inférieur à celui observé dans l'état fondamental. Bien que cette tendance se voit également vérifiée pour cette série (cette propriété s'applique aux  $M(CO)$ ), cette caractéristique cesse d'être vérifiée pour les autres séries ( $M(CN^-)$ ,  $M(H_2O)$ ,  $M(NH_3)$  et  $M(F^-)$ ) où l'interaction métal-ligand est plus faible et par conséquent, pour lesquelles le transfert de charge est très affaibli. D'autre part, la population du bassin  $V(M)$  est voisine de 2 électrons et la densité de spin est négligeable. Cette analyse de population indique clairement la corrélation des complexes excités  $M(N_2)$  avec un état atomique de configuration  $[Ar]d^n s^2$ . En raison de la forte répulsion existante entre les deux électrons de la  $4s$  et ceux occupant les orbitales  $\sigma$  du ligand, la formation d'une liaison s'avère plus difficile.

#### Conclusion sur les complexes $M(N_2)$ :

$N_2$  est à priori un ligand donneur  $\sigma$  et accepteur  $\pi$ , mais en interaction avec un métal de transition, son comportement est d'accepter une charge électronique principalement dans le bassin de valence  $V(N)$  pour former la bassin de liaison  $V(M, N)$ . C'est le dépeuplement du bassin du cœur  $C(M)$  par le transfert de charge vers le ligand qui assure la cohésion moléculaire. La donation stricte au sens du modèle *DCD* est donc pratiquement négligeable au profit d'une rétrodonation  $\pi$  conséquente (tableau 3.10).

Complexe	Donation $\sigma$	Rétrodonation $\pi$
$Sc(N_2)$	-0.04	0.82
$Ti(N_2)$	-0.06	0.66
$V(N_2)$	-0.02	0.60
$Fe(N_2)$	-0.08	0.72
$Co(N_2)$	-0.07	0.76
$Ni(N_2)$	-0.10	0.75

TAB. 3.10 – Donation et Rétrodonation *ELF* des complexes  $M(N_2)$  haut-spin et bas-spin à l'état fondamental.

Toutes les propriétés des  $M(CO)$  sont vérifiées pour les  $M(N_2)$ . Cependant, en accord avec les données *AIM*, le transfert de charge est plus faible pour les complexes  $M(N_2)$ .

### 3.4.2 Les complexes $M(CN^-)$

Au contraire des complexes  $M(CO)$  et  $M(N_2)$ , la série  $M(CN^-)$  présente une plus grande homogénéité dans le sens où les complexes sont tous **linéaires** et à l'état fondamental, de multiplicité de spin identique à l'état fondamental du métal. Le tableau 3.11 présente l'analyse de population des complexes  $M(CN^-)$ .

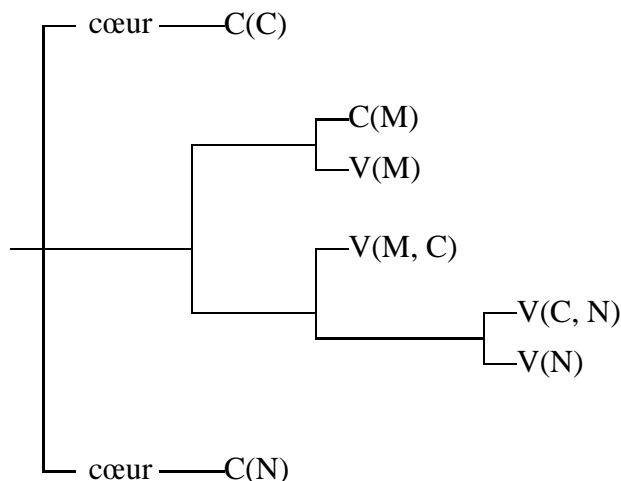
Complexe	État	C(M)		V(M)		V(M,C)			V(C,N)		V(N)		$\delta q$
		$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\Delta$	$\bar{N}$	$\Delta$	$\bar{N}$	$\Delta$	
Sc( $CN^-$ )	$^2\Delta$	18.83	0.36	2.09	0.13	2.79	0.00	-0.11	3.64	0.30	3.27	-0.30	0.08
	$^4\Sigma^-$	19.03	0.56	1.87	0.84	2.86	0.00	-0.04	3.62	0.28	3.30	-0.27	0.10
Ti( $CN^-$ )	$^3\Sigma^-$	19.82	0.78	2.09	0.16	2.78	0.04	-0.12	3.63	0.29	3.38	-0.19	0.09
	$^5\Sigma^-$	20.20	1.10	1.51	0.72	3.03	0.13	0.13	3.52	0.18	3.46	0.12	0.29
V( $CN^-$ )	$^4\Delta$	20.80	1.22	2.06	0.19	2.81	0.07	-0.09	3.66	0.32	3.40	-0.17	0.14
	$^6\Sigma^-$	21.33	1.64	1.37	0.65	3.03	0.15	0.13	3.55	0.21	3.47	-0.10	0.30
Cr( $CN^-$ )	$^7\Sigma'$	22.45	2.18	1.35	0.64	2.94	0.12	0.04	3.55	-0.21	3.44	-0.13	0.20
Mn( $CN^-$ )	$^6\Sigma$	23.03	1.74	1.20	0.49	3.33	0.16	0.43	3.51	0.17	3.52	-0.05	0.77
	$^4\Sigma$	23.01	1.34	1.71	0.09	2.93	0.05	0.03	3.62	0.28	3.51	-0.06	0.28
Fe( $CN^-$ )	$^5\Sigma$	23.60	1.48	2.34	0.01	2.79	0.07	-0.11	3.71	0.37	3.35	-0.22	0.06
	$^3\Sigma$	23.72	0.87	1.82	0.10	3.01	0.03	0.11	3.63	0.29	3.56	-0.01	0.46
Co( $CN^-$ )	$^4\Sigma$	25.15	0.92	1.34	0.46	3.19	0.09	0.29	3.60	0.32	3.49	-0.08	0.51
	$^2\Sigma$	24.82	0.44	1.49	0.05	2.82	0.01	-0.08	3.67	0.33	3.55	-0.02	0.69
Ni( $CN^-$ )	$^3\Delta$	25.25	0.53	2.52	0.37	2.89	0.03	-0.01	3.65	0.31	3.65	-0.08	0.23
	$^1\Sigma$	25.99	-	1.67	-	2.85	-	-0.05	3.62	0.28	3.55	-0.02	0.34
Cu( $CN^-$ )	$^2\Sigma$	27.68	0.09	1.09	0.35	2.88	0.03	-0.02	3.67	0.32	3.44	-0.13	0.23

TAB. 3.11 – ROB3LYP/6-311G(2d) Population moyenne  $\bar{N}$ , Densité de spin intégrée moyenne  $\langle S_z \rangle$ , Différence de population par rapport à l'anion  $CN^-$  isolé  $\Delta$  et le transfert de charge net vers le ligand  $\delta q$ .

Bien que la présence d'un bassin de liaison  $V(C, M)$  caractérise une interaction plutôt dative métal-ligand similaire aux deux séries précédentes, le transfert de charge est faible et généralement inférieur à 0.2 pour l'état fondamental (excepté  $Mn(CN^-)$  et  $Co(CN^-)$ ). La population du bassin de valence  $V(C)$  du ligand  $CN^-$  (isolé) n'est pratiquement pas modifiée lors de la formation du complexe. L'apport minime de population (ou la perte) (souvent inférieur à  $0.1 e^-$  sauf Mn- et Co-) dans le bassin  $V(M, C)$  illustre la faiblesse de l'interaction entre le métal et le ligand  $CN^-$ , en comparaison de métaux-carbonyle.



Cette perturbation très faible est mise en évidence par la hiérarchie des bassins avec le diagramme de bifurcation suivant :



Les domaines rattachés au métal ( $C(M)$  et  $V(M)$ ) sont clairement séparés des domaines de valence du ligand, montrant ainsi la forte stabilité individuelle des deux fragments métal et  $CN^-$ .

L'exploitation des données du tableau 3.11 nous conduit à l'analyse suivante pour **les complexes  $M(CN^-)$  à l'état fondamental** :

1. La densité de spin du bassin  $V(M)$  est supérieure généralement supérieure à 0.1 (excepté pour  $Fe(CN^-)$ ) et la population de  $V(M)$  est proche de 2 électrons (ou 1 pour  $Cr(CN^-)$  et  $Cu(CN^-)$  pour les complexes à l'état fondamental. Ceci identifie la corrélation des complexes avec l'état fondamental de l'atome métallique où la couche de valence  $4s$  est occupée par deux électrons. On peut noter l'exception de  $Fe(CN^-)$  où la densité de spin intégrée est pratiquement nulle dans le bassin  $V(M)$ . La représentation des domaines de localisation des complexes  $M(CN^-)$  est illustrée sur la figure 3.4 par le complexe  $Cu(CN^-)$ .
2. La densité de spin dans le bassin de liaison  $V(C,M)$  est pratiquement nulle pour l'ensemble des complexes à l'état fondamental. Ceci est cohérent avec la faiblesse du transfert de charge qui ne peut pas apporter une charge supplémentaire dans le bassin de valence  $V(C)$  où les électrons sont déjà fortement appariés.

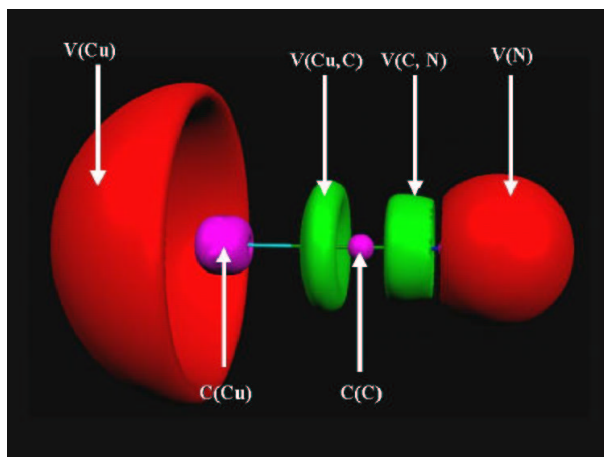


FIG. 3.4 – Domaines de localisation de  $Cu(CN^-)$ ,  $\eta = 0.80$

#### Sur les états excités :

Les complexes dans leur premier état excité se répartissent en deux groupes suivant leurs structures électroniques.

