

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

*Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER***
*En: **CHIMIE***

Spécialité : Physique Chimie Théorique et Chimie Informatique
Ecole Doctorale Physique Chimie Théorique et Chimie Informatique

Par : Smail BOUARAB

Sujet :

**Transfert de charges dans les composés
chimiques et biologiques : couple redox
biferrocénium / biferrocène**

Soutenu publiquement le : 15/12/2010, devant le jury composé de :

Mr. M.H.GUERMOUCHE

Professeur à l'USTHB

Président

M^{elle}. O.OUAMERALI

Professeur à l'USTHB

Directrice de thèse

Mr. H.MEGHEZZI

Professeur à l'USTHB

Examineur

M^{elle}. D.HAMMOUTENE

Professeur à l'USTHB

Examinatrice

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire de Magister a été réalisé au sein de l'Ecole Doctorale Physique Chimie Théorique Chimie Informatique, sous la direction scientifique du Professeur Ourida OUAMERALI, responsable de l'équipe² du Laboratoire de physico-chimie théorique chimie informatique, à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B.

Je remercie chaleureusement le professeur O.OUAMERALI, responsable de l'Ecole Doctorale (EDPCTCI), qui m'a proposé ce sujet et qui m'a encadré pendant ces deux années. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour sa constante disponibilité, son suivi régulier, ses remarques précieuses et ses conseils prodigues.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Moulay Hassen GUERMOUCHE, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de ce mémoire. Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Mes remerciements chaleureux vont à Monsieur Hacène MEGHEZZI, Professeur à l'U.S.T.H.B pour avoir accepté d'être examinateur de ce mémoire, en faisant partie de mon jury.

Je remercie très respectueusement Mademoiselle Dalila HAMMOUTENE, Professeur à l'U.S.T.H.B, qui a bien voulu être membre de mon jury de thèse et juger ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à tous les enseignants de l'Ecole Doctorale Physique Chimie Théorique Chimie Informatique qui ont contribué à ma formation.

Je remercie sincèrement, Monsieur Amar SAAL, pour toute l'aide précieuse qu'il m'a apportée durant la période de préparation de ce mémoire.

Mes remerciements amicaux vont aussi à mes camarades de l'école doctorale : A.SADI, R.MOKHTARI, A.SBARGUOUD, A DEKHIRA, K.ZIADI, K.BABES, S.REZOUK, N.BENSIRADJ, A.BOUROUINA, M.LEMOUCHI, F.MECHACHETI pour leur amitié et leur soutien sans faille.

Je remercie aussi tous les membres de notre équipe de recherche : M.REKHIS, Y.MOUSSAOUI, D.KHEFECHE, S.MOUSSI, M.HADJ BEN ALI, ainsi que R.LARABI, A.KADARI, S.ZAATER, M.ABDELATIF, pour leur soutien moral et pour la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestée.

Il ne me sera jamais possible d'exprimer suffisamment ma gratitude à mes parents et ma famille (frères, sœurs et mes belles sœurs): Malika, Khadidja, Hakim, Naima, Brahim, Akli, Sofiane, Nawel, Farida et Tassadit ; mes beaux frères :Amar et Boualem ; mes neveux : Messiva, Aghiless, Tania, Katia, Mehdi, Ghani, Younes, Yacine et Amina . Ils ont été mon soutien principal durant mes années d'études sur le plan matériel et moral. Sans eux, jamais je n'aurais pu avoir la chance de terminer mon cursus.

Je remercie mon père pour m'avoir toujours soutenu et aidé ; c'est grâce à lui que j'ai appris à apprécier la chimie, « Tu es pour moi un exemple de dévouement, de générosité, de travail, de rigueur et de droiture. Repose en paix, mon père. ».

Merci aussi à ma mère qui a suivi de près la progression de mes études depuis ma première scolarité, «Tu es pour moi un exemple de patience, une source infinie d'affection et d'amour ».

Je n'oublierais jamais à remercier mon cousin Saïd qui ma beaucoup aider au début de mes études à l'université de Tizi-Ouzou.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous mes amis et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Chapitre I : Introduction générale	8
Chapitre II : Aperçu sur Les interactions intermétalliques dans les complexes à valence	
mixte	14
II.1. Principes fondamentaux des interactions intermétalliques.....	15
II.1.a.Couplage électronique, classification de Robin et Day.....	15
II.1.b.Couplage magnétique.....	19
II.1.c. Spectroscopie infrarouge (IR)	19
II.1.d. Transfert de charge intervalent au sein des complexes binucléaires dans lesquels les liaisons M-L sont datives.	20
Bibliographie	23
 Chapitre III : Méthodes de la chimie quantique et choix de la méthode de	
calcul.....	24
III.1. Aperçu sur les méthodes de la chimie computationnelle.....	25
III.2. Le choix de la méthode de calcul.....	28
III.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	29
III.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	31
III.3.1.a . Théorème 1	31
III.3.1.b. Théorème 2.....	32
III.3.2. Méthode de Kohn.Sham	33
III.3.3.Familles de fonctionnelles	35
III.3.3.a. Fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)	35
III.3.3.c. Fonctionnelles hybrides.....	40
III.4. Conclusion	41
Bibliographie	42

Chapitre IV : Etude du biferrocène et de son monocation à l'état isolé.....	44
IV.1. Introduction	45
IV.2. Choix de la méthode de calcul	45
IV.2.1 Choix de la base:	47
IV.3. Propriétés moléculaires.....	50
IV.3.1. Diagrammes énergétiques du biferrocène et de son monocation.....	50
IV.3.1.1. Diagramme énergétique du biferrocène neutre	50
IV.3.1.2. Diagramme énergétique du biferrocène à l'état cationique.....	51
IV.3.2. Propriétés géométriques des structures neutre et mono-oxydée.....	52
IV.3.2.1 Propriétés électroniques.....	56
IV.3.3. Charges atomiques.....	57
IV.3.3.1. Charges de Mulliken.....	58
IV.3.3.2. Charge NBO.....	62
IV.3.4. Comparaison des spectres IR issus des calculs et de l'expérience.....	64
IV.4. Conclusion.....	65
Bibliographie	66
 Chapitre V : Etude du biferrocène à l'état solvaté.....	 67
V.1. Introduction.....	68
V. 2. Méthodes du continuum.....	69
V .2.1. Définition de la cavité	69
V. 2.2. Méthode quantique d'Onsager	70
V .2.3 Modèle PCM (Polarisable Continuum Model):	71
V. 2.4 Modèle COSMO (Conductor like Solvation Model):	74
V .3. Energie libre de solvation	74
V. 3.1 Energie de cavitation	75
V. 3.2 Energie de répulsion et de dispersion	76
V.4. Stabilité du biferrocène à l'état solvaté.....	76
V.5. Distribution des charges de Mulliken.....	77
V.6. Fréquences de vibration	81

V.6.1 Comparaison des spectres de vibration IR	81
V.6.2. Mode de vibrations de la molécule.....	82
Bibliographie.....	84
Chapitre VI : Conclusion générale.....	87
Appendice	90
I. Introduction.....	91
II. Equation de Schrödinger	91
II.1. Méthode de Hartree-Fock (HF)	94
II.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)	96
II.3. Calcul SCF (Self Consistent Field).....	97
III. Méthodes rigoureuses (ab initio)	98
III.1. Choix de la base.....	98
a. Bases d'orbitales de Slater (STO) : Slater Type Orbital	99
b. Bases d'orbitales gaussiennes (GTO): Gaussian Type Orbita.....	100
c. Autres bases	100
d. Fonctions contractées	101
e. Bases de Pople	102
f. Fonctions de polarisation	102
g. Fonctions diffuses	102
III.2. Méthodes Post-SCF.....	103
a. Interaction de configuration (IC)	103
b. Méthode des perturbations de Møller - Plesset (MP).....	104
IV. Méthodes semi-empiriques	105
IV.1. Principe.....	105
IV.2. Approximation ZDO (Zero Differential Overlap).....	106
IV.3. Approximation CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap).....	106
IV.4. Approximation INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap).....	107
IV.5. Approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap).....	107
IV.6. Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differentia Overlap).....	109

a. Intégrales biélectroniques monocentriques	110
b. Intégrales biélectroniques bicentriques	110
c. □ Intégrales monocentriques monoélectroniques de cœur.....	111
d. □ Intégrales de résonance de cœur □.....	111 □□
e. Intégrales d'attraction monoélectroniques bicentriques.....	111
f. Energie de répulsion entre cœurs	111
g. Grandeurs énergétiques	112
h. Moment dipolaire.....	113
IV.7. Méthode AM1 (Austin Method 1).....	114
IV.8. Méthode PM3 (Parametric Method 3).....	116
V. Méthodes empiriques	116
V.1. Méthode de Hückel	116
V.2. Méthode de Hückel étendue (EHT).....	116
V.3. Méthode X alpha de Slater	117
Bibliographie.....	120

Chapitre I

Introduction générale

Introduction générale

Le développement des ordinateurs, qui deviennent des moyens puissants pour la prise en charge des calculs, et la mise au point des méthodes très sophistiquées, *Ab initio* et *DFT*, ont permis l'étude des systèmes de plus en plus grands.

La recherche en chimie théorique computationnelle ne s'intéresse pas uniquement à la compréhension et à l'explication des résultats rapportés par les expérimentateurs. Elle s'implique également pour trouver de nouveaux matériaux ainsi que de nouvelles molécules. Les résultats théoriques peuvent guider les expérimentateurs dans leurs expériences vers des domaines de recherche non explorés.

Nombreuses sont les théories qui décrivent de façon précise le comportement des molécules. Elles ont considérablement évolué ces vingt dernières années et ont ouvert des voies à la description de processus de plus en plus complexes comme la photochimie et les réactions enzymatiques.

C'est cet important développement des méthodes de calcul qui a permis aux recherches théoriques d'être maintenant incontournables, à présent.

La chimie des complexes des métaux de transition est un domaine qui a énormément évolué. Les composés de coordination sont sujets à de nombreuses applications. Plusieurs d'entre elles font intervenir des interactions entre les molécules et la lumière: c'est ce qui permet leur utilisation dans plusieurs domaines: les télécommunications, le développement de l'optique et de l'informatique, la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique (énergie renouvelable), etc.

L'appréciation du processus de transfert d'électrons a attiré l'attention des chercheurs, vu son importance dans les systèmes biologiques et leur vaste application en électronique moléculaire.

De nombreuses études se sont focalisées sur la communication électronique entre deux sites d'un système de molécules à deux centres métalliques qui sont des composés dits à valence mixte (valence piégée).

Parmi ces systèmes, nous pouvons citer, en particulier, des molécules qui contiennent des ligands à liaisons délocalisées comme la 4,4'-bipyridine, les polyynes et le fulvalènediyle ($\text{Fv} : \eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_8^{-2}$), domaine dans lequel s'inscrivent les travaux de mémoire de Magister.

La figure 1 représente l'un des systèmes moléculaires incorporant des métallocènes : le biferrocène, $\text{Fv}(\text{FeCp})_2$, où Cp est l'ion cyclopentadiényle ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$).

Les monocations du biferrocène (biferrocenium) $[\text{Fv}(\text{FeCp})_2]^+$ sont des sels qui contiennent simultanément deux types d'atomes de fer : Fe(II) et Fe(III).

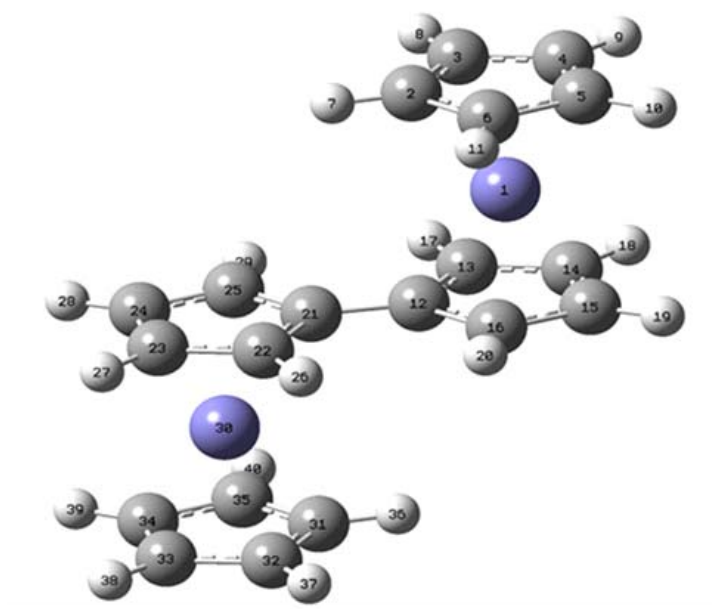


Figure 1: Structure spatiale du biferrocène.

Les monocations biferrocène sont classés en deux catégories :

- Les systèmes à valence-mixte (mixed-valence).
- Les systèmes à valence-moyenne (averaged-valence).

Dans le premier cas (valence-mixte : classe II), les atomes de fer sont de valence différente : l'un est divalent et l'autre est trivalent.

Dans le second cas (valence-moyenne : classe III), les atomes de fer ont des valences équivalentes et prennent la moyenne des deux états de valence.

- La classe I est principalement désignée pour les métalloprotéines

Le transfert d'électrons ne se fait pas par l'intermédiaire du ligand ; le transfert de charge n'est pas observable à haute énergie (vers l'UV).

Les interactions moléculaires entre les métaux d'un bimétallocène ont été étudiées dans le cadre de transfert d'électrons. Les complexes à valence-mixte servent dans la fabrication des semi-conducteurs, des aimants organiques et des matériaux à propriétés optiques non-linéaires.

Le couple redox biferrocenium / biferrocène permet la compréhension du processus de transfert d'électrons.

De part leur position particulière au sein de la classification périodique, les métaux de transition présentent un intérêt potentiel pour le développement de l'électronique moléculaire. En effet, ces éléments possèdent des états d'oxydation multiples qui autorisent de nombreux processus de transfert d'électrons et de charges.

Par un assemblage moléculaire judicieux, il est possible de construire des dispositifs moléculaires comportant des métaux de transition pour réaliser des capteurs moléculaires qui possèdent des propriétés optiques, magnétiques et électriques définies avec précision. Ces composés sont capables d'interagir avec la lumière, par le champ électrique ou le champ magnétique.

Le travail réalisé dans ce mémoire concerne le biferrocène et le biferrocénium. Il trouve nécessairement sa place dans l'approche théorique de la compréhension et le développement de la recherche de la chimie des composés organofer.

Les calculs sont effectués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3LYP et la base 6-31G (d, p).

L'étude du système à l'état isolé et à l'état solvaté, nous a permis de comprendre la façon avec laquelle les électrons se communiquent sur l'ensemble des atomes des molécules : neutre, cationique et solvatée, ainsi que la stabilité des systèmes considérés.

Nous nous sommes attachés tout au long de ce mémoire à interpréter les résultats obtenus au moyen de la méthode de calcul utilisée.

Des comparaisons sont faites entre le biferrocène et le biferrocénium, ainsi qu'entre le biferrocène à l'état gazeux et le biferrocène à l'état solvaté.

Les résultats théoriques sont confrontés aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

Pour le couple redox biferrocénium / biferrocène étudié en phase gazeuse et le système biferrocène solvaté, la comparaison des résultats a porté sur la description géométrique, la distribution de charges de Mulliken et NBO, les spectres infrarouges du système neutre à l'état solvaté, ainsi que les modes normaux de vibration ; la stabilité des deux structures neutre et mono cationique, le type de valence des deux atomes de fer et les classes auxquelles appartiennent ces deux composés.

Les travaux réalisés dans ce mémoire de Magister, sont consignés dans six chapitres :

Cette introduction générale constitue le chapitre I.

Dans le chapitre II, sera rapportée une brève analyse bibliographique sur les découvertes principales dans le domaine des modèles de fils moléculaires à base de complexes organométalliques bimétalliques.

Un aperçu sur les méthodes de la chimie quantique en général et la méthode B3LYP utilisée pour nos calculs en particulier, sera présenté dans la chapitre III.

Le chapitre IV, sera consacré à l'étude des structures géométriques et des propriétés électroniques du biferrocène et de son monocation à l'état isolé. Nous utiliserons pour cela la méthode B3LYP et la base 6-31G (d, p).

La comparaison de nos résultats avec les données expérimentales, déterminera les valences des atomes de fer des systèmes étudiés. Les spectres infrarouges obtenus théoriquement seront comparés à ceux obtenus expérimentalement.

Le chapitre V rapportera l'effet du solvant sur les différentes propriétés du biferrocène.

La conclusion générale et les perspectives seront rassemblées dans le chapitre VI.

CHAPITRE II

**APERÇU SUR LES
INTERACTIONS
INTERMETALLIQUES DANS
LES COMPLEXES A VALENCE
MIXTE.**

II.1. Principes fondamentaux des interactions intermétalliques

II.1.a. Couplage électronique, spectroscopie infrarouge (IR) et classification de Robin et Day.

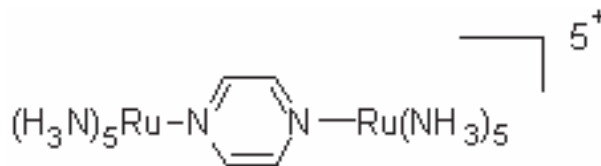


Figure II. Complexe à valence mixte de Creutz et Taube.

Depuis la découverte par Creutz et Taube du processus de transfert de charge intervalent (IVCT) au sein d'un sel homobimétallique de ruthénium (figure. II) en 1969 [1], les composés capables d'échanger des électrons entre métaux d'un même système moléculaire ont suscité un très grand intérêt. Robin et Day ont, par la suite, proposé un système de classification de ces composés à valence mixte [2].

Avant de présenter ces différentes classes, nous tenons à distinguer le transfert de charge intervalent photochimique du transfert de charge intervalent thermique.

Le transfert de charge intervalent thermique a lieu entre les deux centres métalliques sans aucune excitation photochimique et en l'absence d'une barrière énergétique infranchissable.

Par contre, le transfert de charge photochimique a lieu quand un composé à valence mixte absorbe un photon dans le proche infrarouge.

Cependant, les propriétés de la bande d'absorption résultante renseignent sur les deux régimes de communication électronique (thermique et photochimique).

Un composé de la *classe I* montre une valence parfaitement localisée sans aucun échange d'électrons entre les deux métaux dans les états thermiquement accessibles (dans l'état électronique fondamental). Autrement dit, le transfert thermique est caractérisé par une barrière d'énergie insurmontable.

« Dans un produit à valence mixte de la *classe III*, un électron non apparié est parfaitement délocalisé à l'échelle du proche infrarouge (PIR, 10^{13} s^{-1}).

Dans ce cas, il n'y a aucune barrière à surmonter pour effectuer l'échange thermique intervalent de l'électron.

Un composé de la *classe II* est capable de subir un transfert d'électron thermique plus lent.

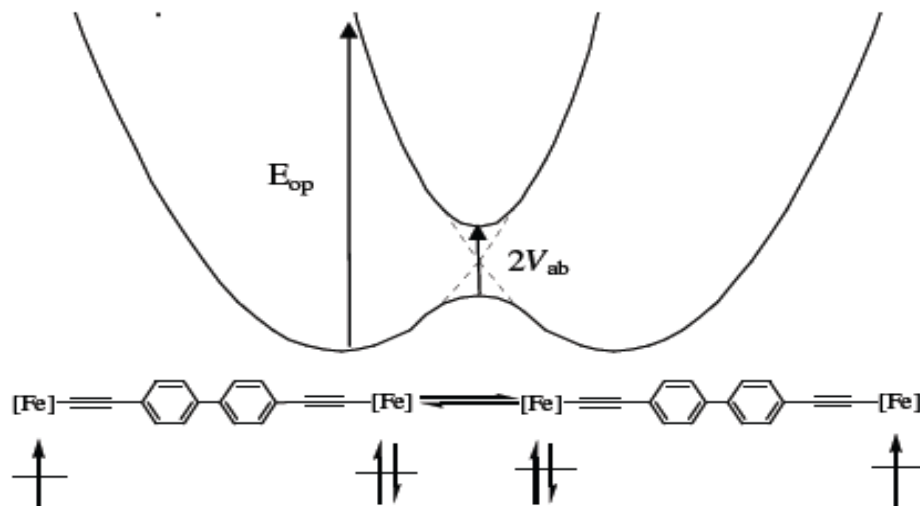


Figure II.1. Profil énergétique de l'équilibre entre les deux états équivalents d'un composé symétrique de classe II.

$$V_{ab} = \frac{2.05 \cdot 10^{-2} (\nu \Delta\nu_{1/2} \epsilon_{max})^{1/2}}{R_{MM}} \quad \text{Equation de Hush} \quad (\text{II.1})$$

La figure II.1 illustre la définition du couplage électronique au sein d'un composé à valence mixte symétrique de la classe II dans le système de Robin et Day.

Un tel composé aura deux minima énergétiques représentant les cas limites où l'électron libre se situe au sein des terminaisons.

Comme ces états quantiques ont un recouvrement important et une énergie identique, les orbitales se mélangent. Ceci entraîne la formation de deux états caractérisés par deux niveaux énergétiques dégénérés. La différence d'énergie entre ces deux états est égale à $2V_{ab}$, qui définit le couplage électronique.

Notons que la vitesse de l'IVCT thermique est proportionnelle au V_{ab}^2 . Le couplage électronique est accessible à partir du spectre PIR (fréquence en cm^{-1} $[\nu]$, la largeur à mi-hauteur $[\nu 1/2]$ et l'intensité $[\epsilon]$

de l'absorption(IVCT) et la distance (R_{MM}) entre les métaux (Equation II.1) [3]. Cette équation ne s'applique qu'aux composés de la classe II.

Afin que l'électron s'échange entre les deux métaux, il franchit la barrière illustrée par le col formé par le recouvrement positif partiel entre les deux surfaces énergétiques des métaux. Plusieurs variables influent sur la nature de cette barrière. Le transfert d'électron est caractérisé par une énergie d'activation et une vitesse ; on parle alors d'un équilibre entre les deux états.

Toutefois, si les surfaces énergétiques des métaux ne se recouvrent pas, elles ne se perturbent pas non plus.

Sans recouvrement, il n'y a ni couplage électronique ni col thermiquement accessible entre les deux puits énergétiques. Ceci explique la situation dans un composé de classe I.

Cette même figure sert à décrire le phénomène photochimique observé dans la PIR. La flèche sur la figure II.1 représente la transition d'intervalence d'un électron (IVCT) appartenant à la première parabole vers la deuxième parabole située au dessus.

L'énergie absorbée, l'énergie de réorganisation (λ) croît avec la distance entre les deux puits. Plus la géométrie de l'état excité diverge de celle des états fondamentaux, plus (λ) augmente.

Comme le transfert de charge nécessite une réorganisation de la sphère de solvation, l'énergie de ce transfert dépend du solvant pour un composé de la classe II.

La figure II.2 sert à expliquer le couplage électronique ayant lieu au sein d'un composé à valence mixte de la classe III.

Plusieurs aspects distinguent un tel composé des complexes des classes I et II.

Tout d'abord, l'électron est partagé entre les deux métaux sans aucune barrière thermique. C'est pourquoi, on parle de résonance entre deux mésomères. Dans ce cas, la vraie structure du composé se situe entre celles des deux mésomères.

Ensuite, l'électron d'un tel composé s'avère délocalisé par tous les moyens spectroscopiques et à toute échelle temporelle.

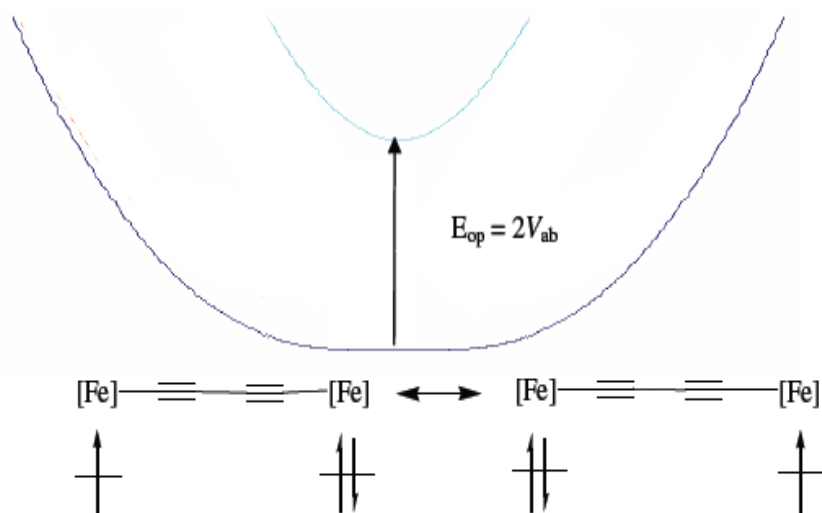


Figure II.2. Profil énergétique d'un composé symétrique de la classe III.

La flèche sur la figure II.2 illustre l'excitation proche IR d'un composé à valence mixte de la classe III. Le spectre provenant d'une telle absorption se distingue facilement de celui d'un composé de la classe II.

Tout d'abord, cette excitation a lieu à une fréquence inférieure à celle d'un complexe de classe II. En effet, l'énergie de l'absorption est deux fois le couplage électronique, V_{ab} .

Ensuite, la largeur à mi hauteur de cette bande est réduite par rapport aux composés de la classe II et l'énergie de cette absorption s'avère insensible à la nature du solvant.

II.1.b. Couplage magnétique

Parfois, les deux extrémités organométalliques d'un fil moléculaire peuvent être oxydées. Dans ce cas, chaque porteur de spin fournit un électron ; ce qui donne naissance à deux états magnétiques : état triplet (figure II.3, à gauche) et état singulet (figure II.3, à droite). Celui-ci est parfois stabilisé par résonance à travers le ligand pontant.

En général, ces deux états magnétiques sont en équilibre et ne possèdent pas la même énergie (figure II.1). Plus le couplage magnétique (J) est petit, plus K_{eq} s'approche à 1/3 car il y a trois états triplets dégénérés et un état singulet. Des valeurs négatives de (J) indiquent un couplage antiferromagnétique avec un état fondamental singulet.

Les composés ayant un couplage magnétique (J) positif font preuve d'un couplage ferromagnétique avec un état fondamental triplet.

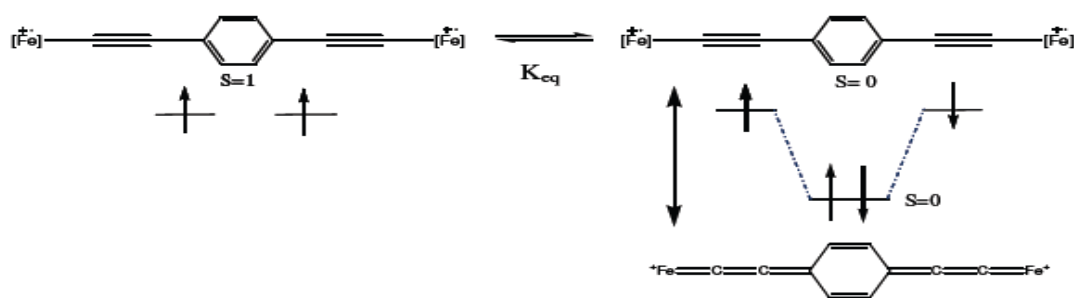


Figure II.3. Couplage magnétique décrivant l'équilibre entre les états triplet (gauche) et singulet (droite).

