

N° d'ordre : 03/2009– M / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE USTHB - ALGER -*

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Physico- Chimie Théorique et Chimie Informatique

Par : *TRIAKI NABILA*

Sujet

**ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE ET DES
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE COMPOSES
INORGANIQUES**

Soutenu le 26/11/2009, devant le jury composé de :

M ^{me} Y. AKACEM	Professeur	à	U.S.T.H.B	Présidente
M ^r M. BRAHIMI	Professeur	à	U.S.T.H.B	Directeur de mémoire
M ^{elle} D. HAMMOUTENE	Professeur	à	U.S.T.H.B	Examinatrice
M ^r F. METREF	Maître de Conférences A	à	U.S.T.H.B	Examinateur

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A la mémoire de mon Père

A ma très chère mère

A mon mari Sadek

A mon enfant Hassane Samy

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Le travail présenté a été réalisé dans le laboratoire de Physico-chimie Théorique et Chimie Informatique (PCTCI) de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), sous la direction de Monsieur le Professeur Meziane BRAHIMI.

Je tiens à remercier Monsieur Meziane BRAHIMI Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir suivi et dirigé avec beaucoup d'intérêt mon travail. Je le remercie pour sa patience, je lui serai toujours reconnaissante pour la confiance qu'il m'a accordée.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame Yamina AKACEM du laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement Mademoiselle Dalila HAMMOUTENE du laboratoire Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, Professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir bien accepté de juger ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Farid METREF du laboratoire des Matériaux polymères, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements sont adressés aussi à tous les enseignants de la Post Graduation de Physico Chimie Théorique et Chimie informatique qui ont contribué à ma formation.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, à ma très chère mère, à mon frère, mes sœurs et toutes ma belle famille.

J'aimerais remercier en particulier mon mari Sadek pour son soutien et sa patience durant ces années.

Je remercie tous les membres de notre laboratoire (PCTCI), Y.BELMILOUD, A. KADARI, R. LARABI, S. ZAATER, S. ABTOUCHE, M.REKHIS, Y.MOUSSAOUI, D.KHEFFACHE, A.SAAL, S.MOUSSI, M.HADJ BEN ALI,

Je remercie également la Direction de la Faculté de Chimie, ainsi que le personnel administratif et technique pour leur bienveillance.

SOMMAIRE

Introduction Générale	1
------------------------------------	----------

Bibliographie	9
---------------------	---

CHAPITRE I : Méthodes de la chimie quantique

1. Introduction	12
-----------------------	----

2. Equation de Schrödinger	12
----------------------------------	----

3. Approximation de Born – Oppenheimer.....	13
---	----

4. Méthode de Hartree-Fock et post Hartree-Fock.....	14
--	----

5. Choix de la base	18
---------------------------	----

5-1. Bases de Slater ou STO (Slater Type Orbital)	18
---	----

5-3. Comparaison entre ces deux fonctions STO et GTO	19
--	----

5-4. Bases atomiques minimales	21
--------------------------------------	----

5-5. Bases enrichies	21
----------------------------	----

6. Théorie de la fonctionnelles de la densité (DFT)	22
---	----

6-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (H.K)	23
---	----

6-2. Equations de Khon-Sham (KS)	23
--	----

6-3. Approximation de la fonctionnelle d'échange – corrélation E_{XC}	24
---	----

7. Méthode Semi empiriques	29
----------------------------------	----

7-1. Principe	30
---------------------	----

7-2. Approximation CNDO	30
-------------------------------	----

7-3. Approximation INDO	30
-------------------------------	----

7-4. Approximation NDDO	31
-------------------------------	----

7-4-1. Méthode MNDO	31
---------------------------	----

7-4-2. Méthode AM1	32
--------------------------	----

7-4-3. Méthode PM3	33
--------------------------	----

Bibliographie	34
---------------------	----

CHAPITRE II : Résultats et discussions

Partie A : Réaction de Staudinger (formation du cycle à quatre)

Introduction	37
--------------------	----

Résultats et discussions	38
Conclusion	42
Bibliographie	43
Partie B : Effet de la substitution	
Introduction	44
a) Effet de la substitution sur la distance $P_4=N_5$ terminale	45
b) Effet de la substitution avec l'extension de la base pour $F_6(PN)_2$ et $H_6(PN)_2$	45
c) Effet de l'extension de n	48
c-1) Effet de l'extension de n pour $R_{2m}(PN)_n$ avec R=F et H	48
c-1-1) R=F	49
c-1-2) R=H	54
d) Comparaison entre la forme cyclique et la forme linéaire du phosphazène	56
d-1) Paramètre géométriques	56
d-2) Charge atomique de Mulliken	56
e) Effet de la substitution	57
Conclusion	59
Bibliographie	60
Partie C : Effet du dopage des polyphosphazènes par un cation métallique Na^+	
Introduction	62
a) Choix du cation métallique (Na^+ ou Li^+)	62
b) Effet du dopage avec l'augmentation de n	65
b-1) Pour R=F	65
b-2) Pour R=H	67
c) Effet de la substitution sur les phosphazènes	70
d) Calcul de l'énergie de la liaison (bending)	72
e) Comparaison entre le phosphazène et le complexe phosphazène..... Na^+	72
e-1) Pour $F_{2m}(PN)_n$ et le complexe $F_{2m}(PN)_n \dots Na^+$	72
e-2) Pour $H_{2m}(PN)_n$ et le complexe $H_{2m}(PN)_n \dots Na^+$	72
e-3) Nature du substituant.....	73
Conclusion	76
Bibliographie	77

Partie D : Effet du solvant

Introduction	78
Résultats et discussions	81
a) Influence du solvant sur le moment dipolaire	81
b) Influence du solvant sur les paramètres géométriques	82
c) Influence du solvant sur la stabilité des phosphazènes	83
Conclusion	84
Bibliographie	85

Conclusion générale et Perspectives86

Bibliographie	88
Annexe I.....	89
Annexe II.....	104

Introduction générale

Introduction Générale

Les macromolécules ont été découvertes au début du XII^{ème} siècle par Staudinger [1]. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère.

Les macromolécules sont associées entre elles par des liaisons secondaires beaucoup plus faibles. La structure des molécules constituant ce polymère détermine en grande partie ses propriétés.

On assiste actuellement à une croissance accrue de l'utilisation des polymères dans les domaines techniques, comme l'aviation, l'automobile, les trains à grande vitesse, l'électronique et l'électrotechnique, etc.

Il existe deux catégories de polymères : les polymères organiques et les polymères inorganiques.

La première catégorie est, en général, constituée de macromolécules, c'est-à-dire d'ensembles d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes. Parmi eux, nous citons les polymères PVC [2], polystyrène [3], polyéthylène [4], caoutchouc [5], polyamide 6-6 (nylon)[6] etc.

Certains composés organiques, forme la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose ou la lignine du bois, la chitine ainsi que le latex et les résines naturelles. Il en est de même pour de nombreux matériaux synthétiques comme les matières plastiques, les élastomères, les fibres et les adhésifs. Des composés tels que le verre, les silicates ou le graphite, peuvent être considérés, au sens large du terme, comme des polymères [7].

Dans la deuxième catégorie qui correspond aux polymères inorganiques, leur chaîne principale n'est pas constituée d'atomes de carbone.

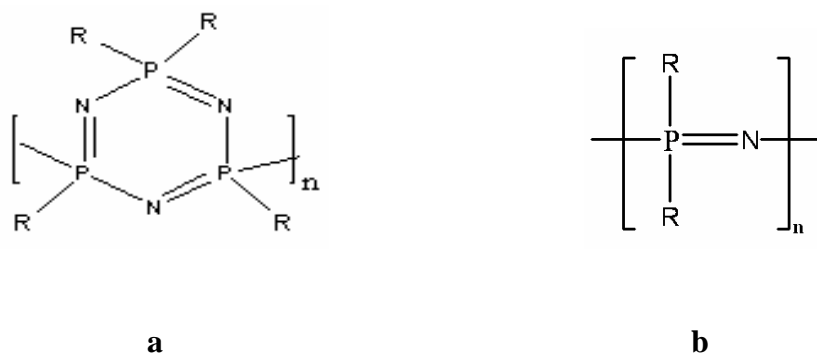
Un polymère donné n'est pas un corps pur, mais un mélange de macromolécules de différentes tailles et de compositions variées si l'on a plusieurs monomères différents. Ainsi, pour caractériser un polymère, on utilise des données statistiques : masse moyenne, degré de polymérisation, structure (amorphe ou semi cristalline), indice de poly-dispersité (dispersion en masse autour de la masse moyenne).

On donne ci-dessous une liste exhaustive des polymères inorganiques

- **Silicones**
- **Polysilanes**
- **Polygermanes et polystannanes**
- **Polyphosphazènes**

Les polyphosphazènes occupent une place importante dans les polymères inorganiques. Cela est dû à leurs propriétés particulières telles que la stabilité thermique, la résistance aux flammes, les propriétés d'auto-extinction et de biocompatibilité [8].

Dans notre travail on s'intéresse au dernier polymère inorganique cité à savoir les **polyphosphazènes**. Nous illustrons ci-dessous les différentes formes que peuvent prendre ces derniers.

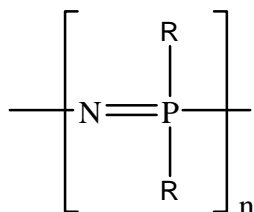


(R= Halogène , alkyl, alkoxy, phenyl, amino, ...)

Figure 1: Structure de polyphosphazènes (a) cyclique et (b) linéaire

Les polyphosphazènes [9] sont des polymères inorganiques [10] cycliques [11] ou linéaires [12-13] avec un squelette alterné d'atomes d'azote et de phosphore contenant deux groupes latéraux organiques attachés à chaque atome de phosphore. La **figure 1** représente la structure générale des polyphosphazènes où R peut être un groupement aliphatique (primaire et secondaire) [14], aromatique (primaire) [15-16], aminés [17-18], unités aromatiques des alcools, alkyls [19-20] et les substituants d'organométallique [21-22]. Bien que les polyphosphazènes aient été développés plus tard pendant les années 60 par Allcock et col. [23-24], le squelette phosphore - azote est hydrolytiquement stable et forme la structure de plus de 500 différents types de polyphosphazènes synthétisés jusqu'ici [23]. Cependant, lorsqu'on les incorpore,

certains groupements, tels que les esters d'acide aminé, glucosylique, glycerylique, glucolate, lactate et imidazol, sensibilisent le squelette du polymère à l'hydrolyse.



R= Halogène , alkyl, alkoxy, phenyl, amino

Figure 2 : structure générale du polyphosphazènes

Les polyphosphazènes sont des polymères substitués par des groupements organométalliques, dérivant tous du polychlorophosphazène (PNCl₂)_n lui-même obtenu par polymérisation thermique du trimère cyclique comme suit :

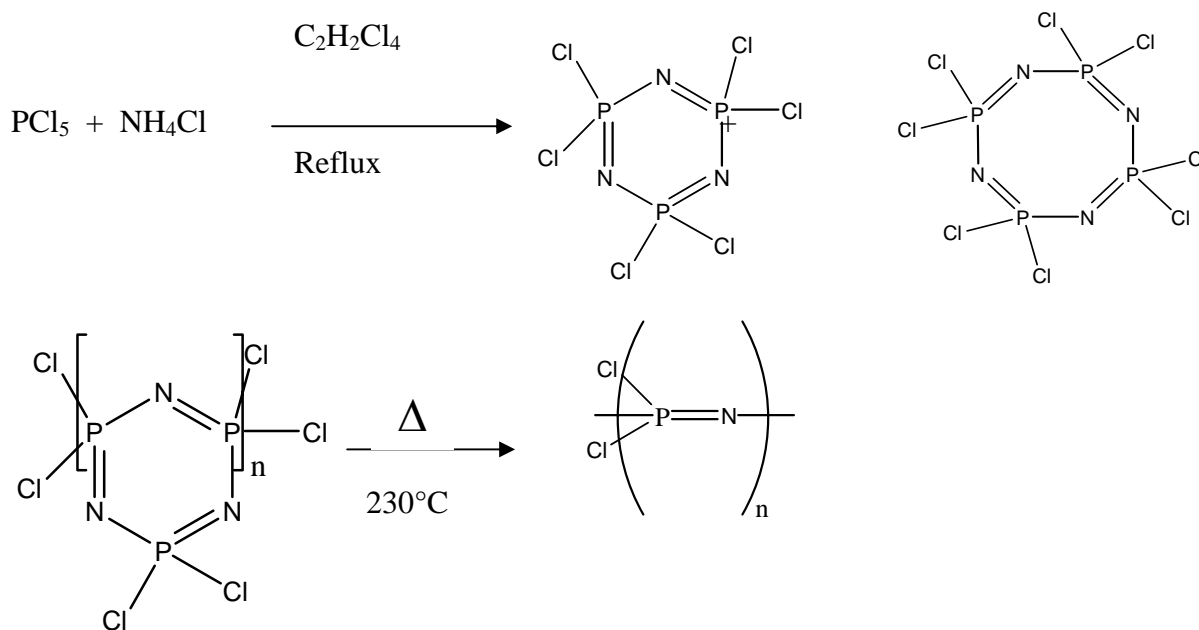


Figure 3 : Synthèse des polyphosphazènes

Différents mécanismes de polymérisation ont été proposés aussi bien ionique que radicalaire. Bien qu'un mécanisme cationique semble le plus vraisemblable, les résultats expérimentaux n'ont encore réellement rien prouvé.

La réaction de polycondensation en masse donne un élastomère minéral, incolore, transparent qui a une température de transition de -63°C [25].

Le **PD**CP (PolyDiChloroPhosphazène) se dégrade au contact de l'humidité de l'air, en chlorure d'ammonium.

En 1965 Allcock [25-26-27] mit à profit la très grande réactivité des atomes de chlore liés au phosphore en les substituant par différents composés nucléophiles et il obtient des polymères stables par hydrolyse : les polyorgano-phosphazènes.

L'itinéraire le plus étudié, pour synthétiser le polyphosphazène, est basé sur deux étapes. Le protocole de préparation est décrit dans le **Schéma I**.

Dans la première étape, un intermédiaire macromoléculaire réactif, **PDCP (schéma I ; 2)** est le premier produit du trimère cyclique de l'hexachloro cyclotriphosphazène (**schéma I ; 1**).

Les atomes de chlore du polymère obtenu seront, par la suite, remplacés par des groupements organiques et inorganiques [23].

La deuxième étape est le processus de polymérisation cationique, il implique une condensation du monomère en présence d'un catalyseur, $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}=\text{PCl}_3$ (**schéma I ; 3**) avec une perte de $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. La polymérisation a lieu à température ambiante.

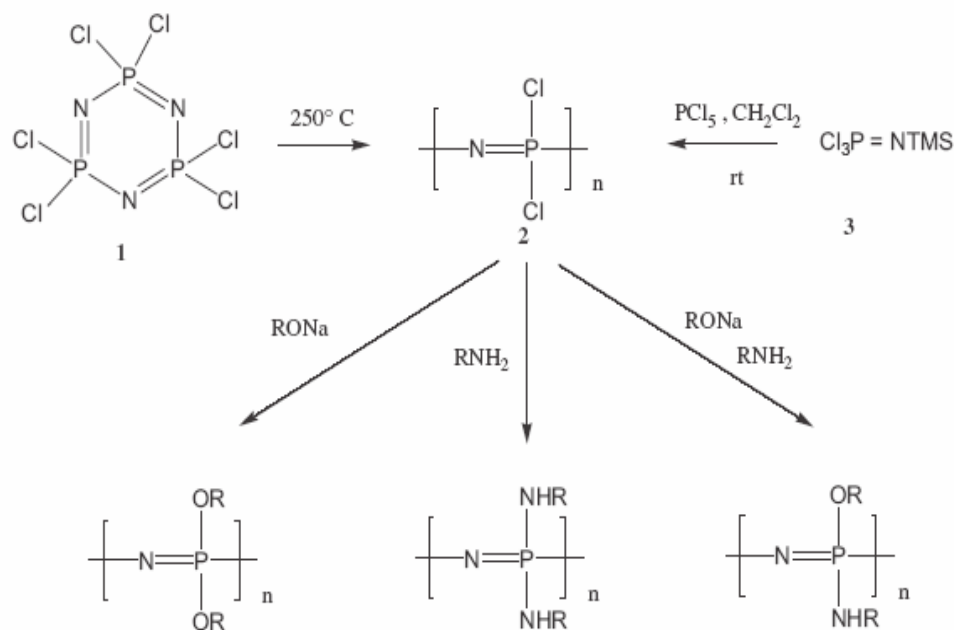


Schéma I : Synthèse des polyphosphazènes

La flexibilité est l'unique caractéristique du squelette phosphore – azote dans les Polyphosphazènes. Par conséquent, les substituants jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés de ces composés. Ceci laisse beaucoup de possibilités pour concevoir et développer des polymères ayant des propriétés fortement recommandées comme l'ampleur de la cristallinité, la solubilité, la transition et l'hydrophobicité thermiques appropriées et l'hydrophilicité. Ainsi, des polymères

peuvent être conçus avec la dégradation appropriée en changeant le groupement substitué.

En 1966 Allcock, Kugel et Valan ont réussi la synthèse contrôlée de molécules de grande taille linéaire comme le poly (dichlorophosphazène) $(\text{NPCl}_2)_n$ qui s'est avéré être soluble dans divers solvants anhydres organiques [25-27]. La solubilité, combinée avec la réactivité élevée du groupement $-\text{PCl}_2$, a permis d'obtenir un grand nombre de polymères en variant les nucléophiles pour avoir une grande variété de polyphosphazènes organo-substitués (**schéma I**). Contrairement à $(\text{NPCl}_2)_n$ le remplacement du chlore par des groupes appropriés a comme conséquence l'obtention des polymères hydrolytiquement stables [28-29]. L'enchaînement phosphore-azote de ses dérivés étant transparent au rayonnement UV lointain, il en résulte une photo-insensibilité utile dans des usages particuliers comme il en existe dans l'industrie spatiale.

L'énumération de ces résultats technologiques qui, loin d'être exhaustive, montre les qualités exceptionnelles de ces polymères. Le coût ne permet pour l'instant l'utilisation de ce type de polymère que dans le domaine des usages spéciaux, ou dans celui des matériaux à haute valeur ajoutée.

Dans les phosphazènes, nous trouvons les copolymères fluorés qui sont les classes les plus importantes des macromolécules de polyphosphazènes synthétisés pendant ces 35 dernières années [30-31]. Le dispositif principal de ces matériaux se base sur la possibilité de combiner des atomes de fluor avec un squelette inorganique $-\text{[P=N]}-$ des polyphosphazènes de différentes manières, menant à de nombreuses classes de polymères avec un grand choix d'applications pratiques.

Les classes principales des phosphazènes fluorés sont :

1. Les homopolymères phosphazènes : dans lesquels l'atome de fluor peut être :

a) directement lié au support inorganique par les atomes de phosphores comme il est illustré sur la figure ci-dessous

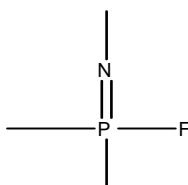
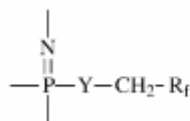
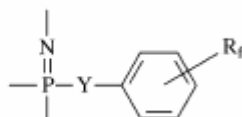


Figure 4a : Les homopolymères phosphazènes attachés aux Fluores.

b) attaché au squelette du phosphore par un groupement aliphatique comme le montre les deux figures ci-après :



-Y = -O ou -NH et R_f est une chaîne de fluoro-carbone t/ou groupement aromatique.

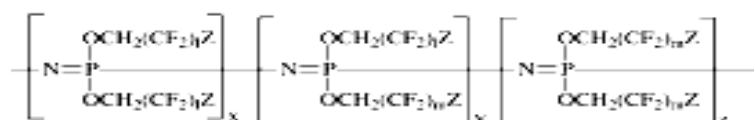


-Y et R_f ont la même signification que dans la figure précédente

Figure 5b : Les homopolymères phosphazènes attachés aux groupements aliphatiques.