Le premier groupe, constitué des complexes  $Sc(CN^-)$ ,  $Ti(CN^-)$  et  $V(CN^-)$ , se particularise par une population moyenne du bassin de valence  $V(M)$  comprise entre 1.37 et 1.87  $e^-$  et une densité de spin  $\langle S_z \rangle$  comprise entre 0.65 et 0.84. Ce groupe est corrélé avec les états excités du métal de même multiplicité et de configuration  $[Ar]3d^{n+1}s^1$ .

Le deuxième groupe est constitué par  $Mn(CN^-)$ ,  $Fe(CN^-)$ ,  $Co(CN^-)$  et  $Ni(CN^-)$  qui se distingue par une population de  $V(M)$  supérieure à 1.67  $e^-$  et un  $\langle S_z \rangle$  quasiment nul (indicateur d'appariement). Ce groupe est corrélé avec l'état excité du métal de même multiplicité et de configuration  $[Ar]3d^n s^2$ .

#### Conclusion sur les complexes $M(CN^-)$ :

Ces résultats sont en accord avec la rationalisation des données *AIM* qui démontrent l'extrême faiblesse du transfert de charge métal-ligand pour les complexes  $M(CN^-)$ . Cette série, **isoélectronique des séries  $M(CO)$  et  $M(N_2)$** , se rapproche plus (du point de vue de la structure électronique) des séries où l'interaction métal-ligand est de nature essentiellement électrostatique ( $M(F^-)$ ) plutôt que des deux séries métaux-carbonyles et  $M(N_2)$ .

3.4.3 Les complexes  $M(NH_3)$  et  $M(H_2O)$ 

M	état	C(M)		V(M)		$\delta q$
		$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	
Sc	$^2E$	18.83	0.38	2.06	0.10	0.11
Ti	$^3A_1$	19.98	0.85	1.94	0.12	0.08
V	$^4A_1$	20.97	1.31	1.96	0.15	0.07
Cr	$^5A_1$	21.94	1.77	1.98	0.14	0.08
Mn	$^6A_1$	22.83	2.25	2.08	0.20	0.09
Fe	$^5A_1$	23.93	1.76	1.98	0.14	0.09
Co	$^4A_1$	25.41	1.33	1.53	0.11	0.06
Ni	$^3E$	26.09	0.81	1.87	0.14	0.04
Cu	$^2A_1$	28.05	0.27	0.88	0.19	0.07

TAB. 3.12 – Analyse ELF de l'état fondamental des complexes  $M(NH_3)$  au niveau *ROB3LYP*.

M	état	C(M)		V(M)		$\delta q$
		$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	
Sc	$^2A''$	18.92	0.40	1.89	0.10	0.19
Ti	$^3A'$	19.89	0.87	2.00	0.13	0.08
V	$^4A'$	20.89	1.32	2.00	0.14	0.11
Cr	$^5A'$	21.94	1.77	1.88	0.06	0.17
Mn	$^6A''$	24.31	2.15	0.52	0.25	0.09
Fe	$^5A''$	23.89	1.81	1.99	0.12	0.09
Co	$^4A''$	24.75	1.37	2.20	0.11	0.06
Ni	$^3A''$	25.99	0.87	1.92	0.10	0.04
Cu	$^2A'$	28.06	0.29	0.85	0.14	0.07

TAB. 3.13 – Analyse ELF de l'état fondamental des complexes  $M(H_2O)$  au niveau *UB3LYP*.

Les tableaux 3.13 et 3.12 présentent l'analyse de population *ELF* des complexes  $M(H_2O)$  et  $M(NH_3)$  à l'état fondamental. Ces deux séries sont assez similaires du point de vue de l'interaction métal-ligand. En effet, la faiblesse du transfert de charge  $\delta q$  (généralement inférieur à 0.10) implique que celui-ci ne peut plus être considéré comme le processus majeur de la formation de la liaison métal-ligand même si la présence du bassin disynaptique  $V(M, O)$  ou  $V(M, N)$  est plutôt significative d'une liaison dative entre le métal et le ligand. En effet, l'interaction électrostatique (par exemple avec le dipôle permanent de la molécule d'eau) entre le métal et le ligand est la seule qui puisse assurer la formation d'une liaison.

De même que la série  $M(CN^-)$ , ces complexes ont la même multiplicité de spin à l'état fondamental que le métal à l'état fondamental.

Le transfert de charge (*ELF*) pour les complexes  $M(H_2O)$  et  $M(NH_3)$  reste en moyenne bien plus faible que celui des complexes  $M(CN^-)$ . Ceci semble contredire le classement établi à partir des données *AIM*. La raison se trouve dans la définition même de  $\delta q$  dans le cadre de l'analyse topologique de la fonction *ELF*. En effet, ce calcul du transfert de charge ne tient pas compte de la présence du bassin de liaison ( $V(M, C)$ ,  $V(M, O)$  ou  $V(M, N)$ ) pour lequel une partie de la population provient du métal. Ce transfert n'est donc pas directement comparable à celui estimé avec *AIM* qui ne décrit la molécule qu'en terme de bassins atomiques. Pour autoriser la comparaison *ELF* et *AIM*, il faudrait retrancher la contribution du métal au bassin  $V(M, C)$ . C'est donc la présence du bassin disynaptique  $V(M, O)$ ,  $V(M, N)$  ou  $V(M, C)$  pour respectivement les complexes  $M(CO)$ ,  $M(N_2)$  et  $M(CN^-)$ , qui rend la comparaison des ligands entre eux plus difficile. L'établissement d'un classement de ligands suivant le transfert de charge *ELF* s'avère donc délicat.

La population de  $V(M)$  est généralement proche de  $2 e^-$  (excepté pour  $Cu(NH_3)$  et  $Cu(H_2O)$  qui reste inférieure) et la densité de spin intégrée  $\langle S_z \rangle$  du bassin  $V(M)$  est très faible, (excepté pour  $Cu(NH_3)$  et  $Cu(H_2O)$ ) où elle avoisine 0.15-0.20. De manière similaire aux  $M(CN^-)$ , ces valeurs sont donc en bon accord avec une corrélation des complexes à l'état fondamental avec un système atomique de configuration  $[Ar]3d^n4s^2$  et  $[Ar]3d^{10}4s^1$  pour Cu ( $^2S$ ).

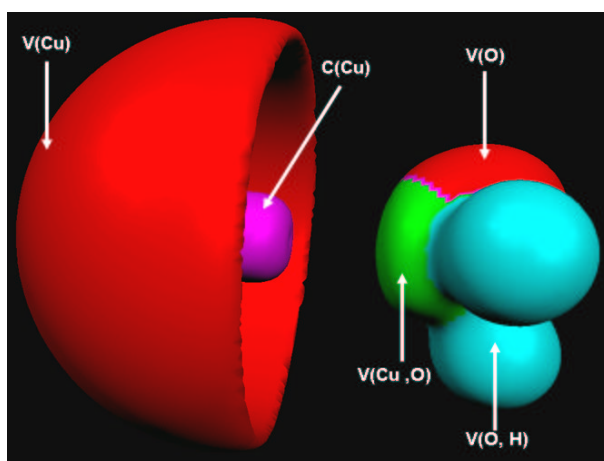


FIG. 3.5 – Domaines de localisation du  $Cu(H_2O)$ ,  $\eta = 0.7$

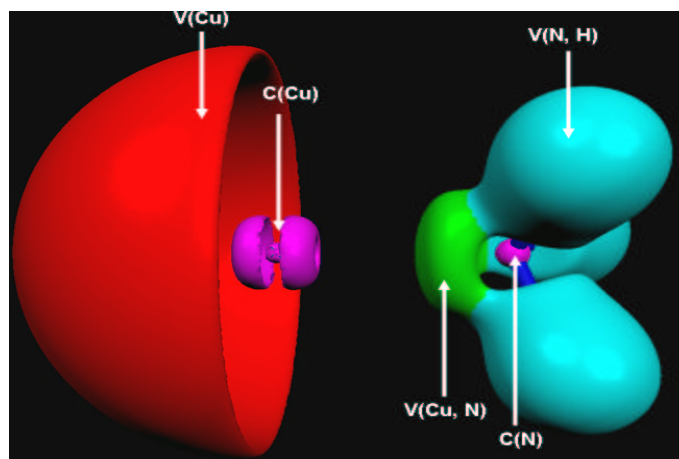


FIG. 3.6 – Domaines de localisation du  $\text{Cu}(\text{NH}_3)$ ,  $\eta = 0.76$

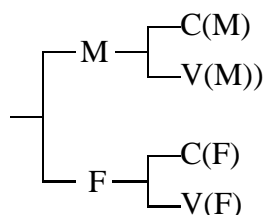
L'interaction du métal avec la molécule d'eau semble plus favorisée par le classement *AIM* que pour la molécule d'ammoniac. On peut proposer une explication dans le fait, que la polarisabilité des paires libres de  $\text{H}_2\text{O}$  autorise l'apparition d'un dipôle induit dans le ligand, ce qui est un facteur favorable d'interaction. Cet effet peut s'observer par une déformation des bassins  $V(\text{O})$  visible sur la figure 3.5. La paire libre du ligand  $\text{NH}_3$  est au contraire plus difficilement polarisable (symétrie  $\text{C}_{3v}$  du complexe) et l'interaction électrostatique avec le métal s'en trouve affaiblie (Fig. 3.6).