II.1.c. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR consiste en une caractérisation très rapide et facile qui permet surtout d'observer, dans les cas qui nous intéressent, la fréquence de vibration des acétylures formant le ligand pontant.

Cette spectroscopie donne des résultats intéressants pour tous les états d'oxydation des complexes bimétalliques comme les composés de classe III.

Dans le cas d'un composé homobimétallique à valence mixte de classe I, la présence d'une charge positive localisée sur un métal brise la symétrie de la molécule. L'IR distingue donc entre les deux triples liaisons,

et celle qui se trouve liée au centre cationique entraîne une bande d'absorption à plus basse énergie.

Si les triples liaisons étaient équivalentes à l'échelle de 10^{-12} s^{-1} , en l'absence du couplage de Fermi, un seul signal serait observé dans le spectre IR [4]. Ceci est le cas pour un composé de la classe III (ou de la classe II dans le cas particulier où la vitesse de transfert d'électron serait plus grande et donc inférieure à 10^{-12} s^{-1}).

La comparaison des fréquences de référence entre les composés neutres et les composés monocationiques et dicationiques permet leur classement au niveau de l'ordre de liaison des acétylures. Cette donnée est inversement proportionnelle au caractère organique des orbitales HOMO (composé neutre) et LUMO (composé dicationique).

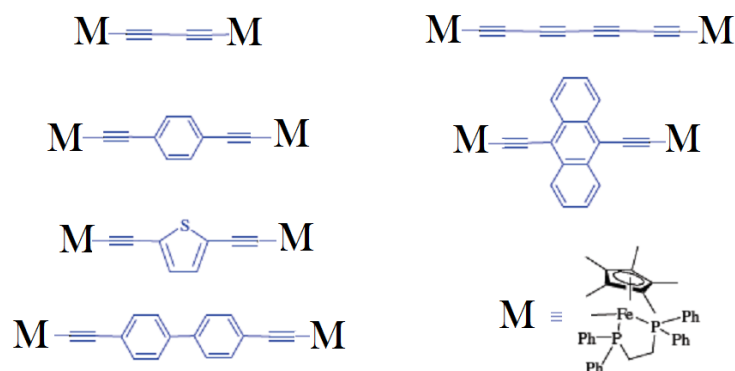


Figure II.4. Modèles de fils moléculaires de classe III incorporant des ponts variés entre les mêmes groupes terminaux à base d'organofer.

II.1.d. Transfert de charge intervalent au sein des complexes binucléaires dans lesquels les liaisons M-L sont datives.

Depuis la découverte des propriétés électroniques du sel de Creutz et Taube, les complexes à valence mixte (MV) ont suscité un très grand intérêt.

La littérature chimique inclut plusieurs complexes de type $M \leftarrow :L: \rightarrow M$ dans lesquels les métaux sont liés au ligand pontant avec des liaisons de coordination.

Ces composés sont souvent de la classe II et sont bien caractérisés au niveau de la bande d'intervalence (IVCT).

Cette famille de composés comprend quelques modèles d'interrupteurs moléculaires.

Notre discussion au sujet de ces résultats sera limitée aux concepts clés.

Une série de composés incorporant deux terminaisons diferrocényles liées à un pont polyène est décrite par Spangler et collaborateurs [5] de formule générale : $\text{Fc}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{Fc}$ avec $n = 1-6$.

Les transitions de charge intervalence de ces complexes ainsi que leurs constantes de dismutation inverse (K_c) ont été déterminées.

K_c est défini chimiquement selon l'équation(*) et mathématiquement par l'équation (**):



$$\Delta E^0 = E^0_1 - E^0_2 = RT/nF \ln K_c \quad (**)$$

La décroissance du couplage électronique avec l'augmentation de la longueur du pont suit une loi exponentielle (Equation II.2).

$$V_{ab} = V_{ab}^0 \exp(-\gamma R_{MM}) \quad \text{Loi de décroissance du couplage (II.2)}$$

K_c diminue rapidement avec la distance $R_{\text{Fe-Fe}}$.

En 1997, Launay et ses collaborateurs ont préparé une série similaire $(\text{Me})_n\text{Fc}-\text{C}=(\text{CPh}-\text{C})_m=\text{C}-\text{Fc}(\text{Me})_n$ ($n = 5$ ou 9 ; $m = 1, 3$ ou 5). [6] Un tel composé est illustré sur la figure II.5.

Dans ces biferrocènes méthylés, la distance Fe-Fe peut atteindre 40 Å et le chemin effectif de conjugaison 50 Å. La méthylation des entités ferrocényles procure à ces longs fils une meilleure stabilité à l'état oxydé ainsi qu'une meilleure solubilité.

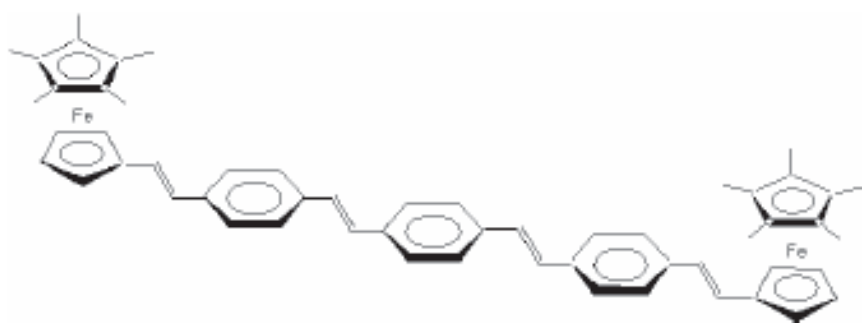


Figure II.5. Modèle de fil moléculaire à terminaisons ferrocényles méthyles préparé par Launay et coll. [6]

Une comparaison des degrés de couplages des complexes cyclométalés a permis à Launay, Sauvage *et coll.* de constater qu'une meilleure communication électronique est obtenue entre deux atomes de ruthénium liés par un pont biphényle plutôt que par un pont 4,4'-bipyridyle de même géométrie. [7]

En effet, le couplage électronique V_{ab} est augmenté de presque trois ordres de grandeur et la constante de dismutation inverse K_c augmente de 46 ordres de grandeur lorsque les deux atomes d'azote sont remplacés par deux de carbone.

Bibliographie

- [1] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, **91** (1969) 3988
- [2] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, (1967) 247
- [3] N. S. Hush, *Coord. Chem. Rev.*, **64** (1985) 135
- [4] Le couplage de type Fermi qui divise une bande IR en un doublet. Voir par exemple, R. M. Silverstein, T. C. Morill, G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley : New York., (1991)
- [5] A.-C. Ribou, bJ.-P. Launay, M. Sachtleben, Li. H. Spangler, C. W. *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 3735
- [6] A. Hradsky, B. Bildstein, N. Schuler, H. Schottenburger, P. Jaitner, K-H. Ongania, K. Wurst, J.-P. Launay, *Organometallics.*, **16** (1997) 392
- [7] C. Patoux, bJ.-P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 3171

CHAPITRE III

METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE ET CHOIX DE LA METHODE DE CALCUL.

III.1. Aperçu sur les méthodes de la chimie computationnelle

La chimie computationnelle détient un impact considérable dans tous les domaines de la chimie. Elle permet de confirmer des résultats expérimentaux, d'apporter des valeurs inaccessibles à l'expérience ou même de conclure quand les résultats expérimentaux ne le permettent pas. Elle donne de précieuses informations aux biologistes, aux chimistes et aux physiciens qu'ils soient expérimentateurs ou théoriciens [1].

Avec le développement de l'outil informatique, la chimie quantique computationnelle a considérablement évolué à travers ces différentes méthodes de calculs. Ce sont des méthodes dites SCF, Deux catégories de méthodes quantiques sont distinguées:

La première comprend les méthodes non empiriques (*ab initio*), semi-empiriques et empiriques.

La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), choisie pour réaliser les calculs de ce mémoire.

Pour étudier les propriétés moléculaires, on retrouve parmi les méthodes de chimie computationnelle deux types de méthodes : celle de la mécanique moléculaire et celle de la mécanique quantique.

La mécanique moléculaire est une technique empirique de calcul basée sur les équations classiques Newtoniennes de mouvement. Elle suppose que l'énergie globale d'une molécule peut être décrite par une équation d'énergie potentielle multidimensionnelle à plusieurs paramètres. L'ensemble de ces paramètres est dit *champ de force*. Parmi ces champs de forces on peut citer : MM2, MM3 et CHARMM.

Les méthodes de la mécanique moléculaire ne tiennent pas compte du nuage électronique d'où leur inconvénient majeur qui est le fait de ne pas pouvoir étudier les propriétés électroniques : les densités électroniques, les orbitales moléculaires, la formation et la rupture des liaisons, etc.

Le plus grand avantage de ces méthodes est leur temps de calcul qui est très court même pour de grosses molécules. Elles sont même applicables pour l'optimisation de très grands systèmes (jusqu'à plusieurs milliers d'atomes pour certains champs de forces) composés de plusieurs molécules en interaction.

Des travaux théoriques réalisés par ces méthodes suggèrent qu'elles sont susceptibles de reproduire certaines grandeurs géométriques.

La mécanique quantique est une technique mathématique rigoureuse basée sur l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation permet d'obtenir des informations sur les propriétés géométriques et électroniques de la molécule. Dans l'approximation de Hartree-Fock, les calculs se font à l'aide d'une procédure SCF (Self Consistent Field).

-Les calculs peuvent être de type *ab initio*, semi-empirique ou empirique. Les calculs *ab initio*, tiennent compte de tous les électrons de la molécule et visent une solution rigoureuse de l'équation de Schrödinger.

-Les calculs semi-empiriques traitent seulement les électrons de valence et utilisent un Hamiltonien plus simple ayant des facteurs de correction basés sur des données expérimentales. Les méthodes semi-empiriques sont basées sur l'approximation du recouvrement différentiel nul (RDN). Ce sont des méthodes dans lesquelles une partie des calculs Hartree-Fock est remplacée par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramétré par comparaison avec des composés test).

En général, toutes ces méthodes conduisent à des résultats acceptables pour la famille des produits donnés semblables à ceux utilisés pour sa paramétrisation. Les méthodes les plus connues sont : CNDO [2,3], INDO[4], MNDO[5,6], AM1[7] et PM3[8].

La méthode de Hückel est une méthode empirique. Elle ne tient compte que des électrons π et les paramètres α et β sont déterminées expérimentalement.

Parmi les méthodes *ab initio*, nous retrouvons la méthode Hartree-Fock. (HF), (RHF, UHF, ROHF). C'est une méthode très utilisée pour les calculs théoriques. Elle décrit avec une certaine précision les propriétés électroniques et géométriques et les grandeurs énergétiques relatives. Le fait qu'elle ne tienne pas compte de la corrélation du mouvement électronique, l'énergie obtenue par la résolution des équations HF, est surestimée par rapport à la valeur exacte de l'énergie.

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree-Fock, plusieurs méthodes post-HF ont été proposées. Leur but est de prendre en compte la corrélation du mouvement des électrons. Les deux principales familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (CI) et celle de la théorie des perturbations (Møller-Plesset). Ces méthodes sont coûteuses en temps de calcul.

Dans les méthodes des pseudopotentiels de cœur, les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur monoélectronique appelé *pseudopotentiel*. Un avantage supplémentaire des pseudopotentiels est que les effets relativistes peuvent être introduits dans le pseudopotentiel lui-même.

La méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilise la densité électronique du système étudié pour déterminer sa structure géométrique et évaluer ses propriétés électroniques.

Pour les méthodes de la DFT, la corrélation électronique est directement incluse dans le formalisme à l'aide des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'utilisation, par les chimistes de ces méthodes, leur a permis d'élargir leur champ d'investigation des propriétés des systèmes jusque là difficilement accessibles.

L'avantage principal des méthodes DFT est que pour un temps plus court que celui utilisé par les méthodes HF et pour le même calcul, celles-ci donnent des résultats plus proches des données expérimentales.

L'autre avantage majeur de ces méthodes est la possibilité d'étudier des systèmes avec des ions métalliques.

III.2. Choix de la méthode de calcul

Dans ce mémoire, nous nous proposons d'étudier un ensemble de systèmes relativement grands ; avec deux atomes de fer, vingt atomes de carbone et dix-huit atomes d'hydrogène. Plus exactement, nous étudierons la molécule biferrocène, son cation à l'état isolé et dans un solvant (l'eau et le chloroforme).

Une multitude de fonctionnelles ont été proposées depuis la mise au point de la théorie de la fonctionnelle de la densité en 1964[9]. Parmi toutes ces fonctionnelles, la fonctionnelle hybride B3LYP [10], bien que relativement récente, est de loin la méthode la plus utilisée car elle s'adapte le plus souvent mieux à la majorité des systèmes chimiques et/ou physiques étudiés.

Combinée avec la base double- ζ 6-31G(d) [11], le modèle obtenu donne des résultats très satisfaisants.

Pour la réalisation des travaux de ce mémoire, nous utiliserons la fonctionnelle hybride B3LYP avec la base **6-31G (d, p)** pour étudier les propriétés électroniques et géométriques des biferrocènes.

Les résultats en même temps que leur discussion sont reportés dans les chapitres IV et V.

III.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'alternative de la DFT (Density Functional Theory) repose sur la description d'un système non pas à l'aide de la fonction d'onde, mais plutôt par la densité électronique $\rho(r)$. La fonction d'onde d'un système à N électrons dépend de $3N$ coordonnées (trois par électron). La densité électronique s'obtient en intégrant le carré de la fonction d'onde sur le spin ainsi que sur les coordonnées d'espace de $N-1$ électrons, elle dépend donc de trois coordonnées indépendamment du nombre d'électrons:

$$\rho(r) = N \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{III-1})$$

En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelles:

$$E = E[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{III-2})$$

où : $T[\rho]$ est la fonctionnelle énergie cinétique.

$E_{Ne}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau:

$$E_{Ne}[\rho] = \int V(r) \rho(r) dr \quad (\text{III-3})$$

$V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron, qui est décomposée en deux fonctionnelles:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{III-4})$$

$J[\rho]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron telle que:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{III-5})$$

$E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient les interactions électron-électron non classiques. Cette dernière s'écrit généralement

comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ et d'une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{III-6})$$

Les premiers travaux sur la DFT remontent à 1927. Thomas et Fermi [12, 13] eurent l'idée de traiter les électrons d'un système comme un gaz homogène d'électrons libres non interagissant, conduisant à une forme analytique de l'énergie:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{III-7})$$

-Le premier terme représente la fonctionnelle énergie cinétique déduite par Thomas et Fermi ; le deuxième donne la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau. et le dernier est l'intégrale coulombienne correspondant à la fonctionnelle énergie de répulsion électronique.

La densité électronique est obtenue par la minimisation de $E_{TF}[\rho(r)]$, sous la contrainte:

$$N = \int \rho(r) d(r) \quad (\text{III-8})$$

N est le nombre total d'électrons.

Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac [14] y a ajouté, en 1930, une fonctionnelle d'échange, calculée analytiquement, donnant lieu au modèle Thomas-Fermi-Dirac (TFD).

Les deux modèles (TF, TFD) ne peuvent pas reproduire la structure électronique en couche et en sous couche des atomes et restent incapables de traiter la liaison chimique.

En s'appuyant sur les travaux de Wigner [15], en 1935, Weizsäcker [16] a suggéré l'ajout d'un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique à la fonctionnelle énergie cinétique, corrigeant ainsi

l'énergie cinétique dans les modèles (TF, TFD). Cette nouvelle fonctionnelle de Weizsäcker décrit correctement la liaison chimique mais ne permet pas de bien décrire les ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation électronique.

Ce n'est que vers 1964 que fut réellement développée la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité, grâce aux deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn [9].

Etablis pour l'état fondamental non dégénéré, les deux théorèmes furent étendus aux états fondamentaux dégénérés et aux états excités.

III.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

III.3.1.a. Théorème 1

Si nous émettons l'hypothèse que toute densité $\rho(r)$ est construite à partir d'une fonction Ψ représentant l'état fondamental dans le potentiel $v(r)$, alors, si Ψ_1 est l'état fondamental dans le potentiel $v_1(r)$ et Ψ_2 l'état fondamental dans le potentiel $v_2(r)$, alors:

$$\rho_1(r) = \rho_2(r) \Rightarrow v_2 = v_1 + \text{constante} \quad (\text{III-9})$$

Autrement dit, Hohenberg et Kohn montrent que $v(r)$ est une fonctionnelle unique de $\rho(r)$. L'énergie associée à un état fondamental non dégénéré est une fonctionnelle de la densité électronique $E[\rho(r)]$ donnée par:

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{III-10})$$

Où $T[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique, $V_{ne}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons et $V_{ee}[\rho(r)]$ est l'énergie potentielle de répulsion électronique.

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (\text{III-11})$$

$$\text{où} \quad V_{ne}[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r)dr \quad (\text{III-12})$$

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{III-13})$$

où

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + \text{Terme non classique} \quad (\text{III-14})$$

$J[\rho(r)]$ est l'énergie coulombienne classique de répulsion électronique:

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{III-15})$$

Le terme non classique représente, d'une part, l'énergie d'échange et de corrélation et d'autre part la différence entre les énergies cinétiques des systèmes avec et sans interactions.

Tout le problème de la DFT, revient à calculer la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$, car en connaissant celle-ci, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger, non pas d'une façon approximative mais d'une façon exacte.

Cependant, il faut pouvoir calculer la densité électronique du système moléculaire, en ne connaissant que son nombre d'électrons N et la position des noyaux, donc $v(r)$; ce qui est l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

III.3.1.b. Théorème 2

Le second théorème justifie l'introduction du principe variationnel sur l'énergie. La densité électronique exacte associée à un potentiel extérieur $v(r)$ est celle qui minimise cette énergie.

La densité électronique de l'état fondamental doit satisfaire le principe variationnel:

$$\delta \left\{ E[\rho(r)] - \mu \left(\int \rho(r) dr - N \right) \right\} = 0 \quad (\text{III-16})$$

qui donne les équations d'Euler Lagrange:

$$\mu = \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = v(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{III-17})$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange.

Les fonctionnelles $T[\rho(r)]$ et $V_{ee}[\rho(r)]$, contenues dans $F_{HK}[\rho(r)]$, n'étant pas connues explicitement, l'énergie F ne peut donc être calculée de façon exacte.

L'équation (III-17) est l'équation de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle montre que l'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)]$ par rapport à la densité.

III.3.2. Méthode de Kohn-Sham

Kohn et Sham [17] proposent des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn, afin de calculer l'énergie cinétique de manière rigoureuse.

La formule exacte de l'énergie cinétique de l'état fondamental est donnée par:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (\text{III-18})$$

Ψ_i et n_i sont respectivement les spins orbitales et leur nombre d'occupation.

D'après le principe de Pauli: $0 \leq n_i \leq 1$.

La densité électronique est donnée par:

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r,s)|^2 \quad (\text{III-19})$$

En remplaçant n_i par 1 dans (III-18) et (III-19), Kohn et Sham ont défini l'énergie cinétique et la densité électronique d'un système de N électrons sans interactions par:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (\text{III-20})$$

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r,s)|^2 \quad (\text{III-21})$$

L'idée originale de Kohn et Sham se résume à réécrire la fonctionnelle universelle de la densité donnée par l'expression (III-13) en fonction de $T_s[\rho(r)]$ comme suit:

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{III-22})$$

avec:

$$E_{xc}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (\text{III-23})$$

La dérivée de la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ donne le potentiel d'échange et de corrélation $v_{xc}(r)$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III-24})$$

Les calculs aboutissent à un système à N équations monoélectroniques dites équations de Kohn et Sham. Elles s'expriment par:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad i=1 \dots N \quad (\text{III-25})$$

$\hat{h}_{eff}^{KS}$ est l'opérateur monoélectronique de Kohn et Sham, et s'écrit comme suit:

$$\hat{h}_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \quad (\text{III-26})$$

$v_{eff}(r)$ est l'opérateur potentiel local donné par:

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III-27})$$

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de façon itérative, et permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ soit déterminée exactement. En effet, il n'existe pas de forme analytique pour cette fonctionnelle, ce qui impose

l'utilisation des approximations où les fonctionnelles sont déduites à partir de données expérimentales.

On distingue trois familles de fonctionnelles: LDA, NLD et fonctionnelles hybrides.

III.3.3.Familles de fonctionnelles

III.3.3.a. Fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)

L'approximation locale est la plus largement utilisée ; elle a été proposée en 1965 par Kohn et Sham. Elle est basée sur le comportement d'un gaz d'électrons homogène. Dans ce cadre, la fonctionnelle d'échange et de corrélation s'écrit sous la forme suivante:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (\text{III-28})$$

où $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron.

Les équations de Kohn et Sham s'écrivent sous la forme:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta + v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + v_{XC}^{LDA}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{III-29})$$

Ces auteurs ont réalisé que l'approximation $X\alpha$ était équivalente à leur approximation (LDA) quand la corrélation de l'équation (III-28) est négligée.

$\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ peut être séparée en deux contributions : l'une due à l'échange et l'autre due à la corrélation:

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (\text{III-30})$$

La partie d'échange $\varepsilon_X[\rho(r)]$ est donnée par Dirac [14]. Pour la partie due à la corrélation $\varepsilon_C[\rho(r)]$, il n'existe pas de forme analytique ; sa détermination se fait au moyen d'une forme approchée.

La paramétrisation proposée par Vosco-Wilk-Nusair [18] (VWN) est une paramétrisation à partir des calculs de type Monte-Carlo de Ceperley et Alder [19] sur un gaz uniforme d'électrons, représentant la limite de l'approximation locale. Dans le cas d'un système réel où la densité n'est pas uniforme et pour une

variation très lente de la densité électronique, l'énergie d'échange-corrélation peut être obtenue en appliquant les résultats d'un gaz homogène à des portions infinitésimales de la distribution électronique non uniforme.

Dans le cas général n'impliquant pas la condition de couches fermées, l'approximation LSD (Local Spin Density), permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution de spin α et une contribution de spin β .

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] = \int [\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] \varepsilon_{XC}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] dr \quad (\text{III-31})$$

L'énergie d'échange-corrélation est formée de deux contributions : l'une définit le terme d'échange et l'autre celui de corrélation:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho^{\alpha}(r), \rho^{\beta}(r)] = E_X^{LSD}[\rho^{\alpha}(r), \rho^{\beta}(r)] + E_C^{LSD}[\rho^{\alpha}(r), \rho^{\beta}(r)] \quad (\text{III-32})$$

L'énergie d'échange s'écrit:

$$E_X^{LSD} = -2^{1/3} C_X \int ([\rho^{\alpha}(r)]^{4/3} + [\rho^{\beta}(r)]^{4/3}) dr \quad (\text{III-33})$$

avec:
$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{III-34})$$

L'énergie de corrélation est exprimée par la relation suivante:

$$E_C^{LSD} = \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho^{\alpha}(r), \rho^{\beta}(r)] dr \quad (\text{III-35})$$

$\varepsilon_C[\rho^{\alpha}(r), \rho^{\beta}(r)]$ représente l'énergie de corrélation par particule, cependant sa forme explicite n'est pas connue analytiquement.

Avec l'approximation LDA, les énergies de liaison sont surestimées [20], par contre, les longueurs de liaison et les fréquences vibrationnelles sont mieux reproduites.

Les méthodes locales sont à priori mieux adaptées pour traiter les systèmes dans lesquels la densité électronique varie peu dans l'espace.

III.3.3.b. Fonctionnelles NLD (Non Local Density Approximation)

L'approximation de la densité non locale est utilisée lorsque la variation de la densité électronique devient non négligeable. Bien que nous ne puissions pas donner une forme analytique exacte à la fonctionnelle d'échange-corrélation, rien n'empêche de la faire développer suivant une série qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients successifs de la densité [21].

-Approximations du gradient généralisé

L'approximation du gradient généralisé (GGA) inclut les fonctionnelles d'échange GGA et les fonctionnelles de corrélation GGA. Celles-ci peuvent être écrites sous la forme:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_A, \rho_B] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (\text{III-36})$$

Les fonctionnelles f dépendent non seulement de la densité ρ_α et ρ_β mais aussi de leurs gradients $\nabla\rho_\alpha$ et $\nabla\rho_\beta$.

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent être divisées en deux termes, lesquels seront résolus individuellement:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (\text{III-37})$$

Plusieurs fonctionnelles d'échange et de corrélation ont été proposées. Les plus utilisées sont:

a. Fonctionnelles d'échange GGA

Plusieurs chercheurs ont signalé que la source majeure d'erreurs dans l'approximation de la densité locale est l'énergie d'échange. Cette dernière est définie dans l'approximation du gradient généralisé par:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr \quad (\text{III-38})$$

Perdew a proposé en 1985 un modèle pour l'énergie d'échange qui a seulement 1% d'erreur. Ce modèle a été simplifié par Perdew et Wang en 1986 [22]. Ils ont proposé une formule simple pour la fonction F et sont arrivés à ces formules :

$$E_X^{PW86} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F(S) dr \quad (\text{III-39})$$

avec: $F[S] = (1 + aS^2 + bS^4 + cS^6)^{1/5} \quad (\text{III-40})$

$$S = \frac{|\nabla \rho|}{2K_f \rho} \quad (\text{III-41})$$

$$K_f = (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{III-42})$$

a, b et c sont des constantes ajustées dont les valeurs sont respectivement 1.296, 14 et 0.2.

En 1988, Becke [23] a aussi proposé une autre formule de F. Elle s'écrit:

$$F^{B88} = \frac{bS_\sigma^2}{1 + 6bS_\sigma \sinh^{-1} S_\sigma} \quad (\text{III-43})$$

où σ dénote les électrons α et β , et b est une constante égale à 0.0042 u.a.

b. Fonctionnelles de corrélation GGA

La fonctionnelle de corrélation la plus importante est celle de Lee, Yang et Parr [24] elle a pour forme:

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla \rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla \rho|^2 dr \quad (\text{III-44})$$

où

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (\text{III-45})$$

$$\delta = C\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}} \quad (\text{III-46})$$

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{III-47})$$

et $a = 0.04918$, $b = 0.132$, $c = 0.2533$ et $d = 0.349$.