2. Les copolymères Phosphazènes :

a) Deux (ou plusieurs) substituants fluorés sont attachés au squelette du phosphazène selon l'enchaînement suivant:



x, y et z peuvent varier entre 10 000 et 15 000 unités, ‘l’ et ‘m’ peuvent prendre les valeurs 1; 2; 3; . . . et Z peut être un Fluore (F) ou un Hydrogène (H)

Figure 6a : Les copolymères Phosphazènes

b) Des macromolécules fluorées deux (ou plusieurs) différentes sont liées ensemble linéairement pour former un copolymère comme dans la structure reportée ci-dessous:

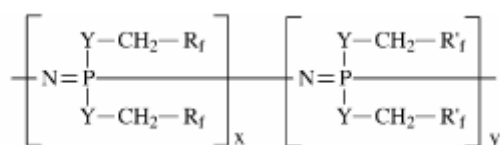


Figure 7b : Les copolymères Phosphazènes

Compte tenu de la très grande variété de substituants qu’il est possible d’introduire à la place des atomes de chlore, il est possible de préparer un polymère possédant une propriété désirée. En outre, l’introduction sur une même chaîne de groupements alcoxy (-OR), identiques ou différents, permet de contrôler l’élasticité, la flexibilité, voire d’obtenir des thermoplastiques orientables...

Parmi les propriétés curieuses qui deviennent accessibles, on trouve l’élasticité maintenue jusqu’à des températures qui varient entre - 60°C et 80°C. Ceci est utilisé

dans la conception d'appareils fonctionnant dans les climats polaires ou dans l'espace. De plus, ces élastomères sont insolubles dans les carburants ou les huiles, ce qui est rarement le cas pour les polymères organiques.

La substitution par des groupements aminés ($-NR_2$) permet d'obtenir des polymères donnant facilement des verres ou des films qui ont l'apparence de cellophane. L'aptitude des polydichlorophosphazènes à accepter des substituants les plus divers a conduit à rechercher des structures compatibles avec les systèmes biologiques et pouvant être métabolisées pour les organismes vivants. Des polyphosphazènes répondant aux exigences biomédicales (prothèses cardiaques, éléments de pompes cardiaques). Ces biomatériaux à base de polyphosphazènes peuvent alors être en contact direct avec l'organisme vivant, il serait donc intéressant de voir comment se comporte ces derniers en présence de cation. Nous avons choisi le cation Na^+ à cause du rôle important qu'il joue dans les processus biochimiques et biologiques. [32].

Dans le présent travail, nous reportons une interprétation théorique de la structure et des propriétés physico chimiques des poly-phosphazènes.

Nous examinons l'effet de l'augmentation du nombre d'unité $-[N = PR_2]_n-$ (n : nombre d'unité) avec $n = [1 \text{ à } 6]$ ainsi que l'effet de la substitution de R par H, F, OCH_3 et OC_6H_5 .

Nous avons étudié en outre l'effet du dopage des polyphosphazènes par un cation métallique Na^+ .

L'influence du solvant a été prise en compte en utilisant le modèle PCM [33] (Polarizable Continuum Model) développé par Tomasi et ses collaborateurs, nous avons sélectionné les solvants H_2O , DMSO et CCl_4 , parmi les plus utilisés en synthèse.

Dans le cadre de ce travail, les calculs ont été réalisés d'abord avec la méthode semi empirique AM1 [34] qui permet une première investigation facile et qui demande des temps de calcul très courts. Afin d'avoir des résultats plus précis, nous avons entrepris des calculs au moyen de la méthode DFT/B3LYP [35] qui tient compte de la corrélation électronique.

Les calculs DFT sont moins coûteux que ceux des méthodes ab-initio. Cette méthode s'est révélée très avantageuse, pour l'optimisation des structures moléculaires, le calcul des fréquences de vibration et des énergies [36], nous avons utilisé la base étendue 6-31G* .

Introduction générale

Nos calculs aux différents niveaux théoriques ont été réalisés au moyen du programme Gaussian 98 [37] et Gaussian 03 [38].

Après cette introduction générale, le premier chapitre de ce mémoire, est consacré à un rappel des principales méthodes de la chimie quantique utilisées.

Dans le deuxième chapitre, seront présentés l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail ainsi que la discussion que nous avons jugé utile de faire.

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous résumons l'essentiel des conclusions de ce travail et les perspectives ouvertes par celui-ci.

Bibliographie

- [1] (a)- H. STAUDINGER, Ber. 53, 1073, **1920**.
(b)- H. STAUDINGER, J. Fritschi, Helv. Chem. Acta 5, 785, **1922**.
(c)- H. STAUDINGER Ber. 59, 3019, **1926**.
(d)- H. STAUDINGER, Kautschuk p63, **1927**.
- [2] T. Uma, T. Mahalingam, U. Stimming, Materials Chemistry and Physics 85 131, **2004**.
- [3] J.M., Kelley brevet U.S., 5, 274, 029, **1993**.
- [4] A.P. Kumar, R.P. Singh, B.D. Sarwade, Mater. Chem. Phys. 92, 458, **2005**.
- [5] H. N. Stokes, *Amer. Chem. J.* 19, 782, **1897**.
- [6] N. Noda, Y.H. Lee, J.B. Anthony, V.M. Prabhu, C.R. Snyder, S.C. Roth, M. McBrearty, Polymer 46, 7201–7217, **2005**.
- [7] Pierrick et Aurélien Collège Augustin Thierry Blois- 41, 2001, applications. Adv Drug Delivery Rev.55: 467–82, **2003**.
- [8] M. Gleria, R. de Jaeger, Top. Curr. Chem. 250, 165, **2005**.
- [9] H.R. Allcock, Chemistry and Applications of Polyphosphazenes, Wiley–Interscience, Hoboken, New Jersey, **2002**.
- [10] R. T. Oakley, S. J. Rettig, N. L. Paddock and J. Trotter, *J. Am. Chem. Soc.* 107, 6923 (footnote 16b), **1985**.
- [11] J. Liebig, F. Wghler, Justus Liebig Ann. Chem., 11, 139, **1834**.
- [12] M. Helioui, R. De Jaeger, E. Puskaric, J. Heubel, Mukromol. Chem.,183, 1137, **1982**.
- [13] C. H., Honeyman, I. Manners, C. T. Morrissey, H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 7035., **1995**.
- [14] H. R., Allcock, W. J. Cook, D. P. Mark, *Inorg. Chem.*, 11, 2584, **1972**.
- [15] H. R., Allcock, R. L. Kugel, , *Inorg. Chem.*, 5, 1716, **1966**.
- [16] J. E. White, R. E. Singler, S. A. Leone, , *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn*, 13, 2531, **1975**.
- [17] H. R., Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, , *Znorg. Chem.*, 5, 1709, **1966**.
- [18] H. R., Allcock, M. S. Connolly, J. T. Sisko, S. Al-Shah, *Macromolecules*, 21, 323, **1988**.
- [19] R. H. Neilson, P. Wisian-Neilson, *Chem. Rev.*, 88, 541, **1988**.
- [20] J. E. Thompson, K. A. Reynard, *J. Appl. Polym. Sci.*,21, 2575, **1977**.

- [21] H. R., Allcock, J. L. Desorcie, G. H. Riding, *Polyhedron*, 6, 119, **1987**.
- [22] V. Chandrasekhar, K. R. Justin Thomas, *Appl. Organomet. Chem.*, 7, 1, **1993**.
- [23] H. R. Allcock *Chemistry and applications of polyphosphazenes*. New York: Wiley; **2003**.
- [24] S. Lakshmi, D.S. Katti, C.T. Laurencin *Biodegradable polyphosphazenes for drug delivery applications*. *Adv Drug Delivery Rev*;55:467-82. **2002**.
- [25] H. R. Allcock, R. L. Kugel, K. J. Valan, *Inorg. Chem.* 5, 1709, **1966**.
- [26] H. R. Allcock, R. L. Kugel, *Inorg. Chem.*, 5, 1716, **1966**.
- [27] H. R. Allcock, R. L. Kugel, *J. Am. Chem. Soc.*,87,4216, **1965**.
- [28] H. R. Allcock, In *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, and references cited therein, **1972**
- [29] J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, In *Inorganic Polymers*, Prentice Hall, New Jersey, Chap. 3 and references cited therein, **1992**
- [30] H.R. Penton, *Polyphosphazenes: performance polymers for specialty applications*, in: M. Zeldin, K.J. Wynne, H.R. Allcock (Eds.), *Inorganic and Organometallic Polymers*, vol. 360, ACS Symposium Series, Washington, DC, USA, Chapter 21, pp. 277–282, **1988**.
- [31] D.F. Lohr, H.R. Penton, *Phosphazene elastomers*, in: A.K. Bhowmick, H.L. Stephen (Eds.), *Handbook of Elastomers. New Developments and Technology*, Marcel Dekker, New York, Chapter 16, pp. 535–550, **1988**.
- [32] R. LARABI, Thèse de Magister, USTHB, Alger, **2008**.
- [33] (a)- J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* 94, , 2027, **1994**.
(b)- J. Tomaso, B. Mennuci and R. Cammi, *Chem. Rev.*, 105, 2999-3093, **2005**.
- [34] M. J. S. Dewar, E. G. Zeobisch, E. F Healy, J. J. P. J. Stawart , *Am. Chem. Soc.* 107. 3902, **1985**.
- [35] W. Kohn, L. J. Shan, *Phys. Rev.*, A 140, 1133, **1965**.
- [36] D. Kao, F. Ren. J. Wang, W. Wang, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 805, 53-60, **2007**.
- [37] 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. Morocuma, 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**.

[38] 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 I

Méthodes de la chimie quantique

1. Introduction :

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années : des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [1].

Les méthodes de chimie quantique permettent de déterminer le calcul de la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour, minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

Dans ce chapitre, on a choisi de décrire les méthodes utilisées dans ce travail.

2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger [2] indépendante du temps s'écrit :

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

Avec,

\hat{H} : Opérateur hamiltonien du système étudié.

E : Energie totale.

Ψ : Fonction d'onde du système.

L'opérateur hamiltonien pour un système moléculaire à N électrons de coordonnées (r) et de M noyaux de coordonnées (R) s'écrit :

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

Où :

- $\hat{T}_E(r) = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2}\Delta_i^2$ Opérateur énergie cinétique électronique
- $\hat{T}_N(R) = -\sum_{K=1}^M \frac{1}{M_K} \nabla_K^2$ Opérateur énergie cinétique nucléaire
- $\hat{V}_{EN}(r, R) = -\sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}}$ Opérateur d'interaction électron – noyau
- $\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ Opérateur d'interaction électron – électron
- $\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$ Opérateur d'interaction noyau – noyau

L'opérateur Hamiltonien du système (2) étant fonction des coordonnées électroniques et nucléaires, la fonction d'onde totale du système $\Psi(r, R)$ est également fonction des mêmes coordonnées, ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger (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.

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger (1) avec l'hamiltonien défini par la relation (2), mis à part pour des systèmes mono-électroniques. Des approximations ont donc dû être introduites dans la théorie quantique proposée dès les années 20 afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée [3,4].

3. Approximation de Born – Oppenheimer

En 1927, M. Born et R. Oppenheimer [5] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde $\Psi(r, R)$. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

En d'autres termes, cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. Toute fonction propre de l'hamiltonien total a la forme approchée d'un produit de fonction d'onde électronique et de fonction d'onde nucléaire. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(r, R) = \Psi_N(R) \Psi_{el}(r, R) \quad (3)$$

Où $\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_{el}(r, R)$ est la fonction d'onde électronique et les coordonnées R font partie de Ψ_{el} en tant que paramètre.

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

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{el} \Psi_{el}(r, R) \quad (4)$$

avec :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_{el}(r) + \hat{V}_{el-N}(r, R) + \hat{V}_{el-el}(r) \quad (5)$$

\hat{H}_{el} est l'hamiltonien électronique, $\Psi_{el}(r, R)$ est la fonction d'onde électronique qui dépend explicitement des coordonnées (r) des électrons et de façon paramétrique des coordonnées nucléaires (R).

$$E_{tot} = E_{el}(R) + V_{NN}(R) + T_N(R) \quad (6)$$

Le terme de répulsion des noyaux $V_{NN}(R)$ est ajouté à $E_{el}(R)$, ainsi $E_{tot}(R)$ représente l'énergie totale du système pour une position donnée des noyaux.

4. Méthode de Hartree-Fock et post Hartree-Fock

La méthode de Hartree Fock [6,7] repose essentiellement, sur le modèle à particules indépendantes et sur l'utilisation du principe variationnel [8] où la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater [9]. La fonction d'onde est obtenue en partant de n'importe quel déterminant de Slater d'essai construit à partir de n spin orbitales (à couches complètes) ayant $m = n/2$ orbitales doublement occupées, elle s'écrit sous la forme d'un produit antisymétrique de spin orbitales moléculaires $\Phi_{i\alpha}$ et $\Phi_{i\beta}$ notées respectivement Φ_i et $\bar{\Phi}_i$ [10].

$$\Psi_{HF} = \left| \Phi_1 \quad \bar{\Phi}_1 \quad \Phi_2 \quad \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_m \quad \bar{\Phi}_m \right| \quad (7)$$

L'énergie totale du système associée à cette fonction d'onde Ψ_{HF} s'exprimera alors:

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (8)$$

De plus si la fonction Ψ est normée, la relation (8) devient:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (9)$$

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

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i=j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (10)$$

L'utilisation de la méthode de minimisation avec contrainte où sont introduits les multiplicateurs de Lagrange ε_{ij} . La fonctionnelle à minimiser est :

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \quad (11)$$

L'application du principe variationnel à cette fonction s'écrit :

$$\delta \left[\langle \Psi | H | \Psi \rangle - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle \right] = 0 \quad (12)$$

et conduit aux équations de Hartree-Fock suivantes :

$$\hat{F}(1)\Psi_i(1) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij} \Psi_j(1) \quad i=1, \dots, N \quad (13)$$

Où ε_{ij} représente un élément de la matrice énergie et \hat{F} est l'opérateur mono-électronique de Fock, fonctionnelle de Ψ_i , il est défini par :

$$\hat{F}(1) = \hat{h}^c(1) + \sum_{j=1}^M (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (14)$$

où $\hat{h}^c(1)$ est un opérateur mono-électronique de cœur agissant sur l'électron 1 est donné par :

$$\hat{h}^c(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{1K}} \quad (15)$$

Les opérateurs de Coulomb $\hat{J}_j(1)$ et d'échange $\hat{K}_j(1)$ sont définis comme suit :

$$\hat{J}_j(1)\Psi_i(1) = \left[\int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j(2) d\tau_2 \right] \Psi_i(1) \quad (16)$$

$$\hat{K}_j(1)\Psi_i(1) = \left[\int \Psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(2) d\tau_2 \right] \Psi_j(1) \quad (17)$$

\hat{J}_j est un opérateur local qui représente le potentiel moyen créé par la spin-orbitale Ψ_j tandis que \hat{K}_j est non-local et provient du caractère antisymétrique de la fonction d'onde totale et serait absent si cette dernière n'était qu'un simple produit de Hartree. Il est donc caractéristique de la nature fermionique du système.

L'opérateur de Fock est un opérateur hermétique, par suite ε_{ij} est une matrice hermétique qui peut être diagonalisée par une transformation unitaire des orbitales.

$$\hat{F}(1)\Psi_i(1) = \varepsilon_i \Psi_i(1) \quad i=1,2,\dots,N \quad (18)$$

Dans cette formule les ε_i représentent les énergie des spin orbitales canoniques de HF et sont définis par :

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (19)$$

avec :

$$h_{ii} = \int \Psi_i^*(1) [h_i] \Psi_i(1) d\tau_1 \quad \text{Intégrales mono-électroniques}$$

$$J_{ij} = \iint \Psi_i(1) \Psi_i^*(1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_j^*(2) \Psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{Intégrales de Coulomb}$$

$$K_{ij} = \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \Psi_i(2) \Psi_j^*(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \text{Intégrales d'échange}$$

Les équations de Hartree-Fock sont résolues par une méthode itérative. En partant d'un déterminant de Slater à base d'orbitales d'essai, on construit l'opérateur de Fock et le système d'équations (18) est résolu de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette opération est répétée jusqu'à ce que le champ électrostatique provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales reste stationnaire, ce qu'on appelle « méthode à champ auto cohérent » ou SCF (Self Consistent Field).

Equation de HF-Roothan (HF-R):

Pour simplifier le calcul des équations de HF, difficiles à résoudre telles quelles, on utilise la méthode LCAO (linear Combinaison of Atomic orbitals) développée par Roothaan en 1951[11], qui consiste à supposer que chaque spin orbitale Ψ_i peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de fonctions d'onde χ_p :

$$\Psi_i = \sum_{P=1}^M C_{Pi} \chi_P \quad (20)$$

L'introduction de l'approximation LCAO dans les équations (18) conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothaan, qui s'écrivent sous la forme matricielle suivante:

$$F C = S C \varepsilon \quad (21)$$

Le système séculaire correspondant s'écrit alors:

$$\sum_{q=1}^M (F_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}) C_{qi} = 0 \quad (22)$$

Où :

C_{qi} est la matrice des coefficients du développement LCAO, ε_i est la matrice dont la diagonale est composée des valeurs propres des orbitales.

S_{pq} est la matrice de recouvrement entre les OA, ses éléments étant :

$$S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle = \int \chi_p^*(1) \chi_q(1) d\tau_1 \quad (23)$$

F_{pq} est la matrice de l'opérateur de Fock :

$$F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle = h_{pq} + \sum_{r,s} P_{rs} \left[\langle pr | qs \rangle - \frac{1}{2} \langle pr | sq \rangle \right] \quad (24)$$

où h_{pq} est l'intégrale monoélectronique, P_{rs} est un élément de la matrice densité donné par la relation :

$$P_{rs} = 2 \sum_i^{occ} C_{ri} C_{si} \quad (25)$$

et $\langle pq | rs \rangle$ représente l'intégrale de répulsion électronique, donnée par :

$$\langle pq | rs \rangle = \iint \chi_p^*(1) \chi_q^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_r(1) \chi_s(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (26)$$

La résolution de l'équation (22), donne les énergies ε_i et les coefficients C_{qi} des OM Ψ_i .

Lorsque la résolution des équations de HF-R s'effectue sans aucune approximation apportée à l'Hamiltonien du système ou sans introduire des paramètres empiriques dans ces expressions, la méthode de calcul est dite méthode Ab initio [12].

5. Choix de la base :

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_p est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir. Ce choix de la base obéit à trois critères principaux :

- Les fonctions de base doivent fournir des résultats proches de ceux obtenus par la vraie fonction d'onde (par exemple, à proximité des noyaux et à grande distance de ces derniers).
- Les fonctions de base doivent permettre un calcul analytique des intégrales requises afin de faciliter la tâche de calcul.
- Leur nombre ne doit pas être élevé du fait du risque de la complexité des intégrales biélectroniques multicentres de type (pq / rs).

Les solutions exactes des équations Hartree- Fock sont obtenues quand la base utilisée est complète.

Pour une base finie, deux critères sont à prendre en compte :

- La taille de la base
- La qualité des fonctions de la base.

On distingue deux types de bases d'orbitales atomiques :

- Les bases qui sont formées par les orbitales de Slater.
- Les bases qui sont formées par les orbitales Gaussiennes.

5-1. Bases de Slater ou STO (Slater Type Orbital)

Les orbitales de Slater [13] sont déduites à partir des orbitales hydrogènoïdes et leur expression générale est donnée par la relation suivante :

$$\chi(r, \zeta) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_L^m(\theta, \phi) \quad (27)$$

$Y_l^m(\theta, \phi)$: sont les harmoniques sphériques.

ξ : est l'exposant de l'orbitale de Slater obtenu en appliquant les règles empiriques de Slater.

N : est le coefficient de normalisation donné par la relation :

$$N = \frac{(2\xi)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n!}} \quad (28)$$

L'orbitale atomique de Slater diffère d'une orbitale atomique hydrogénoïdes par sa partie radiale $r^{n-1} \cdot e^{-\xi r}$, pendant que la partie angulaire reste inchangée.

Les fonctions radiales de type Slatériennes ne sont pas suffisamment précises, lorsqu'elles décrivent le comportement des OA de Hartree-Fock à faibles distances du noyau. Pour éliminer cet inconvénient et pour approcher les orbitales atomiques exactes (de Hartree-Fock), on approche chacune des OA, au moins par 2 fonctions de Slater à exponentielles différentes.

Les bases STO, présentent un bon comportement à très courte et très longue distance du noyau. Cependant, elles présentent l'inconvénient d'engendrer des calculs, d'intégrales biélectroniques multicentriques compliqués et très longs, ce qui limite son utilisation à des petits systèmes tel que l'atome ou les molécules diatomiques.