### 3.4.4 Les complexes $\text{M}(\text{F}^-)$

M	état	C(M)		V(M)		$\delta q$
		$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	$\bar{N}$	$\langle S_z \rangle$	
Sc	$^2\Delta$	18.87	0.39	2.06	0.10	-0.03
Ti	$^3\Sigma$	20.06	0.86	1.96	0.10	-0.02
V	$^4\Sigma$	20.86	1.30	2.22	0.14	-0.08
Cr	$^5\Sigma$	22.11	1.79	1.89	0.13	0.00
Mn	$^6\Delta$	24.28	2.06	0.69	0.33	0.03
Fe	$^5\Sigma$	24.32	1.79	1.70	0.11	-0.02
Co	$^4\Sigma$	25.66	1.29	1.35	0.10	-0.01
Ni	$^3\Delta$	26.62	0.84	1.42	0.08	-0.04
Cu	$^2\Sigma$	27.88	0.31	1.20	0.11	-0.08

TAB. 3.14 – Analyse ELF des complexes  $\text{M}(\text{F}^-)$  au niveau ROB3LYP.

Le tableau 3.14 présente l'analyse de population des complexes  $M(F^-)$ . Déjà caractérisé par l'analyse AIM, le transfert de charge est nul et même inversé dans le sens  $F^- \rightarrow \text{Métal}$ . L'absence de bassin de disynaptique  $V(M, F)$  est en accord avec une nature purement électrostatique de l'interaction métal-ligand. La séparation des domaines du métal et du ligand est bien visible sur le diagramme hiérarchique de bifurcation :



La population du bassin  $V(M)$  est en moyenne supérieur à  $1.40 e^-$  et les valeurs de la densité de spin faibles (sauf Cr- et Mn-) sont significatives de la corrélation des complexes avec l'état fondamental atomique du métal, situation tout à fait comparable aux séries  $M(CN^-)$ ,  $M(H_2O)$  et  $M(NH_3)$ . L'interaction purement électrostatique métal-ligand des complexes  $M(F^-)$  se limite à une interaction charge - charge car les paires libres du Fluor (bassin  $V(F)$ ) sont très faiblement polarisables.

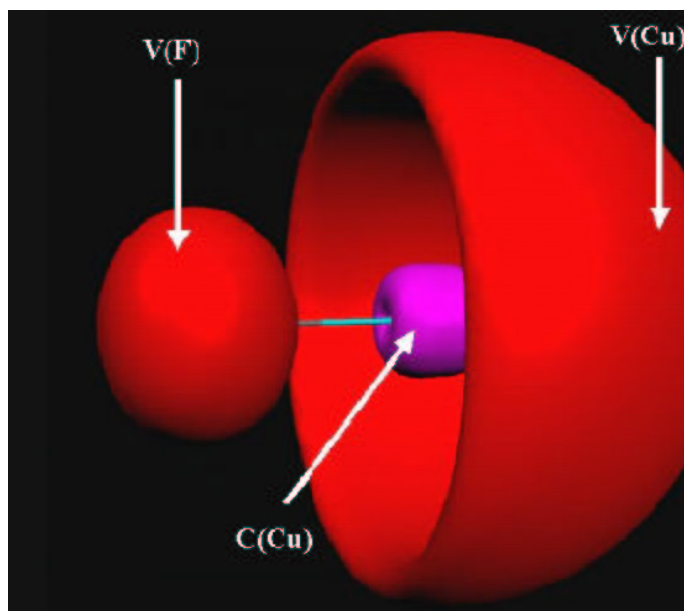


FIG. 3.7 – Domaines de localisation du  $Cu(F^-)$ ,  $\eta = 0.7$

## 3.5 Conclusion

L'analyse de liaison métal-ligand des complexes  $M(L)$  par l'approche topologique nous a conduit simplement à distinguer trois classes de complexes suivant le ligand impliqué :

1. *Pour un ligand neutre dont la couche de valence est insaturée électroniquement ( $CO$  ou  $N_2$ )*, la stabilité du complexe  $M(L)$  est assurée par le peuplement datif de la paire libre du ligand proche de l'atome métallique par un transfert de charge  $M \rightarrow L$  (formellement d'une paire d'électrons). Ce mécanisme engendre généralement un changement de la multiplicité de spin entre le métal à l'état fondamental et le complexe à l'état fondamental. Il est ainsi possible de classer les complexes selon cette évolution de multiplicité, ce qui définit trois groupes de complexes : haut-spin, bas-spin et spin-conservé.

Le transfert de charge est directement lié à la géométrie d'un complexe  $M-AB$  coudé ou linéaire puisqu'il prend systématiquement une valeur maximale pour la géométrie d'équilibre.

2. *Pour un ligand à  $10 e^-$  dont la couche de valence est saturée ( $H_2O$ ,  $NH_3$  ou  $F^-$ )*, le transfert de charge  $M \rightarrow L$  est quasi-inexistant et ne peut assurer la formation d'une liaison métal-ligand. La liaison métal-ligand est plutôt de nature électrostatique entre le cœur du métal à sous-couche incomplète et les paires libres des ligands polarisables. Dans ce cas, la multiplicité de spin des complexes à l'état fondamental n'est généralement pas modifiée et reste identique à celle de l'atome métallique à l'état fondamental.
  3. *Pour un ligand anionique insaturé ( $CN^-$ )*, l'interaction métal-ligand peut être variable et dépend de la valeur du potentiel chimique du ligand. Ainsi, le ligand  $CN^-$  qui possède une valeur de  $\mu$  positive, présente un très faible caractère accepteur. La structure électronique des complexes  $M(CN^-)$  est donc plus proche des complexes impliquant un ligand dont la couche de valence est saturée ( $M(H_2O)$ ,  $M(NH_3)$  ou  $M(F^-)$ ) plutôt que des séries insaturées  $M(CO)$  ou  $M(N_2)$ .
-

## Conclusion générale et perspectives.

La description théorique de la liaison métal-ligand est depuis quelques décennies un véritable défi pour la communauté des chimistes. En effet, le développement des méthodes ab-initio combiné à celui de la puissance informatique a permis un essor appréciable des résultats théoriques sur de nombreux systèmes d'intérêt chimique qui n'ont pu, jadis, être modélisés. Cependant le questionnement concernant la nature de la liaison chimique et plus particulièrement celle formée par un métal de transition et un ligand est assez ancien. Déjà Roald Hoffmann, précurseur de l'étude théorique de l'interaction métal-ligand, propose dans les années 1975 [227] des directions de travail sur la compréhension de l'interaction métal-ligand et sur les rapports existants entre la géométrie des complexes et la nature de l'interaction métal-ligand. Nous pouvons maintenant résumer nos principaux résultats qui peuvent constituer une base pour la compréhension de la liaison entre un métal neutre et un ligand modèle. Nous avons mis en évidence un mécanisme simple de formation de liaison métal-ligand par l'importance du transfert de charge du métal vers le ligand.

- **Le rôle du transfert de charge** provenant du métal vers le ligand est primordial dans la stabilité des complexes  $M(CO)$ ,  $M(N_2)$ . La liaison formée est donc assimilable formellement à une interaction dative entre le métal donneur d'électrons et le ligand qui accepte une certaine charge dans la paire libre de l'atome du ligand avoisinant le métal. Dans le contexte du modèle *DCD*, la liaison métal-ligand est décrite par une donation  $\sigma$  très faible au profit d'une rétrodonation  $\pi$  métal-ligand majoritaire pour ces deux séries de complexes. Les autres séries  $M(CN^-)$ ,  $M(H_2O)$ ,  $M(NH_3)$  et  $M(F^-)$ , n'impliquent qu'un très faible transfert de charge. Les complexes de ces séries ne doivent leur stabilité qu'à une faible interaction électrostatique entre le métal et le ligand. Le transfert de charge (*AIM*) nous a permis de proposer un classement de



l'interaction métal-ligand pour ces différentes séries tel que :

$$CO > N_2 > H_2O > NH_3 > CN^- > F^- . \quad (3.3)$$

Le transfert de charge métal-ligand est donc un outil puissant pour la description de la liaison chimique présente dans ce type de complexe.

Nous avons mis en évidence que le transfert de charge est directement lié aux géométries des complexes coulés des séries  $M(CO)$ ,  $M(N_2)$  (Cu- et Cr-) car celui-ci présente une valeur maximale pour la géométrie d'équilibre au dépend de toutes les autres conformations, notamment en comparaison de la structure linéaire  $\Sigma$  pour lequel ce transfert est réellement plus faible. Ce phénomène minimise la répulsion de Pauli et semble directement lié aux processus physiques de formation des liaisons chimiques entre atomes.

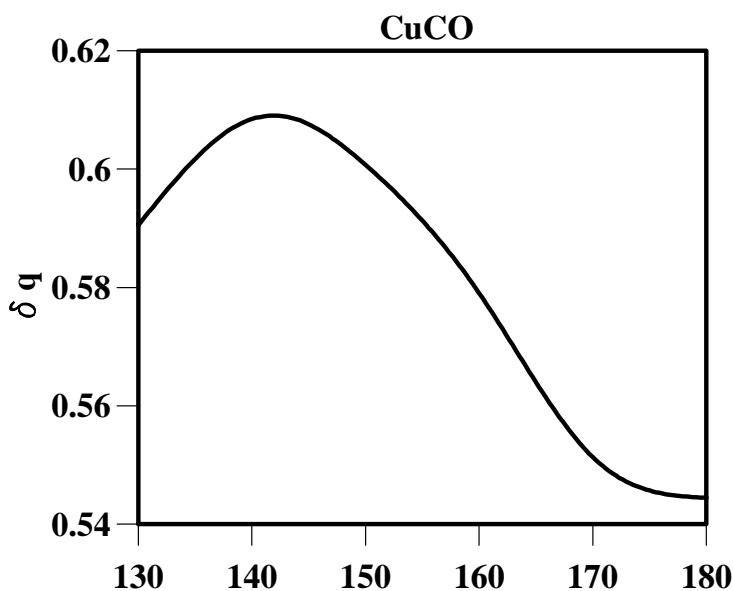


FIG. 3.8 – Évolution du transfert de charge total dans la molécule  $Cu(CO)$ . La valeur maximale est atteinte pour l'angle d'équilibre.

Le transfert de charge a permis également de montrer l'absence d'un processus coopératif entre les carbonyles dans les complexes  $M(CO)_n$ . Le transfert par ligand diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale pour les complexes saturés  $Fe(CO)_5$  et  $Ni(CO)_4$ . En revanche, il existe une participation systématique du cœur métallique à la liaison à partir d'une certaine coordination où la population de

valence du métal est totalement impliquée dans le processus liant. Nous avons montré la pertinence toute relative de la règle des 18 électrons dans les complexes saturés puisque la population de la valence est largement supérieure à la valeur seuil de 18 électrons.