Perdew et Wang [25] ont proposé une autre fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN, exprimée par:

$$E_C^{PW91} = \int \rho [\varepsilon_C(r_s) + H_1(t, r_s) + H_0(t, r_s)] \quad (\text{III-48})$$

$\varepsilon_C(r_s)$ est la densité d'énergie de corrélation VWN.

$$\text{et:} \quad \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{III-49})$$

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2g\rho K_s} \quad (\text{III-50})$$

$$g = \frac{[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}]}{2} \quad (\text{III-51})$$

$$K_s = \left(\frac{4k_F}{\pi}\right)^{1/2} \quad (\text{III-52})$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \text{Ln} \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (\text{III-53})$$

$$H_1 = \nu g^3 t^3 [C_C(r_s) - C_C(0) - 3C_X/7] \exp \left[-100g^4 \frac{k_s^2}{k_F^2} t^2 \right] \quad (\text{III-54})$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{1}{\exp(-2\alpha\varepsilon_C(r_s)/g^3\beta^2 - 1)} \quad (\text{III-55})$$

Avec : $\alpha = 0.09$, $\beta = \nu C_C(0)$, $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$, $C_C(0) = 0.004235$ et

$C_X = -0.001667$.

Perdew (1986) a proposé une fonctionnelle de corrélation très utilisée ; elle est nommée P86 [26].

III.3.3.c. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles (DFT/HF) hybrides, représentent l'hybridation entre la fonctionnelle de la densité d'échange-corrélation de l'approximation du gradient généralisé et le terme d'échange de Hartree-Fock.

Becke (1993) a hybridé sa fonctionnelle d'échange (B88) [23] et celle de corrélation de Perdew et Wang (PW91) [25], dans sa version B3 [27], laquelle est une généralisation de la méthode half-half (moitié-moitié), qui se réfère à l'approximation de la connexion adiabatique. Cette dernière permet de relier le système interagissant ($\lambda=1$) avec le système non interagissant ($\lambda=0$). L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par:

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (\text{III-56})$$

Le premier terme pour ($\lambda=0$) représente l'énergie d'échange donnée par la méthode de Hartree-Fock, qui a même signification que le premier terme donné dans l'expression suivante de la méthode half-half, proposée par Becke:

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_X^{exacte} + \frac{1}{2} (E_X^{LSD} + E_{XC}^{LSD}) \quad (\text{III-57})$$

Le deuxième terme pour ($\lambda=1$) est donné par l'approximation LSD dans la méthode du « half-half ».

L'expression finale de la méthode B3 est:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_X^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (\text{III-58})$$

a, b et c sont des paramètres ajustables qui ont pour valeurs:

$$a = 0.20, b = 0.72, c = 0.81.$$

En remplaçant dans l'expression E_{XC}^{B3} la fonctionnelle de corrélation PW91 [25], par la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [24], Stephens et ses collaborateurs (1994) ont abouti à une autre fonctionnelle qui est très utilisée: c'est la fonctionnelle hybride B3LYP. Elle est donnée par:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_X^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD} \quad (\text{III-59})$$

a, b et c sont les mêmes paramètres de la fonctionnelle de Becke (B3).

La fonctionnelle B3LYP est utilisée dans les versions 94 [28], 98 [29] et 2003 [30] du programme de calculs Gaussian.

III.4. Conclusion

La mécanique moléculaire ne satisfait pas le type de calcul sur nos systèmes car elle est à la fois empirique, et ne tient pas compte des propriétés électroniques, ainsi que de l'effet du solvant.

Tous les procédés de calculs en chimie théorique, que ce soit *ab initio* ou semi-empirique, restent approchés.

Leurs aspects qualitatifs sont satisfaisants, quant aux aspects quantitatifs, ils dépendent de plusieurs paramètres expérimentaux (température, pression, solvant, etc.).

Les calculs *ab initio* ne peuvent donner des résultats rigoureux, qu'avec un bon choix de la base, et de la prise en compte de la corrélation électronique. Toutefois, elles souffrent d'inconvénients majeurs : le prix prohibitif des calculs pour les grands systèmes et la limite technique.

Les calculs semi-empiriques traitent seulement les électrons de valence et utilisent un Hamiltonien plus simple ayant des facteurs de correction basés sur des données expérimentales.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) traite tous les électrons d'un système. Elle inclut la corrélation électronique et elle fournit des valeurs quantitatives pour des temps de calculs raisonnables.

Vu la difficulté de réaliser certaines études par voie expérimentale, la chimie théorique reste un moyen indispensable pour franchir cet handicap.

Il est clair, qu'une connaissance approfondie des méthodes de la chimie quantique est nécessaire, dans le but de mieux choisir la méthode d'étude d'un problème physico-chimique.

Bibliographie

- [1] J.L Rivail. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, (Ed) CNRS (1994).
- [2] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) S129
- [3] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) S136
- [4] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 2026
- [5] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4899
- [6] M. J. S. Dewar, *Theor. Chem. Acta.*, **46** (1977) 89
- [7] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985)
- [8] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **19** (1989) 209; *ibid* **10** (1986) 221
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.*, **136** (1964) 864. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A.*, **140** (1965) 1133
- [10] A.D. Becke, *J. Phys. Chem.*, **98** (1993) 5648, W. C. LeeYang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **37** (1988) 785. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **157** (1989) 200
- [11] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.*, **66** (1972) 217
- [12] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** (1927) 542
- [13] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, **6** (1926) 602
- [14] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26** (1930) 376
- [15] E. Wigner, *Phys. Rev.*, **40** (1932) 749
- [16] C. F. Von Weiszacker, *Z. Physik.*, **96** (1936) 431
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A.*, **140** (1965) 1133
- [18] S. J. Vosko, L. Wilk, Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200
- [19] D. M. Ceperly, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 566
- [20] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **91** (1991) 651
- [21] W. Koch, M. C. Holthausen, "Chemist's Guid to Density Functional Theory", Wiley-VCH, New York., (2001)
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. B.*, **33** (1986) 8800
- [23] A. D. Becke, *Phys. Rev. B.*, **38** (1988) 3098
- [24] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **37** (1988) 785
- [25] J. P. Perdew, Y. Wang, "Electronic structure of solid", P. Ziesche, H. Eschrig (Ed.), *Academie Verlag, Berlin.*, (1991)

- [26] J. P. Perdew, Phys. B., **33** (1986) 8822
- [27] A. D. Becke, J. Chem. Phys., **98** (1992) 1372
- [28] Gaussian 94, Version 4.0 Revision E.1, Gaussian, Inc., Pittsburg PA, (1995)
- [29] Gaussian **98**, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Startmann, 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, Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. L. 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, Inc., Pittsburgh PA., (1998).
- [30] Gaussian **03**, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, 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, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA., (2003).

CHAPITRE IV

**ETUDE DU BIFERROCENE ET
DE SON MONOCATION A
L'ETAT ISOLE**

IV.1. Introduction

Dans les domaines de la chimie computationnelle et de la chimie théorique, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1] s'affirme de plus en plus comme méthode de choix dans la modélisation de certains systèmes chimiques. L'énergie d'un composé chimique est déterminée par sa densité électronique. C'est une méthode incontournable pour l'étude des systèmes de grande taille comportant des métaux de transition [2]. Toutes les molécules ont été construites à l'aide du logiciel Gauss View, puis optimisées au niveau de la DFT moyennant la fonctionnelle B3LYP [3] telle qu'elle est implantée dans le programme Gaussian03 [4].

IV.2. Choix de la méthode de calcul

Pour optimiser les fonctions de Kohn-Sham et l'énergie d'un système, nous avons utilisé la méthode de diagonalisation présente dans le logiciel Gaussian03. Elle est fondée sur une procédure itérative auto-cohérente (self-consistent field SCF). Elle est couramment combinée à des méthodes d'amélioration de la convergence. La plus efficace est l'inversion directe dans le sous-espace itératif (DIIS).

L'obtention d'une géométrie optimisée du système a été difficile en raison de sa taille (40 atomes) et la présence de deux atomes de fer. Le choix d'un scan sur l'énergie totale de la molécule était judicieux.

L'angle de torsion entre les deux Cp du fulvalènediyle joue un rôle important dans la stabilité de la molécule (pont de communication entre les deux parties ferrocéniques) comme le montre le scan sur l'énergie totale de la molécule, effectué sur une géométrie de départ quelconque, avec un pas de 36° sur l'angle de torsion (C_{16} , C_{12} , C_{21} , C_{25}). La géométrie est obtenue à partir d'un minimum optimisé au niveau DFT/B3LYP avec la base 6-31G (figure.1.).

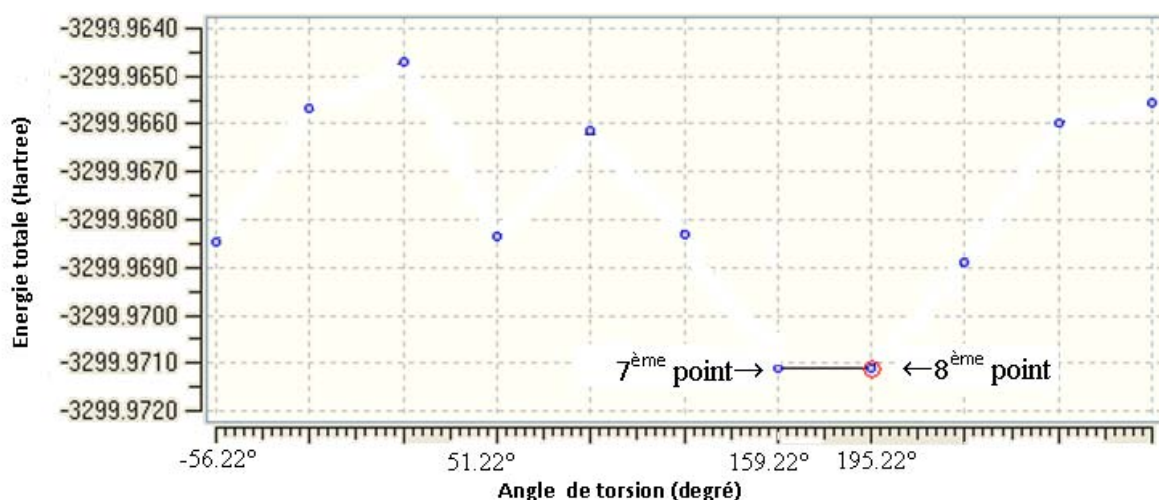


Figure 1 : Scan sur l'énergie totale de la molécule.

Le scan sur l'énergie totale de la molécule montre l'existence de deux minima; ces derniers ont la même énergie totale. Après une nouvelle optimisation de la géométrie avec une base améliorée 6-31G(d), donne les résultats qui sont portés sur le tableau.1 ci-dessous.

Tableau 1: Angle de torsion D et sa variation ΔD ainsi que l'énergie totale E et sa variation ΔE , entre les deux minima.

Conformation	Angle de torsion(degré)	ΔD (degré)	Energie (u a)	ΔE (kj/mol)
7 ^{ème} point	160.25	18.9	-3300.215	0.01
8 ^{ème} point	-179.15		-3300.216	

Les deux minima optimisés à ce niveau sont plus affinés qu'avec la base 6-31G. En prenant une conformation d'un transoide différente avec une variation de 18.9° sur l'angle de torsion la différence de l'énergie totale est de 10 Jmol^{-1} .

Ces derniers résultats montrent que l'énergie la plus stable est celle obtenue pour le huitième point avec un angle dièdre proche de 180° . C'est cette conformation qui est retenue pour la suite des calculs dans ce travail.

IV.2.1 Choix de la base:

Il est très important de faire un choix judicieux de la base de calcul afin d'obtenir de bons résultats. Comme le temps de calcul augmente rapidement avec la taille de la base, il nous a semblé important de sélectionner des bases suffisamment adaptées à l'étude de nos systèmes.

Les systèmes organométalliques sont généralement de grande taille, ce qui nécessite l'utilisation de base convenable. En prenant en considération les moyens techniques dont nous disposons, nous avons procédé à des calculs préliminaires avec une série de bases, sur une structure retenue afin de sélectionner une seule base pour la suite des travaux.

Dans cette étude, nous avons opté pour la base 6-31G (d, p), en se référant aux résultats de calcul d'optimisation de la géométrie avec les différentes bases 6-31G et 6-311G augmentées graduellement, (voir le tableau 2) et les travaux de T-Y. Dong et collaborateurs dans le domaine des complexes incluant des biferrocènes [5].

Par la suite, tous nos calculs ont été effectués avec la base 6-31G (d, p). Les paramètres de la structure du 8^{ème} point de la figure 1, obtenus avec diverses bases sont rassemblés sur le tableau 2.

L'analyse de ce tableau montre qu'aucune fréquence imaginaire n'est apparue dans les résultats obtenus avec toutes les bases, ce qui indique l'absence d'un état de transition et confirme la stabilité de la molécule.

Tableau 2: Energie totale, fréquences de vibration imaginaires, moment dipolaire et la conformation de la molécule neutre.

Bases	Energie (u a)	Fréquence imaginaire	Moment Dipolaire(D)	Conformation
6-31G	-3299.97213	0.0004		Semi éclipsee
6-31+G	-3300.04902	0.001		Semi éclipsee
6-31G(d)	-3300.21591	0.001		Semi éclipsee
6-31+G(d)	-3300.26954	0.0003		Semi éclipsee
6-31G (d, p)	-3300.24482	0.001		Semi éclipsee
6-31+G (d, p)	-3300.29933	0		Semi-éclipsee
6-31++G(d, p)	-3300.29971	0.0004		Semi éclipsee
6-311G	-3300.31646	0.001		décalée
6-311+G	-3300.35964	0.0002		Semi éclipsee
6-311+G(d)	-3300.57210	0.001		semi éclipsee
6-311++G(d)	-3300.57253	0.001		semi éclipsee
6-311+.G(d,p)	-3300.60491	0.001		Semi éclipsee
LANL2DZ	-1019.69000	0.002		Semi éclipsee

Après l'optimisation avec les différentes bases, toutes les conformations prennent la forme d'un transoïde, (figure 2). L'angle de torsion ($\text{Fe}_1, \text{X}_2, \text{X}_3, \text{Fe}_{30}$) est égal à 171.28° pour la base 6-31G (d, p). On remarque, que pour toutes les bases, les moments dipolaires tendent vers zéro, sauf pour la base 6-31+G (d, p) où le moment dipolaire est nul et la molécule prend la forme d'un transoïde semi éclipsee avec l'angle dièdre ($\text{Fe}_1, \text{X}_2, \text{X}_3, \text{Fe}_{30}$) égal à 180° .

Au cours de l'optimisation avec la base 6-311G la molécule a une conformation décalée.

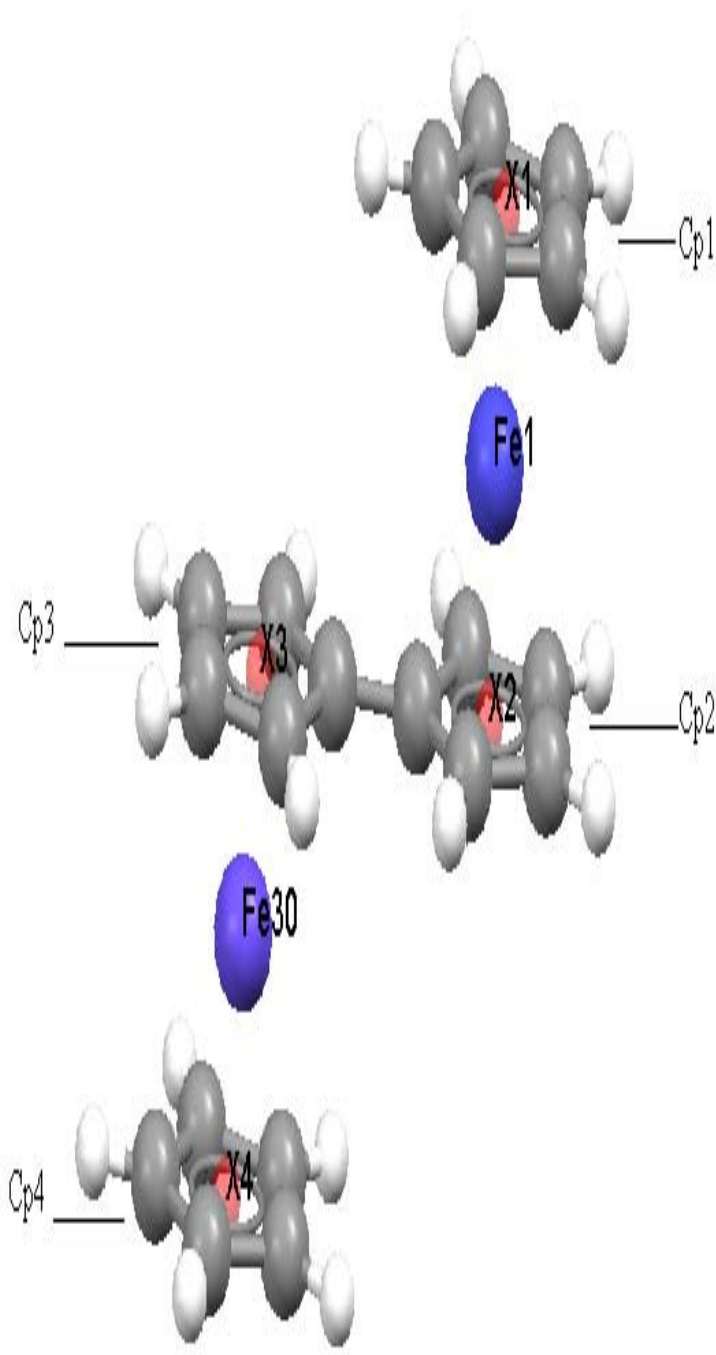


Figure 2: Représentation des six fragments du biferrocène, obtenus au moyen de la base 6-31+G (d, p) et l'angle dièdre (Fe_1 , X_2 , X_3 , Fe_{30})

IV.3. Propriétés moléculaires

IV.3.1. Diagrammes énergétiques du biferrocène et de son monocation

IV.3.1.1. Diagramme énergétique biferrocène neutre

Le diagramme énergétique du biferrocène neutre dans la figure 3 montre un important écart énergétique entre les orbitales frontières HOMO et LUMO, il est de 4,90 eV.

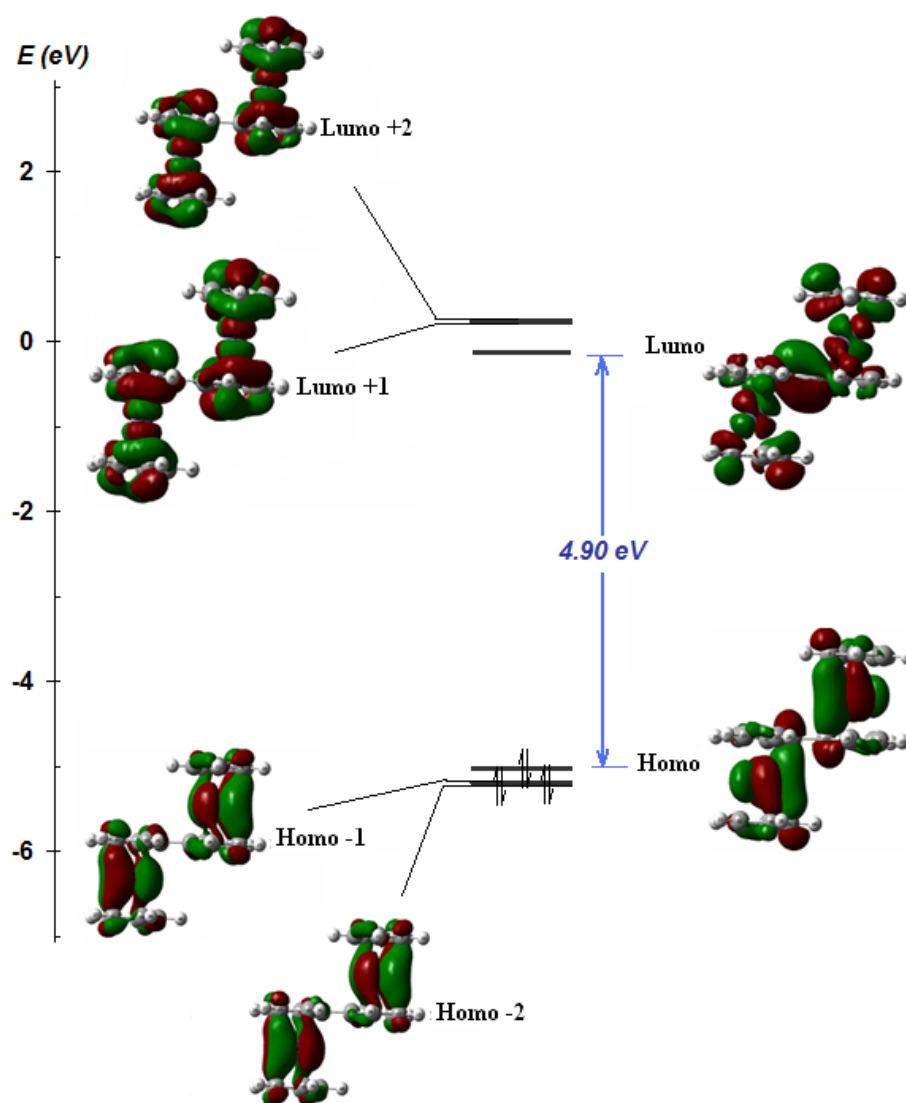


Figure 3 : Diagramme énergétique des OM de la molécule neutre

Les niveaux énergétiques HOMO -1 et HOMO -2 sont très proches (variation de 0.01 eV), il en est de même pour les niveaux LUMO+1, LUMO+2 (avec une variation de 0.02 eV).

IV.3.1.2. Diagramme énergétique du biferrocène à l'état cationique

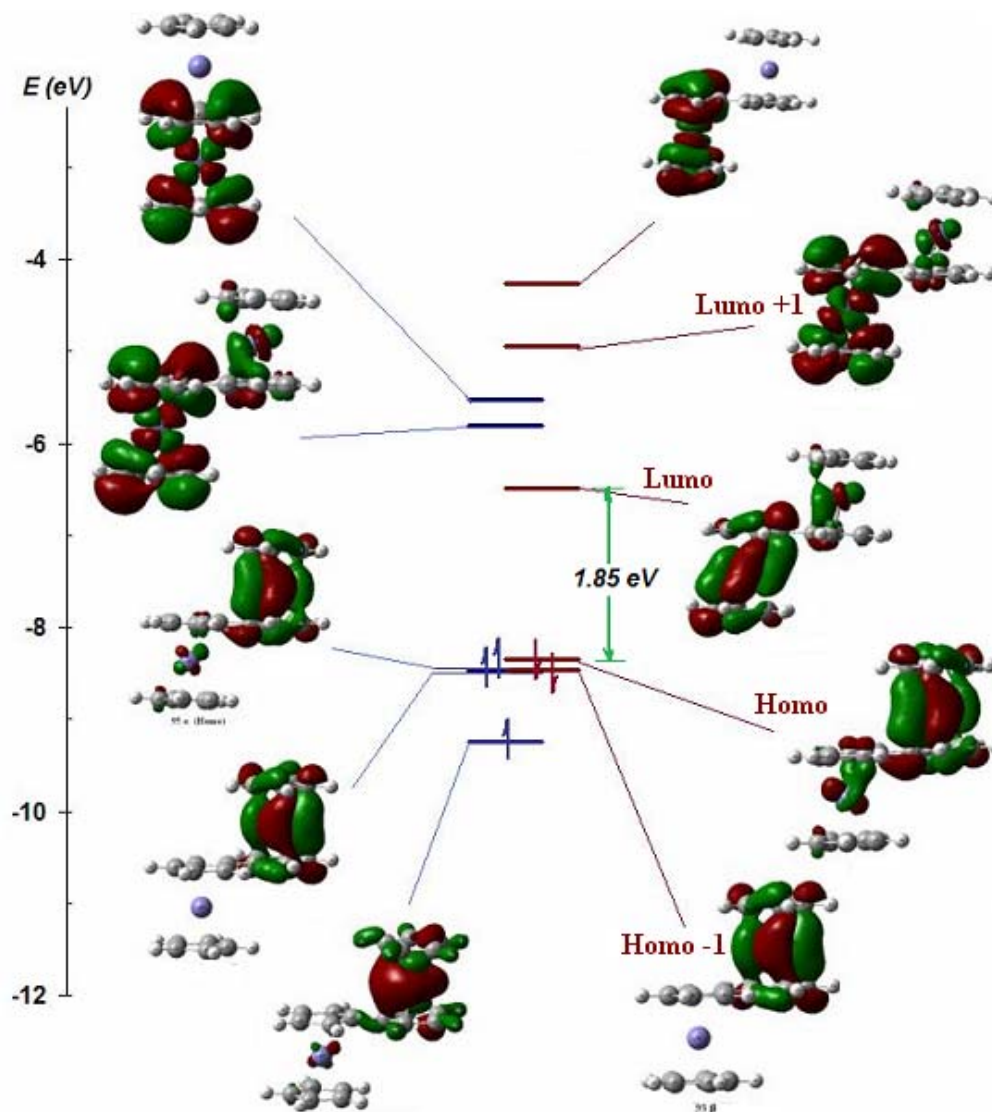


Figure4 : Diagramme énergétique des OM du monocation biferrocénique.

Les niveaux énergétiques des OM du biferrocène mono-oxydé sont représentés sur la figure 4, l'écart énergétique entre les orbitales frontières HOMO et LUMO a considérablement diminué (1.85 eV) par rapport à celui du biferrocène à l'état neutre. Ceci explique la stabilité du système neutre par rapport au système cationique.

IV.3.2. Propriétés géométriques des structures neutre et mono-oxydée

Les paramètres géométriques, après optimisation complète, des deux systèmes au niveau DFT/6-31G (d, p), sont portés sur le tableau 3 :

Tableau 3: Longueurs des liaisons d_{rs} Å des deux systèmes.

Liaisons d_{rs}	Systèmes	
	Neutre	Cation
C ₁₂ -C ₂₁	1.47	1.45
Fe ₁ -Fe ₃₀ *	5.16	5.23
C ₁₂ -C ₁₃	1.43	1.45
C ₂₁ -C ₂₅	1.43	1.44
C ₁₂ -C ₁₆	1.43	1.44
C ₂₁ -C ₂₂	1.43	1.44
Fe ₁ -C ₁₃	2.05	2.04
Fe ₁ , C ₄	2.05	2.06
Fe ₁ , C ₂	2.05	2.06
Fe ₁ -C ₁₆	2.05	2.04
Fe ₃₀ -C ₂₅	2.05	2.10
Fe ₃₀ -C ₂₂	2.05	2.10
Fe ₁ -C ₁₂	2.06	2.05
Fe ₃₀ -C ₂₁	2.07	2.20
Fe ₁ -C ₃	2.05	2.10
Fe ₃₀ -C ₃₁	2.05	2.10
Fe ₁ -C ₆	2.05	2.10
Fe ₃₀ -C ₃₃	2.05	2.20
C ₂ -C ₃	1.43	1.43
C ₃₁ -C ₃₂	1.43	1.43
C ₂₂ -C ₂₃	1.43	1.43
C ₁₂ -C ₃	3.31	3.40
C ₂₁ -C ₃₁	3.31	3.60
C ₂₅ -Fe ₃₀	2.05	2.09
Fe ₃₀ -C ₃₅	2.05	2.08
Fe ₁ -Cp ₁ *	1.70	1.70
Fe ₁ -Cp ₂ *	1.70	1.70
Fe ₂ -Cp ₃ *	1.70	1.70
Fe ₂ -Cp ₄ *	1.70	1.71
Centroïdes Cp ₂ -Cp ₃ **	3.92	3.91
Centroïdes Cp ₁ -Cp ₄ **	7.73	7.94
X ₁ , X ₂ **	3.31	3.15
X ₃ , X ₄ **	3.31	3.44

COMMENTAIRE : (*) Distance internucléaire entre Fe₁-Fe₃₀.