5-2. Bases de Gaussiennes ou GTO (Gaussian Type Orbital)

Boys [14] a proposé en 1950 de développer la partie radiale des orbitales atomiques sur une base de fonctions gaussiennes données par la relation suivante :

$$\chi(r, \theta, \phi) = N r^{n-1} \exp(-\zeta r^2) Y_L^m(\theta, \phi) \quad (29)$$

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

$$N = \sqrt{\frac{2^{2n} (n-1)!}{(2n-1)!}} \sqrt{\frac{(2\xi)^{2n+1}}{\pi}} \quad (30)$$

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

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

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

Une STO de symétrie donnée est représentée par une combinaison linéaire de GTO de même symétrie :

$$\chi = \sum C_i g_i(\alpha_i) \quad (31)$$

On détermine alors l'ensemble des exposants α_i et des coefficients C_i qui permettent une bonne description de la STO

5-3. Comparaison entre ces deux fonctions STO et GTO :

- Quand r augmente, une gaussienne tend vers 0 plus rapidement qu'une Slatérienne.
- Les intégrales à 3 ou 4 centres sont très difficiles à calculer avec des Slatérienne, mais sont simple à calculer avec des gaussiennes, grâce à la propriété suivante :

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:

$$C_i = \frac{\alpha_A A_i + \alpha_B B_i}{\alpha_A + \alpha_B} \quad i = x, y \text{ ou } z \quad (32)$$

dont l'exposant α_C est donné par:

$$\alpha_C = \frac{\alpha_A \alpha_B}{\alpha_A + \alpha_B} \quad (33)$$

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

En pratique, les fonctions gaussiennes sont pratiquement les seules utilisées pour des calculs moléculaires. C'est pour cela qu'il existe un grand nombre de différentes bases gaussiennes possible pour effectuer un calcul SCF. Les plus utilisées sont celles développées par Pople et All [15,16].

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 [17] et qui consiste à construire une nouvelle base de fonction contractée qui est une combinaison linéaire de gaussienne primitive; elle est donné par :

$$g_c = \sum_{i=1}^n C_i g_p \quad (34)$$

$\{g_c\}$: l'ensemble des fonctions contractées

$\{g_p\}$: l'ensemble des fonctions primitives

Dans la procédure SCF, seules les coefficients des fonctions contractées sont optimisés.

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

5-4. Bases atomiques minimales

a/- base simple ZETA [18,19] :

Chaque orbitale de Slater est approchée par n orbitales de type gaussienne primitives, contractée en une fonction

$$\text{STO-nG} \quad n=3,4,\dots,6 \quad (35)$$

b/- base Split –Valence double ZETA

Dans la nomenclature de Pople, elles sont désignées par la notation :

$$\text{n-xyG [20]} \quad (36)$$

chaque orbitale atomique de cœur (ou interne) et représentée par une seule fonction de n gaussiennes, les orbitales de valence (s et p de même nombre quantique) seront décrites par deux fonctions de x et y gaussiennes primitives (contractées).

Exemple : 3-21G [21,22] ; 4-31G [23] ; 6-31G [23-24].

c/- base split-Valence triple ZETA :

Elles sont désignées par la notation :

$$\text{n-xyzG} \quad (37)$$

Les OA de cœur sont décrites par n Gaussiennes primitives contractées en une fonction, mais les orbitales de valences dans ce cas seront décrites par trois fonctions de x, y, z (fonction primitives).

5-5. Bases enrichies :

Les bases enrichies incluent des orbitales atomiques qui ne sont pas occupées dans l'état fondamental en plus des fonctions représentant les OA interne et valence, qui sont soit :

a/- des orbitales de Polarisation [25] :

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 deux étoiles (**) pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène.

b/- des orbitales diffuses [26] :

Ce sont des OA de nombre quantique n plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental de l'atome (3s ou 3p pour le carbone et l'Oxygène par exemple, etc.). 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 un (+) et pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène par deux (++).

6. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'alternative de la DFT (Density Functional Theory) repose sur la description d'un système quantique 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:

$$\rho(r) = N \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (38)$$

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

$$E = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (39)$$

Où :

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

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

$$E_{Ne}[\rho] = \int V(r)\rho(r) dr \quad (40)$$

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

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (41)$$

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

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (42)$$

$E_{xc}[\rho]$ 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 $E_x[\rho]$ est d'une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (43)$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi (1927) [27, 28] qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en termes de fonctionnelles de la densité électronique $\rho(r)$.

La fonctionnelle et la dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui associe une fonction $F[f]$ à toute fonction f , en d'autres termes, c'est une fonction de fonction.

Ce n'est que vers 1964 que Hohenberg et Kohn [29], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$, grâce aux deux théorèmes, établis pour l'état fondamental non dégénéré, les deux théorèmes furent étendus aux états fondamentaux dégénérés et aux états excités.

Des applications pratiques ont été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [30] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

6-1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (H.K)

Hohenberg et Kohn [29] démontrent qu'une fonctionnelle universelle permet de calculer l'énergie d'un système à N électrons à partir de sa densité $\rho(r)$.

$$\rho(r) = n \int |\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_2 \dots dr_n \quad (44)$$

Où $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ représente la fonction d'onde du système pour son état fondamental non dégénéré.

$$\text{avec} \quad \int \rho(r) dr = n \quad (45)$$

La densité électronique $\rho(r)$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$

Théorème 1

La densité électronique est suffisante pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque.

Théorème 2

La densité électronique exacte associée à un potentiel extérieur $v(r)$ est celle qui minimise cette énergie.

6-2. Equations de Kohn-Sham (KS)

Kohn et Sham [30] ont proposé une méthode de résolution du problème électronique à partir de la densité électronique. En effet, ils ont introduit les orbitales moléculaires dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn, pour calculer l'énergie cinétique de manière rigoureuse. Ils ont réécrit la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn en faisant apparaître un terme d'échange-corrélation, soit:

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (46)$$

L'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ devient:

$$E[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (47)$$

avec:

$$E_{xc}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (48)$$

Fonctionnelle contenant :

- les énergies d'échange et de corrélation (c'est-à-dire la partie non classique de V_{EE}).
- la différence en énergie cinétique des systèmes interagissant sans interaction.

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 $v_{xc}(r)$:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (49)$$

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

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad i=1, \dots, N \quad (50)$$

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

$$\hat{h}_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \quad (51)$$

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

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (52)$$

La résolution des équations de Kohn et Sham (50) se fait de façon itérative selon un processus SCF (Self Consistent Field) et permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ soit exactement déterminée. En effet, il n'existe pas de forme analytique pour cette fonctionnelle, ce qui impose l'utilisation des approximations où les fonctionnelles utilisées sont déduites à partir de données expérimentales. On distingue trois familles de fonctionnelles: LDA, NLD et hybrides.

6-3. Approximation de la fonctionnelle d'échange – corrélation E_{XC}

a. Approche locale : (Local Density Approximation)

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite LDA (Local Density Approximation) stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. 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:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (53)$$

où $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz homogène de densité électronique ρ .

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

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (54)$$

La partie d'échange $\varepsilon_X[\rho(r)]$ est donnée par Dirac [31] telle que :

$$\varepsilon_X = \frac{0.4582}{r_e} \quad (55)$$

Où r_e est le rayon de la sphère représentant le volume d'un électron, donné par :

$$\frac{4}{3} \pi r_e^3 = \frac{1}{\rho} \quad (56)$$

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.

Les fonctionnelles les plus utilisées ont dérivées par Vosco-Wilk-Nusair (VWN) 1980 [32], Perdew et Wang (PW91) 1991 [33] à partir des calculs Monté-Carlo de Ceperley et Alder [34] 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 LSDA (Local Spin Density Approximation), permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution de spin α et une contribution de spin β .

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] \varepsilon_{XC}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (57)$$

L'énergie d'échange-corrélation peut être alors séparée en deux contributions, l'une due à l'échange et l'autre due à la corrélation:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = E_X^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] + E_C^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \quad (58)$$

Dans l'approximation d'une densité électronique de spin locale associée à un gaz d'électrons libres distribués uniformément dans l'espace des phases, l'énergie prend la forme :

$$E_X^{LSD} = -2^{1/3} C_X \int ([\rho^\alpha(r)]^{4/3} + [\rho^\beta(r)]^{4/3}) dr \quad (59)$$

Avec:
$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (60)$$

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

$$E_C^{LSD} = \int \rho(r) \varepsilon_C [\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] dr \quad (61)$$

$\varepsilon_C [\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)]$ 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 [35], 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.

b- Approche non locales : (Non Local Density Approximation)

L'approximation de la densité non locale (NLD) 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 [36].

-L'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation), inclut les fonctionnelles d'échange et les fonctionnelles de corrélation. Ces fonctionnelles peuvent être écrites sous la forme:

$$E_{XC}^{GGA} [\rho_A, \rho_B] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\vec{r} \quad (62)$$

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

La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes, un terme d'échange et l'autre de corrélation, lesquels seront résolus individuellement:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (63)$$

Nous citons ici les fonctionnelles d'échange et de corrélation les plus utilisées :

▪ **Fonctionnelles d'échange GGA**

Il a été signalé par plusieurs chercheurs tels que Tong et Sham (1966), Jones et Gunnarsson (1985), Wang et Overhauser (1986) [37] que la source majeure d'erreurs dans l'approximation de la densité locale (LDA) est l'énergie d'échange. Les fonctionnelle d'échange les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW86) [38], Becke (B88) [39], Perdew et Wang (PW91) [33]. Perdew et Wang (1986) [38] ont exprimé cette énergie par la formule suivante:

$$E_X^{GGA}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F^{PW86}(S) dr \quad (64)$$

avec:

$$S = \frac{|\nabla\rho|}{2K_f\rho} \quad (65)$$

$$K_f = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (66)$$

F^{PW86} est la fonctionnelle de Perdew et Wang.

$$F^{PW86}[S] = (1 + aS^2 + bS^4 + cS^6)^{1/15} \quad (67)$$

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

En 1988, Becke [39] a aussi développé une autre fonctionnelle d'échange donnée par :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F^B(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr \quad (68)$$

$$s_{\sigma}(r) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(r)|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(r)} \quad (69)$$

Où F^B est la fonctionnelle d'échange de Beck, définie par :

$$F^{B88} = \frac{bS_{\sigma}^2}{1 + 6bS_{\sigma} \sinh^{-1} S_{\sigma}} \quad (70)$$

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

En se basant sur la fonctionnelle de Beck [39], Perdew et Wang [38] ont donné une nouvelle fonctionnelle d'échange notée PW91, de Perdew Wang modifiée par Adamo et Barone [40] notée MPW et celle de Gill [41] notée G96.

▪ **Fonctionnelles de corrélation GGA**

La fonctionnelle de corrélation la plus populaire est celle de Lee, Yang et Parr [42] qui a pour forme:

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1+d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla \rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla \rho|^2 dr \quad (71)$$

où

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1+d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (72)$$

$$\delta = C\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1+d\rho^{-1/3}} \quad (73)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (74)$$

Les paramètres a, b, c et d ont pour valeurs en u.a : a = 0.04918, b = 0.132, c = 0.2533 et d = 0.349.

Perdew et Wang [38] ont proposé une autre fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN (Vosko, Wilk et Nusair):

$$E_C^{PW91} = \int \rho [\varepsilon_C(r_s) + H_1(t, r_s) + H_0(t, r_s)] \quad (75)$$

$\varepsilon_C(r_s)$ est la densité d'énergie de corrélation déduite à partir des fonctionnelles VWN.

et:
$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (76)$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2g\rho K_s} \quad (77)$$

$$g = \frac{[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}]}{2} \quad (78)$$

$$K_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad (79)$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \text{Ln} \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (80)$$

$$H_1 = \nu g^3 t^3 [C_C(r_s) - C_C(0) - 3C_X/7] \exp \left[-100 g^4 \frac{k_S^2}{k_F^2} t^2 \right] \quad (81)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{1}{\exp(-2\alpha\varepsilon_C(r_s)/g^3\beta^2 - 1)} \quad (82)$$

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

et $C_X = -0.001667$.

c. Approche hybride :

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) [39] et celle de corrélation de Perdew et Wang (PW91) [33], dans sa version B3 [43], qui 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:

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (83)$$

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

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_X^{exacte} + \frac{1}{2} (E_X^{LSD} + E_{XC}^{LSD}) \quad (84)$$

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:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (85)$$

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 [36] par la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [42], 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:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD} \quad (86)$$

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

Toutes ces différentes fonctionnelles sont utilisées dans la plupart des logiciels standards.

7. Méthodes semi empiriques

Les méthodes semi empiriques ne tiennent compte que des électrons de valence, diminuant ainsi le nombre d'OA et négligent la plupart des intégrales de répulsion électroniques [44].

Les méthodes semi empiriques ont été proposées pour réduire le temps de calcul et simplifier les calculs d'intégrales en diminuant leurs coûts.

7-1. Principe :

Les méthodes semi empiriques sont toutes basées sur les approximations suivantes :

- La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de Slater de la couche de valence.
- Toutes les intégrales biélectroniques, à trois ou quatre centres, sont soit négligées, soit paramétrées, afin de réduire le nombre d'intégrales à calculer.
- L'approximation du recouvrement différentiel nul (RDN) où en anglais ZDO (Zéro Differential Overlap) [45] qui consiste à annuler tous les recouvrements différentiel entre deux orbitales atomiques différentes φ_r et φ_s de façon que:

$$\int \varphi_r(\mathbf{i}) \varphi_s(\mathbf{i}) d\tau_1 = \int \varphi_r(\mathbf{i}) \varphi_s(\mathbf{i}) d\tau_1 \delta_{rs} \quad (87)$$

δ_{rs} est le symbole de Kronecker.

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

- L'approximation CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) [46].
- L'approximation INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [47].
- L'approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [48].

7-2. Approximation CNDO :

Dans la méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) [46], on applique directement l'approximation du RDN.

Toutes les intégrales faisant intervenir les orbitales atomiques différentielles sont nulles.

Soit l'orbitale $r \in R$ et $s \in S$, l'intégrale biélectronique $\gamma_{rs} = \gamma_{RS}$, c'est-à-dire que l'intégrale γ_{rs} dépend du type d'atome (R et S) mais pas des orbitales r de R et s de S.

$$\gamma_{rs} = \int \int_{D_1 D_2} \varphi_r^2(R)(\mathbf{1}) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi_s^2(S)(\mathbf{2}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (88)$$

Cette méthode donne de bons résultats pour les longueurs de liaison et les angles de valence. Cependant, l'inconvénient de cette méthode résulte dans l'inégalité entre l'attraction cœur – électron et répulsion électron – électron. Elle fut corrigée et connue sous le nom de CNDO/2 [49].

7-3. Approximation INDO :

L'approximation INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [47], développée par Pople, Beveridge et Doboch, préserve le recouvrement différentiel monoatomique dans les intégrales monocentriques.

$$\int \varphi_r(\mathbf{1}) \varphi_s(\mathbf{1}) d\tau_1 = 0 \quad (89)$$

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

L'approximation RDN est appliquée à toutes les intégrales biélectroniques.

M.J.Dewar et coll développent toute une série de méthodes basées sur l'approximation INDO modifiée : MINDO (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) [50-51].

7-4. Approximation NDDO :

Dans l'approximation NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [48], le RDN est appliqué seulement aux orbitales atomiques appartenant à des atomes différents.

La première méthode basée sur l'approximation NDDO, est la méthode MNDO [52]. L'objectif de la méthode est la meilleure reproduction possible des grandeurs moléculaires expérimentales à l'état fondamental.

7-4-1. Méthode MNDO :

La méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap) [52] est venue modifier la méthode NDDO. En 1977, Dewar et Thiel ont introduit une nouvelle paramétrisation des intégrales NDDO, pour les atomes H, C, N, O et très vite étendue aux autres éléments comme Si, P, S, Cl .

Dans la méthode MNDO, les intégrales du type (rs/tu) représente l'énergie de répulsion entre les distributions de charges. Les intégrales sont calculées comme la somme de toutes les interactions entre les moments multipolaires M, des distributions des deux charges.

$$(rs / tu) = \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_m [M_{l_1 m}^R, M_{l_2 m}^S] \quad (90)$$

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

$$[M_{l_1 m}^R, M_{l_2 m}^S] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2^{l_1}} \sum_{j=1}^{2^{l_2}} f_1(R_{ij}) \quad (91)$$

R_{ij} représente la distance séparant les charges ponctuelles i et j des multipôles $M_{l_1 m}^R$ et $M_{l_2 m}^S$, $f_1(R_{ij})$ est une fonction semi-empirique qui a selon Dewar-Sabelli-Klopman l'expression suivante :

$$f_1(R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + (\rho_{l_1}^R \rho_{l_2}^S)^2}} \quad (92)$$

$\rho_{l_1}^R$ 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.

L'expression de l'énergie totale de la molécule est comme suit :

$$E_{tot} = E_{ele} + \sum_R \sum_S E_{RS}^{Coeur} \quad (93)$$

Où E_{ele} est l'énergie électronique

$$E_{RS}^{Coeur} = Z_R Z_S (s_S / s_S) + f(R_{RS}) \quad (94)$$

Avec :

$$f(R_{RS}) = Z_R Z_S \langle s(R)s(R) | s(S)s(S) \rangle [\exp(-\alpha_R R_{RS}) + \exp(-\alpha_S R_{RS})] \quad (95)$$

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

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.

7-4-2. Méthode AM1

En 1985, Dewar et ses collaborateurs publient une nouvelle version de MNDO dite AM1 (Austin Method 1) [53]. Cette méthode 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.

$$E_{RS}^{coeur} = Z_R Z_S \langle S_R S_R / S_S S_S \rangle (1 + f(R) + f(S)) \quad (96)$$

Où

$$f(R) = \exp(-\alpha_R R_{RS}) + \frac{1}{R_{RS}} \sum_i K_{R_i} \exp[L_{R_i} (R_{RS} - M_{R_i})^2] \quad (97)$$

$$f(S) = \exp(-\alpha_S R_{RS}) + \frac{1}{R_{RS}} \sum_j K_{S_j} \exp[L_{S_j} (R_{RS} - M_{S_j})^2] \quad (98)$$

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.

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.

7-4-3. Méthode PM3

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 (Parametric Method 3) [54], 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 [55].

Bibliographie

- [1] J.L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, **1994**.
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Physik.* 79, 361, **1926**.
- [3] J.P. Doucet,; J.Weber, *Computer-aided molecular design: Theory and applications*, Academic Press, London, 266, **1996**
- [4] I.N. Levine, *Quantum Chemistry*, 5th edition, 455, **1999**
- [5] M. Born, J. R Oppenheimer, *Ann. Physik.* 84, 457, **1927**.
- [6] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89, **1928**.
- [7] V. Fock, *Z. Physik*, 61, 126, **1930**.
- [8] L. Pauling, E. B. Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics*, Mc Graw-Hill, New York, **1935**.
- [9] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 35, 1930, 509; *ibid*, 34, 1293, **1959**.
- [10] J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill (Ed.), New York, 12, 31, **1970**.
- [11] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 69, **1951**.
- [12] L. C. Allen, A. M. Karro, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 275, **1960**.
- [13] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 35, 1930, 210; *ibid*, 36, 57, **1930**.
- [14] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A 200, 542, **1950**.
- [15] (a)- J.A. Pople, R.K.J. Nesbet *Chem. Phys.*, 22,571,**1954**.
(b)- G. C.R. Berthier *Acas. Sci.Paris*, 238, 91, **1954**.
- [16] J.C. Slater *Phys. Rev.*, 36, 57, *ibid*, 42, 33, **1930**.
- [17] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, 53, 2823, **1970**.
- [18] W. J. Here, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 5, 2657, **1969**.
- [19] J. R. Collins, P. V. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 64,5142, **1976**.
- [20] J. A. Pople, *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 4, Ed. H. F. Schaefer. New York Plenum Press **1977**.
- [21] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 939, **1980**.
- [22] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 2797, **1982**.
- [23] R. Ditchfield, W, J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 54, 724, **1971**.
- [24] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theo. Chem. Acta.* 28, 213, **1973**.
- [25] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, 27, 209, **1974**.