- Nous avons rationalisé les états de spin des états fondamentaux des métaux-carbonyle et  $M(N_2)$  par des structures résonnantes établies à partir des populations moyennes des bassins et des densités de spin intégrées. Il apparaît clairement que les groupes haut-spin et bas-spin obéissent à **la règle de Hund** à l'état fondamental rationalisé par la structure  $[Ar]c^{n+2}$  avec  $n = Z(M) - 20$ .

$M(L)$ , $L = CO, N_2$	n	$[Ar]c^{n+2}$	multiplicité
Sc(L)	1	$[Ar]c^3$	4
Ti(L)	2	$[Ar]c^4$	5
V(L)	3	$[Ar]c^5$	6
Fe(L)	6	$[Ar]c^8$	3
Co(L)	7	$[Ar]c^9$	2
Ni(L)	8	$[Ar]c^{10}$	1

D'autre part, la stabilité du cœur des complexes coudés a pu être caractérisée par les structures  $[Ar]c^5$  et  $[Ar]c^{10}$ , respectivement pour  $Cr(CO)$  et  $Cu(CO)$  (ou  $Cr(N_2)$  et  $Cu(N_2)$ ). La symétrie du cœur de ces complexes est totalement sphérique au contraire de la symétrie cylindrique des complexes linéaires.

*Enfin, nous pouvons classer les complexes dans trois groupes distincts selon le ligand impliqué dans l'interaction avec un métal neutre :*

1. **Les ligands à couche de valence insaturée** ( $CO$  ou  $N_2$ ) forment une liaison dative avec le métal par un transfert de charge net du métal vers le ligand. Ce mécanisme assure à lui seul la stabilité du complexe.
2. **Les ligands à couche saturée à 10 électrons** ( $H_2O$ ,  $NH_3$  ou  $F^-$ ) forment une liaison électrostatique avec le métal de transition entre la paire libre polarisable du ligand proche du métal et le cœur de l'atome métallique.
3. **Les ligands anioniques à couche insaturée** ( $CN^-$ ) ont un comportement en interaction avec un métal qui varie selon le potentiel chimique du ligand. Ainsi, les complexes  $M(CN^-)$  se rapprochent des séries à ligand saturé.

Frenking a [5] remarqué dans un article de synthèse sur les complexes de métaux de transition : *"Le plus important des buts de la recherche en chimie fondamentale : construire un pont entre les lois de la physique et la diversité du phénomène des liaisons chimiques qui apparaît dans des millions de composés. Les modèles ne sont pas seulement utilisés pour comprendre les liaisons chimiques mais également pour établir la classification des différentes familles de molécules."* Cette vision de la chimie est aujourd'hui largement admise par les chimistes et nous pouvons dans ce contexte envisager la poursuite de notre travail selon trois axes différents et distincts mais qui sans aucun doute, deviendront complémentaires à l'avenir. Premièrement, la richesse de l'interaction métal-ligand semble à la portée des approches topologiques et l'étude d'une grande quantité des systèmes métal-monoligand devrait ultérieurement nous donner une vision tout à fait cohérente des mécanismes réactifs primordiaux. L'exploitation de ces résultats pourrait par exemple, apporter une base pour la compréhension des processus biologiques primordiaux comme les catalyses enzymatiques très nombreuses dans le domaine du vivant. Les processus industriels qui font appel à de nombreux mécanismes de chimisorption d'un ligand sur une surface métallique sont également concernés par une meilleure compréhension de la liaison métal-ligand.

Deuxièmement, l'interaction bi-métallique est aussi un enjeu très important pour les prochaines études théoriques, car les liaisons métal-métal sont très fréquentes dans les milieux naturels et restent à ce jour assez mal décrites.

Finalement, l'attachement de nombreux ligands sur une surface métallique est intrinsèquement lié à l'étude des complexes  $ML_n$  avec  $n \geq 1$ . La description topologique de certains processus de coopération entre ligands qui peuvent apparaître dans ce type de systèmes pourrait nous aider à mieux comprendre la stabilité de ces systèmes.

Les domaines d'applications sont donc nombreux et il est indéniable que cette nouvelle approche de la chimie des métaux de transition par l'analyse topologique nous permettra d'effectuer des progrès notables.

---

---

# **ANNEXES**

# Annexe A

## Le modèle de liaison de Lewis

Dans le but d'expliquer la liaison chimique, Thomson en 1907 [31] expose l'idée que la liaison est la résultante du recouvrement des sphères électriques de chaque atome. Il propose un des premiers modèles de liaison entre ions. En 1908, Ramsay évoque l'idée du partage d'électrons de valence pour former une liaison. Par la suite, de nombreux modèles comme ceux de Stark ou Kossel [228] privilégient la mise en commun d'électrons lors du processus de liaison. Cependant, c'est avec **Gilbert Newton Lewis** [229] en 1916, que les bases modernes de la chimie sont posées. Lewis avance deux hypothèses concernant la nature de l'atome :

- Seuls certains électrons, à savoir les électrons de valence peuvent participer à la liaison chimique.
- Chaque atome tend vers la structure du gaz rare au cours du processus de liaison.

Lewis envisage une structure de l'atome où les électrons sont disposés au sommet de cubes concentriques, le gaz rare est l'élément où tous les sommets sont occupés. Lewis rend compte du modèle de Thomson et de la vision de Abegg [230] qui remarque que la structure de l'octet électronique est particulièrement stable, c'est **la règle de l'octet**. Cependant pour Lewis, la notion importante est **le doublet** qui lui permet de proposer trois types de liaisons selon la polarisabilité de l'atome illustrés par la figure A.1.

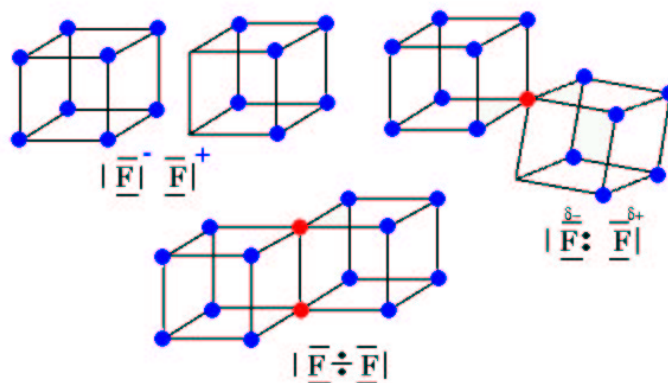


FIG. A.1 – Vision de Lewis des trois types possibles de liaisons.

Langmuir popularisera ce modèle en Europe [231], et tentera jusqu'en 1921 de le développer jusqu'à son incohérence avec les empilements cubiques d'atomes. Le succès du modèle de Lewis encore aujourd'hui est incontestable dans la communauté des chimistes et bien que porteur de graves carences (comme le paramagnétisme ou la stabilité des systèmes moléculaires monoélectroniques), il reste incontournable en chimie, notamment pour le rôle fondamental qu'il attribue à la notion de paire dans la vision moderne de la liaison. C'est finalement cette notion qui s'imposera plus tard comme base fondamentale du processus de liaison entre atomes au travers du principe de Pauli [40] qui montre l'importance du spin électronique dans l'échange électronique.

# Annexe B

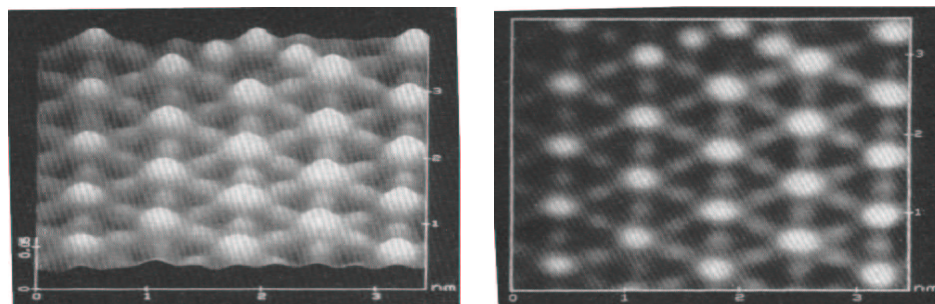
## La densité électronique

### La mesure de la densité électronique

La densité électronique est une observable déterminée par *diffraction des rayons X par les électrons* sur des systèmes cristallins. Le principe consiste tout d'abord à déterminer les **spécificités de la maille cristalline** par identification des plans (indices de Miller) qui contiennent les taches de diffraction atomique. Puis, **la mesure de l'intensité** des taches permet de déterminer **l'amplitude et la phase** des ondes de diffractions. L'amplitude des ondes réfractées dépend directement de la densité électronique car ce sont les électrons qui produisent le phénomène de diffraction. La détermination de la phase implique la présence d'atomes de références. On utilise couramment des atomes lourds comme le Platine ou le Mercure comme référence. La phase est directement liée à la position des atomes dans la maille. L'utilisation de l'amplitude et de la phase permettent l'évaluation des facteurs de structure  $F(\mathbf{H})$  qui caractérisent la structure cristalline.  $\mathbf{H}$  représentent les vecteurs de diffraction qui dépendent des positions atomiques. La densité  $\rho(\mathbf{r})_{\text{exp}}$  s'écrit [4] alors comme :

$$\rho(\mathbf{r})_{\text{exp}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}} \mathbf{F}(\mathbf{H}) e^{-2i\pi\mathbf{H}\mathbf{r}} \quad (\text{B.1})$$

La pratique courante est d'assimiler la densité expérimentale  $\rho(\mathbf{r})_{\text{exp}}$  à une densité de référence  $\rho(\mathbf{r})_{\text{ref}}$  définie comme la somme des densités individuelles de chaque atome dans la molécule,  $\rho(\mathbf{r})_{\text{ref}}$  est donc une moyenne sphérique des densités atomiques, ce qui implique une densité négligeable entre les noyaux. Cependant, cette approximation reste assez



TAB. B.1 – Visualisation des densités expérimentales d'atomes d'iode adsorbés sur une surface de Platine (source [13])

grossière car les techniques modernes de diffraction font apparaître une déformation (dite standard) entre  $\rho_{exp}$  et  $\rho_{ref}$  qui s'écrit comme :  $\Delta\rho = \rho_{exp} - \rho_{ref}$ . La déformation standard semble porteuse d'information chimique en distinguant notamment les zones de liaisons et en rapprochant la densité  $\rho_{exp}$  de  $\rho(\mathbf{r})$  de la densité calculée ab-initio.