(**) Distance entre centroïdes des cyclopentadiényles. Les centroïdes (X₁, X₂, X₃, X₄) représentent les centres de gravité des cyclopentadiényles (figure. 4).

Le biferrocène est composé de deux ferrocènes liés par une liaison $C_{12}-C_{21}$. Chaque partie ferrocénique est constituée de deux cyclopentadiènes et d'un atome de fer.

Ainsi, la molécule entière peut être répartie en six fragments :

$Cp_1, Fe_1, Cp_2, Cp_3, Fe_2, Cp_4$ représentée sur la figure 2 où le $[Cp_2-Cp_3]$ n'est que le fulvalènediyle ($C_{10}H_8^{-2}$).

Les distances internucléaires qui sont sensiblement affectées lors de l'oxydation sont essentiellement celles du fulvalènediyle. Sur la forme neutre les liaisons C-C sont d'ordre de 1.43 Å, elles ont peu varié à l'état oxydé, sauf pour la liaison $C_{12}-C_{21}$ qui passe de 1.47 Å, à 1.45 Å avec une diminution de 0.02 Å, les liaisons C-C en position alpha des deux carbones (C_{12}, C_{21}). Les liaisons $C_{12}-C_{13}$ et $C_{12}-C_{16}$ ont augmenté de 0.009 Å ; par contre, les liaisons $C_{21}-C_{22}$; $C_{21}-C_{25}$ ont augmenté de $2.6 \cdot 10^{-4}$ Å et de $6.1 \cdot 10^{-4}$ Å respectivement, les liaisons C-H sont de l'ordre de 1.08 Å.

La distance entre les centroïdes X_1-X_2 portés par les deux cycles $[Cp_1, Cp_2]$, (figure 5), est identique à celle de X_3-X_4 portés par les cycles $[Cp_3, Cp_4]$. Elle est de l'ordre de 3.31 Å ; elle est en accord avec la valeur expérimentale : 3.32 Å [6], avec une différence de 0.01 Å.

Par contre, elles sont différentes à l'état oxydé. Elles valent 3.15 Å et 3.44 Å respectivement. Ce qui montre que les Cp_1, Cp_2 se rapprochent de 0.16(Å) et les Cp_3, Cp_4 s'éloignent de 0.13 Å. Dans ce cas, les deux ferrocènes sont différents.

On note l'existence d'un centre de symétrie porté sur la liaison $C_{12}-C_{21}$ qui relie les deux unités ferrocéniques et un pseudo plan vertical défini par (ox, oz) et qui passe par la liaison $C_{12}-C_{21}$. Ce qui explique les distances internucléaires semblables rapportées dans le tableau 3.

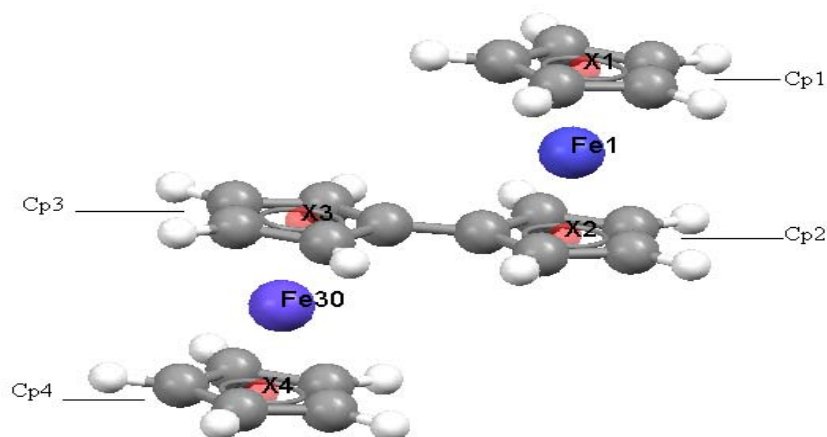


Figure 5: Représentation des centroides du monocation.

Tableau 4: Angles de valence α (degré) et angles dièdre δ (degré) des deux systèmes neutre et monocation.

Angle (α et δ)	Systèmes	
	Neutre	Monocation
C ₃ -Fe ₁ -C ₁₂	107.07	110.24
C ₂₁ -Fe ₃₀ -C ₃₁	107.06	113.72
C ₅ -Fe ₁ -C ₁₄	107.80	105.61
X ₁ - Fe ₁ -X ₂	179.63	177.23
X ₃ - Fe ₃₀ -X ₄	179.62	179.66
X ₂ -C ₁₂ -X ₅	179.26	178.31
X ₃ -C ₂₁ -X ₅	177.66	177.66
X ₂ -X ₅ -X ₃)	179.90	179.59
C ₁₃ -C ₁₂ -C ₂₁	126.50	126.43
C ₂₅ -C ₂₁ -C ₁₂	126.50	126.83
C ₁₆ -C ₁₂ -C ₂₁	126.64	126.39
C ₁₃ -C ₁₂ -C ₁₆	106.86	107.11
C ₂₂ -C ₂₁ -C ₂₅	106.86	106.10
C ₁₃ -Fe ₁ -C ₁₆	68.47	69.41
C ₂₅ -Fe ₃₀ -C ₂₂	68.47	66.37
C ₄ -C ₁ -C ₂	68.47	68.17
C ₃₂ -Fe ₃₀ -C ₃₅	68.47	66.67
C ₁₃ -C ₁₂ -C ₂₁ -C ₂₅	0.23	5.40
C ₁₆ -C ₁₂ -C ₂₁ -C ₂₂	1.47	-5.30
C ₁₃ -C ₁₂ -C ₂₁ -C ₂₂	-179.15	178.38
C ₁₆ -C ₁₂ -C ₂₁ -C ₂₅	-179.15	-178.28
Fe ₁ -X ₂ -X ₃ - Fe ₂	179.09	180.00
H ₇ -C ₃ -C ₁₂ -C ₂₁	6.62	-6.01
H ₄₀ -C ₃₁ -C ₂₁ -C ₁₂	6.64	34.11

Une unité du biferrocène mono-oxydé s'est éclipsée d'un angle de rotation de 27.47° par rapport au biferrocène selon la valeur calculée de l'angle dièdre ($H_{40}-C_{31}-C_{21}-C_{12}$). Les angles de valence ($X_1-Fe_1-X_2$) et ($X_3-Fe_{30}-X_4$), voir la figure.6, prennent la valeur de 179.63° , ce qui indique que les deux atomes de fer de la molécule neutre sont identiques et sont bivalent ($FeII$).

Par contre, pour le système mono-oxydé, les angles diffèrent : ($X_1-Fe_1-X_2$) prend la valeur de 177.23° avec une diminution de 2° et l'angle ($X_3-Fe_{30}-X_4$) égal à 179.66° a légèrement augmenté de 0.03° par rapport au biferrocène, ce qui explique la différence entre les deux atomes de fer voisins, celui qui est proches de 180° est bivalent ($FeII$), et celui avoisinant 175° est trivalent ($FeIII$) [7].

Dans ce cas, Fe_1 sera trivalent et Fe_{30} bivalent, ce qui est en accord avec les données cristallographiques sur les distances internucléaires, qui prédisent un fer bivalent ($FeII$) au cas où la distance $Fe-Cp$ est égale à $1.66 \text{ \AA}$, une distance moyenne de $2.05 \text{ \AA}$ pour $Fe-C$ [8,9], dans notre cas Fe_1-Cp_1 et Fe_1-Cp_2 ont $1.67 \text{ \AA}$, et $1.65 \text{ \AA}$ respectivement et la distance moyenne Fe_1-Cp de $2.05 \text{ \AA}$.

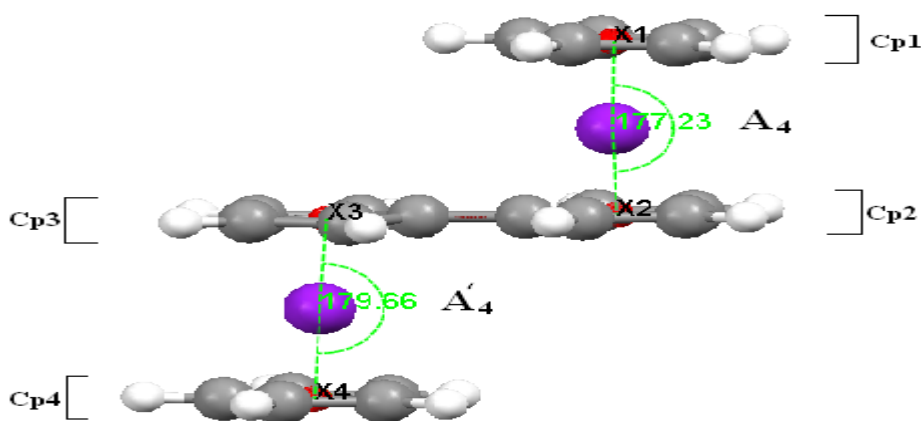


Figure 6 : Représentation des angles de valence A_4 et A'_4 pour le monocation.

IV.3.2. Propriétés électroniques :

La géométrie de départ est celle de la molécule neutre optimisée au niveau DFT/B3LYP avec la base 6-31G (d, p). Les valeurs de l'énergie totale, le nombre de fréquences imaginaires, le moment dipolaire et la structure des deux composés neutre et mono oxydé sont rapportées sur le tableau. Tableau 5 :

Tableau 5 : Energie totale, fréquence de vibration imaginaire, moment dipolaire et conformation de la molécule neutre et mono-oxydée.

Systèmes	Energie (u a)	Fréquence imaginaire	Moment dipolaire(D)	Conformation
[Fv(FeCp) ₂]	-3300.245		0.001	Semi-éclipsée
[Fv(FeCp) ₂] ⁺	-3300.033		6.3144	Deux parties distinctes (2)

(2) : forme transoïde de la molécule avec une partie ferrocénique semi éclipsé et une autre décalée à 34°.

Un changement important sur la structure géométrique de la molécule mono-oxydée est observé. Le système monocationique garde la forme transoïdale, mais les deux parties ferrocéniques changent de conformation. Celle qui porte l'atome central Fe₁ garde la forme semi-éclipsée, et l'autre est décalée (figure.7).

On remarque aussi une délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule biferrocénium, particulièrement sur la partie fulvalènediyle, où la valeur de la liaison C₁₂-C₂₁ est de 1.45 Å.

Le moment dipolaire du cation a augmenté de 0.01 à 6.31 D par rapport à celui du système neutre. Le monocation est moins stable que le neutre. La différence de l'énergie totale est de 557.54 kJ /mol.

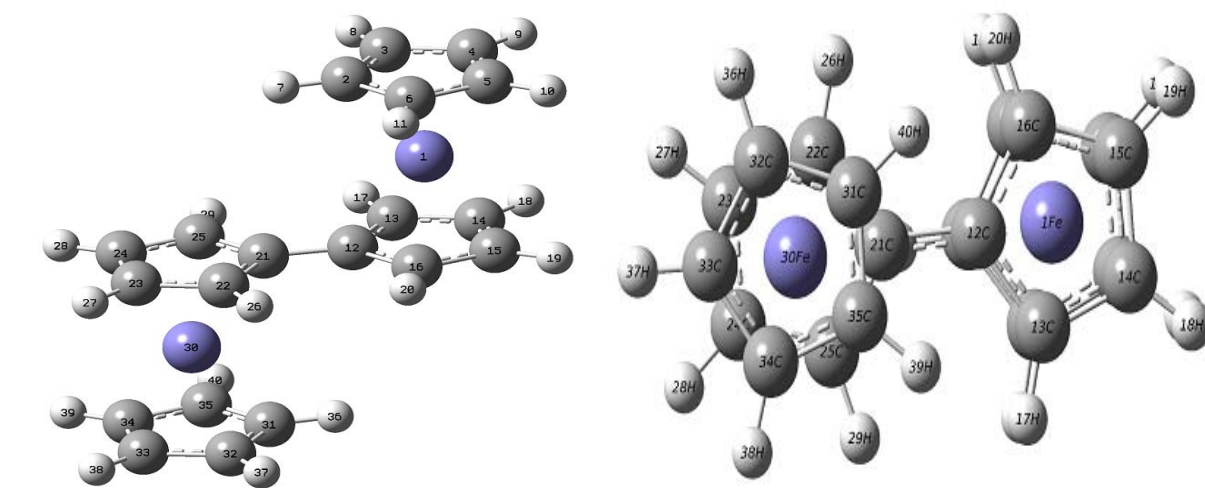


Figure 7: Structure spatiale du monocation biferrocène après optimisation

IV.3.3. Charges atomiques:

Les transferts des charges dans les complexes sont importants dans la recherche chimique et biochimique depuis plusieurs décennies [10, 11].

L'analyse du transfert de charges entre les atomes formant des complexes, pourrait aider, à comprendre essentiellement le type de valence des atomes de fer dans les deux parties ferrocéniques dans les deux cas : neutre ou mono-oxydé. Ceci nous amène à expliquer la communication des électrons entre les deux parties ferrocéniques du monocation et entre les différents fragments (voir figure.3) qui forment le complexe cationique.

IV.3.3.1. Charges de Mulliken:

Les résultats du calcul de la distribution de charges de Mulliken sont rapportés sur le tableau 6.

Tableau 6 : Distribution des charges de Mulliken sur les fragments de la molécule.

Fragments	Distribution des Charges de Mulliken		Variation de la Distribution des Charges de Mulliken
	Neutre	cation	
1	-0,274	-0,124	-0,150
(Fe ₁) 2	0,585	0,598	-0,014
3	-0,311	-0,234	-0,077
4	-0,311	0,005	-0,306
(Fe ₃₀) 5	0,585	0,655	-0,070
6	-0,274	0,100	-0,174

D'après le tableau 6, la distribution des charges de Mulliken sur les fragments des molécules neutre et cationique varie de la manière suivante :

Sur le cation, il y a une légère augmentation sur les deux fragments 1 et 6 qui correspondent respectivement aux Cp₁, Cp₄ avec des variations de charges 0.15 et 0.174 en valeurs absolues qui sont 12 fois plus élevées que celles du Fe₁.

Une augmentation plus sensible sur les fragments 5 et 3 (Fe₃₀ et Cp₃) d'une valeur proche, positive de 5.27fois la valeur de la variation de la charge sur le Fe₁. Une diminution de la charge de Mulliken sur le fragment 4(Cp₃) de 0.3.

Ceci explique la différence de valence des atomes de fer à l'état oxydé, du fait que la distribution de la charge de Mulliken est différente entre les deux atomes de fer. La figure 8 traduit la distribution des charges rapportées sur le tableau 6.

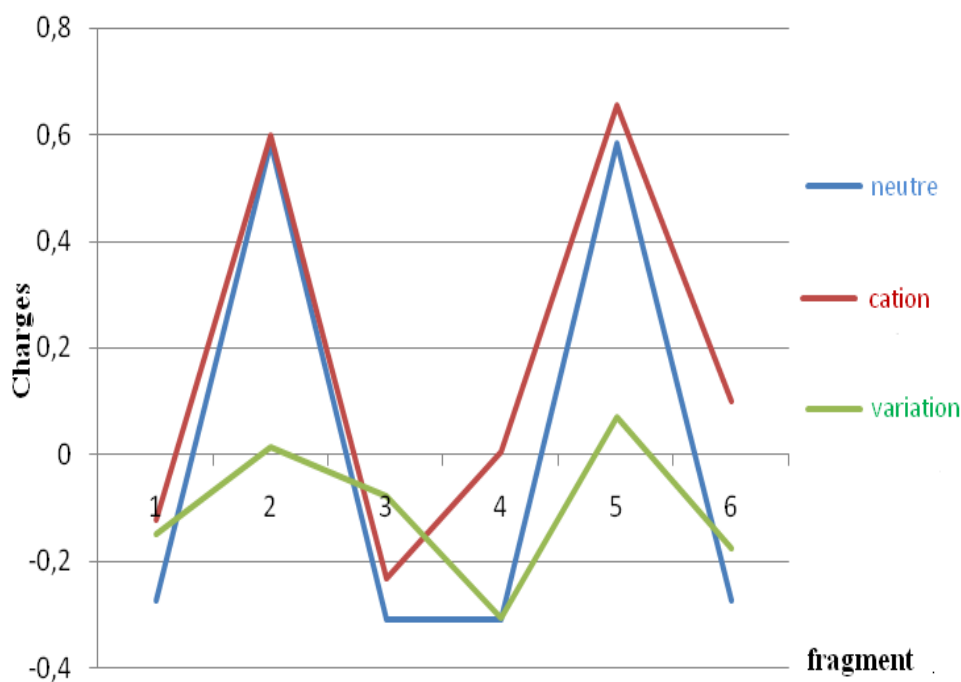


Figure 8: Distribution des charges de Mulliken sur les fragments des molécules neutres, cationiques et sa variation.

Sur la figure 8, on remarque une symétrie sur la courbe de la distribution de charges de Mulliken pour l'espèce neutre, ce qui veut dire que la charge de Mulliken est distribuée d'une façon égale sur les deux parties ferrocéniques. Cette symétrie est expliquée par l'existence d'un pseudo plan vertical passant par la liaison $C_{12}-C_{21}$.

Cette symétrie disparaît dans le monocation où les charges sont redistribuées de la façon suivante: les deux atomes de fers (fragment 2 et fragment 3 respectivement), voient leurs charges augmentées. (voir les figures 9,10).

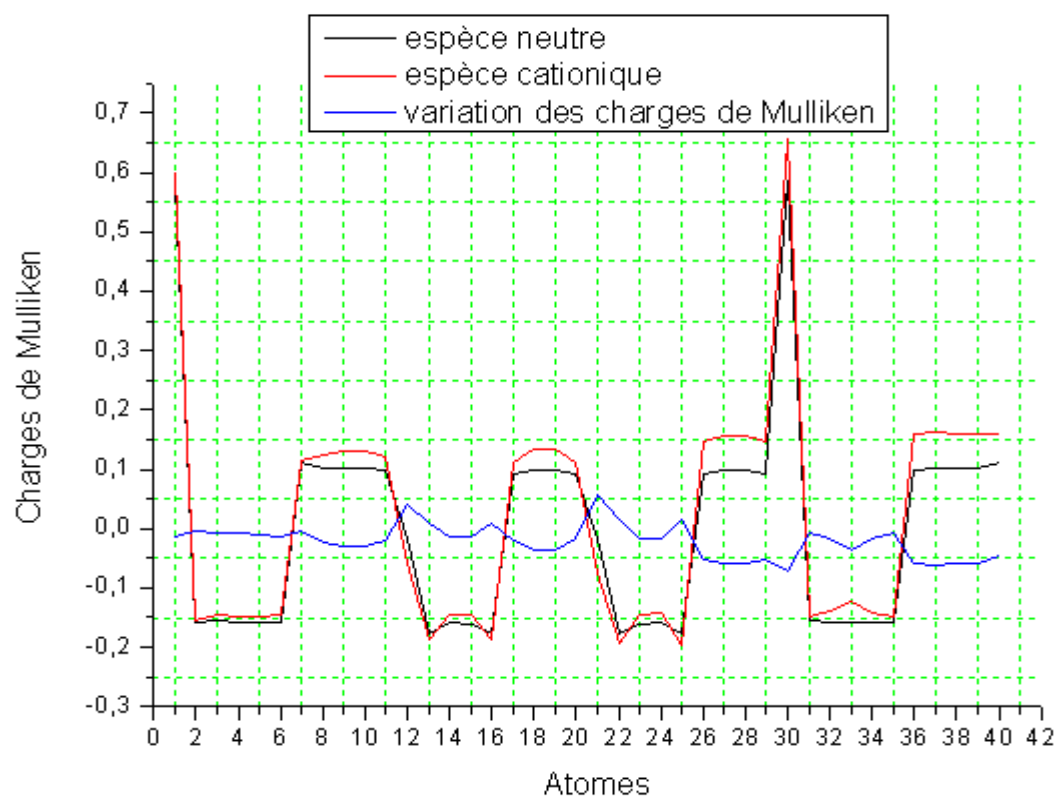


Figure 9 : Distribution de charges de Mulliken sur les atomes de la molécule neutre, mono-oxydée et sa variation.

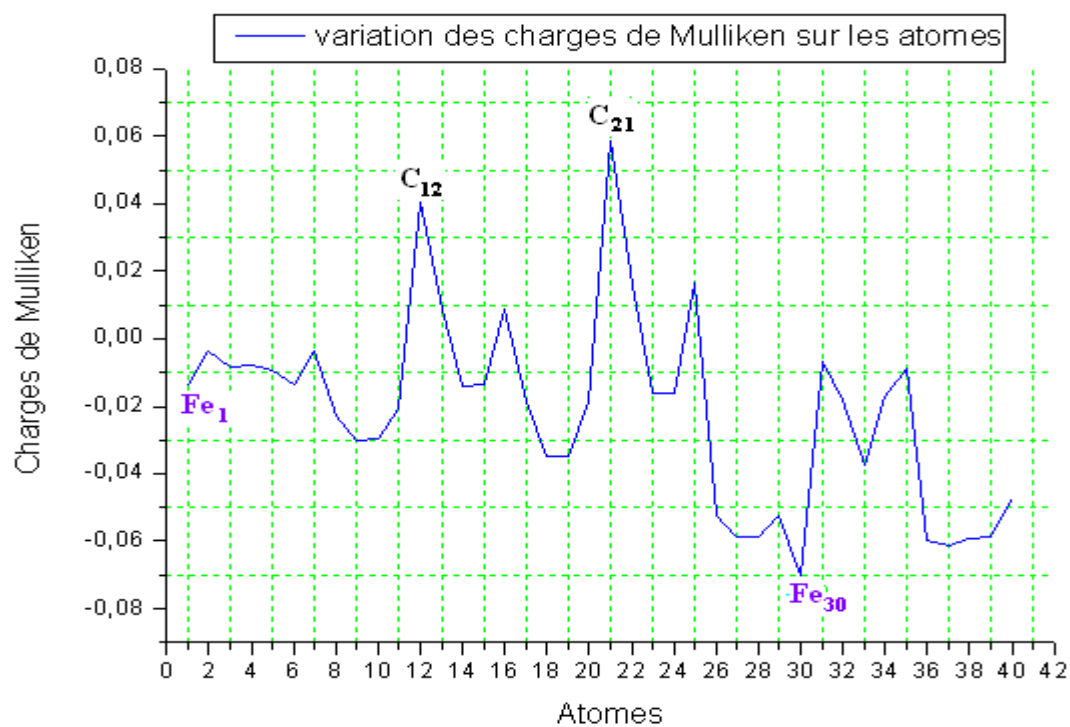


Figure 10: Variation de la distribution de charges de Mulliken sur les atomes après une mono-oxydation.

La figure 10, montre que les hydrogènes en position (36, 37, 38, 39, 40) sur le Cp₄ ont eu une nette augmentation de leurs charges, c'est ce qui explique la rotation du cycle à 34°. Ceci est probablement dû aux interactions entre les hydrogènes des Cp₄, Cp₃ et Fe₃₀ pour éviter la gêne de l'effet stérique.

On observe aussi, sur ce cas de figure, une augmentation sur les atomes de carbone C₁₂-C₂₁.

IV.3.3.2. Charge NBO:

Les calculs NBO nous ont permis d'avoir la distribution de charges NBO sur les atomes de la molécule. Elles sont portées sur le tableau 7.

Tableau 7 : Distribution des charges NBO sur les atomes de la molécule

Etat isolé		Etat cationique		Variation des charges NBO
Fe 1	1,023	Fe 1	1,036	-0,014
C 2	-0,361	C 2	-0,354	-0,008
C 3	-0,357	C 3	-0,341	-0,016
C 4	-0,361	C 4	-0,349	-0,012
C 5	-0,362	C 5	-0,339	-0,023
C 6	-0,362	C 6	-0,337	-0,025
H 7	0,266	H 7	0,260	-0,001
H 8	0,260	H 8	0,271	-0,011
H 9	0,259	H 9	0,274	-0,015
H10	0,260	H 10	0,274	-0,015
H 11	0,260	H 11	0,270	-0,010
C 12	-0,155	C 12	-0,210	0,055
C 13	-0,345	C 13	-0,344	-0,001
C 14	-0,357	C 14	-0,333	-0,025
C 15	-0,357	C 15	-0,333	-0,025
C 16	-0,346	C 16	-0,340	-0,002
H 17	0,258	H 17	0,267	-0,010
H 18	0,261	H 18	0,279	-0,020
H 19	0,261	H 19	0,279	-0,020
H 20	0,258	H 20	0,267	-0,010
C 21	-0,155	C 21	-0,062	-0,090
C 22	-0,346	C 22	-0,332	-0,010
C 23	-0,357	C 23	-0,334	-0,020
C 24	-0,357	C 24	-0,334	-0,020
C 25	-0,345	C 25	-0,332	-0,010
H 26	0,258	H 26	0,285	-0,030
H 27	0,261	H 27	0,290	-0,030
H 28	0,261	H 28	0,290	-0,030
H 29	0,260	H 29	0,285	-0,036
Fe 30	1,023	Fe 30	1,244	-0,220
C 31	-0,357	C 31	-0,344	-0,020
C 32	-0,362	C 32	-0,325	-0,040
C 33	-0,362	C 33	-0,311	-0,050
C 34	-0,362	C 34	-0,327	-0,400
C 35	-0,361	C 35	-0,345	-0,020
H 36	0,260	H 36	0,289	-0,030
H 37	0,259	H 37	0,290	-0,030
H 38	0,259	H 38	0,290	-0,030
H 39	0,260	H 39	0,291	-0,030
H 40	0,266	H 40	0,291	-0,250

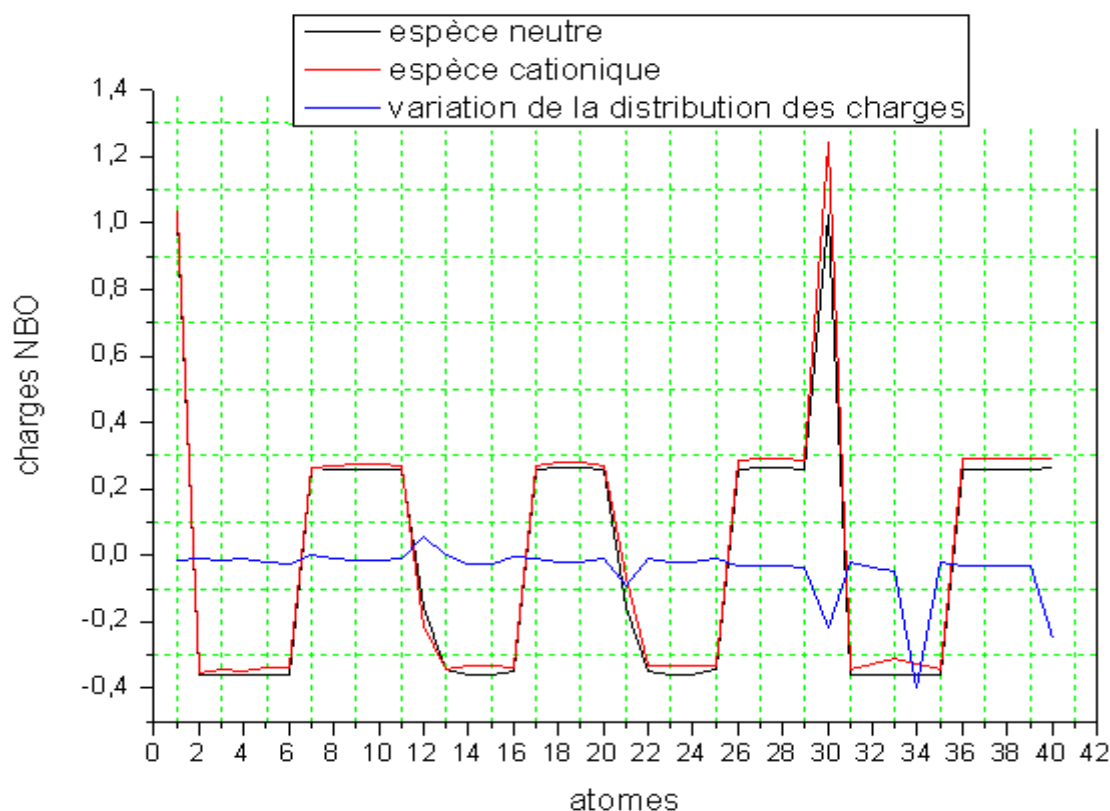


Figure11 : Distribution des charges NBO sur les atomes des systèmes neutre et cationique

La figure11 montre que la distribution des charges NBO a sensiblement changé lors du passage de l'état neutre à l'état cationique, elles évoluent comme suit :

- une sensible augmentation sur les atomes C_{34} , C_{40} , C_{21} , et Fe_{30} .
- une diminution sur l'atome C_7 , C_{12} .