- [26] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, 4, 294, **1983**.
- [27] L.H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23, 1927, 452. b) E. Fermi, *Rend. Accad*, 6, 602, **1927**.
- [28] E. Z. Fermi, *Phys.*, 48, 1928, 73; b) E. Z. Fermi, *Rend. Accad.*, 7, 342, **1928**.
- [29] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, 864, **1964**.
- [30] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, 140, 1133, **1965**.
- [31] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26 (**1930**) 376
- [32] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, 1200, **1980**.
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.*, 45, 13244, **1992**.
- [34] D. M. Ceperly, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566, **1980**.
- [35] T. Ziegler, *Chem. Rev.*, 91, 651, **1991**.
- [36] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley- VCH, New York., **2001**.
- [37] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of atoms and molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [38] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 33, 8800, **1986**.
- [39] A. D. Becke, *Phys. Rev. B.*, 38, 3098, **1988**.
- [40] C. Adamo, V. J. Barone *Chem. Phys.* 108, 664, **1998**.
- [41] P. M. W. Gill *Mol. Phys.* 69, 433, **1996**.
- [42] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785, **1988**.
- [43] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 1372, **1992**.
- [44] J. L. Rivail, *Éléments de Chimie Quantique à l'usage des Chimistes*, Inter Editions, Paris, **1989**.
- [45] R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, 20, 239, **1952**.
- [46] J. A. Pople, D. P. Santry, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, S129. J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, S136, **1965**.
- [47] J. A. Pople, D. L. Beveridge, D. A. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, 47, 2026, **1967**.
- [48] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4899, **1977**.
- [49] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44, 3289, **1966**.
- [50] J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 43, S136, **1965**.
- [51] N. C. Baird, M. J. Dewar, *J. Chem. Phys.*, 50, 1262, **1969**.
- [52] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 1285, 1294, 1302, 1307, **1975**.

[53] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902-3909, **1985**.

[54] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 19 (1989) 209; *ibid* 10, 221, **1986**.

[55] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 12, 320, **1991**.

Chapitre II

Partie A : Réaction de Staudinger (Formation du cycle à quatre)

Introduction :

Depuis les travaux de Staudinger et Meyer [1] et ceux plus récents de Zhmurova et Kirsanov [2], la chimie des organo- phosphorés tétra coordonnés à liaison phosphazène $(P=N)$ s'est largement développée.

La réaction de Staudinger, découverte par Hermann Staudinger en 1919 [1], a été depuis, étudiée [3]. C'est une réaction chimique dans laquelle les azotures réagissent avec du Triphenylphosphine pour donner des Phosphazides. Cette réaction est d'un rendement élevé en phosphazides.

La réaction de Staudinger est un processus qui se fait en deux étapes. La première implique la formation d'un intermédiaire phosphazide par attaque nucléophile de l'atome de phosphore d'un phosphane alkylique ou arylique sur l'atome terminal d'azote de l'azoture (**schéma 1**).

La deuxième étape est la cyclisation du phosphazide (formation du cycle à quatre) suivie par l'élimination d'une molécule d'azote pour former le phosphazène

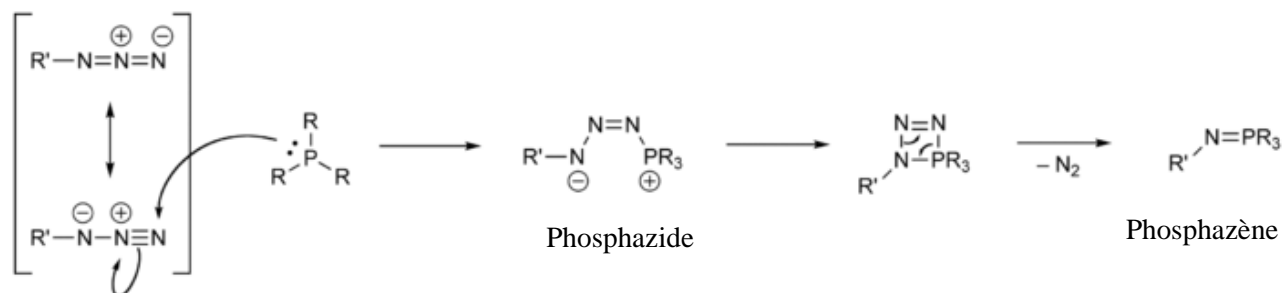


Schéma 1 : Mécanisme réactionnel de la réaction de Staudinger

La réaction de Staudinger est une méthode très douce pour réduire les azotures en amine primaire et la voie d'accès aux iminophosphanes. Simple dans son principe, cette réaction présente l'avantage de se dérouler dans des conditions ambiantes. De plus, l'avancement de la réaction peut être contrôlée par le dégagement d'azote. Le principal inconvénient est qu'il est souvent difficile d'éliminer l'oxyde de phosphine formé lors de l'hydrolyse.

Résultats et discussions :

Le phosphazène peut être facilement préparé en utilisant le procédé de Staudinger [6]. Pour notre part, nous avons appliqué le modèle de la réaction de Staudinger dans le cas où le phosphazine est remplacé par le Phosphazène : $F_3P=N-PF_2=N-F$.

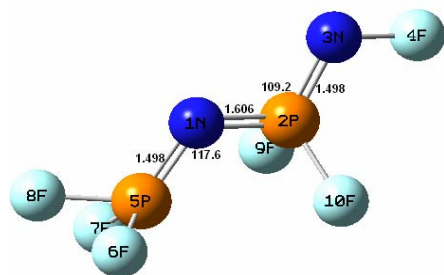
Les différents calculs effectués dans le cadre de ce travail ont été réalisés au moyen du programme Gaussian 03W [7] au niveau semi empirique (AM1) [8].

La réaction de Staudinger a été réalisée en deux étapes. La première étape de cette réaction est le passage de la forme trans-trans à la forme cis-trans. Un chemin d'énergie potentielle a été réalisé afin d'obtenir la conformation la plus stable, en faisant varier l'angle dièdre $PN_1P_2N_3$. Ces calculs ont permis la localisation d'un état de transition représenté par la **structure c**. Cette dernière est confirmée par un calcul de fréquences. Une fréquence imaginaire a été obtenue, sa valeur est égale à -48.4324 cm^{-1} . Les conformations obtenues lors de ce calcul sont représentées sur le **Schéma 2**.

Nous constatons que les distances N_1-P_2 , P_2-N_3 , P_5-N_1 augmentent de la forme trans-trans à la forme cis-trans et valent respectivement 1.606 \AA , 1.498 \AA et 1.498 \AA pour la forme trans-trans et 1.678 \AA , 1.714 \AA et 1.639 \AA pour la forme cis-trans.

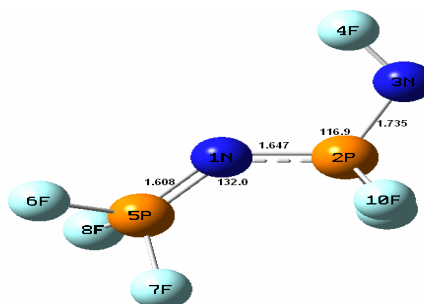
La courbe d'énergie potentielle obtenue, en fonction de l'angle dièdre $PN_1P_2N_3$, est donnée sur la **figure 1**.

$P-N_1-P_2-N_3=180.0^\circ$



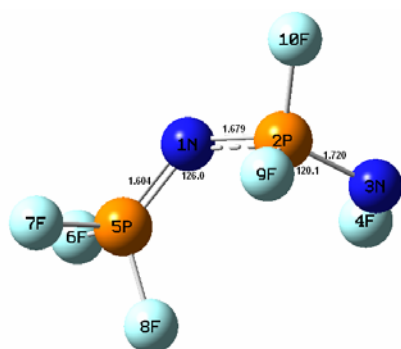
Structure (a) : 5.365 Kcal/mol
(*trans-trans*)

$P-N_1-P_2-N_3=170.0^\circ$



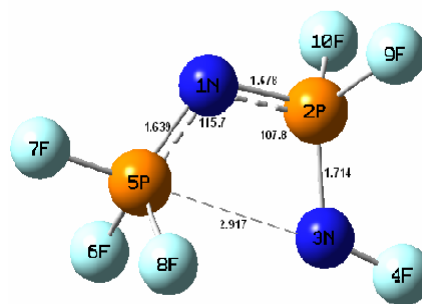
Structure (b) : 2.874 Kcal/mol

$P-N_1-P_2-N_3=80.0^\circ$



Structure (c) : (*TSI*)

$P-N_1-P_2-N_3=0.0^\circ$



Structure (d) : (*cis-trans*)

7.379 Kcal/mol

Schéma 2 : Passage de la conformation *trans-trans* à la *cis-trans*.
L'énergie la plus basse de référence est celle de la
conformation (*cis-trans*), elle vaut - 160.41 kcal/mol au
niveau AM1.

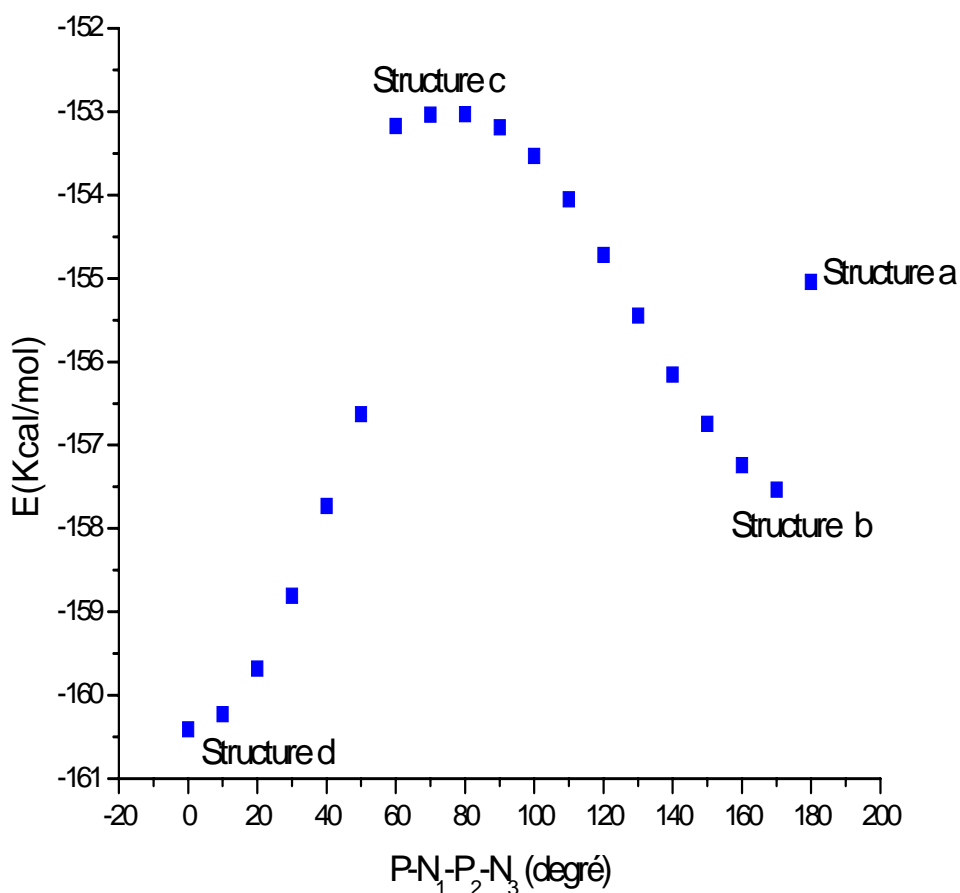


Figure 1 : variation de l'énergie en fonction de l'angle dièdre P-N₁-P₂-N₃

La deuxième étape, de ce protocole d'approche théorique, décrit l'attaque intramoléculaire de l'atome d'azote N₃ (charge négative) par l'atome de phosphore P₅ (charge positive). La question à laquelle on tente de répondre est : est-ce que le cycle à quatre se forme dans le cas du phosphazène tout comme pour les phosphazides ?

Pour répondre à cette question nous avons repris le mécanisme de la réaction de Staudinger dans le cas des phosphazides [9].

Nous avons suivi un chemin d'énergie potentielle en variant la distance P₅...N₃ au niveau semi-empirique AM1 en prenant comme conformation de départ, la plus stable, la forme cis-trans.

Nous remarquons que le cycle à quatre correspond à un minimum d'énergie. La réaction conduit aux produits (H₃=NH + N₂) qui ont une énergie globale de -60.0 kcal/mol (**schéma 3**).

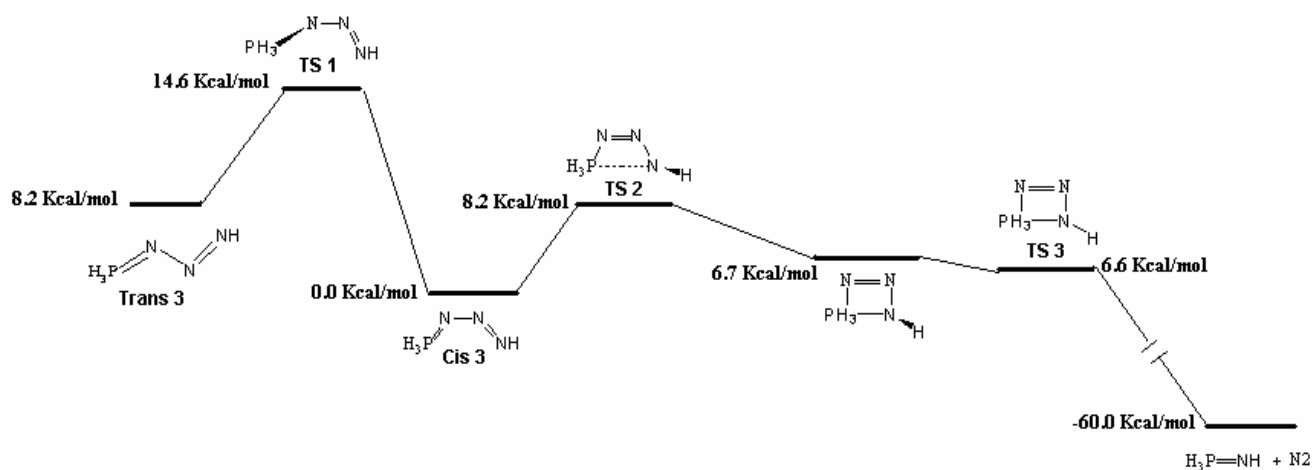


Schéma 3 : Représentation schématique du chemin du polyphosphazide au niveau MP2/6-31G* [7].

Dans le cadre du phosphazène le cycle à quatre correspond à un état de transition avec une énergie relative à celle de la structure la plus stable de 326.03 Kcal/mol (Schéma 4).

Cette barrière d'énergie est très haute pour que la réaction de Staudinger soit possible dans les mêmes conditions que la réaction de Staudinger classique.

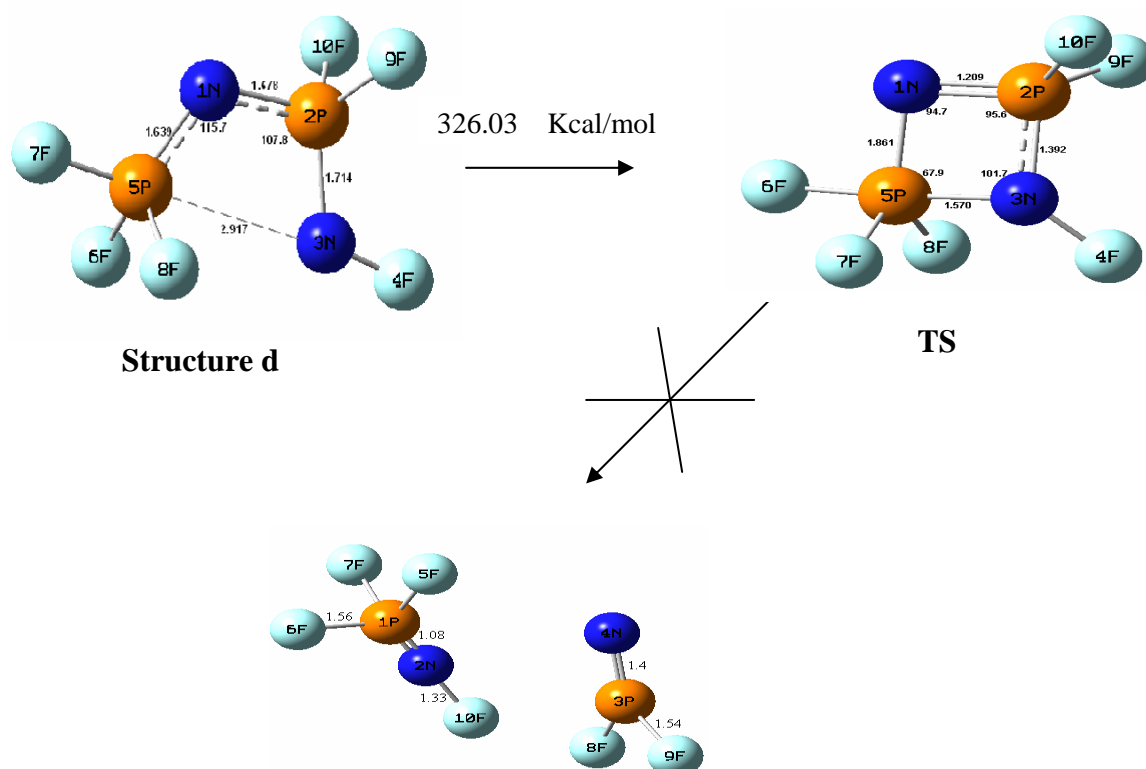


Schéma 4 : Formation du cycle à quatre
 $E(\text{cis-trans}) = -388.78 \text{ kcal/mol}$

Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que la conformation la plus stable du phosphazène est la forme cis-trans au lieu de la forme trans-trans.

Par ailleurs, nous notons que la première étape de la réaction de Staudinger est réalisable, par contre la seconde étape de ce protocole, avec une barrière d'énergie de l'ordre de 326 kcal/mol, ne peut pas se réaliser dans les mêmes conditions que la réaction classique de Staudinger. Pour qu'elle soit réalisable, il faudrait, à notre avis des conditions moins douces pour surpasser la barrière d'énergie en question.

Bibliographie

- [1] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 2, 635, **1919**.
- [2] I. N. Zhmurova, A. A. Kirsanov. *Zh. Obshch. Khim.* 32, 2576, **1962**.
- [3] Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron Report n° 102*, *Tetrahedron*, 37, 437, **1981**.
- [4] (a)- Y.G. Gololobov, L.F. Kasukhin, *Tetrahedron* 48, 1353, **1992**.
(b)- F. Lopez Ortiz, *Current. Org. Synth.* 3, 187, **2006**.
- [5] 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)
- [6] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3902-3909, **1985**.
- [7] C. Widauer, H. Grützmacher, I. Shevchenko, V. Gramlich, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1659, **1999**.

Partie B : Effet de la substitution

Introduction

Les polyphosphazènes [1] occupent une place spéciale dans la famille des polymères inorganiques. Cela est dû à leurs propriétés particulières, notons parmi elles, la stabilité thermique, la résistance aux très hautes températures, les propriétés d'auto-extinction et la biocompatibilité [2]. Ces polymères contiennent des unités $-\text{P}=\text{N}-$ [3] qui représentent un type de liaisons non encore clairement défini d'où l'importance d'explorer ce type de composés par la chimie structurale [4].

Les données structurales pour les phosphazènes cycliques ne présentent pas de liaisons doubles $-\text{P}=\text{N}-$ alternées [5,6] contrairement aux phosphazènes linéaires [7]. Cela peut être attribué à l'extrémité de la chaîne et aux effets du groupement terminal.

Allcock et coll. [7] ont synthétisé une série de phosphazènes à courte chaîne comme $\text{O}=\text{P}(\text{Cl}_2)\text{-NP}(\text{Cl}_2)\text{-NPCl}_3$. Les données cristallographiques déterminées par diffraction des Rayons X (RX) de la structure montrent que la conformation plane est la plus stable et favorisent la conformation cis-trans [8].

Dans cette partie, nous reportons une interprétation théorique, au niveau de la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT), de la structure, de la stabilité et des propriétés physico-chimiques des organo-polyphosphazènes $-\text{N}=\text{PR}_2\text{]}_n-$ avec $n = [2 \text{ à } 6]$ et R étant différents groupements organiques. Nous examinons l'effet de l'augmentation du nombre d'unités (n) ainsi que l'effet de la substitution quand $\text{R} = \text{H}, \text{F}, \text{OCH}_3$ et OC_6H_5 .

Tous les calculs ont été réalisés au moyen des logiciels Gaussian 98W [9] et Gaussian 03W [10]. Pour chaque molécule nous avons procédé à une optimisation complète de la géométrie avec un calcul de fréquences au niveau de la Théorie de la Fonctionnelle Densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle d'échange exacte de Becke (B3) [11] combinée avec la fonctionnelle du gradient de correction de Lee-Yang-Parr (LYP) [12]. La base Gaussienne utilisée pour les différentes structures est la 6-31G*.

a) Effet de la substitution sur la distance P₄=N₅ terminale

La longueur de la distance P=N est particulièrement courte dans les phosphazènes (P=N, ca. 1.580 Å) [13] comparée à celle des phosphazanes (P-N, ca. 1.770 Å). Cette liaison se rétrécit quand l'électronégativité des substituants attachés au phosphore est grande [14].