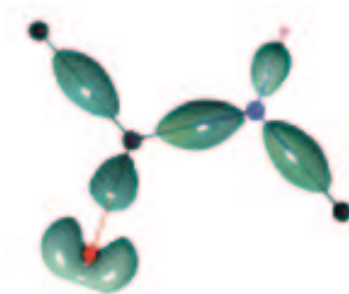


FIG. B.1 – Représentation tridimensionnelle de la déformation standard du fragment *CONH* d'un acide aminé obtenue (diffraction X Synchrotron) par des chercheurs du Laboratoire de cristallographie de Nancy ([www.lcm3b.u-nancy.fr](http://www.lcm3b.u-nancy.fr)). Cette carte montre clairement les liaisons covalentes ainsi que les paires libres. Elle permet par exemple, après un paramétrage analytique, de construire des champs de forces moléculaires.

## Les théorèmes d'Hohenberg et Kohn

Le premier théorème d'Hohenberg et Kohn énoncé en 1964 [65] démontre que la connaissance d'un potentiel externe  $V$  (distribution coulombienne des noyaux sur les électrons) implique l'unicité de  $\rho$  et de  $\psi$  pour un système atomique ou moléculaire.



Soient  $H_1$  et  $H_2$ , deux hamiltoniens différents d'un même système associés à deux fonctions propres  $\psi_1$  et  $\psi_2$  différentes pour l'état fondamental. On considère alors  $\rho_1$  et  $\rho_2$ , deux densités électroniques distinctes associées respectivement à  $\psi_1$  et  $\psi_2$ .

$$H_1 = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + V_1 \quad (\text{B.2})$$

$$H_2 = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + V_2 \quad (\text{B.3})$$

où  $V_1$  et  $V_2$  sont deux potentiels externes distincts. Selon le théorème des variations ( $\psi_1$  et  $\psi_2$  sont orthonormées) :

$$E_1^o = \langle \psi_1 | H_1 | \psi_1 \rangle \quad (\text{B.4})$$

$$E_1^o < \langle \psi_2 | H_1 | \psi_2 \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$E_1^o < E_2^o + \langle \psi_2 | H_1 - H_2 | \psi_2 \rangle \quad (\text{B.6})$$

$$E_1^o < E_2^o + \int_{R^3} (V_1 - V_2) \rho_2 d\mathbf{r}_2 \quad (\text{B.7})$$

De même on a :  $E_2^o < E_1^o + \int_{R^3} (V_2 - V_1) \rho_1 d\mathbf{r}_1$ . Les relations ci dessus ne sont possibles qui si et seulement si  $\rho_1 = \rho_2$ , ce qui est contraire aux hypothèses. Ceci implique donc que la densité électronique est unique pour un système donné. Une correspondance bi-univoque est donc assurée entre la densité électronique et le potentiel externe. Le deuxième théorème démontre que l'énergie de l'état fondamental est obtenue en minimisant une fonctionnelle de la densité  $E[\rho]$  tel que :

$$E[\rho] = \hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho] + \hat{V}[\rho] \quad (\text{B.8})$$

Aujourd'hui, le problème majeur résulte dans l'ignorance de la fonctionnelle exacte. Depuis quelques années de multiples fonctionnelles ont été proposées mais leurs efficacités restent très variables.

# Bibliographie

- [1] G. Wilkinson. *J. Organomet. Chem.*, 100 :273, **1997**.
- [2] R. J. Gillespie and R. S. Nyholm. *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 11 :339, **1994**.
- [3] R. J. Gillespie. *Molecular Geometry*. Van Nostrand Reinhold, **1972**.
- [4] R. J. Gillespie and P. L. A. Popelier. *Chemical Bonding and Molecular Geometry From Lewis to Electron Densities*. Oxford University Press, **2001**.
- [5] G. Frenking and N. Fröhlich. *Chem. Rev.*, 100 :717, **2000**.
- [6] H. Bethe. *Ann. Phys.*, 3 :135, **1929**.
- [7] J. H. Van Vleck. *J. Chem. Phys.*, 3 :803,807, **1935**.
- [8] C. L. Ballhausen. *Introduction to Ligand Field Theory*. Mc Graw Hill, New York, **1962**.
- [9] M. J. S. Dewar. *Bull. Soc. Chim.*, 18 :c79, **1951**.
- [10] J. Chatt and L. A. Duncanson. *J. Chem. Soc.*, page 2939, **1953**.
- [11] M. J. S. Dewar. *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York, **1968**.
- [12] A.D. Becke and K.E. Edgecombe. *J. Chem. Phys.*, 92 :5397, **1990**.
- [13] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules : A quantum Theory*. Oxford Univ. Press, **1990**.
- [14] V. Tsirelson and A. Stash. *Chem. Phys. Lett.*, 351 :142, **2002**.
- [15] W. Koch and M. C. Holthausen. *Chemist's Guide To Density Functional Theory*. Wiley VCH, Weinheim, **2000**.
- [16] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 98 :5612, **1993**.
- [17] T. V. Russo, R. L. Martin, and P. J. Hay. *J. Chem. Phys.*, 101 :7729, **1994**.

- [18] B. Silvi and A. Savin. *Nature*, 371 :683, **1994**.
- [19] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, and B. Silvi. *Comp. & Chem.*, 23 :597, **1999**.
- [20] J. Pilmé, E. Alikhani, and B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, 107 :4506, **2003**.
- [21] B. Silvi, J. Pilmé, F. Fuster, and M. E. Alikhani. *What can tell topological approaches on the bonding in transition metal compounds. In N. Russo and M. Witko (eds.). Metal-Ligand interactions in molecular, nano, micro and macro systems in complex environments. NATO ASI series (sous presse).(Kluwer, Dordrecht), 2003*.
- [22] B. Vidal. *La liaison chimique : le concept et son histoire*. J. Vrin, Paris, 1989.
- [23] G. Lloyd. *Les Débuts de la science Grecque : De Thalès à Aristote*. La Découverte, Paris, **1990**.
- [24] B. Pullman. *L'atome dans l'histoire de la pensée humaine*. Fayard, **1998**.
- [25] J.P. Auffray. *L'atome*. Flammarion, **1997**.
- [26] I. Newton. *Traité d'Optique (manuscrit de 1722)*. Gautier-Villars, Paris, **1955**.
- [27] M. Lavoisier. *Traité élémentaire de Chimie*. Cuchet, Paris, **1789**.
- [28] J. J. Berzelius. *J. Chem. Phys.*, 6 :119, **1812**.
- [29] D. M. Mendeleïev. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 1 :1, **1869**.
- [30] J. J. Thomson. *Phil. Mag.*, S5,44 :293, **1897**.
- [31] J. J. Thomson. *The corpuscular Theory of Matter*. New York, **1907**.
- [32] E. Rutherford. *Phil. Mag.*, S6,21 :669, **1911**.
- [33] N. Bohr. *Phil. Mag. I*, 26 :1, **1913**.
- [34] N. Bohr. *Phil. Mag. I*, 26 :857, **1913**.
- [35] W. Heitler and F. London. *Z. Physic*, 44 :579, **1928**.
- [36] L. Pauling. *The Nature of Chemical Bond, 3ed.* Cornell University, Ithaca, **1960**.
- [37] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 3 :375, **1935**.
- [38] M. Born and R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 84 :457, **1927**.
- [39] I. Mayer. *Int. J. Quant. Chem.*, 23 :341, **1983**.
- [40] W. Pauli. *Z. Physic*, 31 :765, **1925**.
-

- [41] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Quantum Chemistry*. McGraw-Hill Publishing Company, New York, **1989**.
- [42] I. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, **2000**.
- [43] S. M. Blinder. *Am. J. Phys.*, 33 :431, **1927**.
- [44] T. Koopmans. *Physica*, 1 :104, **1933**.
- [45] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :69, **1951**.
- [46] R. McWeeny and G. Diercksen. *J. Chem. Phys.*, 49 :4852, **1968**.
- [47] A. Pople and R. K. Nesbet. *J. Chem. Phys.*, 22 :571, **1954**.
- [48] P. J. Knowles, M. Schütz, and H. J. Werner. *Ab initio methods for electron correlation in molecules*. [www.fz-juelich.de/wsqc/proceedings.html](http://www.fz-juelich.de/wsqc/proceedings.html), **2000**.
- [49] J. F. Dobson. *J. Chem. Phys.*, 94 :4328, **1991**.
- [50] P. O. Löwdin. *Adv. Chem. Phys.*, 2 :207, **1959**.
- [51] O. Sinanoğlu. *Proc. N.A.S.*, 47 :1217, **1961**.
- [52] E. A. Hylleraas. *Z. Phys.*, 54 :1929, 347.
- [53] H. M. James and A. S. Coolidge. *J. Chem. Phys.*, 18 :1561, **1933**.
- [54] C. L. Pekeris. *Phys. Rev.*, 115 :1216, **1959**.
- [55] C. Møller and M.S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46 :618, **1934**.
- [56] M. Head-Gordon, J. A. Pople, and M. J. Frisch. *Chem. Phys. Lett.*, 153 :503, **1988**.
- [57] R. J. Bartlett and G. D. Purvis. *Int. J. Quant. Chem.*, 14 :516, **1978**.
- [58] G. D. Purvis and R. J. Bartlett. *J. Chem. Phys.*, 76 :1910, **1982**.
- [59] G. E. Scuseria, C. L. Janssen, and H. F. Schaefer III. *J. Chem. Phys.*, 88 :7382, **1988**.
- [60] A. Pople, R. Seeger, and R. Krishnan. *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 11 :149, **1977**.
- [61] H. Werner and P.J. Knowles. *J. Chem. Phys.*, 89 :5803, **1988**.
- [62] J. Hinze and C. C. J. Roothaan. *Progress. Theor. Physics. Supp.*, 40 :37, **1967**.
- [63] R. Shepard. *Adv. Chem. Phys.*, 69 :63, **1987**.
- [64] B. O. Roos. *Adv. Chem. Phys.*, 69 :399, **1987**.
- [65] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136, **1964**.
-