Les charges NBO sur les deux atomes de fer confirme leurs états de valence, les deux atomes de fer Fe_{30} , Fe_1 sont respectivement trivalent et bivalent.

IV.3.4. Comparaison des spectres IR issus des calculs et de l'expérience

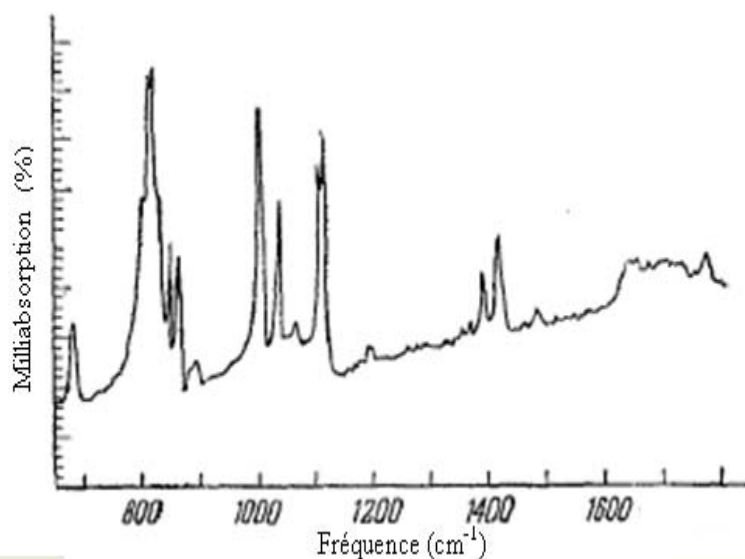


Figure 12: Spectre IR expérimental du biferrocène

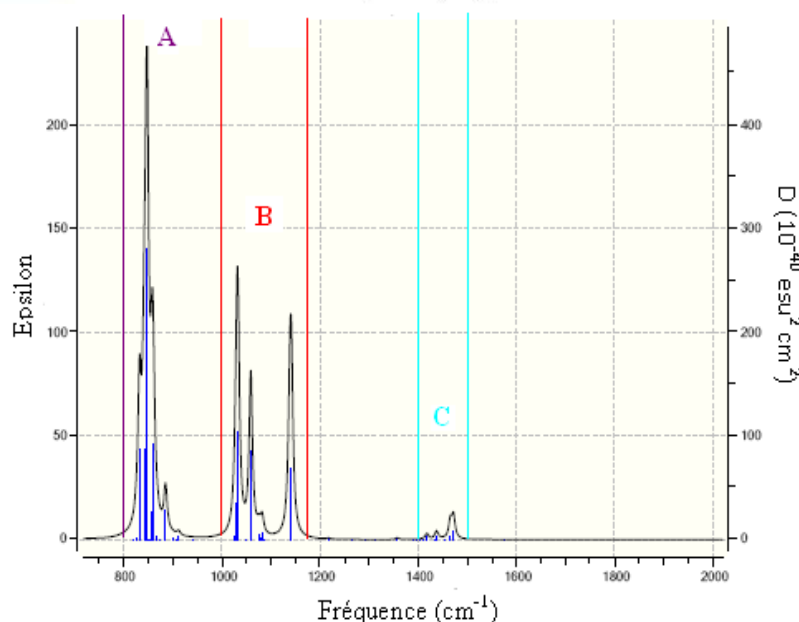


Figure 13 : Spectre IR obtenu par nos calculs

L'analyse des figures 12, 13 des spectres IR expérimental et théorique montre une ressemblance totale.

Il est connu que les cyclopentadiényles d'un ferrocène absorbent dans l'intervalle $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ [12], et le système des deux cyclopentadiényles reliés dans les biferrocènes absorbent dans le domaine IR sur un intervalle situé entre 1000 cm^{-1} et 1113 cm^{-1} [12].

Sur le spectre IR théorique, les pics des cyclopentadiényles se situent entre 1000 cm^{-1} et 1141 cm^{-1} ; ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

IV.4.Conclusion

L'utilisation de la méthode DFT, B3LYP avec les différentes bases nous a permis de choisir la conformation des systèmes étudiés.

La base 6-31g (d, p), est sélectionnée par rapport aux autres, parce qu'elle donne de meilleures estimations concernant les paramètres géométriques des deux systèmes étudiés et le type de valence des atomes de fer, sauf pour le cation biferrocénium où nous avons obtenu une conformation différente de celle trouvée dans la littérature.

La base pseudopotentielle LANL2DZ n'a pas abouti à de bons résultats ; en effet, elle donne un cation avec deux atomes de fer de même type de valence.

Le biferrocène prend une conformation stable d'un transoïde semi-éclipsé.

L'angle dièdre portant le pont (liaison) entre les cyclopentadiényles du fulvalènediyl tend vers 0° ; ce qui rend les deux cyclopentadiényles presque coplanaires et en position trans; ainsi la molécule devient plus stable.

Les deux centres métalliques s'éloignent au cours de l'oxydation en monocation et la distance $C_{12}-C_{21}$ qui relie les deux parties ferrocéniques, s'écourte.

Lors de l'oxydation, il y a eu un transfert de charges important de la partie ferrocénique qui a Fe_1 comme centre métallique vers celle qui a pour centre métallique Fe_{30} .

Le cation biferrocénium est de classe II selon la classification de Robin et Day.

Les calculs de la distribution de charges de Mulliken et NBO confirment l'état de valence des deux centres métalliques: l'un des atomes de fer Fe_1 est bivalent et l'autre Fe_{30} est trivalent.

Bibliographie :

- [1] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.B., **864** (1964)
- [2] T-Y. Dong et al, Journal of Organometallic Chemistry., **694** (2009) 1540
- [3] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem., **98** (1994) 11623
- [4] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, 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, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [5] T. -Y. Dong et al, Journal of Organometallic Chemistry **694** (2009) 1540
- [6] A. C. Macdonald and J. Trotter, Acta Crystallogr., **17** (1964) 872
- [7] S.j. GeibRheingold, A. L. Dong, T. Hendrickson, D. N. J. Organomet. Chem., **241**(1986) 312
- [8] N.J. Mammano, A. Zalkin, A. Landers, A.L. Rheingold, Inorg.Chem., **16** (1977) 297
- [9] P. Seiler, J.D. Dunitz, Acta Crystallogr. B., **35** (1979) 1068.
- [10] R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, Wiley, New York.,(1969)
- [11] R. Foster, Organic Charge Transfer Complexes, Academic Press, London,(1969)
- [12] A.N.Nesmeyanov, V.N.Drozd, V.A.Sazonova, V.I.Romanenko, A.K.Prokof'ev, A.Nikonova,Izvestia academy Nauk SSSR,1963.

CHAPITRE V

ETUDE DU BIFERROCENE A L'ETAT SOLVATE

V.1.Introduction :

Plusieurs réactions biologiques et chimiques ont lieu en phase liquide [1].pour expliquer les effets du solvant. Différents modèles de solvation sont utilisés afin de mener une étude théorique des interactions moléculaires au sein d'un liquide dont l'utilisation dépend souvent du type de propriétés physico-chimique que l'on cherche à évaluer.

L'ensemble des modèles présentés peut être classé en deux sous ensembles distincts [2], (figure 1(a) et (b)), connus sous les dénominations suivantes : les modèles explicites et les modèles implicites. Dans le premier ensemble, nous retrouvons les méthodes telles que les simulations Monte-Carlo (MC) [3] et Dynamique moléculaire (DM) [4] tandis que le deuxième traite des méthodes de description quantique du soluté tel que le modèle du continuum [5]. De plus, récemment, de nouvelles méthodes hybrides [6,7] sont apparues (figure 1 (c)) exploitant l'efficacité des méthodes implicites sans négliger l'aspect moléculaire et microscopique des particules du solvant.

Les méthodes de Monte-Carlo ou de dynamique moléculaire sont bien adaptées au calcul des propriétés thermodynamiques mais s'avèrent moins efficaces pour étudier l'influence du solvant sur la structure géométrique et électronique du soluté. Les modèles de continuum permettent, au contraire, de prendre en compte les effets de polarisation aisément, mais font des approximations très simplificatrices de la structure du solvant et des interactions avec le soluté.

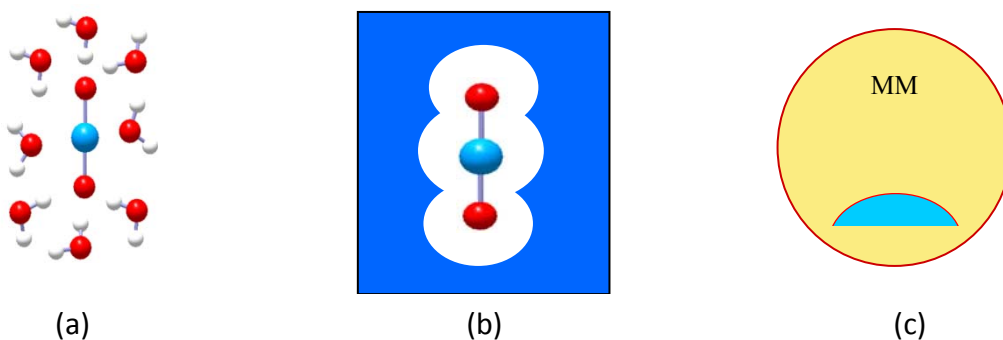


Figure 1 : Représentation des différents modèles de solvation, (a) explicite, (b) implicite et (c) hybride (QM/MM)

V. 2. Méthodes du continuum

Les modèles de continuum permettent de tenir compte des effets du solvant dans les calculs de chimie quantique. Dans ce modèle, la structure moléculaire du solvant est ignorée, et le solvant est modélisé par un diélectrique continu entourant une cavité contenant la molécule de soluté M. Le continuum diélectrique est caractérisé par sa constante diélectrique ϵ . Ces modèles, dont l'origine remonte aux travaux de Kirkwood [8] et Onsager [9], demeurent à l'heure actuelle des outils privilégiés de simulation de la phase liquide et sont implémentés dans la plupart des codes de chimie quantique disponibles et permettent d'obtenir des résultats satisfaisants [10].

V.2.1. Définition de la cavité

La détermination du volume de la cavité et de sa forme joue un rôle très important dans ce modèle. Dans la pratique, on distingue deux types de forme de la cavité : *i*) les cavités à forme régulière, (cavités sphérique ou ellipsoïdales), *ii*) les cavités à forme moléculaire.

Les cavités à forme régulière offrent l'avantage de se prêter à une résolution par développement multipolaire de l'équation de Poisson et fournissent donc une solution facile à programmer et économique en termes de temps de calcul [11,12]. Le cas d'une cavité sphérique est évidemment le plus simple : on résout l'équation de Poisson sur la base des harmoniques sphériques.

Pour beaucoup de molécules, il est cependant peu réaliste d'utiliser une cavité sphérique. On peut alors avoir recours aux cavités ellipsoïdales qui sont ajustables à la géométrie moléculaire pour une plus large gamme de composés chimiques. Une fois la forme choisie, il reste à définir les paramètres géométriques de la cavité et à la positionner par rapport à la molécule du soluté. On choisit le plus souvent de centrer la cavité sur le barycentre des masses ou des charges nucléaires du soluté. Pour fixer son volume, on le relie à d'autres grandeurs mesurables ou calculables. Un choix naturel est de le prendre égal au volume moléculaire moyen du soluté M en phase liquide. C'est la solution proposée par Onsager [9] et c'est aussi la plus communément retenue. D'autres choix sont cependant possibles [11]. Dans le cas ellipsoïdal,

il faut en outre définir l'orientation des axes principaux et leurs longueurs. Là aussi, différentes méthodes sont utilisées ; nous renvoyons à la référence [9] pour les détails techniques.

Notons que dans certains cas particuliers, on peut utiliser d'autres cavités de formes géométriques simples comme des cylindres (pour des polymères linéaire) ou des tores (pour le benzène par exemple).

Les cavités à forme moléculaire sont utilisées pour coller au mieux au volume réellement occupé par la molécule du soluté. Un choix standard consiste à prendre une union de boules centrées sur les noyaux du soluté, le rayon de chaque boule étant proportionnel au rayon de Van der Waals de l'atome central. Le coefficient de proportionnalité, obtenu par ajustage statistique, est usuellement pris égal à 1.20 pour un soluté neutre en solution dans l'eau (il peut varier de 1.10 à 1.40 selon la nature du solvant et la charge totale du soluté).

Le volume de Van der Waals peut être considéré comme le volume accessible à un solvant en ce sens qu'il occupe tout le volume mis à sa disposition.

Pour tenir compte du caractère granulaire du solvant à l'échelle moléculaire, on peut définir un volume (*solvent excluding*) interdit au solvant, une sphère de rayon égal à celui de solvant roulant sur la surface de Van der Waals afin d'éliminer les singularités issues de l'intersection de deux sphères atomiques [13].

V. 2.2. Méthode quantique d'Onsager

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité du taille définie date des travaux de Kirkwood 1934 [14,15]. Onsager [16] a démontré que les liquides dipolaires peuvent être décrits par le modèle à cavité sphérique dans lequel le volume de la cavité est égal au volume moléculaire.

Le moment dipolaire de la molécule du soluté induit un moment dipolaire dans chaque molécule voisine de solvant qui s'ajoute au moment dipolaire permanent de ce dernier. Le solvant polarisé, génère un champ électrique appelé « champ de réaction » en chaque molécule de soluté. Le champ de réaction déforme la fonction d'onde électronique de la molécule de soluté, produisant un moment dipolaire induit qui s'ajoute au moment dipolaire du soluté. Le moment dipolaire ajouté au soluté polarise le solvant et ainsi de suite.

Dans la méthode SCRF (self consistent reaction Field) du dipôle dans une sphère (méthode d'Onsager), la cavité moléculaire est représentée par une sphère de rayon a , et l'interaction entre la distribution de charge moléculaire et le champ de réaction est calculée en approchant la distribution de charge moléculaire à un dipôle électrique localisé au centre de la cavité avec un moment dipolaire électrique μ .

Onsager a montré que le champ électrique à l'intérieur de la cavité sphérique de rayon a produit par la polarisation du solvant par μ est donné (en u.a) par :

$$E_R = \frac{2(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)a^3} \mu \quad (1)$$

L'énergie potentielle de l'interaction électrostatique entre μ et le champ de réaction s'écrit comme suit : $\hat{V}_{\text{int}} = -\hat{\mu} \cdot E_R$ (2)

La valeur de μ^0 (moment dipolaire électrique dans le vide calculé au moyen des méthodes quantiques) est injectée dans la relation (1) pour calculer une valeur initiale du champ de réaction E_R^0 .

L'utilisation de V_{int}^0 (tel que : $V_{\text{int}}^0 = -\hat{\mu} \cdot E_R^0$) permet de résoudre les équations de la méthode quantique utilisée, afin d'obtenir une valeur du moment dipolaire μ^1 . A partir de μ^1 , on obtient d'abord une valeur améliorée de champ de réaction E_R^1 , ensuite une valeur améliorée de V_{int}^1 et ainsi de suite. Ces itérations sont répétées jusqu'à ce qu'il n'y ait pas de grand changement dans μ et E_R .

V.2.3 Modèle PCM (Polarisable Continuum Model):

Cette méthode est développée sous sa première forme en 1981[17], elle consiste en l'utilisation d'une forme moléculaire plus réaliste qu'une forme régulière (sphérique ou ellipsoïdale). Chaque noyau atomique de la molécule du soluté M est entouré par une sphère de rayon donné. Le système physique dans ce modèle, est représenté par une distribution de charges décrivant la molécule. Cette charge occupe un volume donné dans la cavité moléculaire,

entouré par une infinité de diélectriques représentant le solvant. Celui-ci est caractérisé par une propriété macroscopique spécifique (constante diélectrique, densité, ...). L'interaction entre la charge du soluté et le solvant se produit dans le volume externe. Le solvant est décrit ici comme un diélectrique polarisable, représenté en termes de surfaces de charges apparentes σ , réparties sur la surface de la cavité.

La molécule du soluté est étudiée par les méthodes de la chimie quantique et son interaction avec le solvant est prise en compte par un potentiel d'interaction $\hat{V}_{\text{int}}$ qui agit en tant que perturbation sur l'hamiltonien du soluté. Pour obtenir le terme d'énergie potentielle d'interaction soluté-solvant $\hat{V}_{\text{int}}$, on utilise une méthode numérique.

Dans cette dernière, le potentiel V_{σ} produit par le continuum diélectrique polarisé est égal au potentiel produit par une surface de charge apparente pour ASC (apparent surface charge) répartie à la surface de la cavité.

L'ASC est une distribution continue de charge définie par une surface de densité de charge qui varie d'un point à un autre de la surface de cavité. L'ASC est approchée par plusieurs points de charges dans la surface de la cavité. Cette dernière est divisée en plusieurs régions et une charge apparente q_K est placée dans la $K^{\text{ième}}$ région.

Si q_K est localisé dans r_K , alors le potentiel $V_{\sigma}(r)$ dû à la polarisation du diélectrique exprimé en u.a est :

$$V_{\sigma}(r) = \sum_K \frac{q_K}{|r - r_K|} \quad (3)$$

Pour définir la cavité, la méthode PCM originale emploie des sphères atomiques avec un rayon égal à 1.2 fois le rayon de Van Der Waals.

Par la suite plusieurs modifications ont été établies :

- IPCM (Isodensity Polarisable Continuum Model) [18] : ce modèle est une modification du modèle PCM. Il définit la surface de la cavité moléculaire comme une surface de densité de probabilité électronique constante de la molécule du soluté M [20].
- SCIPCM (Self Consistent Isodensity PCM) [19] est un raffinement de la méthode IPCM. Il permet des calculs d'optimisation de géométrie et de fréquences de la molécule de soluté en solution.
- PCM-UAHF (United Atom Hartree Fock) [20] utilise des sphères atomiques pour définir la cavité moléculaire. Dans cette méthode, les atomes d'hydrogène ne sont pas des sphères assignées mais sont inclus à l'intérieur des sphères d'atomes auxquels ils sont liés.
- IEF-PCM (Integral Equation Formulation PCM) est une généralisation du modèle PCM. Cette méthode permet le traitement des solvants anisotropiques et des solvants isotropiques [21].
- La méthode PCM a été reformulée pour éliminer les calculs itératifs de la fonction d'onde du soluté en solution. Dans cette reformulation, la fonction d'onde du soluté en solution et l'opérateur d'interaction $\hat{V}_{\text{int}}$ sont déterminés par un cycle SCF [22].

L'avantage du modèle PCM est sa généralisation immédiate dans la description des différents niveaux de la mécanique quantique et pour des systèmes physiques complexes. La liberté dans la définition de la cavité moléculaire. Celle-ci n'est pas limitée à des formes sphériques ou ellipsoïdales mais elle est modélisée selon la forme réellement occupée par la molécule du soluté, qui permet de décrire l'effet du solvant avec précision.

Le modèle PCM est très employé dans les études d'une grande variété de molécules en solution et dans la prédiction des effets de solvant [23, 24, 25]. Il existe dans les différentes versions de programmes de calculs en mécanique quantique [26] comme le programme Gaussian.

V. 2.4. Modèle COSMO (Conductor like Solvation Model):

Le modèle COSMO, à l'origine conçue par Klamt et Schuurman [27], ressemble à la méthode PCM dans l'utilisation d'une forme réaliste de la molécule de soluté et dans l'utilisation d'une surface de charges dans la surface de la cavité autour de la molécule de soluté.

Ces charges sont calculées avec une condition appropriée pour le solvant qui est un conducteur électrique au lieu d'un diélectrique. Les charges sont multipliées par une fonction $f(\epsilon)$ telle que :

$$f(\epsilon) = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + k} \quad k \text{ a une très petite valeur}$$

Dans le cas de COSMO original, Klamt a suggéré $k = 0.5$ [27]. Les calculs COSMO sont rapides à cause de la procédure simplifiée pour trouver les charges.

Une autre méthode particulière de la méthode COSMO qui permet une optimisation de géométrie efficace, est appelée CPCM (Conductor PCM) [28].

Une extension du modèle COSMO nommée COSMO-RS (Conductor like Solvation Model for Real Solvents) a été proposée par Klamt [29]. Il est devenu une méthode de prédiction des propriétés thermodynamiques de fluides purs et mixtes.

V.3. Energie libre de solvation :

L'interaction d'un soluté avec un solvant est décrite par l'énergie libre de solvation. Elle correspond au changement de l'énergie libre quand la molécule passe de l'état gazeux en solution [30,31].

L'énergie libre de solvation peut être décomposée en deux termes : la contribution électrostatique et la contribution non électrostatique [25] :

$$\Delta G_{solv} = \Delta G_{elec} + \Delta G_{nelec} \quad (4)$$

L'interaction électrostatique soluté – solvant qui représente la polarisation du soluté et l'interaction de polarisation électrostatique soluté – solvant, a la plus grande contribution dans l'énergie de solvation, principalement dans les milieux polaires ou dans des systèmes ioniques [32].

La partie non électrostatique comprend l'énergie de cavitation ΔG_{cav} et l'énergie de dispersion – répulsion ΔG_{dr} .

V. 3.1 Energie de cavitation :

La détermination du volume de la cavité et de sa forme joue un rôle très important dans tous les modèles du continuum. La définition de la forme et de la taille de la cavité diffère d'un modèle à un autre [33, 34].

L'énergie de cavitation représente le travail nécessaire pour former les cavités dans le solvant [35]. Cette énergie, dépend uniquement du solvant utilisé.

Le processus de transfert de la molécule de l'état gazeux en solution est compris de deux étapes : la formation de la cavité dans le solvant et ensuite l'insertion de la molécule de soluté dans cette cavité [36]. Toutefois, les différentes méthodes pour le calcul de l'énergie de formation de la cavité ont été décrites en 1994 [11].

L'énergie de cavitation a suscité plusieurs travaux, notamment ceux de Tunon [37] utilisés dans les calculs PCM.

V. 3.2. Energie de répulsion et de dispersion :

L'énergie de répulsion représente la contribution de la portion stérique dans l'énergie de solvation après la formation de la cavité.

Dans le modèle PCM, l'expression de l'énergie de répulsion usitée est celle d'Amovilli et Mennucci [38].

L'énergie de dispersion est additionnée à l'énergie de répulsion, dans le but de donner la contribution de Van Der Waals dans l'énergie de solvation.

Pour cette section d'étude on a choisi la solvation du biferrocène avec des solvants polaires (l'eau et le chloroforme) car des études expérimentales avec la spectroscopie Raman ont été faits.

V.4. Stabilité du biferrocène à l'état solvato:

Le rôle du solvant est très important, étant donné l'implication explicite du solvant dans la réactivité chimique tant en chimie qu'en biologie, pour mieux comprendre le rôle des effets de solvant, en utilisant la version du modèle polarisable continuum (PCM [18,19]) implantées dans le logiciel Gaussian03.

Nous avons utilisé la géométrie optimisée de la molécule neutre au niveau DFT/ B3LYP et la base 6-31G (d, p), les tableaux 7, 8, 9 résument les résultats obtenus à partir des calculs PCM :

Tableau 7 : Energie de solvation, fréquence imaginaire, moment dipolaire et variation d'énergie entre les deux états solvatés.

Solvant	Energie (u a)	Nombre de Fréquence Imaginaire	Moment dipolaire(D)	ΔE (Isolé/Solvato) KJ/mol
H2O	-3300.2596		0.0168	38.8
CHCl3	-3300.2542		0.0050	24.78
Etat isolé	-3300.2448		0.0007	

ΔE : c'est la variation de l'énergie totale entre les deux états solvatés avec deux solvants différents.

Les résultats portés sur le tableau 7 nous montrent que la stabilité de la molécule biferrocénique (absence d'une fréquence de vibration négative) à l'état solvaté reste la même qu'à l'état gazeux, cependant elle augmente avec la polarité du solvant. L'utilisation de deux solvants différents a permis de calculer l'écart énergétique entre les deux types de solvation est de 14.2 KJ/mol; quant à l'écart énergétique par rapport à l'état isolé est de 38.8 KJ, 24.78KJ, pour l'eau et le chloroforme respectivement, ce qui laisse dire que le biferrocène est plus stable dans l'eau que dans le chloroforme. La polarité du solvant influe sur le moment dipolaire de la molécule. Ceci se manifeste par les moments dipolaires obtenus après la solvation avec les deux solvants; en effet, leurs moments dipolaires ont augmenté de 0.0050 et de 0.0168 D pour le chloroforme et l'eau respectivement.