En comparant les résultats obtenus avec ceux de la littérature, on constate que la distance P₄-N₅ terminale varie selon l'effet électronique substituant porté sur les atomes de phosphores. Cela dit, quand le substituant attaché au phosphore possède une faible électronégativité la distance P-N terminale est très proche de celle de [H₃N-PO₃]⁻ qui vaut 1.770 Å et qui correspond à une liaison simple [15], contrairement si le substituant attaché au phosphore possède une forte électronégativité la distance P-N terminale est une liaison double. Les valeurs obtenues de la distance P₄-N₅ sont rassemblées dans le **tableau 1** ci-dessous.

Tableau 1 : Distance P₄-N₅ terminale en Å de F₄(PNR)₂ pour les différents substituants, au niveau DFT/B3LYP//6-31G*

R	P ₄ -N ₅ (Å)
-OC ₆ H ₅	1.663
-H	1.617
-OCH ₃	1.609
-F	1.583

Le classement par ordre décroissant, pour les différents substituants, de la distance P-N est comme suit : -F, -OCH₃, -H, -OC₆H₅.

b) Effet de la substitution avec l'extension de la base pour F₆(PN)₂ et H₆(PN)₂

Dans cette partie, nous avons examiné l'effet de l'extension de la base sur les différents paramètres géométriques pour le phosphazène à deux unités (n = 2) représentés sur la **figure 2**.

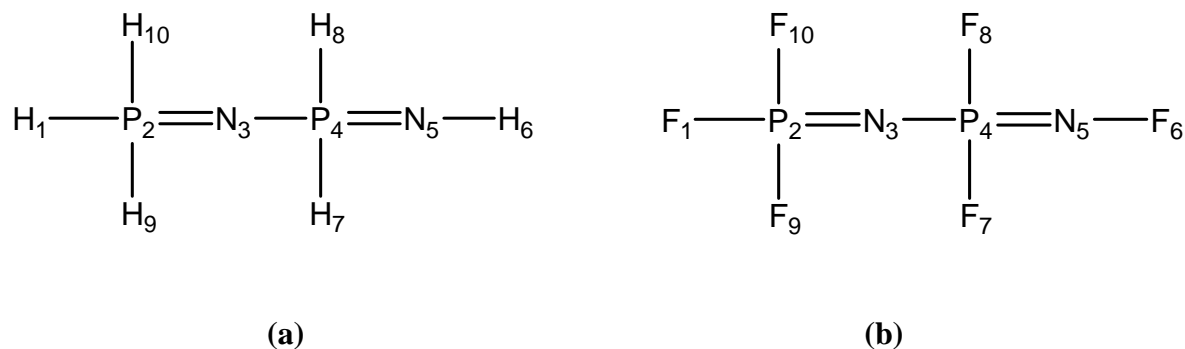


Figure 2 : Dimère du polyphosphazènes

$H_6(PN)_2$ et $F_6(PN)_2$

Dans le but de valider l'utilisation de la méthode semi empirique AM1 dans la suite de notre travail, lorsque les structures seront trop grandes pour des calculs au niveau DFT, nous avons optimisé les structures au niveau semi empirique (AM1) [16] et au niveau DFT/B3LYP [17] avec différentes bases (6-31G*, 6-31G**). Les résultats de ces calculs sont consignés dans les **tableaux (2a)** et **(2b)**. L'analyse de ces derniers montre que la liaison $P_4=N_5$ est égale à 1.641 Å, 1.580 Å et 1.575 Å respectivement au niveau AM1, B3LYP//6-31G* et B3LYP//6-311G** pour $H_6(PN)_2$. Pour $F_6(PN)_2$, cette distance vaut respectivement, 1.714 Å en AM1, 1.583 Å au niveau B3LYP//6-31G* et 1.576 Å au niveau B3LYP/6-311G*. Donc la distance $P_4=N_5$ diminue avec l'extension pour la même structure et elle est plus grande pour la structure $F_6(PN)_2$. Les mêmes remarques ont été observées pour la distance N_3-P_4 .

Pour l'angle de valence $P_2-N_3-P_4$ on obtient des valeurs de 119.5, 115.1 et 117.3 degrés respectivement au niveau AM1, B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-311G** pour $H_6(PN)_2$. Cet angle vaut 115.8 degré, 131.6 degré et 138.5 degré respectivement en AM1, B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-311G** pour le $F_6(PN)_2$. En remarque ainsi que l'angle $P_2-N_3-P_4$ augmente avec l'extension de la base pour les deux structures. L'angle de valence $N_3-P_4-N_5$ est égal à 112.1 degrés en AM1, 108.7 degrés en B3LYP/6-31G* et 108.5 degrés en B3LYP/6-311G** pour $H_6(PN)_2$ et on constate qu'il se referme avec l'extension de la base. Concernant la 2^{ème} structure $F_6(PN)_2$ l'angle $N_3-P_4-N_5$ vaut 107.7, 108.5 et 108.6 degrés respectivement pour AM1, B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-311G** et on remarque qu'il s'ouvre avec l'extension de la base. Ces résultats sont largement inférieurs aux valeurs expérimentales des deux angles P-N-P et N-P-N qui sont égales respectivement à 144.4 et 116.8 degrés [18], ils sont plus proches des résultats trouvés dans le cas de $F_6(PN)_2$ que dans le cas de $H_6(PN)_2$.

Notons aussi que la polarité de la structure augmente avec l'extension de la base et le moment dipolaire est égal à 1.570 Debye et 1.659 Debye respectivement pour B3LYP/6-

31G* et 6-311G** pour H₆(PN)₂ et 3.938 Debye pour B3LYP/6-31G* et 4.219 Debye pour B3LYP/6-311G** pour F₆(PN)₂. Signalons par ailleurs que la structure F₆(PN)₂ est plus polaire que la structure H₆(PN)₂ à cause de la forte électronégativité du fluore comparée à celle de l'hydrogène.

Tableau 2a : Paramètres géométriques optimisés (distance en Å, angle de torsion et angle dièdre en degrés) aux niveaux AM1 et DFT pour H₆(PN)₂

bases Paramètres	AM1	B3LYP	
		6-31G*	6-311G**
Distance			
H ₁ -P ₂	1.386	1.414	1.415
P ₂ =N ₃	1.656	1.590	1.585
N ₃ -P ₄	1.669	1.654	1.649
P ₄ =N ₅	1.641	1.580	1.575
N ₅ -H ₆	0.987	1.016	1.011
P ₄ -H ₇	1.396	1.427	1.427
P ₄ -H ₈	1.397	1.427	1.427
P ₂ -H ₁₀	1.377	1.414	1.406
P ₂ -H ₉	1.385	1.406	1.415
Angle de valence			
H ₁ -P ₂ -N ₃	115.5	120.8	120.3
P ₂ -N ₃ -P ₄	109.5	115.1	117.3
N ₃ -P ₄ -N ₅	112.1	108.7	108.5
P ₄ -N ₅ -H ₆	108.0	120.2	121.4
H ₇ -P ₄ -N ₃	115.9	104.6	119.2
H ₈ -P ₄ -N ₃	115.7	104.5	119.2
H ₉ -P ₂ -N ₃	106.6	120.8	107.6
H ₁₀ -P ₂ -N ₃	115.3	107.7	120.4
Angle dièdre			
H ₁ -P ₂ -N ₃ -P ₄	60.2	63.8	63.9
P ₂ -N ₃ -P ₄ -N ₅	-0.4	0.02	0.1
N ₃ -P ₄ -N ₅ -H ₆	-178.5	180.3	180.0
H ₇ -P ₄ -N ₃ -P ₆	-56.5	-128.5	-60.6
H ₈ -P ₄ -N ₃ -P ₂	59.6	128.5	60.5
H ₉ -P ₂ -N ₃ -P ₄	-180.9	-64.0	-179.6
H ₁₀ -P ₂ -N ₃ -P ₄	-62.2	-180.1	-63.0
Energies (u.a)	0.21 68437	-795.7397418	-795.8393017
Moment dipole (Debye)	1.449970	1.5700	1.6590

Tableau 2b : Paramètres géométriques optimisés (distance en Å, angle de torsion et angle dièdre en degré) aux niveaux AM1 et DFT pour $F_6(PN)_2$

Base Paramètres	AM1	B3LYP	
		6-31G*	6-311G**
Distance			
F ₁ -P ₂	1.598	1.549	1.547
P ₂ =N ₃	1.639	1.523	1.510
N ₃ -P ₄	1.678	1.623	1.614
P ₄ =N ₅	1.714	1.583	1.576
N ₅ -F ₆	1.300	1.442	1.438
P ₄ -F ₇	1.609	1.578	1.579
P ₄ -F ₈	1.609	1.578	1.576
P ₂ -F ₁₀	1.597	1.553	1.551
P ₂ -F ₉	1.597	1.553	1.551
Angle de valence			
F ₁ -P ₂ -N ₃	110.8	111.1	112.0
P ₂ -N ₃ -P ₄	115.8	131.6	138.5
N ₃ -P ₄ -N ₅	107.7	108.5	108.6
P ₄ -N ₅ -F ₆	118.6	109.3	110.7
F ₇ -P ₄ -N ₅	118.7	119.1	119.3
F ₈ -P ₄ -N ₅	118.8	119.3	119.3
F ₉ -P ₂ -N ₃	121.8	119.1	118.7
F ₁₀ -P ₂ -N ₃	121.8	119.1	118.8
Angle dièdre			
F ₁ -P ₂ -N ₃ -P ₄	180.1	179.4	181.2
P ₂ -N ₃ -P ₄ -N ₅	-0.1	0.5	0.1
N ₃ -P ₄ -N ₅ -F ₆	179.8	-179.8	-180.1
F ₇ -P ₄ -N ₅ -F ₆	-57.7	-58.3	58.6
F ₈ -P ₄ -N ₅ -F ₆	57.3	58.8	-58.7
F ₉ -P ₂ -N ₃ -P ₄	65.3	61.9	63.3
F ₁₀ -P ₂ -N ₃ -P ₄	294.9	-63.1	-60.6
Energies (u.a)	-0.2556352	-1391.2977885	-1391.5539917
Moment dipole (Debye)	0.958821	3.9380	4.2192

c) Effet de l'extension de n :

c-1) Effet de l'extension de n pour $R_{2m}(PN)_n$ avec R=F et H :

Dans cette partie du travail, une interprétation théorique au niveau DFT avec B3LYP/6-31G*, du poly-phosphazène $R_{2m}(PN)_n$ où n est le nombre d'unité, égal à 2, 3, 4, 5 et 6 et m le nombre de substituants qui vaut 3, 4, 5, 6, 7.

c-1-1) R=F :

- Les paramètres géométriques :

L'effet de l'augmentation de n sur les différents paramètres géométriques de $F_{2m}(PN)_n$ est consigné dans le **tableau 3** ci-après.

Tableau 3 : Principaux paramètres géométriques (distances en Å, angles de valence en degré et l'énergie LUMO-HOMO en e.V)

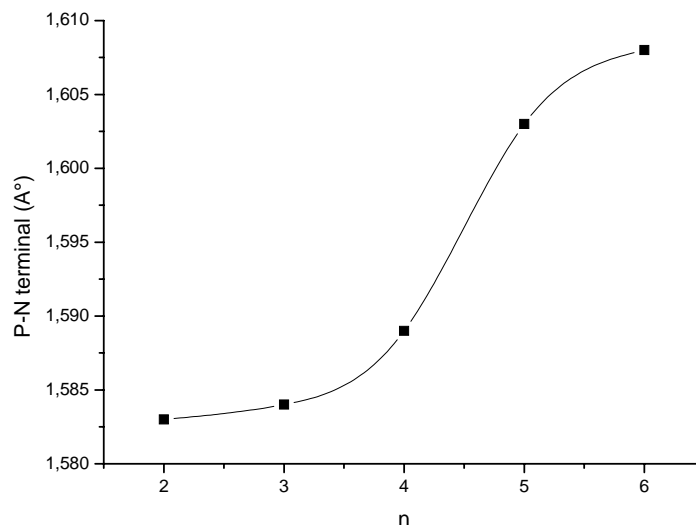
n	2	3	4	5	6
Paramètres					
P-N	1.583	1.584	1.589	1.603	1.608
P-N-P	131.6	132.1	128.4	125.2	135.1
N-P-N	108.5	110.7	109.6	111.1	112.7
E_{LUMO-HOMO} (e.V)	0.23095	0.20048	0.19937	0.23018	0.23131

Nous remarquons d'après les résultats obtenus que la distance P-N terminal croît avec l'augmentation de n et passe de 1.583 Å à 1.608 Å respectivement pour n=2 à n=6 (**voir figure 3**), concernant l'angle de valence P-N-P, il s'ouvre pour n=3 et se referme pour n=5 tandis que pour l'angle N-P-N, il s'ouvre pour n=3 et se referme pour n=4.

Nous pouvons conclure que l'effet de l'extension de la chaîne du polymère sur la géométrie a tendance à accroître la longueur de la liaison P-N terminale, comme le montre la **figure 3** suivante, l'effet de l'extension de la base est aléatoire.

La longueur de la liaison PN a tendance à se stabiliser autour de la valeur de 1.61 Å au-delà de la valeur de n = 6.

Nous notons par ailleurs que le gap de l'énergie LUMO -HOMO prend la plus petite valeur quand n = 4 et la plus grande valeur quand n = 6.



* (n) ne peut pas être fractionnaire, il ne peut pas y'avoir des points intermédiaires entre 2 et 3 par exemple. Le lien entre les points est ici fictif, on l'utilise juste pour mieux visualiser la courbe de variation en question .

Figure 3 : variation de la distance P-N (Å) terminale en fonction de n

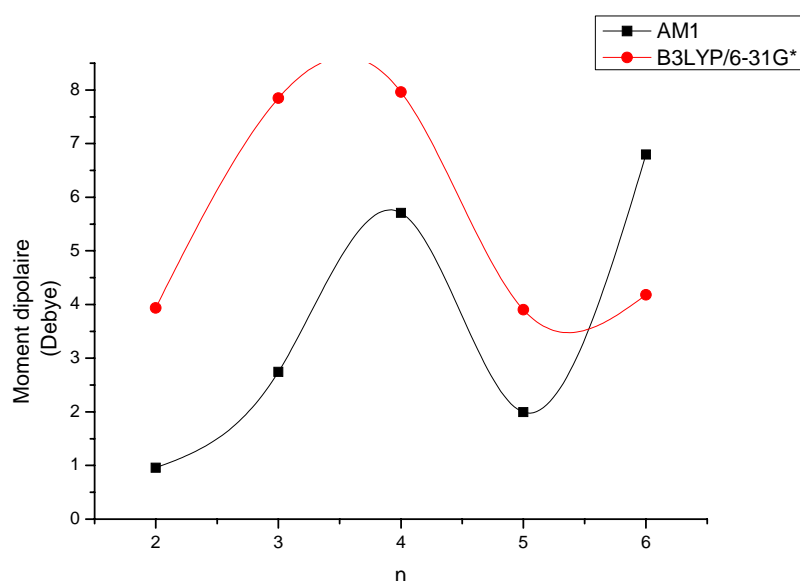
- Le moment dipolaire :

Dans le but de connaître l'influence de la méthode utilisée, sur le moment dipolaire, quand n augmente, nous avons effectués deux calculs, l'un au niveau semi empirique AM1 et l'autre au niveau DFT(B3LYP/6-31G*). Les résultats obtenus sont rassemblés et représentés respectivement dans le **tableau 4** et sur la **figure 4** ci-après.

Nous constatons que le moment dipolaire augmente avec le changement de la méthode pour la même structure excepté pour $n = 6$ où il passe de 6.795 Debye (AM1) à 4.182 Debye (B3LYP). Le moment dipolaire augmente entre $n = 3$ et $n = 5$ et diminue entre $n = 4$ et $n = 6$ à tous les niveaux théoriques.

Tableau 4 : Moment dipolaire μ (Debye) aux niveaux AM1 et B3LYP/6-31G*

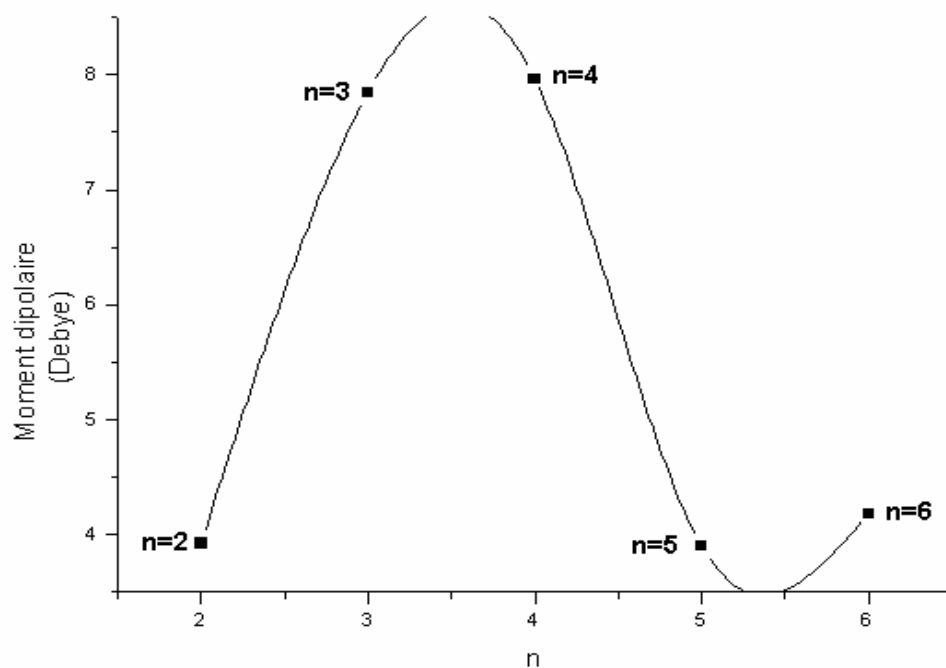
Structures	Méthodes	
	Moment dipolaire (Debye)	
F ₆ (PN) ₂	0.959	3.938
F ₈ (PN) ₃	2,742	7.846
F ₁₀ (PN) ₄	5,710	7.960
F ₁₂ (PN) ₅	1,994	3.903
F ₁₄ (PN) ₆	6,795	4.182



* (n) ne peut pas être fractionnaire, il ne peut pas y'avoir des points intermédiaires entre 2 et 3 par exemple. Le lien entre les points est ici fictif, on l'utilise juste pour mieux visualiser la courbe de variation en question .

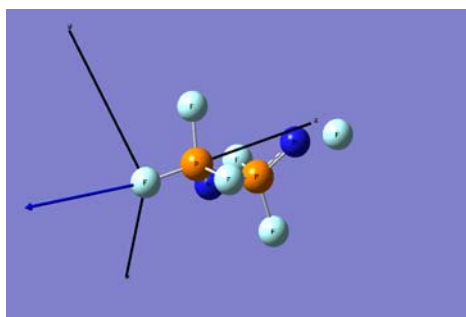
Figure 4 : Variation du moment dipolaire (Debye) en fonction de n aux niveaux AM1 et B3LYP//6-31G*

Nous représentons sur la **figure 5**, l'intensité, le sens et la direction du moment dipolaire en fonction de n, obtenu au niveau B3LYP/6-31G* et nous remarquons que le moment dipolaire augmente de 49,81 % et diminue de 50.97% respectivement lors du passage de n=2 à n=3 et de n=4 à n=5. Nous constatons que lorsque la direction du vecteur change d'une molécule à l'autre la différence du moment dipolaire augmente et l'inverse si la direction du vecteur ne change pas et nous notons également que quand le vecteur est orienté à l'extérieur de la molécule la valeur du moment dipolaire est grande et si le vecteur est orienté à l'intérieur de la molécule, le moment dipolaire prend une petite valeur.