- [66] L. H. Thomas. *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 23 :542, **1927**.
- [67] E. Fermi. *Z. Phys.*, 48 :73, **1928**.
- [68] C. F. von Weizsäcker. *Z. Phys.*, 96 :431, **1935**.
- [69] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140 :1133, **1965**.
- [70] C. Slater. *Quantum Theory of Molecular and Solids. Vol. 4 : The Self-Consistent Field for Molecular and Solids*. McGraw-Hill, New York, **1974**.
- [71] H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Canadian J. Phys.*, 58 :1200, **1980**.
- [72] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38 :3098, **1988**.
- [73] M. W. Gill. *Mol. Phys.*, 89 :433, **1996**.
- [74] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, **1996**.
- [75] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 33 :8822, **1986**.
- [76] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, 84 :16533, **1996**.
- [77] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37 :785, **1988**.
- [78] C. Adamo and V. Barone. *J. Chem. Phys.*, 110 :6158, **1999**.
- [79] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98 :5648, **1993**.
- [80] B. G. Johnson, P. M. W. Gill, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 98 :5612, **1993**.
- [81] I. N. Levine. *Molecular Spectroscopy*. Wiley, New York, **1975**.
- [82] B. Tremblay and L. Manceron. *Chem. Phys.*, 92 :2745, **1988**.
- [83] P. W. Villata and D. G. Leopold. *J. Chem. Phys.*, 98 :7730, **1993**.
- [84] J. M. Foster and S. F. Boys. *Rev. Mod. Phys.*, 32 :300, **1960**.
- [85] C. Edminston and K. Ruedenberg. *Rev. Mod. Phys.*, 35 :457, **1963**.
- [86] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, 83 :735, **1975**.
- [87] A. E. Reed, L.A. Curtiss, and F. Weinhold. *J. Chem. Phys.*, 88 :899, **1988**.
- [88] R. Thom. *Paraboles et Catastrophes*. Champ Flammarion, **1989**.
- [89] P. L. A. Popelier. *Atoms in Molecules, An Introduction*. Prentice Hall, **2000**.
- [90] W. L. Luken and J. C. Culberson. *Int. J. Quant. Chem.*, 16 :265, **1982**.
-

- [91] A. Savin, O. Jepsen Flad, J. Andersen, H. Preuss, and H.G. Von Schnering. *Angew. Chem. Int.*, 31 :187, **1992**.
- [92] M. Kohout and A. Savin. *Int. J. Quan. Chem.*, 60 :875, **1996**.
- [93] D. B. Chesnut and L. J. Bartolotti. *Chem. Phys.*, 253 :1, **2000**.
- [94] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, and H. G. von Schnering. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 :409, **1991**.
- [95] D. B. Chesnut. *J. Phys. Chem. A*, 104 :11644, **2000**.
- [96] B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, 107 :3081, **2003**.
- [97] H. Poincaré. *Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste*, volume 1, 2, 3. Gauthier-Villars, **1892**.
- [98] P. J. Mezey. *Int. Can. J. Chem.*, 72 :928, **1993**.
- [99] R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, and P. J. MacDougall. *J. Am. Chem. Soc.*, 110 :7329, **1988**.
- [100] R. F. W. Bader, S. Johnson, T. H. Tang, and P. L. A. Popelier. *JPC*, 100 :15398, **1996**.
- [101] R. Daudel. *Les Fondements de la Chimie Théorique*. Gauthier-Villars, Paris, **1957**.
- [102] R. Daudel. In R. Daudel and A. Pullman, editors, *Aspects de la Chimie quantique Contemporaine*, page 70. Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris, **1971**.
- [103] C. Aslangul, R. Constanciel, R. Daudel, and P. Kottis. In Per-Olov Löwdin, editor, *Advances in Quantum Chemistry*, volume 6, page 93. Academic Press, New York, **1972**.
- [104] A. Scemama. *Travaux en cours*, **2003**.
- [105] M. C. Faulkes, L. Mitas, R. J. Needs, and G. Rajagopal. *Rev. Mod. Phys.*, 76 :33, **2001**.
- [106] R. H. Abraham and C. D. Shaw. *Dynamics : The Geometry of Behavior*. Addison Wesley, **1992**.
- [107] R. H. Abraham and J. E. Marsden. *Foundations of Mechanics*. Addison Wesley, **1994**.
-

- [108] R. F. W. Bader and M. A. Austen. *J. Chem. Phys.*, 107 :4271, **1997**.
- [109] Leon Cohen. *J. Chem. Phys.*, 70 :788, **1979**.
- [110] J. Cioslowski and S. T. Mixon. *Inorg. Chem.*, 32 :3209, **1993**.
- [111] J. G. Ángyán, M. Loos, and I. Mayer. *J. Phys. Chem.*, 98 :5244, **1994**.
- [112] X. Fradera, M. A. Austen, and R. F. W. Bader. *J. Phys. Chem. A*, 103 :304, **1998**.
- [113] R. F. W. Bader. *J. Phys. Chem. A*, 102 :7314, **1998**.
- [114] M. E. Alikhani, Y. Bouteiller, and B. Silvi. *J. Phys. Chem.*, 100 :16092, **1996**.
- [115] M. Catalayud, J. Andrés, A. Beltrán, and B. Silvi. *Theor Chem Acc*, 105 :299, **2001**.
- [116] R. Choukroun, B. Donnadieu, J-S. Zhao, P. Cassoux, C. Lepetit, and B. Silvi. in *Organometallics*, 19 :1901, **2000**.
- [117] S. Noury, F. Colonna, and B. Silvi. *J. Mol. Struct.*, 59 :450, **1998**.
- [118] B. Silvi, A. Savin, and F. R. Wagner. The Nature of Silicon-Oxygen Bonds in Silica Polymorphs. In B. Silvi and P. D'Arco, editors, *Modelling of Minerals and Silicated Materials*, volume 15, page 179. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, topics in molecular organization and engineering edition, **1997**.
- [119] R. Llusar, A. Beltrán, J. Andrés S. Noury, and B. Silvi. *J. Comput. Chem.*, 20 :1517, **1999**.
- [120] A. Beltrán, J. Andrés, S. Noury, and B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, 103 :3078, **1999**.
- [121] D. B. Chesnut and L. J. Bartolotti. *Chem. Phys.*, 257 :175, **2000**.
- [122] J. A. Dobado, J. Molina, R. Uggla, and M. R. Sundberg. *Inorg. Chem.*, 39 :2831, **2000**.
- [123] F. Fuster and B. Silvi. *Chem. Phys.*, 252 :279, **2000**.
- [124] F. Fuster, B. Silvi, S. Berski, and Z. Latajka. *J. Mol. Struct.*, 555 :75, **2000**.
- [125] U. Häussermann, S. Wengert, and R. Nesper. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33 :2069, **1994**.
- [126] B. Silvi. *J. Mol. Struct.*, 614 :3, **2002**.
- [127] X. Krokidis, S. Noury, and B. Silvi. *J. Phys. Chem. A*, 101 :7277, **1997**.
- [128] J. F. Boily. *J. Phys. Chem. A*, 106 :4718, **2002**.
-

- [129] A. Savin, B. Silvi, and F. Colonna. *Can. J. Chem.*, 74 :1088, **1996**.
- [130] S. S. Xantheas. *J. Chem. Phys.*, 104 :8821, **1996**.
- [131] P. Fuentealba and Y. Simón-Manso. *Chem. Phys. Lett.*, 314 :108, **1999**.
- [132] P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker. *Chem. Rev.*, 103 :1793, **2003**.
- [133] C. Adamo and F. Lelej. *J. Chem. Phys.*, 103 :10605, **1995**.
- [134] G. L. Gutsev, L. Andrews, and C. W. Bauschlicher Jr. *Chem. Phys.*, 47 :290, **2003**.
- [135] C. Adamo and F. Lelej. *Chem. Phys. Lett.*, 246 :463, **1995**.
- [136] R. Fournier. *J. Chem. Phys.*, 98 :8041, **1993**.
- [137] A. Montoya, T. N. Truong, and A. F. Sarofim. *J. Phys. Chem. A*, 104 :6108, **2000**.
- [138] C. E. Moore. *Atomic Energy Levels*. Natl. Bur. Stand., (U.S. GPO, Washington, D.C.), Circ. No. 467, **1949** (Vol. I), **1952** (Vol. II), **1958** (Vol. III).
- [139] L. Manceron, M. E. Alikhani, and H. A. Joly. *Chem. Phys.*, 228 :73, **1998**.
- [140] S. Noury, X. Krokidis, F. Fuster, and B. Silvi. Topmod package, **1997**.
- [141] E. Pepke, J. Murray, J. Lyons, and T. Z. Hwu. *Scian*. Supercomputer Computations Research Institute, Florida State University, **1993**.
- [142] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, , and J. A. Pople. *Gaussian 94, Revision D.4*. Gaussian Inc. and Pittsburgh PA, **1995**.
- [143] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L.
-



- Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople. *Gaussian 98, Revision A.9*. Gaussian Inc. and Pittsburgh PA, **1998**.
- [144] M. Kohout and A. Savin. *Int. J. Quant. Chem.*, 74 :1088, **1996**.
- [145] H. A. Joly and L. Manceron. *Chem. Phys.*, 61 :226, **1998**.
- [146] J. H. Chenier, B. Hampson, and C. A. Howard. *J. Phys. Chem.*, 92 :2745, **1988**.
- [147] J. H. Chenier, C. A. Howard, H. A. Joly, and M. Tomieto. *Can. J. Chem.*, 67 :655, **1989**.
- [148] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits, and G.A. M. Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 :2097, **1975**.
- [149] D. McIntosh and G. A. Ozin. *Inorg. Chem.*, 16 :51, **1977**.
- [150] P. H. Kasai and P. M. Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 :813, **1985**.
- [151] P. H. Kasai and P. M. Jones. *J. Phys. Chem.*, 89 :1147, **1985**.
- [152] P. H. Kasai and P. M. Jones. *J. Am. Chem. Soc.*, 107 :6385, **1985**.
- [153] R. J. Van Zee, S. B. H. Bach, and W. Weltner Jr. *J. Phys. Chem.*, 90 :583, **1986**.
- [154] R. Fournier. *J. Chem. Phys.*, 98 :1801, **1993**.
- [155] C. W. Bauschlicher Jr. *J. Chem. Phys.*, 100 :1215, **1994**.
- [156] V. Barone. *Chem. Phys. Lett.*, 233 :129, **1995**.
- [157] V. Barone. *J. Phys. Chem.*, 99 :11659., **1995**.
- [158] S. C. Chung, S. Krüger, G. Pacchioni, and N. Rösch. *J. Chem. Phys.*, 102 :3695, **1995**.
- [159] P. Schwerdtfeger and G. A. Bowmaker. *J. Chem. Phys.*, 100 :4487, **1994**.
- [160] G. Jeung and S. Haettel. *Int. J. Quant. Chem.*, 61 :547, **1997**.
- [161] C. Blanchet, H. A. Duarte, and D. R. Salahub. *J. Chem. Phys.*, 21 :106, **1997**.
- [162] A. P. Williams, R. J. Van Zee, and W. Weltner Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 118 :4498, **1996**.
- [163] H. Huber, E. P. Kündig, G. A. Ozin, and A. Poe. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 :308, **1975**.
-

- [164] K. Tanaka, Y. Tachikawa, and T. Tanaka. *Chem. Phys. Lett.*, 281 :285, **1997**.
- [165] L. Gennady, L. Gustsev, L. Andrews, and C. W. Bauschlicher Jr. *Chem. Phys.*, 47 :290, **2003**.
- [166] K. P. Huber and G. Herzberg. *Constant of diatomic molecules*. Van Nostrand, **1979**.
- [167] J. H. Chenier, B. Hampson, C. A. Howard, and B. Mile. *J. Phys. Chem.*, 93 :114, **1989**.
- [168] L. Hanlan, H. Huber, and G. A. Ozin. *Inorg. Chem.*, 15 :2592, **1976**.
- [169] D. McIntosh and G. A. Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, 98 :3167, **1976**.
- [170] L. A. Barnes and C. W. Bauschlicher Jr. *J. Chem. Phys.*, 91 :314, **1989**.
- [171] G. W. Smith and E. A. Carter. *J. Phys. Chem.*, 95 :2327, **1991**.
- [172] S. M. Mattar and W. Hamilton. *J. Mol. Struct.*, 226 :147, **1991**.
- [173] G. Jeung. *J. Am. Chem. Soc.*, 114 :3211, **1992**.
- [174] M. Sodupe, C. W. Bauschlicher Jr., and T. J. Lee. *Chem. Phys. Lett.*, 189 :266, **1992**.
- [175] C. M. Marian. *Chem. Phys. Lett.*, 215 :582, **1993**.
- [176] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 72 :650, **1980**.
- [177] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, and P. von R. Schleyer. *J. Comput. Chem.*, 4 :294, **1983**.
- [178] M. J. Frisch, J. A. Pople, and J. S. Binkley. *J. Chem. Phys.*, 80 :3265–3269, **1984**.
- [179] A. Schaefer, H. Horn, and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 97 :2571, **1992**.
- [180] A. Schaefer and R. Ahlrichs. *J. Chem. Phys.*, 100 :5829, **1994**.
- [181] A. D. Haeussermann, U. Dolg, M. Stoll, and H. Preuss. *Theor. Chim. Acta*, 77 :123, **1990**.
- [182] M. Zhou and L. Andrews. *J. Chem. Phys.*, 111 :4548, **1999**.
- [183] L. Andrews, M. Zhou, X. Wang, and C. W. Bauschlicher Jr. *J. Phys. Chem. A*, 104 :8887, **2000**.
- [184] W. Klotzbücher and G. A. Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, 97 :2672, **1975**.
- [185] S. B. H. Bach, C. A. Taylor, R. J. Van Zee, M. T. Vala, and W. Weltner Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 108 :7104, **1986**.
-

- [186] M. A. Blitz, S. A. Mitchell, and P. A. Hackett. *J. Phys. Chem.*, 95 :8719, **1991**.
- [187] J. M. Parnis, S. A. Mitchell, and P. A. Hackett. *J. Phys. Chem.*, 94 :8152, **1990**.
- [188] S. A. Mitchell. In Arthur Fontijn, editor, *Gas-Phase Metal Reactions*, pages 227–252. Elsevier Science, Amsterdam, **1992**.
- [189] C. W. Bauschlicher Jr. *Chem. Phys. Lett.*, 249 :244, **1996**.
- [190] L. A. Barnes, M. R., and C. W. Bauschlicher Jr. *J. Chem. Phys.*, 94 :2031, **1991**.
- [191] G. Berthier, A. Daoudi, and M. Suard. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 179 :407, **1988**.
- [192] A. Daoudi, M. Suard, J. C. Barthelat, and G. Berthier. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 306 :1337, **1988**.
- [193] G. E. Quelch, R. S. Grevand, and H. F. Schaefer III. *J. Chem. Soc.*, page 1498, **1989**.
- [194] R. J. Van Zee and W. Weltner Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 111 :4519, **1989**.
- [195] A. Daoudi, M. Suard, and G. Berthier. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 210 :139, **1990**.
- [196] A. W. Ehlers, S. Dapprich, S. F. Vyboishchikov, and G. Frenking. *Organometallics*, 15 :105, **1996**.
- [197] M. Catalayud, J. Andrès, A. Beltrán, and B. Silvi. *Theo. Chem. Acc.*, 105 :299, **2001**.
- [198] L. A. Barnes, M. Rosi, and C. W. Bauschlicher Jr. *J. Chem. Phys.*, 94 :2031, **1991**.
- [199] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, T. J. Lee A. P. Rendell, and J. E. Rice. *J. Chem. Phys.*, 95 :5898, **1991**.
- [200] R. G. Parr and W. Yang. *Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford Univ. Press, **1989**.
- [201] H. A. Duarte, D. R. Salahub, T. Haslett, and T. Moskovits. *Inorg. chem.*, 38 :3895, **1999**.
- [202] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits, and G. A. Ozin. *J. Am. Chem. Soc.*, 95 :332, **1973**.
- [203] L. Andrews, W.D. Bare, and G.V. Chertihin. *J. Phys. Chem.*, 101 :8417, **1997**.
- [204] T. Haslett, M. Moskovits, and D. R. Salahub. *unpublished, reported by Duarte*, **1999**.
- [205] P. E. M. Siegbahn and M. R. A. Blomberg. *Chem. Phys.*, 87 :189, **1984**.
-

- [206] H. A. Duarte, D. R. Salahub, T. Haslett, and M. Moskovits. *Inorg. Chem.*, 38 :3895, **1999**.
- [207] Y. Negishi, T. Yasuike, F. Hayakawa, M. Kizawa, S. Yabushita, A. Nakajima, and K. Kaya. *J. Chem. Phys.*, 113 :1725, **2000**.
- [208] A. Zacarias, H. Torrens, and M. Castro. *Int. J. Chem.*, 61 :467, **1997**.
- [209] L. Zhang, M. Zhou, L. Shao, W. Wang, K. Fan, and Q. Qin. *J. Phys. Chem. A*, 105 :6998, **2001**.
- [210] A. M. Mebel and D. Hwang. *J. Phys. Chem. A*, 105 :7460, **2001**.
- [211] C. Adamo and J. Lelj. *J. Mol. Struct.*, 83 :389, **1997**.
- [212] L. Zhang, J. Dong, and L. Zhou. *J. Phys. Chem. A*, 104 :8882, **2000**.
- [213] L. Zhang, J. Dong, L. Zhou, and Q. Qin. *J. Am. Chem. Soc.*, 122 :10680, **2000**.
- [214] L. Zhang, J. Dong, L. Zhou, and Q. Qin. *J. Am. Chem. Soc.*, 123 :135, **2001**.
- [215] L. Zhou, L. Zhang, M. Shao, W. Wang, K. Fan, and Q. Qin. *J. Phys. Chem. A*, 105 :5801, **2001**.
- [216] A. C. Tsipis. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 13 :437, **1998**.
- [217] M. Chen, H. Lu, J. Dong, L. Mia, and M. Zhou. *J. Phys. Chem. A*, 47 :11456, **2002**.
- [218] C. W. Bauschlicher Jr. *J. Chem. Phys.*, 84 :260, **1986**.
- [219] D. W. Ball, R. H. Hauge, and J. L. Murgrave. *Inorg. Chem.*, 28 :1599, **1989**.
- [220] I. Pâpai. *J. Chem. Phys.*, 103 :1860, **1995**.
- [221] J. Wu and C. Wesdemiotis. *Chem. Phys. Lett.*, 303 :243, **1999**.
- [222] V. Doan and P. A. Kasai. *J. Phys. Chem. A*, 101 :8115, **1997**.
- [223] W. Chan and R. Fournier. *Chem. Phys. Lett.*, 315 :257, **1999**.
- [224] J. Szczepanski, M. Szczesniak, and M. Vala. *Chem. Phys. Lett.*, 163 :123, **1989**.
- [225] J. Terra and P. Guenzburger. *J. Phys. Chem.*, 99 :4935, **1995**.
- [226] A.I. Boldyrev, X. L., and L. Sheng Wang. *J. Chem. Phys.*, 112 :3627, **2000**.
- [227] R. Hoffmann, M. Maynard, L. Chen, and D. L. Thorn. *Inorg. Chem.*, 16 :503, **1976**.
- [228] A. Kossel. *Ann. Der. Phys.*, 49 :229, **1916**.
-

[229] G. N. Lewis. *J. Am. Chem. Soc.*, 38 :762, **1916**.