V.4.1. Distribution des charges de Mulliken:

La distribution et la variation de la charges de Mulliken sont données sur les tableaux 8, 9 et illustrées sur les figures 8, 9. L'allure des deux courbes de solvation dans les deux cas sont presque superposables sur celle à l'état isolé, mais avec des changements de la distribution de charges, particulièrement sur les atomes Fe_1 , Fe_{30} , les deux centres métalliques des deux parties ferrocéniques, leurs valeurs respectivement sont de 0.0932 et 0.101, ainsi que la distribution de charges de Mulliken sur les deux atomes de carbone C_{12} , C_{21} qui assure la liaison entre les deux parties ferrocéniques, ont eu pour valeurs 0,0596 et 0,0620 respectivement.

Tableau 8: Distribution des charges de Mulliken sur les atomes de la molécule à l'état isolé et solvato(H₂O) et sa variation.

Isolé		Solvato avec H ₂ O		Variation
1	Fe 0,719274	1	Fe 0,625991	0,093283
2	C -0,052695	2	C -0,078260	0,025565
3	C -0,306484	3	C -0,329222	0,022738
4	C -0,107260	4	C -0,148310	0,04105
5	C -0,106253	5	C -0,147964	0,041711
6	C -0,306349	6	C -0,328830	0,022481
7	H 0,132563	7	H 0,153010	0,020447
8	H 0,122701	8	H 0,156100	0,033399
9	H 0,124685	9	H 0,158097	0,033412
10	H 0,124676	10	H 0,158088	0,033412
11	H 0,122699	11	H 0,156043	0,033344
12	C 0,469609	12	C 0,529210	0,059601
13	C -0,582476	13	C -0,600199	0,017723
14	C -0,123085	14	C -0,159356	0,036271
15	C -0,123373	15	C -0,160080	0,036707
16	C -0,583609	16	C -0,603928	0,020319
17	H 0,114853	17	H 0,152763	0,03791
18	H 0,122832	18	H 0,156926	0,034094
19	H 0,122829	19	H 0,156946	0,034117
20	H 0,114864	20	H 0,153006	0,038142
21	C 0,469619	21	C 0,531693	0,062074
22	C -0,583622	22	C -0,604719	0,021097
23	C -0,123343	23	C -0,157166	0,033823
24	C -0,123125	24	C -0,163988	0,040863
25	C -0,582464	25	C -0,595855	0,013391
26	H 0,114864	26	H 0,153042	0,038178
27	H 0,122829	27	H 0,157026	0,034197
28	H 0,122832	28	H 0,157315	0,034483
29	H 0,114852	29	H 0,152597	0,037745
30	Fe 0,719269	30	Fe 0,618384	0,100885
31	C -0,052686	31	C -0,078266	0,02558
32	C -0,306353	32	C -0,328382	0,022029
33	C -0,106309	33	C -0,146168	0,039859
34	C -0,107204	34	C -0,150695	0,043491
35	C -0,306483	35	C -0,327009	0,020526
36	H 0,132563	36	H 0,153030	0,020467
37	H 0,122699	37	H 0,156202	0,033503
38	H 0,124677	38	H 0,158228	0,033551
39	H 0,124685	39	H 0,158475	0,03379
40	H 0,122700	40	H 0,156227	0,033527

Tableau 9: Distribution des charges de Mulliken sur les atomes de la molécule à l'état isolé et solvato et sa variation.

Isolé		Solvato avec CHCL ₃		Variation de la charge de Mulliken
1	Fe 0,719	1	Fe 0,664	0,055
2	C -0,053	2	C -0,064	0,011
3	C -0,306	3	C -0,321	0,017
4	C -0,107	4	C -0,135	0,027
5	C -0,106	5	C -0,135	0,029
6	C -0,306	6	C -0,323	0,016
7	H 0,133	7	H 0,143	0,011
8	H 0,123	8	H 0,145	0,022
9	H 0,125	9	H 0,147	0,022
10	H 0,125	10	H 0,147	0,022
11	H 0,123	11	H 0,145	0,022
12	C 0,469	12	C 0,515	0,045
13	C -0,582	13	C -0,595	0,012
14	C -0,123	14	C -0,150	0,026
15	C -0,123	15	C -0,153	0,029
16	C -0,584	16	C -0,595	0,011
17	H 0,115	17	H 0,138	0,023
18	H 0,123	18	H 0,146	0,022
19	H 0,123	19	H 0,146	0,023
20	H 0,115	20	H 0,138	0,023
21	C 0,469	21	C 0,514	0,045
22	C -0,583	22	C -0,594	0,011
23	C -0,123	23	C -0,153	0,030
24	C -0,123	24	C -0,150	0,026
25	C -0,582	25	C -0,595	0,012
26	H 0,115	26	H 0,138	0,023
27	H 0,123	27	H 0,146	0,023
28	H 0,123	28	H 0,146	0,023
29	H 0,115	29	H 0,138	0,023
30	Fe 0,719	30	Fe 0,661	0,056
31	C -0,053	31	C -0,067	0,014
32	C -0,306	32	C -0,322	0,016
33	C -0,106	33	C -0,136	0,029
34	C -0,107	34	C -0,135	0,028
35	C -0,306	35	C -0,323	0,016
36	H 0,133	36	H 0,145	0,013
37	H 0,123	37	H 0,145	0,022
38	H 0,123	38	H 0,147	0,022
39	H 0,123	39	H 0,147	0,022
40	H 0,123	40	H 0,145	0,022

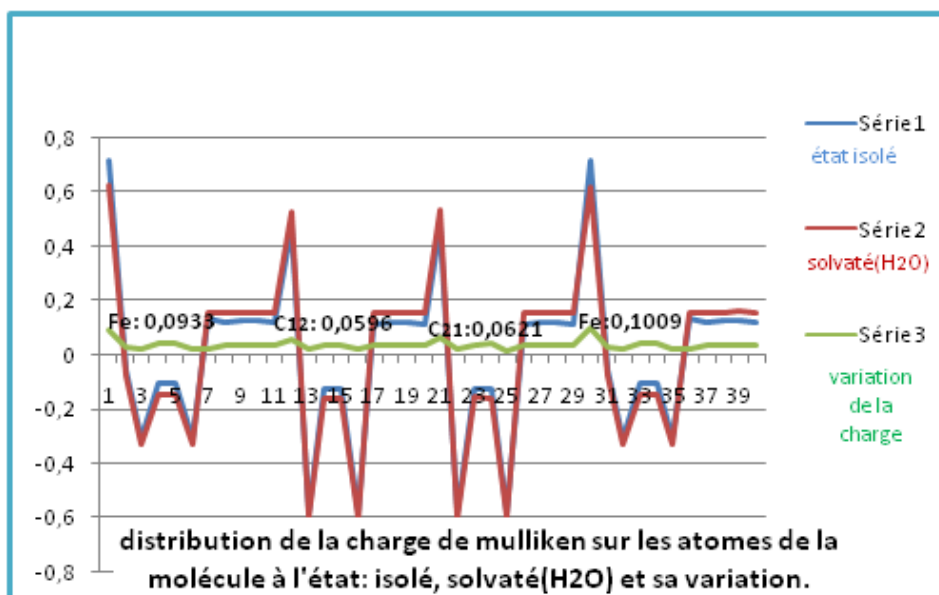


Figure 8: Distribution des charges de Mulliken sur les atomes de la molécule à l'état isolé, solvato(H2O) et sa variation

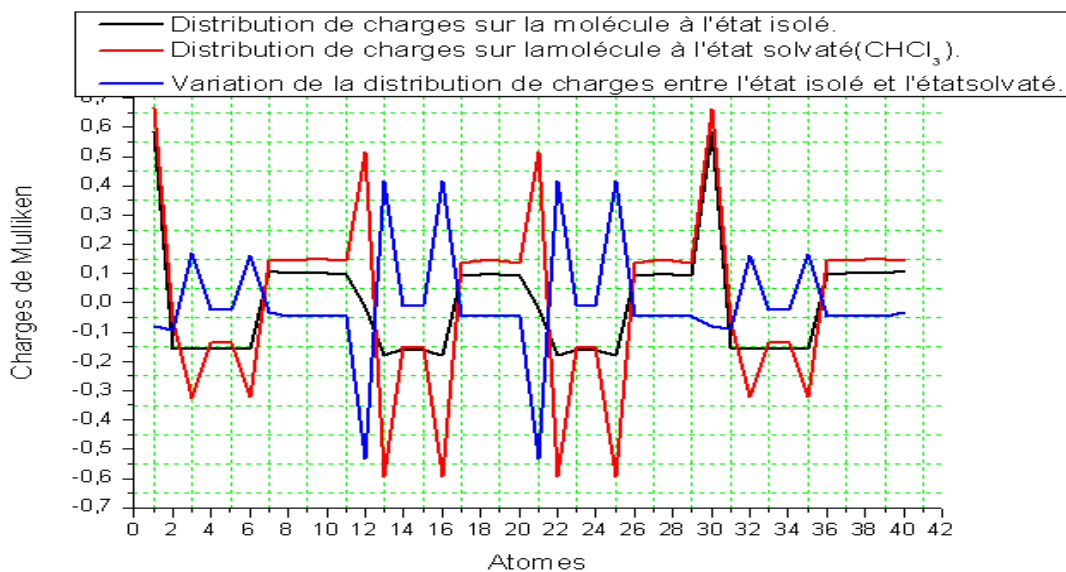


Figure 9: Distribution des charges de Mulliken sur les atomes de la molécule à l'état isolé, solvato(CHCl₃) et sa variation

V.6. Fréquences de vibration :

V.6.1. Comparaison des spectres de vibrations IR

Les fréquences de vibration les plus remarquables au cours de la solvation sont ceux qui se situent sur le domaine IR ; dans notre cas sur l'intervalle [294 à 1100].

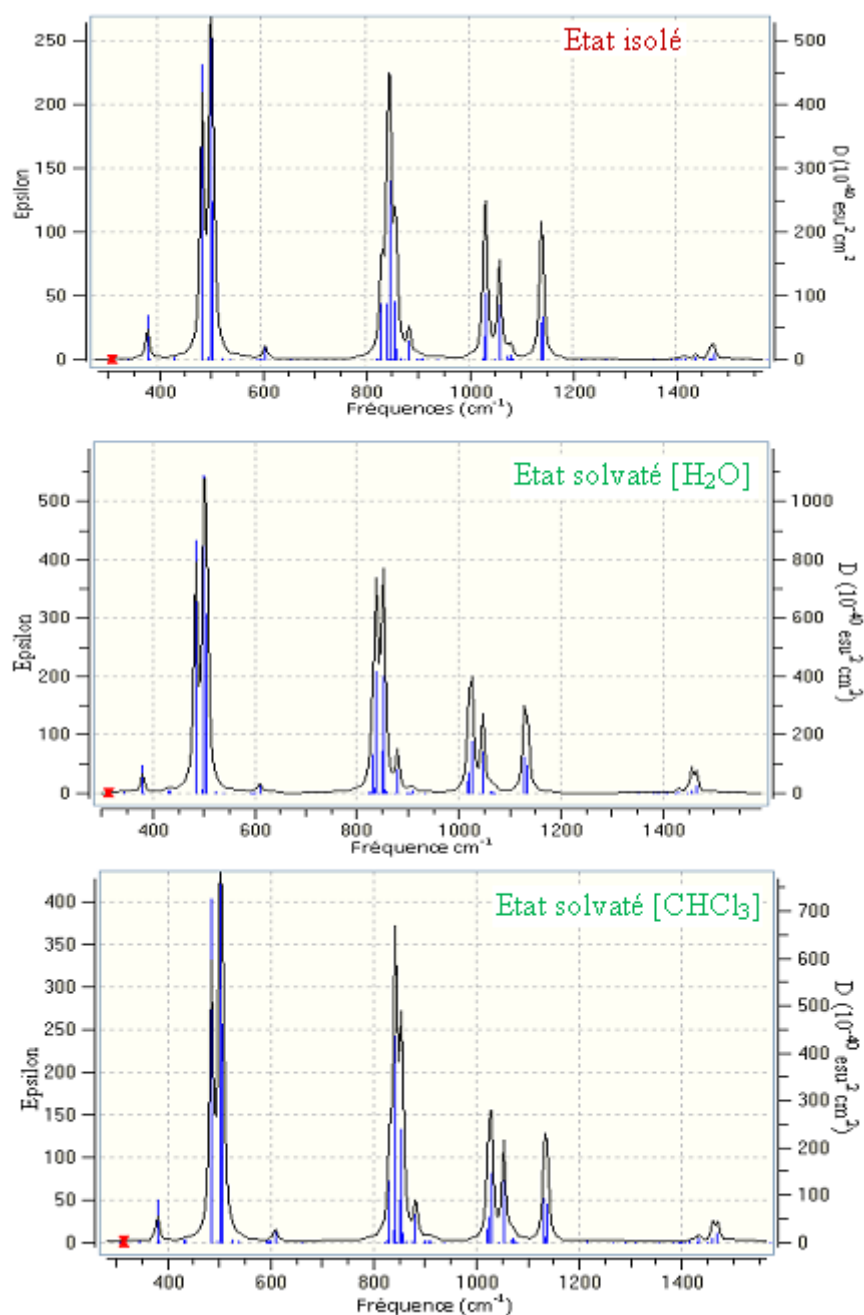
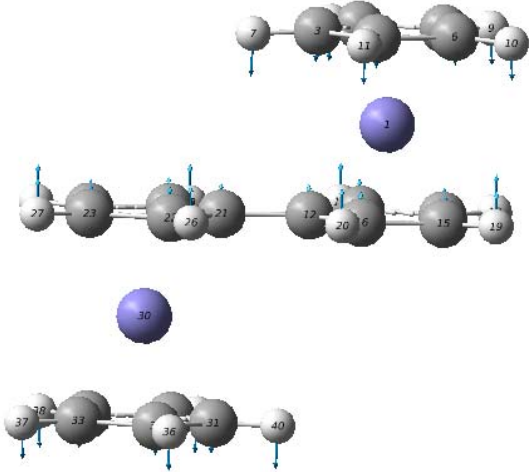
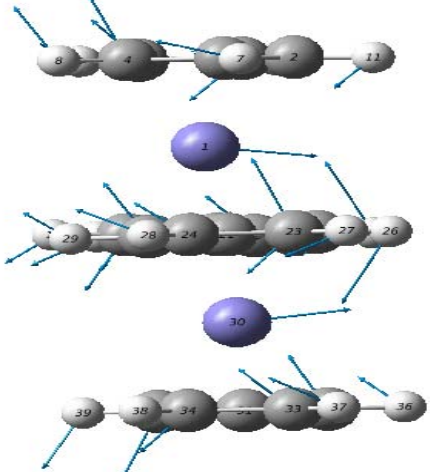


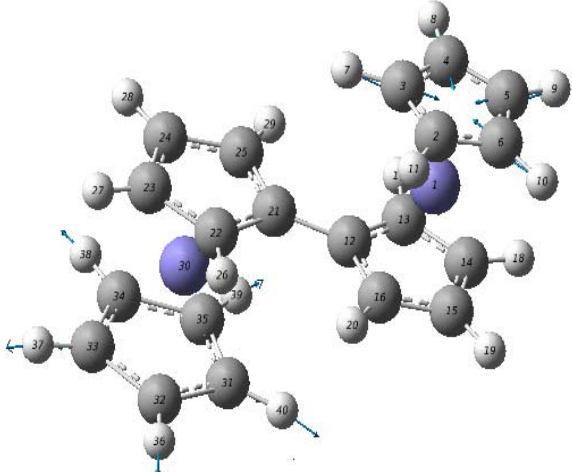
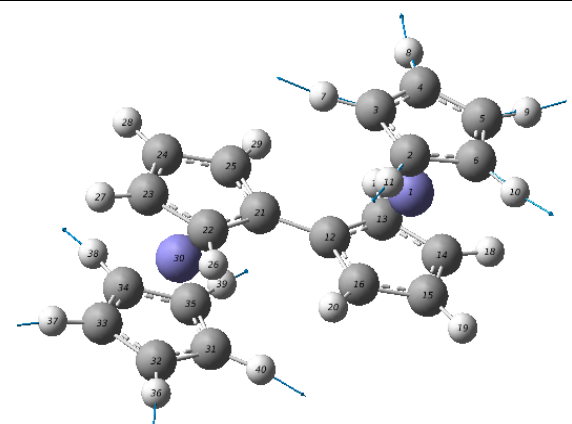
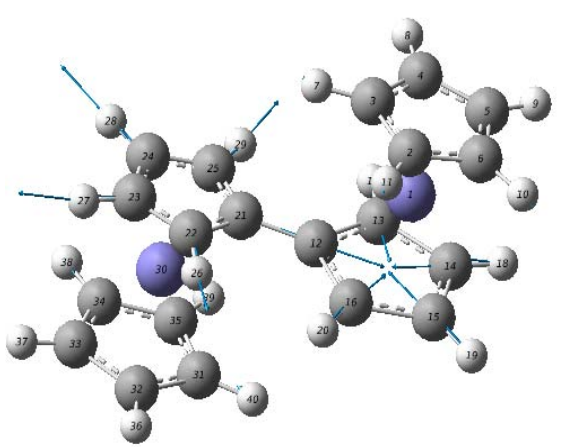
Figure 10 : Spectres IR du biferrocène à l'état isolé et solvato avec l'eau et le chloroforme.

Les spectres IR représentés sur la figure 10 montre que les différentes vibrations atomiques du biferrocène dans son état isolé ou solvato restent les mêmes .

V.6.2.Mode de vibrations de la molécule:

Tableau 10: Fréquences et quelques modes vibratoire de la molécule

Fréquences de vibrations(cm^{-1})	Mode de vibration	Visualisation des modes de vibration
$\nu = 313,36$ $\nu_{\text{exp}}=294$	Vibration d'élongation entre les Cp-Fe-Cp	
$\nu = 507$ $\nu_{\text{exp}}=504$	Vibration de déformation	

$\nu = 1128,7$ $\nu_{\text{exp}} = 1100$	Vibration de respiration antisymétrique des Cp extérieurs	
$\nu = 1129$	Vibration de respiration symétrique des Cp extérieurs	
$\nu = 1136$	Vibration de respiration antisymétrique des Cp intérieurs	

Le tableau 10 montre quelques modes de vibration du biferrocène à l'état solvato. Ces modes de vibrations ont été aussi retrouvés par des expérimentateurs en utilisant la spectroscopie Raman, les valeurs calculées sont en bon accord avec celles de l'expérience [39].

V.7.Conclusion

La stabilité de la molécule à l'état solvato reste la même qu'à l'état gazeux.

Le biferrocène est stable; dans les solvants polaires, son moment dipolaire augmente sensiblement avec la polarité du solvant.

Au cours de la solvation de la molécule avec des solvants polaires, la molécule biferrocénique garde la même géométrie (semi- éclipsée) transoïdale.

Bibliographie

- [1] I. N. Levine, Quantum Chemistry, Prentice-Hall, Inc. New Jersey, (2000)
- [2] M. F. Ruiz-Lopez, Thèse de Doctorat, *Université de Nancy.*, (1985)
- [3] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 1087
- [4] J. P. Hasen, I. R. Mc Donald, theort of simple liquids, *Academic Press, London.*, (1974).
- [5] J. L. Rivail, *Stud. Phys. Theor. Chem.*, **21** (1982) 389
- [6] U. Singh, P. Kollman, *J Compt Chem.*, **7** (1986) 718
- [7] T. Mordasini, W. Thiel, *Chimia.*, **58** (1998) 288
- [8] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2** (1934) 351
- [9] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936) 1486
- [10] T. Simonson, A. T. Brünger, *J. Phys., Chem.* **98** (1994) 4683
- [11] J. Tomasi and M. Persico, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 2027
- [12] D. Rinaldi, M.F. Ruiz-Lopez and J.L. Rivail, *J. Chem. Phys.*, **78** (1983) 834
- [13] F. M. Richards *Ann. Rev. Biophys. Bioeng.*, **6** (1977) 151
- [14] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2** (1934) 767
- [15] J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 911
- [16] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936) 1486
- [17] S. Miertu, E. Scrocco et J. Tomasi, *Chem. Phys.*, **55** (1981) 117
- [18] J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 16098
- [19] K. B. Wiberg, T. A. Keith, M. J. Frisch, M. Murcko, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 9072
- [20] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 3210
- [21] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 3032
- [22] M. Cossi, *Chem. Phys. Lett.*, **255** (1996) 327

- [23] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **55** (1981) 117
- [24] R. Cammi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.*, **16** (1995) 1449
- [25] L. Gontrani, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*., **500** (2000) 113
- [26] C. Amovilli, V. Barone, R. Cammi, E. Cance's, M. Cossi, B. Mennucci, C. S. Pomelli, J. Tomasi, *Adv. Quant. Chem.*, **32** (1998) 227
- [27] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1993) 799
- [28] V. Barone, M. Cossi, *J. Chem. Phys.*, **102** (1998) 1995
- [29] A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 2224
- [30] K. B. Lipkowitz, R. Larter, T. R. Canadari, *Rev. Comput. Chem, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.*, (2005).
- [31] C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, *Theory and Applications of Computational Chemistry The First Forty Years*, Elsevier, U.S.A., (2005)
- [32] J. R. Pliego. Jr, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.16 n° 2., (2005) 227
- [33] J. Tomasi, B. Minnucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, **105** (2005) 2999
- [34] C. J. Cramer, *Essential of Computational Chemistry Theories and models*, John Wiley & Sons, The Atrium, Ltd, England., (2004)
- [35] A. Klamt, *J. Phys. Chem.*, **102** (1998) 5074.
- [36] H. H. Uhlig, *J. Phys. Chem.*, **41** (1937) 1215.
- [37] I. Tunon, E. Silla et J. L. Pascual- Ahuir, *Chem. Phys. Lett.* **203** (1993) 289
- [38] C. Amovilli, B. Mennucci, *J. Phys. Chem., B*, **101** (1997) 1051
- [39] R. D. Williams, V.I. Petrov, H. P. Lu, J. T. Hupp, *J. Phys.Chem A.*, **101** (1997) 8076

CHAPITRE VI

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les études théoriques portant sur le transfert des charges dans les composés organofer à valence mixte homobinucléaire, tel que les systèmes que nous avons étudié (biferrocénium/biferrocène) restent rares. Ce manque est dû, essentiellement, à la taille des composés, à la présence d'éléments chimiques qui nécessitent l'emploi de grandes bases et aux conditions du milieu biologique.

Cependant, beaucoup de chercheurs se sont intéressés au processus de transfert de charges, à travers l'étude des complexes organométalliques à valence mixte.

Le biferrocène et son monocation ont été étudiés plus particulièrement dans le domaine de la cinétique chimique, de la biologie et de l'électrochimie.

Le travail que nous avons réalisé dans ce mémoire trouve nécessairement sa place dans l'approche théorique de la compréhension et du développement de la recherche en chimie des composés organofer.

Les calculs ont été effectués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) au niveau B3LYP et la base 6-31G (d, p). L'étude du système à l'état isolé et à l'état solvaté, nous a permis de comprendre la façon avec laquelle les électrons communiquent sur l'ensemble des atomes des molécules neutre, cationique et solvaté, ainsi que la stabilité du système.

Nous nous sommes attachés tout au long de ce mémoire, à interpréter les résultats obtenus au moyen de la méthode de calcul choisie en comparant le biferrocène et le biferrocénium, ainsi que le biferrocène à l'état gazeux et le biferrocène à l'état solvaté et à les confronter aux résultats trouvés dans la littérature.

Pour le système étudié en phase gazeuse, la comparaison a porté sur la description géométrique, sur la distribution de charges de Mulliken et NBO, la stabilité des deux espèces neutre et monocationique, le type de valence des deux atomes de fer.

A l'issue de ce travail, les résultats obtenus ont permis de dégager un certain nombre de conclusions :

La base 6-31G (d, p) est suffisante étant donné qu'elle donne des résultats en accord avec l'expérience.

La base pseudopotentielle LANL2DZ n'a pas donné de bons résultats du fait qu'elle a gelé 20 électrons de cœur pour chaque atome de fer. Ainsi, la géométrie du cation obtenue n'a pas pu expliquer la différence de valence entre les atomes de fer, à partir de la géométrie. Elle donne la même valence aux deux atomes de fer du système monocationique.

Les résultats obtenus au moyen de B3LYP/6-31G (d, p), concernant les paramètres structuraux et la géométrie de la molécule sont en accord avec des données de la cristallographie, sauf pour la géométrie du cation qui est différente de celle donnée expérimentalement ; le système oxydé a une forme transoïdale avec une partie ferrocénique semi-éclipsée et une autre décalée de 34°, mais avec des paramètres géométriques en accord avec les données expérimentales ; puisque, l'un des atomes de fer est bivalent et l'autre trivalent.

L'étude du biferrocène en solution a révélé que la nature du solvant a une influence sur les propriétés moléculaires (l'énergie totale, le moment dipolaire, les fréquences des modes normaux de vibration). La stabilité de la molécule à l'état solvaté reste la même qu'à l'état gazeux, elle croît avec la polarité du solvant.

Signalons que notre intention est d'approfondir et de compléter, ultérieurement, le travail présenté dans ce mémoire.

Nous envisageons, en effet, d'effectuer l'étude du couple redox biferrocénium/biferrocène avec différents substituants et définir les interactions intramoléculaires dans les systèmes choisis.

Il serait, d'autre part, intéressant d'appliquer d'autres méthodes dites méthodes mixtes de type mécanique quantique/mécanique moléculaire (MQ/MM) pour une étude plus élaborée de ces composés.

Par ailleurs, continuer la recherche sur le transfert d'électrons dans ces systèmes en biologie où le couple redox biferrocénium/biferrocène jouaient un grand rôle.

APPENDICE

I. Introduction

Avec l'accroissement fulgurant des possibilités de calcul numérique, nous assistons à un perfectionnement continu des méthodes théoriques aussi bien en modélisation qu'en chimie quantique.

Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement l'ensemble des principes de base de la chimie quantique, déjà décrits dans de nombreux ouvrages.

II. Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, le traitement de tout système polyélectronique moléculaire, comportant n électrons et M noyaux, passe par la résolution de l'équation de Schrödinger [1] relative aux états stationnaires. Celle-ci s'écrit:

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

$\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien décrivant les énergies cinétiques des noyaux et des électrons et les interactions entre les particules constituant le système étudié.

E est l'énergie totale.

Ψ est la fonction d'onde décrivant l'état du système.