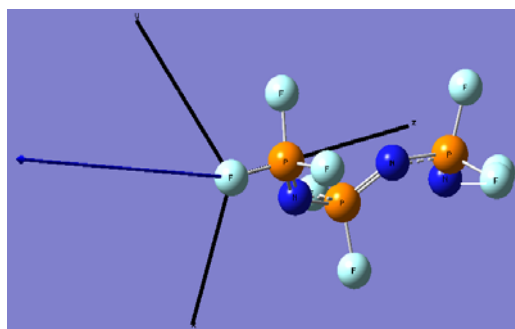


** (n) ne peut pas être fractionnaire, il ne peut pas y'avoir des points intermédiaires entre 2 et 3 par exemple. Le lien entre les points est ici fictif, on l'utilise juste pour mieux visualiser la courbe de variation en question .*

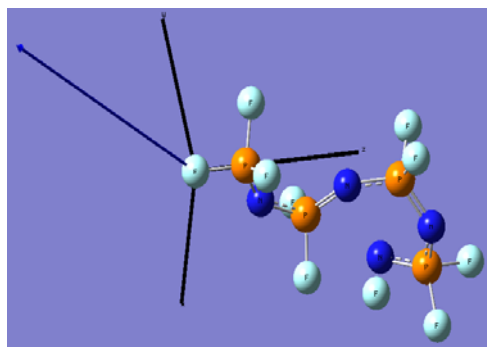
Figure 5 : Variation du moment dipolaire en fonction de n au niveau B3LYP//6-31G*



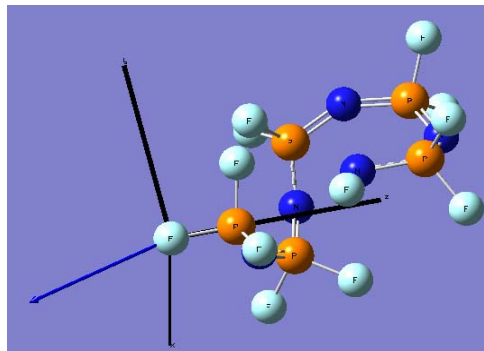
n=2



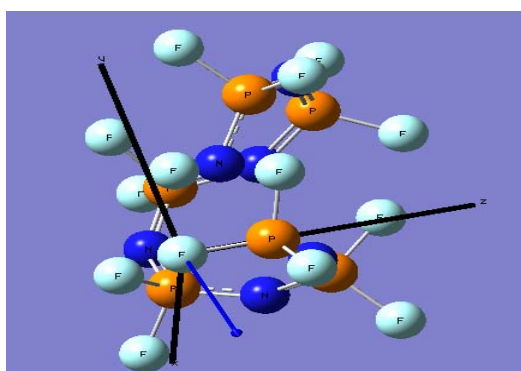
n=3



n=4



n=5



n=6

c-1-2) R=H

- Les paramètres géométriques :

Nous avons effectué une optimisation totale de la structure $H_{2m}(PN)_n$ au niveau B3LYP//6-31G* et les résultats obtenus sont consignés dans le **tableau 5**. En comparant nos résultats avec ceux de la littérature [19], on remarque que la distance P-N augmente de n=3 à n=6 dans les deux cas et la même remarque est reproduite pour la distance N-P, de là on déduit que nos résultats sont légèrement inférieurs aux valeurs expérimentales [19].

Signalons par ailleurs, l'ouverture de l'angle P-N-P de n=3 à n=5 et la fermeture de cet angle pour n=6 et la valeur cet angle vaut 119.8, 120.4, 121.2 et 119.4 degré, respectivement pour n=3, 4, 5 et 6 tandis que les valeurs expérimentales de cet angle décroît pour n=4 et croit pour n=3, 5 et 6.

Tableau 5 : Les distances (Å) et les angles (degré) optimisés du $(H_2PN)_n$

n Paramètres	3		4		5		6	
	Exp (*)	Cal	Exp (*)	Cal	Exp (*)	Cal	Exp (*)	Cal
P-N	1.598	1.578	1.602	1.580	1.603	1.580	1.604	1.592
N-P	1.638	1.648	1.634	1.644	1.628	1.642	1.627	1.632
P-N-P	123.8	119.8	123.4	120.4	124.6	121.2	124.7	119.4
N-P-N	120.2	110.1	120.1	110.8	120.6	111.3	120.6	114.2
P-N-P-N	79.3	1.1	79.0	0.1	77.5	0.8	77.6	18.7
N-P-N-P	0	181.0	0	180.0	0	180.4	0	-70.3

(*) Référence [19]

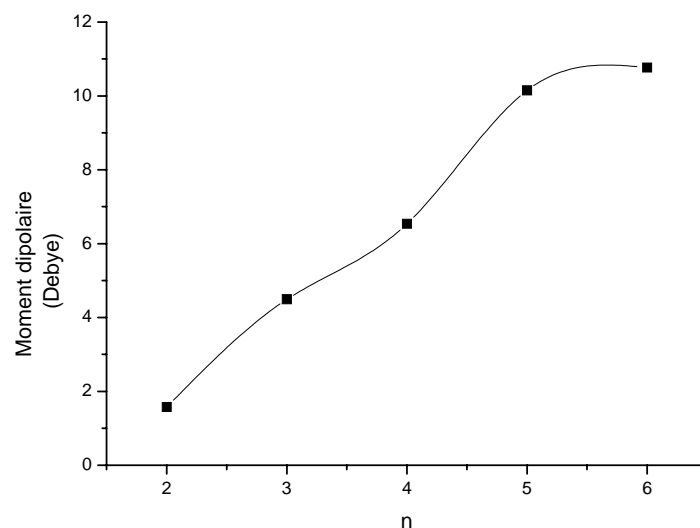
- Le moment dipolaire :

Nous remarquons que le moment dipolaire croît avec l'augmentation de n, sa valeur varie entre 1.5733 debye pour n=2 et 10.7655 debye pour n=6 (**voir tableau 6**). Nous constatons que l'atome d'hydrogène n'influe pas sur la valeur du moment dipolaire, cette croissance est dûe probablement à l'augmentation du nombre d'unités du polyphosphazène.

Nous constatons également que la valeur la plus grande du gap d'énergie $E_{(LUMO - HOMO)}$ correspond à n=2 et la valeur la plus petite est pour n=5.

Tableau 6 : Moment dipolaire en debye et le gap d'énergie en e.V

Molécules	n	Moment dipolaire (Debye)	E _{LUMO-HOMO} (e.V)
H ₆ (PN) ₂	2	1.573	0.234
H ₈ (PN) ₃	3	4.492	0.205
H ₁₀ (PN) ₄	4	6.538	0.184
H ₁₂ (PN) ₅	5	10.147	0.168
H ₁₄ PN ₆	6	10.765	0.172



* (n) ne peut pas être fractionnaire, il ne peut pas y'avoir des points intermédiaires entre 2 et 3 par exemple. Le lien entre les points est ici fictif, on l'utilise juste pour mieux visualiser la courbe de variation en question .

Figure 6 : Variation du moment dipolaire (Debye) en fonction de n au niveau B3LYP//6-31G*

d) Comparaison entre la forme cyclique et la forme linéaire du phosphazène :

d-1) Paramètres géométriques (distances en Å et angles de valence en degré)

Les résultats consignés dans le **tableau 7**, sont obtenus aux niveaux B3LYP//6-31G* et 6-31G**

Tableau 7 : Distances en Å et angles de valence en degré, calculés aux niveaux B3LYP//6-31G* et B3LYP//6-31G**

Méthodes Paramètres	Cyclique (*) (PNF ₂) ₂		Linéaire F ₆ (PN) ₂	
	B3LYP			
	6-31G*	6-31G**	6-31G*	6-31G**
P-N	1.800	1.640	1.583	1.582
P-F	1.680	1.564	1.578	1.577
P-N-P	82.2	81.6	131.6	131.6
N-P-N	97.8	98.4	108.5	108.5
F-P-F	96.5	97.9	96.2	96.2

(*) Référence [20]

En comparant nos résultats obtenus pour la forme linéaire avec ceux obtenus pour la forme cyclique [20], on remarque que dans le phosphazène linéaire, la liaison P=N est de 1.582 Å tandis que dans le phosphazène cyclique, elle est de 1.800 Å. Cette dernière est très proche d'une liaison P-N simple (1.770 Å dans le [H₃N-PO₃]⁻ [15]). Ainsi, la liaison PN est simple dans les phosphazènes cycliques et double dans les linéaires.

d-2) Charges atomiques de Mulliken

Dans le **tableau 8**, nous reportons les charges atomiques de Mulliken du phosphore et de l'azote pour la forme cyclique et la forme linéaire. Nous remarquons que la charge du phosphore augmente positivement pour les deux formes et elle est égale à +1.57 et +1.74 respectivement pour n=2 et n=3 pour la forme cyclique, tandis que pour la forme linéaire cette charge vaut +1.27 pour n=2 et +1.28 pour n=3. Nous constatons par ailleurs que la charge de l'azote augmente négativement pour la forme cyclique de n=2 à n=3 et elle vaut -0.88 et -0.98, alors que pour la forme linéaire cette charge diminue négativement et elle est égale à -0.59 et -0.57 respectivement pour n=2 et n=3.

De là nous pouvons conclure ce qui suit :

- l'augmentation de n a pour effet d'augmenter la charge de P et la charge de N en valeurs absolues pour la forme cyclique et d'augmenter la charge de P et diminuer la charge de N pour la forme linéaire.

- les valeurs des deux charges sont plus élevées en valeurs absolues dans la forme cyclique que dans la forme linéaire.

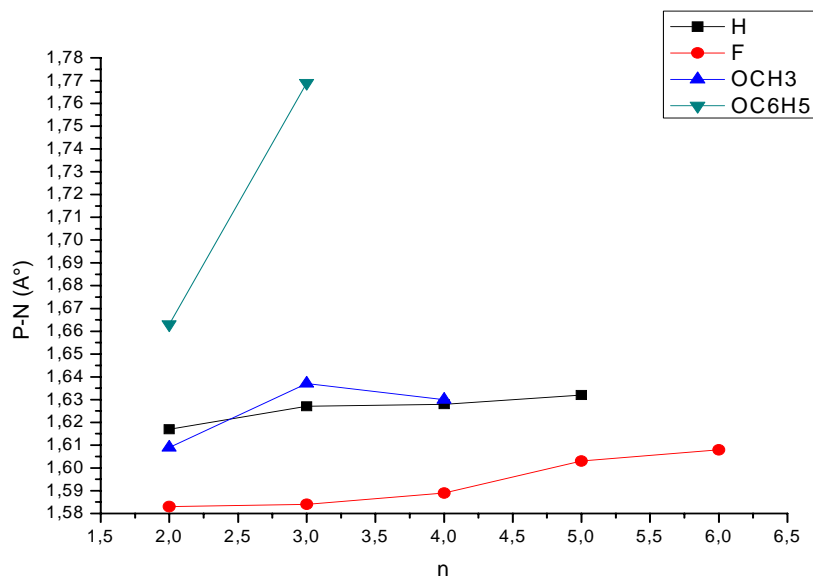
Tableau 8 : Charges atomiques de Mulliken calculées au niveau B3LYP//6-31G*

Charges de P et N (fraction d'électron)				
n	Forme cyclique (*)		Forme linéaire	
	P	N	P	N
2	+1,57	-0,88	+1,27	-0,59
3	+1,74	-0,98	+1,28	-0,57

(*) Référence [20]

e) Effet de la substitution :

L'influence des différents substituants du phosphazène $F_4(PN)_nR_{2m}$ avec $R = F, H, OCH_3$ et OC_6H_5 a été étudiée. Dans le **tableau 9** sont rassemblés les principaux paramètres géométriques. La distance P-N terminale en Å et les deux angles de valences P-N-P et N-P-N en degré. L'exploitation du tableau ci-dessous montre que la distance P-N terminale croît avec l'augmentation de n pour la même structure quelque soit le substituant utilisé, par contre si on comparons entre les structures $F_4(PNH_2)_2$, $F_4(PNF_2)_2$, $F_4(PN(OCH_3)_2)_2$ et $F_4(PN(OC_6H_5)_2)_2$, nous remarquons que la distance P-N diminue de $R=OC_6H_5$ à $R=H$ puis de $R=OCH_3$ à $R=F$ tandis qu'avec l'augmentation de n, cette même distance décroît de $R=OC_6H_5$ à $R=OCH_3$ puis de $R=H$ à $R=F$ et pour $n=4$ l'ordre décroissant de cette distance est comme suit $R=OCH_3$, $R=H$, $R=F$ et enfin pour $n=5$ et $n=6$ la distance P-N diminue de $R=H$ à $R=F$. nous avons finalement relevé que la distance P-N prend la valeur la plus petite quand le substituant attaché au phosphore est le fluore (**voir figure 7**).



* (n) ne peut pas être fractionnaire, il ne peut pas y'avoir des points intermédiaires entre 2 et 3 par exemple. Le lien entre les points est ici fictif, on l'utilise juste pour mieux visualiser la courbe de variation en question .

Figure 7 : Variation de la distance P-N (Å) terminal en fonction de n du phopshazène avec R=H, F,OCH₃ et OC₆H₅

Nous remarquons que pour une structure donnée l'angle de valence P-N-P se referme avec l'augmentation du nombre d'unités à l'exception de n=4 pour la même structure, la variation de cet angle avec l'augmentation de n (de n=2 à n=3) varie de 12.9°, 4.7° et 3° respectivement pour R=H, R=OCH₃ et R=OC₆H₅.

Concernant le deuxième angle de valence N-P-N, nous notons qu'il s'ouvre entre n=2 et n=3 de 11.6° pour R=OCH₃ et de 0.3° pour R=OC₆H₅, contrairement à R=H, cet angle diminue de 1.3°.

Nous pouvons conclure que la variation des deux angles de valence est minime pour R=OC₆H₅.

Tableau 9 : Principaux paramètres (distance en Å et angles de valences en degré) au niveau B3LYP//6-31G*

n	P-N terminal				P-N-P				N-P-N			
	H	F	OCH ₃	OC ₆ H ₅	H	F	OCH ₃	OC ₆ H ₅	H	F	OCH ₃	OC ₆ H ₅
2	1.617	1.583	1.609	1.663	131.6	131.6	137.1	128.0	108.2	108.5	106.6	100.5
3	1.627	1.584	1.637	1.769	118.7	132.1	132.4	131.0	106.9	110.7	118.2	100.8
4	1.628	1.589	1.630	-	120.6	128.4	135.2	-	108.9	109.6	108.2	-
5	1.632	1.603	-	-	118.9	125.2	-	-	108.8	111.1	-	-
6	1.738	1.608	-	-	112.8	135.1	-	-	120.4	112.7	-	-

Conclusion :

Nous pouvons déduire de cette partie que la distance P-N est une liaison double si le substituant attaché au phosphore possède une grande électronégativité et l'inverse si l'électronégativité du substituant est petite, la liaison P-N est une liaison simple.

Nous avons étudié l'influence de l'extension de la base et l'augmentation du nombre d'unités pour $F_6(PN)_2$ et $H_6(PN)_2$ et abouti aux remarques suivantes :

- la polarité de la structure augmente avec l'extension de la base et la structure $F_6(PN)_2$ est plus polaire que la structure $H_6(PN)_2$ à cause de la forte électronégativité du fluor comparée à celle de l'hydrogène.

-L'énergie des deux structures augmente avec l'extension de la base et la structure $F_6(PN)_2$ est plus stable que la structure $H_6(PN)_2$ de 42.81%.

De la comparaison entre la forme cyclique et la forme linéaire du phosphazène, il en ressort ce qui suit :

- la liaison P-N est une liaison simple dans les phosphazènes cycliques et double dans les linéaires.
- les charges atomiques de Mulliken du phosphore et de l'azote augmentent en valeurs absolues avec la croissance de n pour la forme cyclique tandis que pour la forme linéaire la charge croît pour P et décroît pour N.
- les valeurs des deux charges sont plus élevées en valeurs absolues dans la forme cyclique que dans la forme linéaire.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.R. Allcock, *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, Wiley–Interscience, Hoboken, New Jersey, **2002**.
- [3] M. Gleria, R. Jaeger, *Phosphazenes, A Worldwide Insight*, Nova, Hauppauge, **2004**.
- [4] A.B. Chaplin, J.A. Harrison, P.J. Dyson, *Inorg. Chem.* **44**, 8407, **2005**.
- [5] A. Wilson, D.F. Carrol, *J. Chem. Soc.* 2548, **1960**.
- [6] S.L. Craig, A.W. Cordes, S.M. Stein, S.V. Chichester-Hicks, R.C. Haddon, *Acta Crystallogr.* **43**, 1978, **1987**.
- [7] H.R. Allcock, N.M. Tollefson, R.A. Arcus, R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5166, **1985**.
- [8] M. Breza, J. Biskupič, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **332**, 277-281, **1995**.
- [9] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [10] 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, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [11] A. D. Beke, Phys Rev A38, 3098, **1988**.
- [12] C. Lee, W. Yang R.G. Parr. Phys. Rev B 37 ,785, **1988**.
- [13] A Ellass, R Dhamelincourt, R Becquet, G.Vergoten A semiempirical scaled force field for simple short-chain phosphazenes $Cl_3P=N---(PCl_2=N)_n-1---P(O)Cl_2$ (n=1 and 2). J Mol Struct; 384: 41-54, **1996**.
- [14] G. Magro, B. Donnadieu, G. Spataro, A. M. Caminade, J. P. Majoral, Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, 205 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex 4, France, Polyhedron 26, 3885, **2007**.
- [15] D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* 17, 671, **1964**.
- [16] M. J. S.Dewar, E. G. Zeobisch, E. F. Healy, , J. J. P. Stawart J., Am. Chem. Soc, 107. 3902, **1985**.
- [17] W. Kohn, L. J. Shan, Phys. Rev., A 140, 1133, **1965**.
- [18] K.F. Ferris, C.B. Duke, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp. 23, 397, **1989**.
- [19] R. Fondermann , M. Dolg, M. Raab, E. Niecke Chemical Physics 325, 291-298, **2006**.
- [20] A.B. Chaplin, J.A. Harrison, P.J. Dyson, Inorg. Chem. 44, 8407, **2005**.
- [21] N. Triaki, M. Brahim, International Symposium of Theoretical Chemistry I.S.T.C'08, 30/05/08-01/06/08, Alger, 2008.

Partie C : Effet du dopage des polyphosphazènes par un cation métallique Na⁺

Introduction :

Dans cette partie nous avons étudié l'effet du dopage du phosphazènes par un cation métallique, notre choix c'est porté sur le cation métallique Na⁺, à cause de son rôle crucial dans tous les processus chimiques et biochimiques tel que le maintien de la pression osmotique, la rétention d'eau dans l'organisme, la contribution au bon fonctionnement musculaire [1] et il est utilisé aussi pour fabriquer des composés organométalliques.

Tous les calculs ont été réalisés au moyen des logiciels Gaussian 98W [2] et Gaussian 03W [3].

a) Le choix du cation métallique (Na⁺ ou Li⁺) :

Pour choisir le cation métallique, nous avons effectué un calcul d'optimisation totale pour le dimère du phosphazène F₆(PN)₂ en le dopant une fois par le cation métallique Na⁺ et une autre fois par le cation Li⁺, les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau 10** et représentés dans les **figures 8a** et **8b** ci dessous.