[230] R. Abegg. *Z. Anorg. Chem.*, 39 :330, **1904**.

[231] I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, 41 :868, **1919**.

---

---

## **Listes des Tableaux et des Figures.**

# Liste des tableaux

1	Liaison $\pi$ dans les complexes de métaux de transition . . . . .	7
1.1	Fonctionnelles standards couramment employées . . . . .	30
1.2	Énergie atomique des groupements $CH_3$ , $C_2H_6$ et $C_2H_2$ . . . . .	55
1.3	Propriétés <i>AIM</i> dans un contexte covalent . . . . .	58
1.4	Classification des bassins de valences selon leur ordre synaptique . . . . .	60
1.5	Code couleur selon l'ordre synaptique des bassins . . . . .	61
2.1	Performances de diverses méthodes sur quelques atomes de transition . . . . .	69
2.2	Performance de la fonctionnelle B3LYP . . . . .	69
2.3	Fréquences de vibration de la liaison MC-O . . . . .	69
2.4	Identification expérimentale des complexes $M(CO)$ . . . . .	76
2.5	Distances et Fréquences de la liaison MC – O . . . . .	78
2.6	Influence des bases sur la séparation énergétique état fondamental-état excité des métaux de transition . . . . .	90
2.7	Paramètres spectroscopiques des $M(CO)$ . . . . .	92
2.8	Analyse <i>AIM</i> des complexes $M(CO)$ . . . . .	99
2.9	Analyse de population <i>ELF</i> des complexes $M(CO)$ . . . . .	104
2.10	Donation et Rétrodonation topologique des complexes $M(CO)$ . . . . .	108
2.11	Géométries des complexes $Fe(CO)_n$ et $Ni(CO)_n$ . . . . .	112
2.12	Analyse de population <i>ELF</i> de $Fe(CO)_n$ . . . . .	114
2.13	Structures résonnantes des complexes $Fe(CO)_n$ . . . . .	116
2.14	Analyse de population <i>ELF</i> de $Ni(CO)_n$ . . . . .	116
2.15	Structures résonnantes des complexes $Ni(CO)_n$ . . . . .	117
3.1	Potentiel chimique des ligands modèles. . . . .	120
3.2	Reproduction des paramètres géométriques des complexes au niveau B3LYP. . . . .	124

3.3	Reproduction des paramètres géométriques des complexes au niveau B3LYP. . . . .	125
3.4	Analyse <i>AIM</i> des complexes $M(N_2)$ . . . . .	127
3.5	Analyse <i>AIM</i> des complexes $M(CN^-)$ . . . . .	127
3.6	Analyse <i>AIM</i> des complexes $M(H_2O)$ . . . . .	127
3.7	Analyse <i>AIM</i> des complexes $M(NH_3)$ . . . . .	128
3.8	Analyse <i>AIM</i> des complexes $M(F^-)$ . . . . .	128
3.9	Analyse de population <i>ELF</i> des complexes $M(N_2)$ . . . . .	131
3.10	Donation et Rétrodonation <i>ELF</i> des complexes $M(N_2)$ haut-spin et bas-spin. . . . .	135
3.11	Analyse de population <i>ELF</i> des complexes $M(CN^-)$ . . . . .	136
3.12	Analyse de population <i>ELF</i> des complexes $M(NH_3)$ . . . . .	139
3.13	Analyse de population <i>ELF</i> des complexes $M(H_2O)$ . . . . .	139
3.14	Analyse de population <i>ELF</i> des complexes $M(F^-)$ . . . . .	141
B.1	Visualisation des densités expérimentales d'atomes d'iode adsorbés sur une surface de Platine. . . . .	152



# Table des figures

1	Structure du Ferrocène . . . . .	6
2	Structure orbitale (simplifiée) standard d'un complexe linéaire $M(CO)$ . . . . .	8
1.1	Conception Aristotélicienne de la nature . . . . .	12
1.2	Formalismes $RHF$ et $UHF$ . . . . .	18
1.3	Potentiel de fluctuation du Béryllium . . . . .	20
1.4	Domaines spectroscopiques utilisés en chimie . . . . .	31
1.5	Spectre IR $Cu + CO$ . . . . .	32
1.6	Spectre Photoélectronique de $Fe(CO)^-$ . . . . .	34
1.7	Profil du laplacien de la densité pour $H_2O$ . . . . .	39
1.8	Profil de densité et son laplacien pour $C_2H_2$ . . . . .	40
1.9	Profils de la fonction $ELF$ pour $C_2H_2$ , $C_6H_6$ et l'atome de Chlore. . . . .	44
1.10	Comparaison de la fonction $\eta_\pi$ et de la fonction $ELF$ . . . . .	47
1.11	Illustration des loges électroniques pour l'atome d'hélium triplet . . . . .	49
1.12	Illustration d'une trajectoire d'un système dynamique. . . . .	51
1.13	Illustration de profil topologique . . . . .	51
1.14	Les divers points critiques d'un système dynamique gradient . . . . .	52
1.15	Représentation des bassins atomiques de l'éthylène . . . . .	54
1.16	Graphe moléculaire $AIM$ de $BH_3$ , $CH_4$ et $C_2H_6$ . . . . .	57
1.17	Domaines de localisation de la molécule de $CO$ . . . . .	61
2.1	Profils $ELF$ du Scandium ( $^2D$ ), du Titane ( $^3F$ ) du Chrome ( $^7S$ ) et du Cuivre ( $^2S$ ). . . . .	71
2.2	Profils $ELF$ du Manganèse ( $^6S$ ), Fer ( $^5D$ ). . . . .	72
2.3	Évolution des quantités $BDE$ et $De$ sur divers complexes . . . . .	76
2.4	Représentations simplifiées du processus de liaison Métal-Carbone. . . . .	81
2.5	Domaine de localisation du bassin $C(M)$ pour $Ti(CO)$ et $Cu(CO)$ . . . . .	84
2.6	Évolution de $\delta q$ pour $V(CO)$ et $Cu(CO)$ suivant l'angle $\angle MCO$ . . . . .	85

2.7	Surfaces de potentielles des complexes Ni-CO et Ti-CO. . . . .	95
2.8	Profil <i>ELF</i> de l'atome de Manganèse . . . . .	98
2.9	Domaines de localisation du complexe ScCO. . . . .	101
2.10	Domaines de localisation du complexe CuCO. . . . .	103
2.11	Évolution de la population $V(C, O)$ en fonction de la distance MC-O pour les complexes haut-spin. . . . .	105
2.12	Évolution du transfert de charge net suivant l'angle $\angle Cu-CO$ . . . . .	106
2.13	Évolution de la distance MC-O suivant la coordination du métal. . . . .	112
2.14	Évolution de $\Delta E$ suivant la coordination du métal. . . . .	113
2.15	Domaines de localisation de $Fe(CO)_2$ . . . . .	114
2.16	Évolution du Transfert de charge suivant la coordination du métal. . . . .	115
2.17	Domaines de localisation de $Ni(CO)_3$ . . . . .	117
3.1	Surface de potentielle du complexe $V(CN^-)$ à l'état fondamental . . . . .	126
3.2	Évolution du transfert de charge <i>AIM</i> pour chacune des séries $M(Ligand)$ . . . . .	129
3.3	Domaines de localisation de $Cu(N_2)$ . . . . .	134
3.4	Domaines de localisation de $Cu(CN^-)$ . . . . .	138
3.5	Domaines de localisation de $Cu(H_2O)$ . . . . .	140
3.6	Domaines de localisation de $Cu(NH_3)$ . . . . .	141
3.7	Domaines de localisation du $Cu(F^-)$ . . . . .	142
3.8	Évolution du transfert de Charge de $Cu(CO)$ suivant l'angle $\angle Cu-CO$ . . . . .	145
A.1	Vision de Lewis de la liaison chimique . . . . .	150
B.1	Représentation tridimensionnelle de la densité électronique expérimentale. . . . .	152



# Résumé

L'analyse topologique (*AIM* et *ELF*) des complexes binaire Métal-Ligand (Métal = Sc,...,Cu) nous conduit à proposer un classement suivant la nature du ligand. **Un ligand à couche de valence insaturée** (*CO* ou *N<sub>2</sub>*) forme, par un transfert de charge du métal vers le ligand ( $\delta q$ ), une liaison dative qui assure à elle seule la stabilité du complexe. La rétrodonation Métal→Ligand est largement majoritaire sur la donation Ligand→Métal. D'autre part,  $\delta q$  est maximisé pour la géométrie d'équilibre et la multiplicité de spin est généralement modifiée entre le métal et le complexe à l'état fondamental. **Un ligand à couche saturée à 10 électrons** (*H<sub>2</sub>O*, *NH<sub>3</sub>* ou *F<sup>-</sup>*) forme plutôt une liaison électrostatique ( $\delta q$  nul) entre le cœur de l'atome métallique et la paire libre polarisable du ligand voisine. Enfin, l'interaction d'un métal avec **un ligand anionique insaturé** dépend du potentiel chimique du ligand. Ainsi, les complexes *M(CN<sup>-</sup>)* se rapprochent des séries à ligands saturés.

# Abstract

Using topological analysis (*AIM* and *ELF*) on binary complexes Metal-Ligand (Metal= Sc,...,Cu), we are able to classify the complexes according to the ligand nature. **A ligand with insaturated valence** (*CO* ou *N<sub>2</sub>*) forms a dative bond from metal to ligand by a charge transfer ( $\delta q$ ), that in itself supplies the stability of the complex. The back-donation Metal→Ligand is dominant over the Ligand→Metal donation. In addition,  $\delta q$  is maximized at the geometry equilibrium and the spin multiplicity is generally modified between the metal and the complex, both at the ground state. **A ligand with saturated valence** (*H<sub>2</sub>O*, *NH<sub>3</sub>* ou *F<sup>-</sup>*) forms an electrostatic bond ( $\delta q$  is close to zero) between the metal core and the ligand lone pair which is polarisable. Finally, the interaction between a transition metal and **an anionic ligand with the insaturated valence shell**, varies according to the chemical potential of the ligand. Therefore, the complexes *M(CN<sup>-</sup>)* begin to resemble the series of saturated ligands.