L'opérateur hamiltonien pour un système moléculaire comprenant des électrons de coordonnées (r) et des noyaux de coordonnées (R) s'écrit (en ua):

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) \quad (\text{II-2})$$

Dans cette expression, les termes $\hat{T}_E$ et $\hat{T}_N$ sont les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux, s'exprimant tous deux sous la forme de sommes de contributions individuelles, (en ua):

$$\hat{T}_E(r) = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} \quad (\text{II-3})$$

$$\hat{T}_N(R) = -\sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} \quad (\text{II-4})$$

Δ_i est l'opérateur Laplacien relatif à l'électron i et s'écrit:

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II-5})$$

Les termes $\hat{V}_{EE}$, $\hat{V}_{NN}$ et $\hat{V}_{EN}$, sont respectivement les opérateurs énergie potentielle électron-électron, noyau-noyau et électron-noyau, d'expressions (en ua):

$$\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-6})$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{K < L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (\text{II-7})$$

$$\hat{V}_{EN} = -\sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II-8})$$

Z_K et Z_L désignent les charges du $K^{\text{ème}}$ et $L^{\text{ème}}$ noyau. Les grandeurs r_{iK} , r_{ij} et r_{KL} caractérisent respectivement la distance entre l'électron i et le noyau K , la distance entre les deux électrons i et j et enfin la distance entre les noyaux K et L .

L'Hamiltonien s'écrit alors en unités atomiques:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_K^M \frac{\Delta_K}{2M_K} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K < L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II-9})$$

L'opérateur hamiltonien du système (II-9) étant fonction des coordonnées électroniques et nucléaires, la fonction d'onde totale du système $\Psi_{(r,R)}$ est également fonction des coordonnées électroniques (r) et nucléaires (R), cela rend la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger (II-1) pour les systèmes moléculaires, très complexe, elle n'a de solutions exactes que pour des cas simples, tels que l'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. De ce fait, la résolution de l'équation (II-1) nécessite de faire appel aux approximations suivantes:

-L'approximation non relativiste qui consiste à négliger la variation de la masse d'une particule en fonction de sa vitesse ainsi que les couplages spin-spin et spin-orbite.

-L'approximation de Born Oppenheimer [2] (approximation adiabatique) qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux.

L'utilisation de la dernière approximation permet d'exprimer $\Psi(r, R)$ sous forme de produit de fonctions électroniques $\Psi_e(r, R)$ et nucléaires $\Psi_N(R)$. R et r désignent respectivement l'ensemble des coordonnées nucléaires et électroniques.

La résolution de l'équation (II-1) se réduit alors à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique:

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (\text{II-10})$$

E_e est l'énergie électronique et $\hat{H}_e$ représente l'hamiltonien électronique dont l'expression est:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_E(r) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) \quad (\text{II-11})$$

et en (ua) nous obtenons:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-12})$$

Pour un système polyélectronique, l'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement à cause du terme de la répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j et qui empêche la séparation des variables, ce qui nous conduit à effectuer des approximations, celles-ci portent généralement sur la simplification de l'hamiltonien $\hat{H}_e$ ou de la forme analytique de la fonction d'onde Ψ_e .

Deux catégories de méthodes quantiques sont distinguées:

- La première comprend les méthodes non empiriques (ab initio), semi-empiriques et empiriques.
- La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la première catégorie, la détermination des propriétés électroniques de tout système moléculaire nécessite la connaissance de la fonction d'onde, tandis que dans la seconde, c'est plutôt la connaissance de la densité électronique qui détermine ces propriétés.

II.1. Méthode de Hartree-Fock (HF)

La méthode de Hartree-Fock [3, 4, 5] repose essentiellement sur le modèle à particules indépendantes, qui associe aux électrons des fonctions monoélectroniques Φ_K appelées orbitales moléculaires (OM). La fonction d'onde polyélectronique Ψ d'un système non radicalaire à nombre pair (n) d'électrons (à couches complètes), ayant $m = \frac{n}{2}$ orbitales doublement occupées, s'écrit sous la forme d'un produit antisymétrique (déterminant de Slater [6]) de spinorbitales moléculaires $\Phi_{i\alpha}$ et $\Phi_{i\beta}$ notées respectivement Φ_i et $\bar{\Phi}_i$ [7].

$$\Psi_e = \begin{vmatrix} \Phi_1 & \bar{\Phi}_1 & \Phi_2 & \bar{\Phi}_2 & \dots & \Phi_m & \bar{\Phi}_m \end{vmatrix} \quad (\text{II-13})$$

L'énergie électronique totale du système associée à cette fonction d'onde Ψ_e s'exprimera alors:

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (\text{II-14})$$

De plus, si la fonction Ψ_e est normée, la relation (II-14) devient:

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle \quad (\text{II-15})$$

$\hat{H}_e$ est l'opérateur hamiltonien donné par la relation (II-12).

En introduisant l'opérateur monoélectronique de cœur $\hat{h}^c(i)$, qui décrit le mouvement de l'électron i dans le seul champ des M noyaux et qui s'exprime par l'expression:

$$\hat{h}^c(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II-16})$$

dans l'équation (II-12), nous obtenons:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}^c(i) + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-17})$$

Le développement de la relation (II-15) nous conduit à l'expression suivante de l'énergie:

$$E_{el} = \sum_{k=1}^m \left[2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (\text{II-18})$$

dans laquelle h_{kk}^c , J_{kl} et K_{kl} représentent respectivement les intégrales: de cœur, coulombiennes et d'échange, données par les relations ci-dessous:

$$h_{kk}^c = \left\langle \Phi_k(i) \left| \hat{h}^c(i) \right| \Phi_k(i) \right\rangle \quad (\text{II-19})$$

$$J_{kl} = \left\langle \Phi_k(i) \Phi_k(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_l(j) \Phi_l(j) \right\rangle \quad (\text{II-20})$$

$$K_{kl} = \left\langle \Phi_k(i) \Phi_l(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_k(j) \Phi_l(j) \right\rangle \quad (\text{II-21})$$

La condition d'énergie minimale du système ($\delta E = 0$ et $\delta E^2 > 0$) doit être réalisée en respectant la condition d'orthonormalisation des fonctions d'onde, en posant:

$$\langle \Phi_k / \Phi_l \rangle = \delta_{kl} = \begin{cases} 1 & \text{si } k = l \\ 0 & \text{si } k \neq l \end{cases} \quad (\text{II-22})$$

L'utilisation de la méthode des multiplicateurs de Lagrange permet la résolution de ce problème et conduit aux équations de Hartree-Fock [3,4,5]:

$$\hat{F}(i) \phi_k(i) = e_k(i) \phi_k(i) \quad (\text{II-23})$$

où $\hat{F}$ est l'opérateur monoélectronique de Fock d'expression:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}^c(i) + \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i)) \quad (\text{II-24})$$

$\hat{h}^c(i)$ étant l'opérateur monoélectronique de cœur donné par l'expression (II-16), $\hat{J}_l(i)$ est l'opérateur monoélectronique coulombien de Hartree donné par l'expression:

$$\hat{J}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_l(j) d\tau_j \right] \Phi_k(i) \quad (\text{II-25})$$

et $\hat{K}_l(i)$ est l'opérateur d'échange de Fock-Dirac défini comme suit:

$$\hat{K}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_k(j) d\tau_j \right] \Phi_l(i) \quad (\text{II-26})$$

Notons que la fonction d'onde polyélectronique Φ est fonction propre de l'opérateur de Fock donné par la relation (II-24).

II.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

L'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) [8], introduite par Roothaan pour simplifier les équations de Hartree-Fock, consiste à exprimer chaque orbitale moléculaire Φ_k comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) φ_t , et s'exprime comme suit:

$$\Phi_k = \sum_{r=1}^N C_{rk} \varphi_r \quad (\text{II-27})$$

où N est la dimension de la base utilisée.

L'introduction de l'approximation LCAO dans les équations de HF, nous donne les équations de Hartree-Fock-Roothaan, qui s'écrivent sous la forme matricielle suivante:

$$\mathbf{FC}_k = \mathbf{e}_k \mathbf{S} \mathbf{C}_k \quad (\text{II-28})$$

Le système séculaire correspondant s'écrit alors:

$$\sum_{r=1}^n C_{rk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad (\text{II-29})$$

e_k est l'énergie de l'OM Φ_k .

S est la matrice de recouvrement, ses éléments étant: $S_{rs} = \langle \varphi_r / \varphi_s \rangle$.

F est la matrice de Fock qui a pour éléments F_{rs} donnés par l'expression:

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{t,u} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2} (rt/su) \right] \quad (\text{II-30})$$

où h_{rs}^c est l'intégrale monoélectronique de cœur, P_{tu} est un élément de la matrice densité:

$$P_{tu} = 2 \sum_l^{occ} C_{tl} C_{ul} \quad (\text{II-31})$$

et (rs/tu) représentent les intégrales de répulsion électronique, données par:

$$(rs/tu) = \iint \phi_r^*(i) \phi_s^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_t(j) \phi_u(j) d\tau_i d\tau_j \quad (\text{II-32})$$

L'équation matricielle (II-28) peut être simplifiée dans le cas de fonctions de base orthogonales en une équation matricielle aux valeurs propres:

$$F C_k = e_k C_k \quad (\text{II-33})$$

Le passage de l'équation (II-28) à l'équation (II-33) se fait à l'aide d'une transformation unitaire:

$$C^\dagger S C = I \quad (\text{II-34})$$

I étant la matrice unité.

II.3. Calcul SCF (Self Consistent Field)

Bien que les équations de HFR simplifient le problème polyélectronique en une somme de problèmes monoélectroniques, leur résolution ne devient pas pour autant si facile, à cause du fait que l'opérateur de Fock dépend des solutions des équations elles-mêmes. La procédure de résolution est donc itérative et dite SCF. Ainsi, un jeu de coefficients d'essai C_{rk}^0 est choisi, permettant le calcul des éléments F_{rs} et par suite, la résolution de l'équation (II-33). Un nouveau jeu de coefficients est ainsi déterminé. Cette opération est réitérée jusqu'à ce que la self-consistence soit atteinte. C'est pour cette raison que la méthode porte le nom de champ auto-cohérent, ou Self-Consistent Field. Les critères de convergence sont fixés, généralement, sur l'énergie. Les valeurs définitives des coefficients, qui permettent la détermination des orbitales moléculaires

monoélectroniques sont obtenues, ainsi que leurs valeurs propres correspondantes e_k . Nous obtenons l'énergie totale E qui s'écrit:

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{K < L}^M Z_K Z_L \quad (\text{II-35})$$

III. Méthodes rigoureuses (ab initio)

Dans les méthodes de type ab initio [9], la résolution des équations HFR se fait sans aucune approximation. Les intégrales (rs/tu) sont calculées exactement sans introduction de paramètres empiriques. Cependant, bien que tous les électrons et toutes les intégrales soient pris en compte, les solutions des équations de Hartree-Fock-Roothaan ne sont pas très exactes. En effet, elles dépendent du choix de la base d'orbitales atomiques et du niveau de traitement de la corrélation électronique, laquelle n'est pas prise en compte dans un calcul de type Hartree-Fock.

III.1. Choix de la base

Théoriquement, pour obtenir l'énergie électronique exacte du système, la meilleure représentation des fonctions monoélectroniques, doit être développée sur une base complète (infinie) de φ_r , dans ce cas nous aurions décrit correctement les OM. Mais dans la pratique, nous devons utiliser une base limitée d'OA. Le choix de cette base est déterminant pour obtenir des résultats ab initio fiables. Les fonctions de base doivent satisfaire trois critères essentiels:

- Elles doivent donner des résultats proches de ceux obtenus avec la vraie fonction d'onde.
- Elles doivent permettre le calcul analytique des intégrales afin de faciliter la tâche de calcul.
- Leur nombre ne doit pas être élevé pour ne pas risquer de rendre complexe le calcul des intégrales biélectroniques multicentres de type (rs / tu).

Nous distinguons deux types de bases habituellement utilisées dans un calcul ab initio:

- Celles formées par les orbitales de Slater.
- Celles formées par les orbitales gaussiennes.

a. Bases d'orbitales de Slater (STO) : Slater Type Orbital [10]

Les orbitales de Slater, ont été les premières orbitales utilisées. Elles sont obtenues à partir des orbitales hydrogénoïdes et s'expriment par la relation:

$$\Phi_{n',l,m}(r, \theta, \varphi) = N r^{n'-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (\text{II-36})$$

R , θ et φ sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron.

n' , l et m représentent respectivement le nombre quantique effectif, secondaire et magnétique.

$Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques.

N est le coefficient de normalisation donné par:

$$N = \frac{(2\zeta)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}} \quad (\text{II-37})$$

ζ est l'exposant de l'orbitale de Slater, défini par:

$$\zeta = \frac{Z_{\text{eff}}}{n'a_0} \quad (\text{II-38})$$

Z_{eff} est la charge nucléaire effective, elle représente l'exposant de Slater, a_0 est le rayon de l'atome de Bohr et σ est la constante d'écran calculée avec les règles empiriques de Slater avec : $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$.

Nous distinguons plusieurs types de bases STO :

- Les bases dans lesquelles chaque OA est représentée par une seule STO, sont minimales et dites single Zêta (SZ). Ces bases très peu flexibles sont rarement utilisées.

- Les bases double Zêta (DZ), triple Zêta (TZ),..., dans lesquelles chaque OA est représentée respectivement par deux, trois,..., STO.

- Souvent, une combinaison de ces deux types de bases est utilisée: les orbitales de cœur sont représentées dans la base SZ tandis que les orbitales de valence sont représentées dans la base DZ.

Les bases STO, présentent un bon comportement à très courte et très longue distance du noyau. Cependant, elles compliquent le calcul des intégrales

biélectroniques multicentriques. Pour contourner ce problème, Boys [11] proposa l'utilisation de fonctions gaussiennes.

b. Bases d'orbitales gaussiennes (GTO): Gaussian Type Orbital [11]

En 1950, Boys a développé les fonctions gaussiennes, d'expression générale:

$$g_A(\alpha, u, v, w) = N(\alpha, u, v, w) x_A^u y_A^v z_A^w e^{-\alpha_A^2} \quad (\text{II-39})$$

α représente l'exposant positif de la gaussienne portée par un centre A.

N est le facteur de normalisation, défini par la relation:

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n'}(n'-1)!}{(2n'-1)!}} \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n'+1}}{\Pi}} \quad (\text{II-40})$$

u, v et w sont des nombres entiers positifs ou nuls dont la somme $l = u+v+w$ définit la symétrie de la GTO:

$l=0$, la gaussienne est de symétrie « s ».

$l=1$, la gaussienne est de symétrie « p ».

$l=2$, la gaussienne est de symétrie « d ».

c. Autres bases

Il existe un grand nombre de bases de fonctions gaussiennes mises au point par plusieurs auteurs tels que Huzinaga, Dunning, Pople, ..., etc [12].

Huzinaga [13], a donné une impulsion déterminante aux calculs sur des bases de gaussiennes, en considérant une STO φ_t comme une combinaison linéaire de GTO g_A telle que:

$$\varphi_t = \sum_A a_A g_A(\alpha_A) \quad (\text{II-41})$$

α_A et a_A sont respectivement les exposants et les coefficients des GTO.

Pendant longtemps, la base minimale STO-3G a été utilisée, ses OA sont des orbitales de Slater qui sont remplacées chacune par une combinaison linéaire de trois gaussiennes d'où la notation STO-3G.

Contrairement aux STO, les fonctions gaussiennes simplifient le calcul des intégrales biélectroniques. En effet, le produit de deux gaussiennes, l'une centrée sur un noyau A et l'autre centrée sur un noyau B, est une nouvelle gaussienne centrée en un point C, situé entre A et B, de coordonnées:

$$C_i = \frac{\alpha_A A_i + \alpha_B B_i}{\alpha_A + \alpha_B} \quad i = x, y \text{ ou } z \quad (\text{II-42})$$

dont l'exposant α_C est donné par:

$$\alpha_C = \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} \quad (\text{II-43})$$

Ainsi, le calcul d'une intégrale à quatre centres se réduit à celui d'une intégrale bicentrique. Le problème, est que les fonctions gaussiennes ne permettent pas une représentation correcte de la distribution électronique au voisinage et à grande distance du noyau, donc il faut plusieurs gaussiennes pour avoir la même précision qu'avec une seule orbitale de Slater, ce qui accroît rapidement la dimension de la base et entraîne l'augmentation du nombre d'intégrales à calculer et donc l'accroissement du temps de calcul. Pour remédier à ce problème, une solution judicieuse a été introduite par Dunning [14] et qui consiste à construire des fonctions contractées qui sont des combinaisons linéaires de gaussiennes primitives.

d. Fonctions contractées

Une fonction contractée CGTO (Contracted Gaussian Type Orbital) s'écrit:

$$\varphi_k = \sum_i a_{ik} g_i \quad (\text{II-44})$$

g_i étant une gaussienne primitive [15].

a_{ik} étant le coefficient de contraction de la gaussienne g_i et φ_k est la fonction contractée.

Selon le nombre de fonctions contractées qui interviennent dans la construction de la base, nous pouvons obtenir différents types de bases:

- une base minimale [16] ou simple Zêta (SZ), où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- une base de type N-Zêta (NZ), ($N = D, T, Q$) où chaque orbitale atomique est représentée par deux, trois ou quatre gaussiennes contractées [15].
- une base de type split-valence N-Zêta si chaque orbitale atomique de cœur (ou interne) est représentée par une seule fonction, les orbitales de valence (s et p de même nombre quantique) seront décrites par N fonctions gaussiennes primitives contractées.

e. Bases de Pople [17]

Dans les bases de Pople, chaque orbitale atomique de cœur est représentée par une seule fonction de N gaussiennes tandis que chaque orbitale atomique de valence est représentée au total par X gaussiennes réparties sur une, deux ou trois fonctions.

f. Fonctions de polarisation [18]

C'est une extension de la base en incluant des OA de nombre quantique l plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental (p pour l'hydrogène, d pour l'oxygène,..., etc). Elles servent à décrire l'hybridation et la polarisation du nuage électronique. L'inclusion des orbitales de polarisation est représentée par une étoile (*) pour les atomes lourds et par deux étoiles (**) pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène.

g. Fonctions diffuses [19]

Ce sont des OA de nombre quantique n plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental de l'atome. Elles sont indispensables dans l'étude des ions négatifs et des molécules comportant des liaisons fortement ioniques. L'emploi des fonctions diffuses pour les atomes lourds est spécifié par (+) et pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène par (++).

III.2. Méthodes Post – SCF

Dans le cadre du modèle de Hartree-Fock, modèle à particules indépendantes, l'énergie due à la corrélation des mouvements relatifs des électrons est ignorée, donc la résolution du système mène à une énergie HF plus élevée que l'énergie exacte. Par définition, l'énergie de corrélation [20,21] est la différence entre cette énergie exacte, fournie par l'expérience et l'énergie Hartree-Fock du système.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (\text{II-45})$$

Il est donc nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger au-delà de la limite de Hartree-Fock. Cela est possible au moyen de méthodes plus élaborées qui sont:

- la méthode d'interaction de configurations.
- la méthode des perturbations de Møller-Plesset.

a. Interaction de configuration (IC)

Dans la méthode Hartree-Fock, une des approximations majeures est la représentation de la fonction d'onde par un seul déterminant de Slater. Les méthodes d'interaction de configurations(IC) [22,23] proposent que la fonction d'onde totale électronique Ψ_{IC} de l'état fondamental ou des états excités, d'un système polyélectronique, soit une combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater Φ_k représentant chacun une configuration possible de distribution électronique sur toutes les orbitales atomiques occupées ou virtuelles.

$$\Psi_{IC} = \sum_k C_k \phi_k \quad (\text{II-46})$$

La méthode des variations est appliquée pour calculer les coefficients C_k et l'énergie totale E . L'ensemble de tous les déterminants peut devenir vite très lourd à calculer puisqu'il s'agit de diagonaliser une matrice carrée d'ordre très élevé.

b. Méthode des perturbations de Møller - Plesset (MP)

La théorie des perturbations Möller-Plesset [24,25] est une procédure systématique pour la détermination de l'énergie de corrélation électronique. Dans cette approche, l'hamiltonien du système polyélectronique s'écrit comme étant la somme de l'hamiltonien d'ordre zéro H_0 et de l'opérateur de perturbations H_1 :

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 \quad (\text{II-47})$$

avec

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}_{elec} = \sum_{\mu=1}^n \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (\text{II-48})$$

et

$$\hat{H}^0 = \sum_{\mu}^n \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu}^n \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (\text{II-49})$$

Nous aurons alors:

$$\hat{H}^1 = \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu}^n \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (\text{II-50})$$

$\hat{J}_j$ et $\hat{K}_j$ sont les opérateurs de Coulomb et d'échange.

L'énergie totale E_0 de l'état fondamental est donnée par l'expression:

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + E_0^3 + E_0^4 + \dots \quad (\text{II-51})$$

E_0^0 étant l'énergie à l'ordre 0, donnée par:

$$E_0^0 = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (\text{II-52})$$

ε_i est l'énergie de la spinorbitale i .

E_0^1 , E_0^2 , E_0^3 et E_0^4 sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second, troisième et quatrième ordres, obtenues en appliquant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger.

Le nombre des intégrales biélectroniques, ainsi que la relative difficulté de leur calcul, font des méthodes ab initio une grosse machine numérique dont l'usage est réservé, encore de nos jours, au traitement des systèmes de petites tailles. Dans sa pratique quotidienne, le chimiste a souvent besoin de résultats moins précis, lui permettant cependant des comparaisons à l'intérieur de familles de composés. C'est cette motivation qui a suscité la mise au point des méthodes de calcul intermédiaires entre les méthodes ab initio et celles qui s'inspirent de la méthode de Hückel [26].

IV. Méthodes semi-empiriques

IV.1. Principe

L'objectif commun des méthodes semi-empiriques est la réduction du nombre des intégrales à calculer. Elles diffèrent par les niveaux d'approximations considérées pour l'évaluation des intégrales. Elles sont toutes basées sur les approximations suivantes:

- 1) La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de Slater de la couche de valence.
- 2) Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF; c'est l'approximation du RDN (Recouvrement Différentiel Nul).
- 3) Toutes les intégrales biélectroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles. Certaines intégrales biélectroniques à un ou deux centres, sont également négligées; leur nombre et leur nature dépendent de la méthode utilisée.
- 4) Les termes non diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de cœur sont estimés au moyen de relations empiriques.
- 5) La plupart des intégrales mono ou biélectroniques à un centre sont souvent estimées à partir de données tirées des spectres.

IV.2. Approximation ZDO (Zero Differential Overlap)

Le développement des méthodes semi-empiriques est basé sur les équations de Roothaan simplifiées et repose sur l'approximation ZDO ou RDN [27]. L'application plus ou moins stricte de cette approximation dans les différentes méthodes semi-empiriques, conduit à une réduction considérable du nombre d'intégrales à calculer, en particulier celui des intégrales biélectroniques dont l'évaluation requiert un temps de calcul considérable.

Dans toutes ces méthodes, seuls les électrons de valence sont traités explicitement, les électrons internes étant supposés localisés sur les noyaux.

L'approximation ZDO consiste à négliger le recouvrement différentiel entre les différentes orbitales atomiques de base; elle est exprimée par la relation suivante:

$$\varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i = \delta_{rs} \varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i \quad (\text{II-53})$$

où δ_{rs} est le symbole de Kronecker.

Selon le niveau d'application du ZDO, différentes méthodes ont pu être développées:

- ★ CNDO [28,29] (Complete Neglect of Differential Overlap).
- ★ INDO [30] (Intermediate Neglect of Differential Overlap).
- ★ NDDO [28](Neglect of Diatomic Differential Overlap).

IV.3. Approximation CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap)

Dans cette approximation, l'hypothèse du ZDO est appliquée d'une manière stricte, à toutes les intégrales biélectroniques.

$$\varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i = 0 \quad \forall r \neq s \quad (\text{II-54})$$

En apportant cette approximation, Pople, Santry et Segal se sont essentiellement attachés à reproduire les résultats des calculs ab initio. La méthode CNDO donne de bons résultats pour les longueurs de liaison et angles de valence. Cependant, elle donne des enthalpies de formation trop éloignées de la valeur expérimentale. Pour corriger cela, plusieurs ajustements ont été effectués donnant naissance aux

paramétrisations CNDO/1 [29], CNDO/2 [31], CNDO/S [32], CNDO/BW [33] et CNDO/FK [34].

IV.4. Approximation INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap)

L'approximation INDO, développée par Pople, Beveridge et Doboch [30], préserve le recouvrement différentiel monoatomique dans les intégrales monocentriques.

$$\varphi_r(1) \varphi_s(1) d\tau_1 = 0 \quad (\text{II-55})$$

Cette équation est non nulle si r et s appartiennent au même atome R.

L'approximation ZDO est donc appliquée à toutes les intégrales biélectroniques bi-, tri- ou tétracentriques.

Les paramétrisations MINDO/1 [35], MINDO/2 [36] et MINDO/3 [37] découlent de MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap), une modification de INDO, proposée par Dewar et spécialement adaptée pour reproduire des résultats expérimentaux, en particulier, les énergies de formation.

IV.5. Approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)

L'approximation NDDO [28] qui consiste à négliger toutes les intégrales dans lesquelles intervient le recouvrement différentiel de deux OA r et s centrées sur deux atomes différents, est formulée par:

$$\varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i = \delta_{RS} \varphi_r(i) \varphi_s(i) d\tau_i \quad (\text{avec } r \in R \text{ et } s \in S) \quad (\text{II-56})$$

δ_{RS} est le symbole de Kronecker tel que:

$$\delta_{RS} = \begin{cases} 0 & \text{si } R \neq S \\ 1 & \text{si } R = S. \end{cases} \quad (\text{II-57})$$

▪ Les éléments de la matrice des recouvrements s'écriront dans le cadre de l'approximation NDDO:

$$S_{rs} = \delta_{rs} \langle r/s \rangle \text{ avec } \begin{cases} \delta_{rs} = 0 \text{ si } R \neq S \\ \delta_{rs} = 1 \text{ si } R = S \end{cases} \quad (\text{II-58})$$

Ces recouvrements s'annulent lorsque les OA de base sont orthogonales entre elles. Par contre, si celles-ci sont des fonctions de Slater, les recouvrements monocentriques entre les OA ns appartenant à des couches différentes, ne sont pas nécessairement nuls. Cependant, si les atomes du système à traiter, autres que l'hydrogène, ne contribuent que par des OA de type ns, np, toutes les intégrales des recouvrements monocentriques seront nulles. Dans ces conditions, le NDDO, réduira la matrice S, des recouvrements, à la matrice unité,

$$S = I \quad (\text{II-59})$$

et l'équation de Roothaan et Haal prendra alors la forme d'une équation aux valeurs propres:

$$F C_k = e_k C_k \quad (\text{II-60})$$

▪ Les éléments de la matrice de Fock s'écrivent sous la forme suivante:

- Les éléments diagonaux:

$$F_{r(R)r(R)} = U_{rr} - \sum_{S \neq R} V_{S,rr} + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \left[(rr/tu) - \frac{1}{2}(rt/ru) \right] + \sum_{S \neq R} \sum_{t(S)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rr/tu) \quad (\text{II-61})$$

- Les éléments non diagonaux:

• Les éléments non diagonaux monocentriques:

$$F_{r(R)s(R)} = - \sum_{S \neq R} V_{S,rs} + \sum_{t(R)} \sum_{u(R)} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2}(rt/ru) \right] + \sum_{S \neq R} \sum_{t(S)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rs/tu) \quad (\text{II-62})$$

• Les éléments non diagonaux bicentriques:

$$F_{r(R)s(S)} = \beta_{rs} - \frac{1}{2} \sum_{t(R)} \sum_{u(S)} P_{tu} (rt/su) \quad (\text{II-63})$$

r et s désignent les OA appartenant à l'atome R.

t et u désignent les OA appartenant à l'atome S.