Tableau 10 : Paramètres géométriques optimisés (distance en Å, angles de torsion et dièdre en degré) au niveau B3LYP//6-31G* de F₆(PN)₂

Base Paramètres	B3LYP/6-31G*	
	Na ⁺	Li ⁺
Distance		
F ₁ -P ₂	1.541	1.540
P ₂ =N ₃	1.512	1.516
N ₃ -P ₄	1.574	1.567
P ₄ =N ₅	1.607	1.611
N ₅ -F ₆	1.507	1.522
P ₄ -F ₇	1.561	1.557
P ₄ -F ₈	1.561	1.557
P ₂ -F ₁₀	1.542	1.540
P ₂ -F ₉	1.542	1.539
Na ₁₁ -N ₅	2.272	/
Li ₇ -N ₅		1.926
Angle de valence		
F ₁ -P ₂ -N ₃	115.7	115.7
P ₂ -N ₃ -P ₄	169.0	169.8
N ₃ -P ₄ -N ₅	109.3	108.7
P ₄ -N ₅ -F ₆	103.3	104.1
F ₇ -P ₄ -N ₅	114.3	113.4
F ₈ -P ₄ -N ₅	114.1	113.4
F ₉ -P ₂ -N ₃	116.2	115.3
F ₁₀ -P ₂ -N ₃	107.0	107.3
Na ₁₁ -N ₅ -F ₆	68.3	/
Li ₇ -N ₅ -F ₆		63.7
Angle dièdre		
F ₁ -P ₂ -N ₃ -P ₄	282.0	322.8
P ₂ -N ₃ -P ₄ -N ₅	-506.9	-533.7
N ₃ -P ₄ -N ₅ -F ₆	540.5	540.0
F ₇ -P ₄ -N ₅ -F ₆	303.7	303.7
F ₈ -P ₄ -N ₅ -F ₆	416.6	416.2
F ₉ -P ₂ -N ₃ -P ₄	43.0	83.6
F ₁₀ -P ₂ -N ₃ -P ₄	-162.4	-151.8
Na ₁₁ -N ₅ -F ₆ -P ₄	187.0	/
Li ₇ -N ₅ -F ₆ -P ₄		180.0
Energies (u.a)	-1553.4449447	-1398.6705785
Moment dipolaire (Debye)	24.1038	21.9233
ZPE (Hartree/particle)	0.031092	0.031751

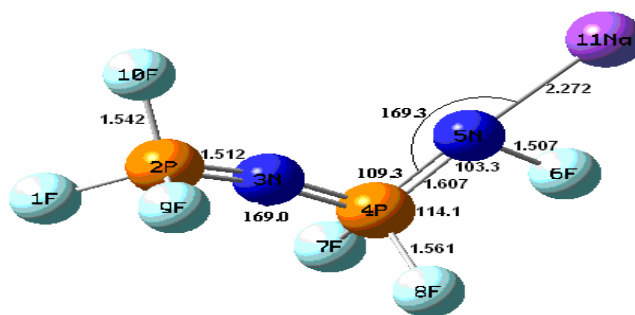


Figure 8a : Structure optimisée (distance en Å, angles de valence et dièdre en degrés) de $F_6(PN)_2Na^+$ au niveau B3LYP//6-31G*

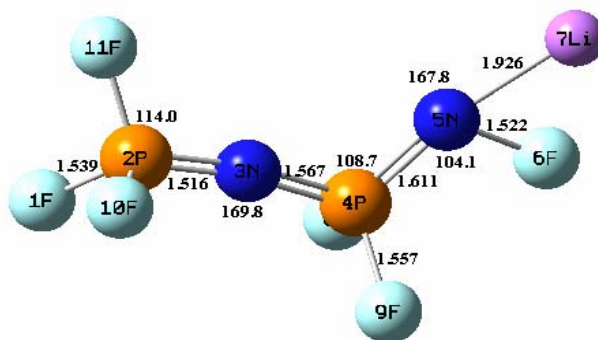


Figure 8b : Structure optimisée (distance en Å, angles de valence et dièdre en degrés) de $F_6(PN)_2Li^+$ au niveau B3LYP//6-31G*

Nous remarquons d'après ces résultats que la distance P-N est plus longue dans le complexe $F_6(PN)_2 \dots Li^+$ (1.611Å) que dans le complexe $F_6(PN)_2 \dots Na^+$ (1.607Å) contrairement à la distance N-P qui est plus longue dans le complexe $F_6(PN)_2 \dots Na^+$. Cependant ce qui nous intéresse plus, c'est l'angle de valence N-P-N qui est plus ouvert avec le cation Na^+ qu'avec le cation Li^+ , cela dit que l'allongement de la chaîne des polyphosphazènes est facile en présence du cation Na^+ . Nous constatons également que la structure dopée par Na^+ est stable de 9.96 fois que la structure dopée par Li^+ . Signalons parallèlement que le complexe $F_6(PN)_2 \dots Na^+$ est plus polaire que le complexe $F_6(PN)_2 \dots Li^+$. C'est pourquoi le cation métallique choisi pour le reste de nos calculs est le cation Na^+ au lieu du cation Li^+ .

b) Effet du dopage avec l'augmentation de n :

On ajoutant le cation Na^+ pour $R_{2m}(PN)_n$ tel que :

- n est le nombre d'unité qui varie de 2 à 6
- m est le nombre de substituant qui vaut à 3, 4, 5, 6 et 7
- R est le substituant qui est égal à H et F.

Les résultats totaux de ces calculs sont consignés en annexe II de cette thèse.

b-1) Les paramètres géométriques pour R=F :

Nous constatons d'après les résultats rassemblés dans le **tableau 11** que la distance P-N terminal augmente de n=2 à n=6 et passe de 1.607 Å à 1.613 Å, tandis que la distance N-P diminue pour n=3 et n=6 est vaut respectivement 1.454 Å et 1.561 Å. Nous notons par ailleurs que la distance N- Na^+ diminue de 0.136 Å en passant de n=2 à n=3 et varie légèrement entre n=4 et n=6 (0.006 Å).

A propos de l'angle de valence P-N-P, il s'ouvre pour n=3 et n=6 et se referme pour n=5, alors que pour l'angle N-P-N, il croît pour n=3 et n=5 et décroît pour n=6.

Signalons par ailleurs que l'angle F-N- Na^+ se referme pour n=3, n=5 et n=6.

Nous pouvons déduire que le dopage de ces molécules par Na^+ contribue à l'ouverture des deux angles de valences P-N-P et N-P-N et cet effet diminue avec l'allongement de la chaîne. Alors que le gap d'énergie $E_{LUMO-HOMO}$ diminue pour n=3, 5 et 6.

Tableau 11 : Principaux paramètres géométriques (distances en Å, angle de valence en degré et le gap d'énergie en e.V) de $F_{2m}(PN)_n$

n	2	3	4	5	6
Paramètres					
P-N	1.607	1.608	1.609	1.613	1.613
N-P	1.574	1.545	1.571	1.571	1.561
N-Na⁺	2.272	2.136	2.236	2.232	2.230
P-N-P	169.0	176.3	140.1	138.4	144.8
N-P-N	109.3	110.2	109.6	120.0	111.5
F-N-Na⁺	68.3	67.5	70.7	68.8	68.5
E_{LUMO-HOMO} (e.V)	0.215	0.201	0.208	0.203	0.202

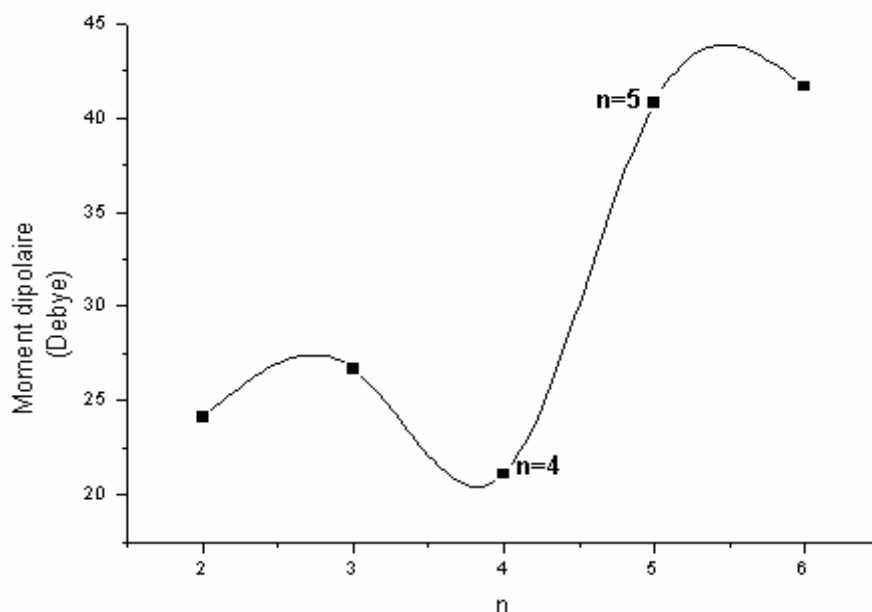
- Le moment dipolaire :

Afin de pouvoir mesurer l'effet du cation Na^+ avec l'augmentation du nombre d'unité (n) d'une part et sur le moment dipolaire d'autre part, nous avons rassemblé et représenté le moment dipolaire respectivement dans le **tableau 12** et la **figure 9** ci-après.

Nous remarquons que le moment dipolaire diminue entre n=3 et n=5 et il augmente de 48.27% en passant de n=4 à n=5. Cette croissance peut être expliquée en traçant le vecteur de ces molécules ($F_{10}(PN)_4$ et $F_{12}(PN)_5$) et nous constatons que le vecteur change de direction lors du passage de n=4 à n=5, cela dit il est orienté à l'extérieur de la molécule pour n=4 et à l'intérieur de la molécule pour n=5.

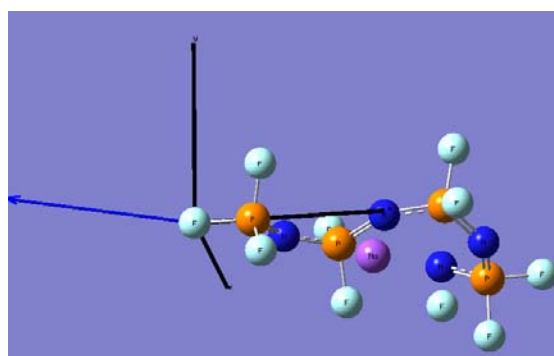
Tableau 12 : Moment dipolaire en debye au niveau DFT/B3LYP//6-31G*

Molécules	Moment dipolaire (Debye)
$F_6(PN)_2$	24.1038
$F_8(PN)_3$	26.6479
$F_{10}(PN)_4$	21.1079
$F_{12}(PN)_5$	40.8025
$F_{14}(PN)_6$	41.6459

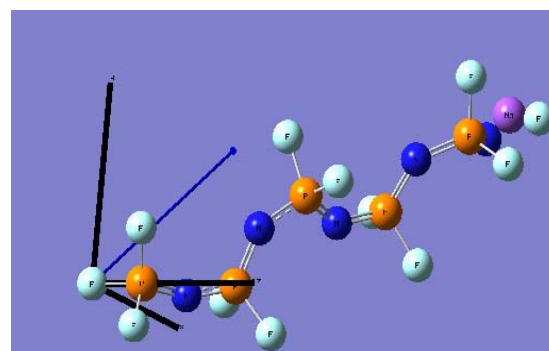


* (n) ne peut pas être fractionnaire, il ne peut pas y'avoir des points intermédiaires entre 2 et 3 par exemple. Le lien entre les points est ici fictif, on l'utilise juste pour mieux visualiser la courbe de variation en question .

Figure 9 : Variation du moment dipolaire en fonction de n au niveau B3LYP/6-31G* de $F_{2m}(PN)_n$



n=4



n=5

b-2) Les paramètres géométriques pour R=H:

De l'analyse du **tableau 13**, nous remarquons que la distance P-N terminal croît avec l'augmentation de n et elle vaut 1.612 Å pour n=2 et 1.621Å pour n=6, contrairement à la distance N-P qui diminue avec la croissance de n et elle varie entre 1.624 Å et 1.605 Å respectivement pour n=2 et n=6. Concernant la distance N-Na⁺, Elle diminue légèrement (0.027Å) entre n=2 et n=6 avec l'augmentation du nombre d'unité.

L'angle P-N-P est égale à 138.1, 134.8, 134.9, 133.5 et 133.4 degré respectivement pour n=2, 3, 4, 5 et 6, il se referme pour n=5 et n=6 tandis que l'angle N-P-N varie légèrement avec l'augmentation de n et vaut entre 122.0 degré pour n=2 et 122.5 degré pour n=6. À propos de l'angle F-N-Na⁺, il s'ouvre avec la croissance de n et vaut entre 113.7 et 117.7 degré.

Quant au gap d'énergie LUMO-HOMO, nous remarquons qu'il diminue avec l'augmentation de n, ce qui facilitera l'augmentation du nombre d'unité des polyphosphazènes.

Tableau 13 : Principaux paramètres géométriques (distance en Å, angle de valence en degré et le d'énergie LUMO-HOMO en e.V) de H_{2m}(PN)_n

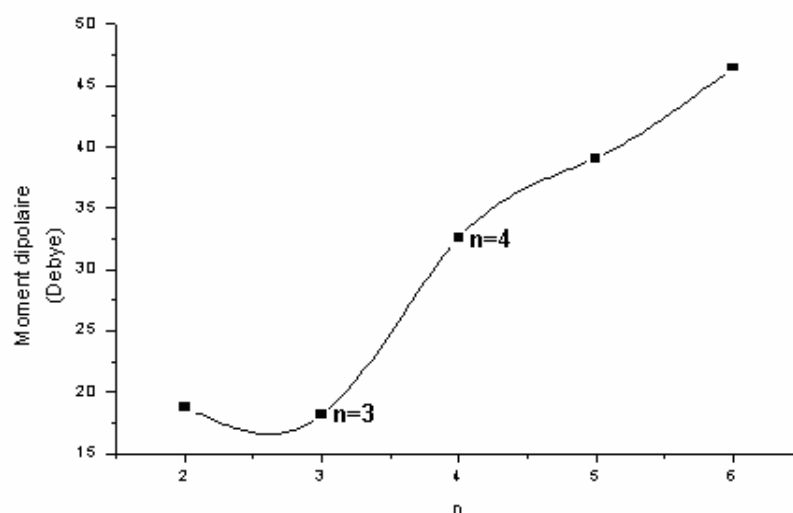
n	2	3	4	5	6
Paramètres					
P-N	1.612	1.616	1.618	1.620	1.621
N-P	1.624	1.616	1.610	1.608	1.605
N-Na⁺	2.195	2.182	2.175	2.171	2.168
P-N-P	138.1	134.8	134.9	133.5	133.4
N-P-N	122.0	122.1	122.3	122.4	122.5
H-N-Na⁺	113.7	115.2	116.5	117.4	117.7
E_{LUMO-HOMO} (e.V)	0.188	0.177	0.171	0.167	0.163

- Le moment dipolaire :

L'examen du **tableau 14**, montre que la valeur du moment dipolaire diminue de 3.44% entre n=2 et n=3 et croît de 44.37% lors du passage de n=3 à n=4 (**voir figure 10**). Pour expliquer l'accroissance du moment dipolaire, nous avons tracé les vecteurs de n=3 et de n=4 et nous remarquons que l'orientation du vecteur change de n=3 à n=4, ce qui influe sur la valeur du moment dipolaire, qui augmente.

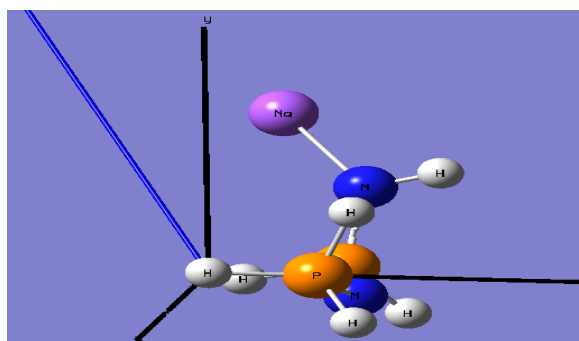
Tableau 14 : Moment dipolaire en debye au niveau DFT/B3LYP//6-31G*

Molécules	n	Moment dipolaire (Debye)
H ₆ (PN) ₂	2	18.7686
H ₈ (PN) ₃	3	18.1227
H ₁₀ (PN) ₄	4	32.5781
H ₁₂ (PN) ₅	5	39.0558
H ₁₄ (PN) ₆	6	46.4532

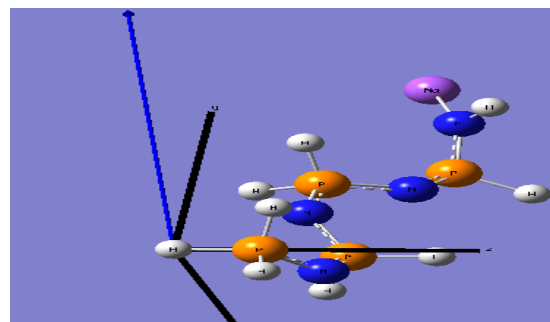


* (n) ne peut pas être fractionnaire, il ne peut pas y'avoir des points intermédiaires entre 2 et 3 par exemple. Le lien entre les points est ici fictif, on l'utilise juste pour mieux visualiser la courbe de variation en question .

Figure 10 : Variation du moment dipolaire en fonction de n au niveau B3LYP/6-31G* de H_{2m}(PN)_n



n=3



n=4

En comparant entre $F_{2m}(\text{PN})_n$ et $H_{2m}(\text{PN})_n$, nous pouvons conclure que la structure la plus polaire ($H_{14}(\text{PN})_6$) est la structure la moins stable par rapport à $F_{14}(\text{PN})_6$. Nous notons également que le gap d'énergie est égal à 0.202 e.V et à 0.163 e.V respectivement pour $F_{14}(\text{PN})_6$ et $H_{14}(\text{PN})_6$, ceci dit que l'augmentation de la chaîne des polyphosphazènes est plus facile avec l'hydrogène qu'avec le fluor.

c) Effet de la substitution sur les phosphazènes dopés :

Nous avons procédé à une optimisation complète des structures géométriques des différents phosphazènes $F_4(\text{PN})_nR_{2m}$, avec $R = \text{F}, \text{H}, \text{OCH}_3$ et OC_6H_5 .

L'examen du **tableau 15**, montre que la distance P-N terminal augmente pour la même structure, cela dit que la valeur de P-N varie entre 1.642 Å - 1.657 Å pour $R = \text{H}$ et varie entre 1.633 Å - 1.769 Å et 1.718 Å - 1.796 Å respectivement pour $R = \text{OC}_6\text{H}_5$ et $R = \text{OCH}_3$. Par ailleurs, la variation de cette distance croît de F à H puis de OCH_3 à OC_6H_5 avec l'augmentation de n.

La variation de la distance $\text{N}-\text{Na}^+$ entre $n=2$ et $n=6$ diminue de 0.051 Å, 0.119 Å et 0.048 Å respectivement pour $R = \text{H}$, $R = \text{OCH}_3$ et $R = \text{OC}_6\text{H}_5$. Notons également que la diminution de cette distance est plus importante quand $R = \text{OCH}_3$.

Concernant l'angle de valence P-N-P, il diminue avec l'augmentation de n pour $R = \text{H}$ et $R = \text{OCH}_3$ pour la même structure à l'exception de $R = \text{OC}_6\text{H}_5$, cet angle augmente de 108.6 à 125.1 degré. Par contre, l'angle N-P-N augmente avec la croissance de n dans tous les cas, c'est due à la répulsion de la charge positive du cation Na^+ et le doublet non liant d'atome de phosphore, ce qui conduit à l'ouverture de l'angle N-P-N d'une part et à la facilité d'augmenter la chaîne des polyphosphazènes d'autre part. La valeur de cet angle dépend également de l'électronégativité du substituant. Cela dit quand le substituant attaché au phosphore possède une grande électronégativité, cet angle diminue et l'inverse si l'électronégativité du substituant est petite.

L'analyse des résultats représentés dans le **tableau 7**, nous montre que le moment dipolaire croît avec l'augmentation de n quelque soit le substituant utilisé.

Nous remarquons également que le gap de l'énergie LUMO-HOMO diminue pour $R = \text{H}$ et $R = \text{OC}_6\text{H}_5$ et augmente pour $R = \text{OCH}_3$ et varie légèrement pour $R = \text{F}$ avec la croissance de n.

Tableau 15 : Principaux paramètres (distances en Å et angles de valences en degré) au niveau DFT/B3LYP//6-31G*

Paramètres \ R	H					F					OCH ₃		OC ₆ H ₅	
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6	2	3	2	3
P-N	1.642	1.652	1.655	1.657	1.657	1.607	1.608	1.609	1.613	1.613	1.633	1.769	1.718	1.796
N-Na⁺	2.248	2.231	2.220	2.212	2.197	2.272	2.136	2.236	2.232	2.230	2.223	2.104	2.244	2.196
P-N-P	172.3	152.2	132.1	132.2	128.1	169.0	176.3	140.1	138.4	144.8	141.1	110.2	108.6	125.1
N-P-N	109.3	112.3	111.7	111.6	112.2	109.3	110.2	109.6	120.0	111.5	102.9	110.0	98.5	101.8
F-N-Na⁺	68.6	67.4	68.2	68.2	69.1	68.3	67.5	70.7	68.8	68.5	69.9	62.6	99.5	67.7

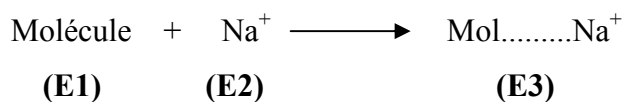
Tableau 16 : Moment dipolaire (Debye) et l'énergie LUMO-HOMO (e.V) au niveau DFT/B3LYP//6-31G*

R	H					F					OCH ₃		OC ₆ H ₅	
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6	2	3	2	3
Moment dipolaire	17.544	30.873	39.634	41.238	42.552	24.104	26.648	21.108	40.802	41.646	18.456	26.208	12.210	20.112
E_{LUMO-HOMO} (e.V)	0.194	0.183	0.181	0.177	0.176	0.215	0.201	0.208	0.203	0.202	0.196	0.220	0.287	0.155

d) Calcul de l'énergie de la liaison :

Pour avoir l'énergie de la liaison (Bending), nous avons effectué un calcul DFT au niveau B3LYP//6-31G* pour le dimère $F_4(\text{PNR})_2$ et pour le complexe $F_4(\text{PNR})_2 \dots \text{Na}^+$ avec $R = \text{F, H, OCH}_3$ et OC_6H_5 ainsi que pour le cation Na^+ .

Pour calculer l'énergie de la liaison, on utilise l'équation et la relation qui suivent :



$$\Delta E = E3 - (E1 + E2)$$

ΔE : l'énergie de la liaison (Bending)

Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau 17** ci-dessous.