U_{rr} est l'intégrale monoélectronique monocentrique.

$V_{S,rs}$ est l'intégrale d'attraction monoélectronique bicentrique.

P_{tu} est l'élément de la matrice densité.

β_{rs} est l'intégrale de résonance monoélectronique bicentrique.

La première méthode basée sur l'approximation NDDO, est la méthode MNDO. Son objectif de la méthode est la meilleure reproduction possible des grandeurs moléculaires expérimentales à l'état fondamental.

IV.6. Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap)

La méthode MNDO [38, 39] a été développée par Dewar et Thiel en 1977, elle est basée sur les équations de l'approximation NDDO [28]. Elle a été paramétrée pour reproduire les grandeurs moléculaires expérimentales de l'état fondamental. Pour cela, les différents termes intervenant dans la matrice de Fock ainsi que les énergies de répulsion entre cœurs, ont été évalués à partir de données expérimentales ou sur la base de fonctions paramétriques.

Les différents paramètres ont été choisis pour tenter de compenser les déficiences du modèle HFR qui ne tient pas compte de la corrélation électronique et pour corriger les erreurs dues aux simplifications qu'entraîne l'approximation NDDO.

Dewar et Thiel ont d'abord déterminé les paramètres du carbone et de l'hydrogène, puis ceux de l'azote et de l'oxygène, en considérant ceux du carbone et de l'hydrogène constants. La paramétrisation a ensuite été étendue, par un procédé d'extrapolation, à d'autres atomes tels que: le béryllium [40], le bore [41], le fluor [40], l'aluminium [42], le silicium [43], le phosphore [44], le soufre [45], le chlore [46], le zinc [47], le germanium [48], le brome [49], l'étain [50], l'iode [51], le mercure [52] et le plomb [53].

En utilisant les notations de Dewar et Thiel, nous donnerons dans le cadre de la paramétrisation MNDO, les expressions des différents termes intervenant dans la matrice de Fock ainsi que celles des énergies électroniques E_{el} , nucléaire E_{Nuc} et totale E_{tot}^{mol} et du moment dipolaire μ .

a. Intégrales biélectroniques monocentriques

Les intégrales monocentriques biélectroniques coulombiennes g_{rs} ($g_{rs}=(rr/ss)$) et biélectroniques d'échange h_{rs} ($h_{rs}=(rs/rs)$) sont évaluées en utilisant un procédé [54] basé sur la méthode de Oleari [55]. Il consiste à paramétrer les énergies de divers états de valence d'un atome et de ses ions, de façon à reproduire les valeurs expérimentales.

b. Intégrales biélectroniques bicentriques

Les intégrales biélectroniques bicentriques de répulsion (rs/tu) représentent l'énergie d'interaction électrostatique entre un électron décrit par une distribution de charges centrée sur l'atome R et un électron décrit par une distribution de charges centrée sur l'atome S. Ces intégrales sont égales à la somme des interactions entre tous les moments multipolaires M_{pm} associés aux deux distributions de charges. Les indices ρ et m définissant l'ordre et l'orientation du multipôle.

$$(rs / tu) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^R, M_{l_2 m}^S] \quad (\text{II-64})$$

Les interactions multipôle-multipôle sont définies par la formule semi-empirique:

$$[M_{l_1 m}^R, M_{l_2 m}^S] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij}) \quad (\text{II-65})$$

R_{ij} représente la distance séparant les charges ponctuelles i et j des multipôles $M_{l_1 m}^R$ et $M_{l_2 m}^S$.

Dewar et Thiel ont évalué la fonction semi-empirique $f_1(R_{ij})$ en adoptant une relation de Dewar-Sabelli-Klopman (DSC) [56].

$$f_1(R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^R \rho_{l_2}^S)^2}} \quad (\text{II-66})$$

$\rho_{l_1}^R$ et $\rho_{l_2}^S$ ($l_1, l_2 = 0, 1, 2$) étant des paramètres correspondant respectivement aux monopôle, dipôle et quadripôle associés aux distributions électroniques ns np de l'atome R. Ces paramètres sont déterminés numériquement, de manière à satisfaire les conditions aux limites pour les interactions définies par l'équation (II-65).

c. Intégrales monocentriques monoélectroniques de cœur

Dewar et Thiel [38], ont traité les intégrales monocentriques monoélectroniques de cœur Urr, comme des paramètres empiriques dépendant de la nature de l'OA r et de l'atome qui la porte. Leurs valeurs ont été déterminées de façon à reproduire les grandeurs expérimentales.

d. Intégrales de résonance de cœur

Dewar et Thiel ont utilisé une formule de type Hoffmann afin de déterminer les intégrales de résonance de cœur β_{rs} qui sont supposées être proportionnelles aux recouvrements S_{rs} :

$$\beta_{rs} = \beta_{rs}^0 S_{rs} \quad \text{où} \quad \beta_{rs}^0 = \frac{1}{2}(\beta_R^0 + \beta_S^0) \quad (\text{II-67})$$

β_R^0 et β_S^0 sont des paramètres atomiques.

Les S_{rs} sont calculées rigoureusement sur une base d'orbitales atomiques de Slater.

e. Intégrales d'attraction monoélectroniques bicentriques

Les intégrales d'attraction $V_{R,tu}$ entre un électron de l'atome S et le cœur de l'atome R sont données par la formule:

$$V_{R,tu} = -Z_R \langle t(S)u(S) / s(R)s(R) \rangle \quad (\text{II-68})$$

où $s(R)$ est l'OA de valence de type s centrée sur l'atome R et $\langle t(S)u(S) / s(R)s(R) \rangle$ est l'intégrale de répulsion biélectronique entre un électron décrit par la distribution de charges $e\varphi_t\varphi_u$ centrée sur l'atome S et un autre électron décrit par la distribution de charges $e\varphi_s\varphi_s$ centrée sur l'atome R.

f. Energie de répulsion entre cœurs

L'énergie de répulsion entre cœurs E_{RS}^C , représente l'interaction entre les distributions de charges $Z_R e\varphi_s\varphi_s$ et $Z_S e\varphi_s\varphi_s$, centrées respectivement sur les atomes R et S, et s'exprime par:

$$E_{RS}^c = Z_R Z_S \langle s(R)s(R) | s(S)s(S) \rangle + f(R_{RS}) \quad (\text{II-69})$$

$f(R_{RS})$ représente la répulsion entre les atomes neutres R et S et s'annule quand la distance internucléaire R_{RS} tend vers l'infini et s'écrit:

$$f(R_{RS}) = Z_R Z_S \langle s(R)s(R) | s(S)s(S) \rangle [\exp(-\alpha_R R_{RS}) + \exp(-\alpha_S R_{RS})] \quad (\text{II-70})$$

α_R et α_S sont des paramètres empiriquement adaptables, caractéristiques du type des atomes R et S.

Dans la méthode MNDO, les éléments de la matrice de Fock s'écrivent:

- Eléments diagonaux:

$$F_{tt} = U_{tt} - \sum_{S \neq R} Z_S (tt/ss) + \sum_V P_{VV} \left[(tt/vv) - \frac{1}{2} (tv/tv) \right] + \sum_S \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (tt/\lambda\sigma) \quad (\text{II-71})$$

- Eléments non diagonaux pour le même atome:

$$F_{ts} = - \sum_{S \neq R} Z_S (ts/vv) + \frac{1}{2} P_{ts} [3(ts/ts) - (tt/ss)] + \sum_S \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{\lambda\sigma} (ts/\lambda\sigma) \quad (\text{II-72})$$

- Eléments non diagonaux pour des atomes différents:

$$F_{ts} = \frac{1}{2} (\beta_t + \beta_s) S_{ts} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P_{ts} (t\lambda/s\sigma) \quad (\text{II-73})$$

g. Grandeurs énergétiques

- L'énergie électronique E_{el} , d'un système à couches fermées, s'écrit:

$$E_{el} = \frac{1}{2} \sum_t \sum_u P_{tu} (F_{tu} + h_{tu}) \quad (\text{II-74})$$

- L'énergie nucléaire E_{Nuc} , somme des répulsions entre cœurs E_{RS}^c , s'exprime par:

$$E_{Nuc} = \sum_{R < S} E_{RS}^c \quad (\text{II-75})$$

- L'énergie totale E_{tot}^{mol} est la somme de l'énergie électronique et de l'énergie nucléaire:

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + E_{Nuc} \quad (\text{II-76})$$

-La chaleur de formation ΔH_f^{mol} , de ce système, est donnée par l'expression:

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_R E_{el}^R + \sum_R \Delta H_f^R \quad (\text{II-77})$$

h. Moment dipolaire

Dans le cadre MNDO, le moment dipolaire s'écrit comme suit:

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_{chg} + \vec{\mu}_{hyb} \quad (\text{II-78})$$

$$= e \sum_K^M \left[(Z_K - P_{KK}) \vec{R}_K - \sum_t^n \sum_u^n P_{tu} \left\langle t / \vec{\rho}_K / u \right\rangle \right] \quad (\text{II-79})$$

$\vec{\mu}_{chg}$ et $\vec{\mu}_{hyb}$ représentent respectivement une distribution de charge ponctuelle et une contribution d'hybridation.

$(Z_K - P_{KK})$ représente la charge ponctuelle nette de l'atome K, R_K est le vecteur constant repérant le noyau de l'atome K et ρ_K est le vecteur variable repérant l'électron i par rapport à l'atome K. Dewar et Thiel ont exprimé ces termes monocentriques $\langle s / \omega / P_\omega \rangle$, en fonction des exposants de Slater ξ_s et ξ_p , ce qui les rend dépendants de la paramétrisation. Leur expression est donnée par la relation:

$$\langle s / \omega_K / p_\omega \rangle = c(n^*) \frac{\left[\xi_s^K \xi_p^K \right]^{\left(\frac{2n^*+1}{2} \right)}}{\left[\xi_s^K + \xi_p^K \right]^{(2n^*+2)}} \quad (\text{II-80})$$

dans laquelle $c(n^*)$ est une constante caractéristique d'une période donnée à laquelle correspond le nombre quantique principal effectif n^* .

Dans MNDO, les facteurs d'hybridation utilisés, exprimés en unités atomiques, sont calculés sur la base des formules suivantes:

- Pour les éléments de la 2^e période:

$$\langle 2s / \omega_K / 2p_\omega \rangle = 469.56193322 \frac{\left[\xi_s^K \xi_p^K \right]^{\left(\frac{5}{2} \right)}}{\left[\xi_s^K + \xi_p^K \right]^6} \quad (\text{II-81})$$

- Pour les éléments de la 3^e période:

$$\langle 3s / \omega_K / 3p_\omega \rangle = 2629.107682607 \frac{[\xi_s^K \xi_p^K]^{\left(\frac{7}{2}\right)}}{[\xi_s^K + \xi_p^K]^8} \quad (\text{II-82})$$

- Pour les éléments de la 4^e période et au-delà de la 4^e période:

$$\text{HYF}_K = 2 \cdot 2.10716 \text{ DD}(K) \quad (\text{II-83})$$

où DD(K) est la séparation des charges, exprimée en (ua), elle représente un paramètre atomique, dans le modèle des charges établi par Dewar et Thiel pour le calcul des intégrales de répulsions biélectronique.

La méthode MNDO s'est avérée bien adaptée aux calculs de la plupart de grandeurs intéressant le chimiste, comme le calcul des énergies de formation ΔH_f , les géométries moléculaires, les moments dipolaires et les constantes de force. Cependant, elle décrit mal la liaison hydrogène, de même qu'elle surestime les répulsions à moyennes distances entre les atomes.

En 1983, le premier programme MOPAC a été écrit. Il contient les méthodes MINDO/3 et MNDO et permet diverses opérations telles que l'optimisation de géométrie, la localisation de l'état de transition par l'emploi de la coordonnée de réaction, les calculs de fréquences de vibration et le calcul d'un grand nombre de grandeurs de l'état fondamental [57].

IV.7. Méthode AM1 (Austin Method 1) [58]

La méthode AM1 est venue compléter les insuffisances de la méthode MNDO. Dans le but de corriger les interactions intermoléculaires de systèmes biologiques, Dewar introduit de nouveaux paramètres, et a ainsi modifié l'expression de l'énergie de répulsion entre cœurs.

$$E_{RS}^c = Z_R Z_S \langle s(R)s(R) / s(S)s(S) \rangle + f(R_{RS}) \quad (\text{II-84})$$

$f(R_{RS})$ étant évaluée à l'aide de l'expression:

$$f(R_{RS}) = f(R) + f(S) \quad (\text{II-85})$$

avec:

$$f(R) = \exp(-\alpha_R R_{RS}) + \frac{1}{R_{RS}} \sum_i K_{R_i} \exp[L_{R_i} (R_{RS} - M_{R_i})^2] \quad (\text{II-86})$$

$$f(S) = \exp(-\alpha_S R_{RS}) + \frac{1}{R_{RS}} \sum_j K_{S_j} \exp[L_{S_j} (R_{RS} - M_{S_j})^2] \quad (\text{II-87})$$

α_R , α_S , K_{R_i} , K_{S_j} , L_{R_i} , L_{S_j} , M_{R_i} , M_{S_j} sont des paramètres adaptés empiriquement. Ils caractérisent le type des atomes R et S et ce, afin de corriger les trop fortes répulsions à grande distance, intervenant dans le terme des répulsions entre cœurs, obtenues avec MNDO.

La méthode AM1 est encore beaucoup moins précise que celles de type ab initio. Il n'en demeure pas moins qu'elle donne une bonne description, du point de vue qualitatif, des propriétés des molécules organiques et des systèmes biologiques où la liaison hydrogène joue un rôle déterminant.

IV.8. Méthode PM3 (Parametric Method 3)

En 1989, Stewart utilisa une nouvelle procédure d'optimisation afin de réduire les écarts entre les données expérimentales et les résultats des calculs MNDO et AM1, notamment pour les propriétés moléculaires de l'état fondamental. La méthode qui en résulta, porte le nom de PM3 [59]. Basée sur le même formalisme que celui de la méthode AM1, elle utilise un procédé d'optimisation automatique, avec un grand jeu de données moléculaires de références [60].

Cette paramétrisation [59] qui semble supérieure à MNDO et AM1 fournit pourtant, pour certains composés, tels que ceux de l'aluminium, des enthalpies de formation entachées d'une erreur supérieure à celles obtenues dans les deux premières paramétrisations. D'autre part, l'étude, non encore entreprise, des phénomènes physiques telles que les hyperpolarisabilités électriques, les fréquences de vibration, les barrières d'activation, ect, pourrait révéler d'autres déficiences de cette paramétrisation.

V. Méthodes empiriques

V.1. Méthode de Hückel

La méthode de Hückel [26] ou méthode des orbitales moléculaires, s'intéresse à l'étude du système π de molécules conjuguées. C'est une technique simple, pratique et facile à réaliser numériquement pour donner une estimation qualitative des propriétés chimiques de composés organiques conjugués [61].

V.2. Méthode de Hückel étendue (EHT)

La méthode de Hückel étendue (EHT: Extended Hückel Theory), a été proposée en 1963 par Hoffmann [62] et constitue une extension de la méthode de Hückel. Elle tient compte de tous les électrons de valence des systèmes moléculaires. Les équations obtenues coïncident avec celles de Hartree-Fock, toutefois les éléments matriciels ne sont pas calculés exactement, mais sont remplacés par des paramètres empiriques ou approchés par des relations. Ainsi les éléments diagonaux H_{tt} sont posés égaux aux potentiels d'ionisation des électrons de valence (avec un signe contraire).

$$H_{tt} = -I_t \quad (\text{II-88})$$

I_t est le potentiel d'ionisation de l'OA φ_t .

La relation la plus utilisée pour le calcul des éléments non diagonaux H_{ts} , est la formule de Wolfsberg-Helmholtz:

$$H_{ts} = \frac{1}{2} K S_{ts} (H_{tt} + H_{ss}) \quad (\text{II-89})$$

$K = 1,75$.

Les intégrales de recouvrement S_{ts} sont calculées rigoureusement en utilisant des orbitales de Slater.

La méthode EHT est une méthode simple, qui permet de traiter, à des coûts limités, des systèmes moléculaires de grande taille tels que les complexes des éléments de transition [63] et les solides métalliques [64].

V.3. Méthode X α de Slater

L'approximation X α de Slater [65] consiste à simplifier les équations de HF en remplaçant l'opérateur d'échange non local de l'équation (II-26) par un opérateur moyen local.

En reprenant les relations (II-24, II-25, II-26), les équations de HF (II-23), nous obtenons:

$$\hat{h}(1)\Psi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^n \int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_i(1) - \sum_{j=1}^n \delta(m_s^i m_s^j) \left[\int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_i(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_j(1) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (\text{II-90})$$

$\delta(m_s^i m_s^j)$ est le symbole de Kronecker et m_s est le nombre quantique magnétique.

Avec:

$$\hat{h}(1) = -\frac{1}{2} \Delta_1 - \sum_{k=1}^M \frac{Z_k}{r_{1k}} \quad (\text{II-91})$$

Il apparaît clairement qu'à cause du terme d'échange (dernier terme à gauche de l'égalité (II-90)), ces équations ne peuvent pas se mettre sous la forme d'une équation monoélectronique. En multipliant ou en divisant le terme d'échange par $\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)$, l'équation (II-90) peut alors se mettre sous la forme plus exploitable:

$$\hat{h}(1)\Psi_i(1) + \left[\sum_{j=1}^n \int \frac{\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_i(1) + \left[\int \varphi_{xi}(1,2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \right] \Psi_i(1) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad (\text{II-92})$$

Dans cette équation, le terme $\varphi_{xi}(1,2)$ représente la densité de charge d'échange:

$$\varphi_{xi}(1,2) = -\sum_{j=1}^n \delta(m_s^i m_s^j) \frac{\Psi_i^*(1)\Psi_j^*(2)\Psi_i(1)\Psi_j(2)}{\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)} \quad (\text{II-93})$$

La distribution de charge $\varphi_{xi}(1,2)$ étant différente pour chaque Ψ_i , pour simplifier la résolution de l'équation (II-92), Slater attribue une valeur moyenne, la même pour tous les Ψ_i , de cette distribution d'échange:

$$\bar{\varphi}_x(1,2) = P_i \varphi_{xi}(1,2) \quad (\text{II-94})$$

Avec :

$$P_i = \frac{\Psi_i^*(1)\Psi_i(1)}{\sum_{i=1}^n \Psi_i^*(1)\Psi_i(1)} \quad (\text{II-95})$$

P_i étant la probabilité de trouver un électron à la position 1 dans l'orbitale Ψ_i .

Slater définit ainsi un potentiel d'échange moyen (le même pour tous les électrons):

$$\bar{V}_x(1) = \int \frac{\bar{\varphi}_x(1,2)}{r_{12}} d\tau_2 = - \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \int \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(1) \Psi_j(2) d\tau_2}{\sum_{i=1}^n \Psi_i^*(1) \Psi_i(1)} \quad (\text{II-96})$$

En se plaçant dans le cadre d'un gaz d'électrons homogène, Slater aboutit à une expression simplifiée de ce potentiel d'échange:

$$\bar{V}_x^{Slater}(1) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\varphi(1))^{1/3} \quad (\text{II-97})$$

Plus tard, Gaspar [66] puis Kohn et Sham [67], en partant de l'expression de l'énergie totale (au lieu de l'équation de Schrödinger monoélectronique), aboutissent par application du principe variationnel à une expression du potentiel d'échange moyen, identique à celle de Slater à un facteur 2/3 près. L'utilisation du potentiel d'échange de Gaspar et Kohn-Sham fournit de meilleurs résultats pour l'énergie totale et la fonction d'onde Ψ_i , que celle du potentiel d'échange de Slater. De ce fait, Slater a ajusté dans l'expression du potentiel d'échange un paramètre α , qui donne son nom à la méthode $X\alpha$:

$$V_{x\alpha}(1) = -\frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} (\varphi(1))^{1/3} \quad (\text{II-98})$$

avec:

$$\begin{cases} \alpha = 1 & \text{Slater} \\ \alpha = 2/3 & \text{Gaspar, Kohn et Sham} \end{cases} \quad (\text{II-99})$$

L'équation $X\alpha$ de Slater a pour expression:

$$\left[\hat{h}(1) + \int \frac{\varphi(2)}{r_{12}} d\tau_2 \bar{V}_{x\alpha}(1) \right] \Psi_i^{x\alpha}(i) = \varepsilon_i^{x\alpha} \Psi_i^{x\alpha}(i) \quad (\text{II-100})$$

L'approximation $X\alpha$ permet de réduire les coûts de calcul par rapport à la méthode HF, surtout pour les grands systèmes.

Les méthodes basées sur le modèle Hartree-Fock-Roothaan ne prennent pas en considération la corrélation pour les électrons de spins anti-parallèles et le terme d'échange non local n'a pas de sens physique. Les méthodes de type post-HF permettent d'introduire la corrélation électronique alors que la méthode $X\alpha$ utilise un terme d'échange local. Cependant, aucune de ces méthodes n'apporte de solutions complètes simultanément aux deux défauts. Seule, la théorie de la fonctionnelle de la densité permet de palier à ces deux insuffisances.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **79** (1926) 361
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** (1927) 457
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24** (1928) 89
- [4] V. Fock, *Z. Physik*, **61** (1930) 126
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 210
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 509 ; *ibid*, **34** (1929) 1293
- [7] J. A. Pople, D. L. Beveridge, “Approximate Molecular Orbital Theory”,
Mc Graw-Hill (Ed.), New York, (1970), 12, 31
- [8] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951) 69
- [9] L. C. Allen, A. M. Karro, *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960) 275
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36** (1930) 57; **42** (1930) 33
- [11] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **A200** (1950) 542
- [12] J. R. Lalanne, “Structure Electronique et Liaison Chimique”, Masson, Paris,
(1992)
- [13] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **67** (1977) 5973
- [14] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 2823
- [15] B. Roos, P. Siegbahn, *Theor. Chem. Acta*, **17** (1970) 199
- [16] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 2657
- [17] J. A. Pople, “Modern Theoretical Chemistry”, H. F. Schaefer (Ed.), New York,
Plenum Press, **4** (1977)
- [18] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **27** (1974) 209
- [19] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer,
J. Comp. Chem., **4** (1983) 294
- [20] S. Wilson, “Electron Correlation in Molecules”, Clarendon Press, Oxford, (1984)
- [21] P. O. Löwding, *Rev. Mod. Phys.*, **35** (1963) 496; *ibid*, *Adv. Chem.*, **14** (1969) 283
- [22] I. Shavitt, “Methods of electronic structure theory”, H. F. Shaefer (Ed.), Plenum
Press, New York, (1977)
- [23] A. Julg, “Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique”,
OPU, Alger, (1978)
- [24] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46** (1934) 618

- [25] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **10** (1976) 1
- [26] E. Hückel, *Z. Physik*, **70** (1931) 204; *ibid*, **72** (1931) 320; *ibid*, **76** (1932) 628; *ibid*, **82** (1933) 632
- [27] R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) 239
- [28] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) S129
- [29] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) S136
- [30] J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 2026
- [31] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 3289
- [32] J. Del Bene, H. H. Jaffe, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 1807
- [33] K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 59
- [34] H. Fisher, H. Kolmar, *Theo. Chem. Acta.*, **13** (1969) 213
- [35] N. C. Baird, M. J. Dewar, *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 0262
- [36] M. J. S. Dewar, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **92** (1970) 590
- [37] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97** (1975) 1285, 1294, 1302, 1307
- [38] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 4899
- [39] M. J. S. Dewar, *Theor. Chem. Acta.*, **46** (1977) 89
- [40] M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 777
- [41] M. J. S. Dewar, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.*, **99** (1977) 5231
- [42] L. P. Daris, R. M. Guidry, J. R. Williams, M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Comp. Chem.*, **2** (1981) 433
- [43] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, J. E. Friedheim, G. L. Grady, *Organometallics*, **5** (1986) 375
- [44] M. J. S. Dewar, M. L. Mackee, H. S. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 3607
- [45] M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Comp. Chem.*, **7** (1986) 140
- [46] M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, *J. Comp. Chem.*, **4** (1983) 158
- [47] M. J. S. Dewar, K. M. Merz, *Organometallics*, **5** (1986) 1494
- [48] M. J. S. Dewar, G. L. Grady, E. F. Healy, *Organometallics*, **6** (1987) 186
- [49] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, *J. Comp. Chem.*, **4** (1983) 542
- [50] M. J. S. Dewar, G. L. Grady, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **106** (1984) 6771
- [51] M. J. S. Dewar, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **5** (1984) 358

- [52] M. J. S. Dewar, G. L. Grady, K. L. Merzet, J. J. P. Stewart, *Organometallics*, **4** (1985) 1964
- [53] M. J. S. Dewar, M. K. Holloway, G. L. Grady, J. J. P. Stewart, *Organometallics*, **4** (1985) 1973
- [54] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1962) 5296
- [55] L. Oleari, L. DiSipio, G. DeMichelis, *Mol. Phys.*, **10** (1966) 97
- [56] a- M. J. S. Dewar, N. L. Hojvat-Sabelli, *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 1232 ;
Proc. R. Soc., (London), Ser.A, **264** (1961) 431 ;
b- M. J. S. Dewar, N. L. Sabelli, *Chem. Phys.*, **66** (1962) 2310
c- G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 4550
- [57] J. J. P. Stewart, *Quant. Chem. Prog. Exch.*, **455** (1983)
- [58] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107** (1985)
- [59] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **19** (1989) 209; *ibid* **10** (1986) 221
- [60] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, **12** (1991) 320
- [61] B. Vidal, "Chimie quantique de l'atome à la théorie de Hückel", Masson, Paris (1993)
- [62] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **39** (1963) 1397
- [63] R. Hoffmann, *Science*, **211** (1981)
- [64] M. H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **100** (1978) 6093; E. Canadell, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.*, **22** (1985) 385
- [65] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81** (1951) 385
- [66] R. Gâspar, *Acta. Phys. Acad. Sci. Hung.*, **3** (1954) 268
- [67] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133
- [68] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** (1927) 542
- [69] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, **6** (1926) 602