Tableau 17 : Energie de la liaison en u.a pour n=2

Molécule	E1	E2	E3	ΔE (u.a)	ΔE (Kcal/mol)
$F_4(\text{PNF})_2$	-1391.2978		-1553.4449	-0,0659	-41,3522
$F_4(\text{PNH})_2$	-1192.7288	-162.0812	-1354.8746	-0.0646	-40,5365
$F_4(\text{PNOCH}_3)_2$	-1421.8550		-1584.0185	-0,0823	-51,6432
$F_4(\text{PNOC}_6\text{H}_5)_2$	-1804.8114		-1966.9618	-0,0692	-43,4230

La stabilité de l'énergie de la liaison varie de $R = \text{OCH}_3$ à $R = \text{OC}_6\text{H}_5$ puis de $R = \text{F}$ à $R = \text{H}$, cela est due à l'effet électronique donneur du groupement $-\text{OR}-$.

e) Comparaison entre le phosphazène et le complexe phosphazène..... Na^+ :

e-1) Pour $F_{2m}(\text{PN})_n$ et le complexe $F_{2m}(\text{PN})_n \dots \text{Na}^+$:

Dans le **tableau 18** sont rassemblées les valeurs calculées de la distance P-N (Å), des deux angles de valences P-N-P et N-P-N (degrés), de l'énergie LUMO-HOMO (e.V), de l'énergie total (u.a) ainsi que le moment dipolaire (Debye) de $F_{2m}(\text{PN})_n$ et du complexe $F_{2m}(\text{PN})_n \dots \text{Na}^+$. L'analyse de ce tableau, montre que la distance P-N augmente d'une moyenne de 0.017Å avec l'ajout du cation Na^+ .

L'ouverture des angles P-N-P et N-P-N facilite l'augmentation de la chaîne des polyphosphazènes. Nous constatons également que les phosphazènes deviennent très polaires en présence du cation Na^+ . Nous signalons en outre, que la structure $F_{10}(\text{PN})_4$ est la plus polaire par rapport aux autres structures et que dans le cas des complexes phosphazènes... Na^+ , le plus polaire est le complexe $F_{14}(\text{PN})_6 \dots \text{Na}^+$.

Nous notons par ailleurs, que la stabilité des structures croît avec l'augmentation de n d'une part et avec l'ajout du cation Na^+ d'autre part.

e-2) Pour $\text{H}_{2m}(\text{PN})_n$ et du complexe $\text{H}_{2m}(\text{PN})_n \dots \text{Na}^+$:

De l'analyse du **tableau 19**, nous pouvons noter que la distance P-N augmente d'une moyenne de 0.035\AA avec le dopage de Na^+ . Nous constatons également l'ouverture de l'angle P-N-P par rapport à l'angle N-P-N.

Nous remarquons que le moment dipolaire augmente avec l'augmentation du nombre d'unité pour les deux cas ($\text{H}_{2m}(\text{PN})_n$ et $\text{H}_{2m}(\text{PN})_n \dots \text{Na}^+$), par ailleurs le phosphazène devient plus polaire avec l'ajout du cation Na^+ . Nous notons que la structure la plus polaire est la plus stable.

e-3) Nature du substituant :

L'exploitation des résultats obtenus de la structure $\text{F}_4(\text{PN})_n\text{R}_{2m}$ et du complexe $\text{F}_4(\text{PN})_n\text{R}_{2m} \dots \text{Na}^+$ avec $\text{R}=\text{H}$, OCH_3 , OC_6H_5 (**voir tableau 20**), nous montre que l'angle de valence P-N-P varie avec le dopage selon le substituant.

Quand $\text{R}=\text{H}$, nous constatons l'ouverture de l'angle P-N-P pour toutes les unités, alors que pour $\text{R}=\text{OCH}_3$, cet angle augmente de 4° pour $n=2$ et diminue de 22.2° pour $n=3$, parallèlement pour $\text{R}=\text{OC}_6\text{H}_5$, l'angle P-N-P diminue de 19.4° et 5.9° respectivement pour $n=2$ et $n=3$. En effet, pour de petits substituants l'effet de Na^+ a tendance à ouvrir l'angle P-N-P alors que l'angle N-P-N est faiblement affecté.

Ceci dit, l'effet du dopage des phosphazènes par Na^+ a tendance, pour de faibles substituants d'ouvrir l'angle P-N-P et que celui-ci se referme avec la croissance du nombre d'unité n . D'autre part, pour des substituants plus volumineux, l'ouverture de l'angle P-N-P est moins accentuée quand les polyphosphazènes sont dopés par Na^+ .

Tableau 18 : Comparaison entre $F_{2m}(PN)_n$ et $F_{2m}(PN)_n \dots Na^+$ au niveau DFT/B3LYP//6-31G*

paramètres \ n	Sans Na ⁺					avec Na ⁺				
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
P-N	1.583	1.584	1.589	1.603	1.608	1.607	1.608	1.609	1.613	1.613
P-N-P	131.6	132.1	128.4	125.2	135.1	169.0	176.3	140.1	138.4	144.8
N-P-N	108.5	110.7	109.6	111.1	112.7	109.3	110.2	109.6	120.0	111.5
Energie (u.a)	-1391.554	-1987.161	-2583.032	-3178.919	-3774.792	-1553.445	-2149.317	-2745.193	-3341.069	-3936.939
Moment dipolaire (Debye)	3.9380	7.8458	7.9599	3.9027	4.1821	24.1038	26.6479	21.1079	40.8025	41.6459

Tableau 19 : Comparaison entre $H_{2m}(PN)_n$ et $H_{2m}(PN)_n \dots Na^+$ au niveau DFT/B3LYP//6-31G*

paramètres \ n	Sans Na ⁺					avec Na ⁺				
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
P-N	1.580	1.578	1.580	1.580	1.592	1.612	1.616	1.618	1.620	1.621
P-N-P	115.1	119.8	120.4	121.2	119.4	138.1	134.8	134.9	133.5	133.4
N-P-N	108.7	110.1	110.8	111.3	114.2	122.0	122.1	122.3	122.4	122.5
Energie (u.a)	-795.7397	-1193.0330	-1590.3284	-1987.6246	-2384.9307	-957.9025	-1355.2077	-1752.5107	-2149.8128	-2547.1144
Moment dipolaire (Debye)	1.5733	4.4918	6.5384	10.1466	10.7655	18.7686	18.7686	32.5781	39.0558	46.4532

Tableau 20 : Comparaison entre $F_4(PN)_nR_{2m}$ et $F_4(PN)_nR_{2m} \dots Na^+$ avec R=H, OCH₃, OC₆H₅ au niveau DFT/B3LYP//6-31G*

paramètres \ n	Sans Na ⁺					avec Na ⁺				
	R=H					R=H				
	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
P-N	1.617	1.627	1.628	1.632	1.738	1.642	1.652	1.655	1.657	1.657
P-N-P	131.6	118.7	120.6	118.9	112.8	172.3	152.2	132.1	132.2	128.1
N-P-N	108.2	106.9	108.9	108.8	120.4	109.3	112.3	111.7	111.6	112.2
Energie (u.a)	-1192.7288	-1590.0261	-1987.3219	-2384.6298	-2781.8619	-1354.8746	-1752.1945	-2149.5041	-2546.8082	-2944.1887
Moment dipolaire (Debye)	3.8082	5.3042	8.5064	6.2969	4.1674	17.544	30.873	39.634	41.238	42.552

Sans Na ⁺				Avec Na ⁺			
R=OCH ₃		R=OC ₆ H ₅		R=OCH ₃		R=OC ₆ H ₅	
2	3	2	3	2	3	2	3
1.609	1.637	1.663	1.769	1.633	1.769	1.718	1.796
137.1	132.4	128.0	131.0	141.1	110.2	108.6	125.1
106.6	118.2	100.5	100.8	102.9	110.0	98.5	101.8
-1421.8550	-2023.1612	-1805.3341	-2779.8928	-1584.0185	-2182.5800	-1966.9618	-2940.1559
3.059	3.169	5.640	2.463	18.456	26.208	12.210	20.112

Conclusion :

Dans cette partie du travail, nous pouvons conclure que le cation métallique choisi pour nos calculs est le cation Na^+ au lieu du cation Li^+ , vue la stabilité de la structure qui augmente en dopant avec Na^+ d'une part et l'ouverture des deux angles de valences P-N-P et N-P-N d'autre part.

Concernant le gap d'énergie $E_{\text{LUMO-HOMO}}$, il diminue pour $n=3, 5$ et 6 ce qui facilite plus l'allongement de la chaîne du phosphazène. Nous notons également que le gap d'énergie LUMO-HOMO est égal à 0.202 e.V et 0.163 e.V respectivement pour $\text{F}_{14}(\text{PN})_6$ et $\text{H}_{14}(\text{PN})_6$, ceci dit que l'allongement de la chaîne du phosphazène est plus facile avec l'hydrogène qu'avec le fluor.

La substitution contribue à la fermeture de l'angle de valence P-N-P pour $\text{R}=\text{H}$ et $\text{R}=\text{OCH}_3$ dans la même structure, à l'exception de $\text{R}=\text{OC}_6\text{H}_5$ (cet angle augmente). Tandis que l'angle N-P-N s'ouvre avec la croissance de n dans tous les cas, cela est dû à la répulsion de la charge positive du cation Na^+ et le doublet non liant d'atome de phosphore ; ce qui conduit à l'ouverture de l'angle N-P-N et à augmenter la chaîne du phosphazène, la valeur de cet angle dépend aussi de la taille du substituant, pour de faible substituant l'angle P-N-P s'ouvre. D'autre part, pour des substituants plus volumineux, l'ouverture de l'angle P-N-P est moins accentuée quand les polyphosphazènes sont dopés par Na^+ . Notons également que l'énergie de stabilité et la polarité des molécules augmentent avec le dopage de Na^+ .

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.C. Boucher, Human airway ion transport. Part I, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 150 271-281, **1994**.
- [2] Gaussian 98, Revision A.9, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [3] 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, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [4] (a)- N. Triaki, M. Brahimi, Journée de la Faculté de Chimie JSPFC USTHB, les 21-22 Avril, **2008**
- (b)- N. Triaki, M. Brahimi., MOLMAT– TOULOUSE – FRANCE, **2008**.

Partie D : Effet du solvant

Introduction :

La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un challenge dans la chimie quantique, car cela implique l'intervention de la mécanique statistique et donc, l'ajout de difficultés d'ordre supérieur. La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution [1], et le désir du chimiste théoricien est donc celui de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant.

Tomasi et Persico [2,3] ont proposé de diviser les différentes approches possibles du traitement des effets de solvant en quatre catégories :

- Equation d'état virielle, fonctions de corrélation
- Simulation de type Monte Carlo ou de dynamique moléculaire
- Traitements de type continuum
- Traitements moléculaires

Nous nous sommes limités dans ce mémoire, à la présentation du traitement de quelques modèles du continuum.

Méthode quantique du continuum du solvant

Définition :

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie date des travaux de Kirkwood [4] et Onsager sur les effets de solvation sur les molécules polaires [5]. A partir de l'équation de Laplace (ou de Poisson), et sous certaines conditions limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés [6,7]. Dans cette approche, le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité entourée de molécules de solvant considérées comme un continuum. Ce modèle de continuum simple est le « modèle de la cavité d'Onsager », souvent dénommé « modèle SCRF », pour « Self-Consistent Reaction Field ».

La cavité représente la portion de l'espace où la densité de solvant est nulle et où le soluté prend place. Il est bien connu que la réponse d'un milieu diélectrique continu à toute distribution de charges consiste en une distribution de charges de surface à l'interface entre les deux.

Le modèle PCM :

Récemment, une méthode plus sophistiquée encore, dénommée « Polarizable Continuum Model » (PCM) a été développée par Tomasi et ses collaborateurs [3,8]; celle-ci permet de travailler avec des cavités de forme plus réaliste, avec une surface découpée en une sorte de mosaïque constituée de petits polygones sphériques. L'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un ensemble de charges ponctuelles polarisables, placées au centre de chaque petit 'morceau' (tessera). Ce modèle est donc beaucoup plus versatile en termes de description réaliste de la cavité et plus précis en ce qui concerne l'énergie due à l'interaction électrique entre le soluté et le milieu environnant.

La méthode PCM place ainsi le soluté dans une cavité formée par l'union de sphères centrées sur chaque atome et le potentiel électrostatique du soluté est décrit par la production d'une charge apparente (de surface) sur la surface de la cavité, ce qui implique un plus grand réalisme pour l'interaction électrostatique. Le traitement par ordinateur divise la surface en de petits morceaux sur lesquels la charge (et sa contribution au gradient) est évaluée.

Sur la base de différentes études, on a défini la taille de ces sphères comme ayant un volume équivalent à environ 1,2 fois le rayon de Van der Waals [3,7].

En résumé le système physique dans ce modèle, est représenté par une distribution de charges décrivant la molécule (ou groupe de molécules), qui représente le soluté.

Cette charge occupe un volume donné dans l'espace, appelé « la cavité moléculaire », entouré par une infinité de diélectriques continus, représentant le solvant.

Ces modèles ont cependant de nombreuses limitations ; l'une des plus importantes étant qu'ils ne permettent pas de tenir compte de l'aspect dynamique des effets entre le soluté et le solvant (liaisons hydrogène, par exemple). Malgré cela, ces méthodes de solvation peuvent être utilisées (approche du continuum ; méthodes SCRF et PCM) afin d'améliorer les énergies et les géométries des espèces chimiques intervenant dans les mécanismes réactionnels, par exemple.

Des améliorations ont été ajoutées à la méthode PCM originale, on cite parmi elles ce qui suit :

- Le modèle IPCM (isodensity polarisable continuum) est une modification du modèle PCM qui définit la surface de la cavité moléculaire comme une surface de densité de probabilité électronique constante de la molécule du soluté M [9].
- La méthode SCIPCM (self consistent isodensity PCM) est un raffinement de la méthode IPCM, qui permet des calculs d'optimisation de géométrie et de fréquences de la molécule de soluté en solution.

- La méthode PCM-UAHF (United Atom Hartree Fock) [10] 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.
- La méthode IEF-PCM (Integral Equation Formulation PCM), représente une généralisation du modèle PCM.

Cette méthode est utilisée pour un dissolvant anisotrope ou ionique et elle permet le traitement des solvants anisotropiques comme les cristaux liquides et aussi des solvants isotropiques [11]. 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. En plus, la grande liberté dans la définition de la cavité moléculaire, qui n'est pas limitée à des formes sphériques ou ellipsoïdales, mais elle est modélisée selon la forme réelle de la géométrie de la molécule [12].

Résultats et discussions

L'évaluation de l'influence de l'environnement sur la stabilité des polyphosphazènes peut s'établir grâce au phénomène de solvation [13], ainsi les études théoriques sont importantes pour explorer ce phénomène dans des solvants différents [14].

Nous avons modélisé la prise en compte de l'effet du solvant au moyen du modèle PCM (Polarizable Continuum Model) développé par Tomasi et Collaborateurs [2].

Dans cette partie du travail, nous avons effectué des calculs au moyen de la méthode B3LYP//6-31G*/CPCM en présence des solvants CCl₄, DMSO et H₂O. Ces solvants sont les plus utilisés en synthèse et sont représentés par leurs constantes diélectriques.

Nous nous sommes intéressés au premier lieu à l'influence de la polarité du solvant sur la stabilité et les propriétés moléculaires des différentes unités du phosphazène ainsi qu'aux paramètres géométriques de chaque structure.

a) Influence du solvant sur le moment dipolaire :

Le **tableau 21** regroupe les moments dipolaires des différentes unités de phosphazènes, à l'état isolé et en solution. Nous rappelons que la polarité des solvants utilisés décroît de H₂O, DMSO et CCl₄ et leurs constantes diélectriques ϵ vaut respectivement 78.39, 46.7 et 2.228. L'exploitation de la courbe de variation du moment dipolaire (Debye) en fonction du nombre d'unité (n) (**figure 11**), montre que le moment dipolaire augmente en présence du solvant qu'il soit polaire ou apolaire. Nous notons également que les valeurs du moment dipolaire sont sensibles à la polarité du solvant et elles sont plus élevées dans un solvant polaire (H₂O) que dans un solvant moins polaire, à l'exception de n=4, la molécule est plus polaire dans CCl₄ par rapport à DMSO.

Nous constatons en outre que le moment dipolaire de F₆(PN)₂ augmente quand on passe de l'état isolé à l'état solvato dans CCl₄. Le moment dipolaire de cette molécule, subit l'influence de la polarité du solvant, sa valeur augmente de 2.0547 D lors du passage du solvant le moins polaire au solvant le plus polaire.

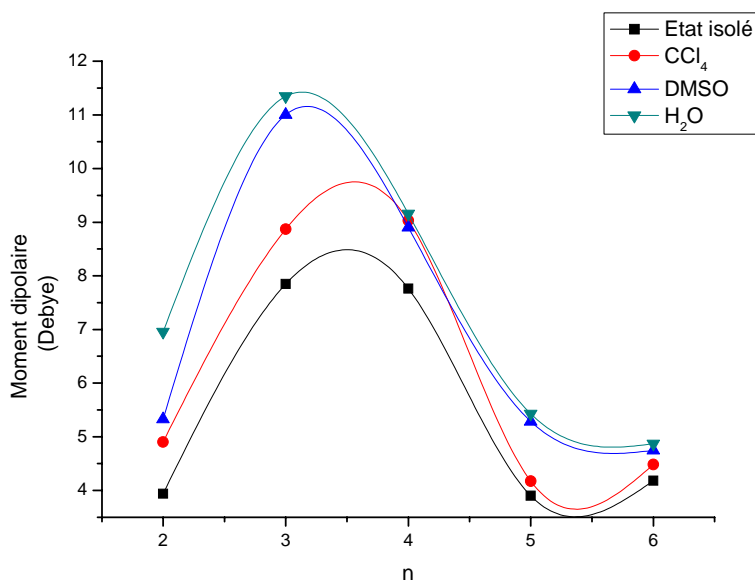
En ce qui concerne F₈(PN)₃, le moment dipolaire croît de 1.024 D lors du passage de l'état isolé à l'état en solution dans CCl₄. En solution, l'écart est plus important quand le solvant est H₂O (2.1348D) par rapport au CCl₄ alors que dans le DMSO, l'écart est de 0.3397 D de moins que dans H₂O.

Le moment dipolaire de F₁₀(PN)₄ augmente de 1.27 D quand on passe de l'état isolé à l'état solvato dans CCl₄. Nous remarquons que le moment dipolaire de F₁₂(PN)₅ augmente de l'état isolé en présence du solvant et il est plus élevé dans le solvant polaire (H₂O) que dans les solvants moins polaires (DMSO et CCl₄). Le moment dipolaire pour F₁₄(PN)₆ change

légèrement quand on passe de l'état gaz à l'état solvaté, il est le plus élevé en présence de H₂O. Signalons par ailleurs que celui-ci augmente entre n=3 et n=5 en présence du solvant CCl₄ et entre n=2 et n=4 en présence de DMSO et H₂O [15].

Tableau 21 : Moments dipolaires (en Debye) obtenus au niveau B3LYP//6-31G* des différentes molécules de phosphazène en phase gaz et en solution

Molécules	Moment Dipolaire μ (Debye)			
	Etat isolé	Solvants		
		CCl ₄	DMSO	H ₂ O
F ₆ (PN) ₂	3.9380	4.9018	5.3302	6.9565
F ₈ (PN) ₃	7.8459	8.8699	11.0047	11.3444
F ₁₀ (PN) ₄	7.7601	9.0335	8.9043	9.1536
F ₁₂ (PN) ₅	3.9027	4.1735	5.2827	5.4265
F ₁₄ (PN) ₆	4.1821	4.4819	4.7476	4.8676



* (n) ne peut pas être fractionnaire, il ne peut pas y'avoir des points intermédiaires entre 2 et 3 par exemple. La courbe qui joint les points a été tracée juste pour simplifier la lecture du graphe.

Figure 11 : variation du moment dipolaire (Debye) en fonction de n

b) Influence du solvant sur les paramètres géométriques :

Dans le but d'analyser l'effet du solvant sur les différents paramètres géométriques des phosphazènes, nous avons effectué un calcul PCM avec une optimisation totale pour n=2 et 3, en présence du solvant le plus polaire (H₂O). Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau 22** ci-dessous.

Tableau 22 : Principaux paramètres géométriques distance en Å, angles de valence et de torsion en degré à l'état isolé et en présence du solvant

n paramètres	Etat isolé		Solvent H ₂ O	
	2	3	2	3
P-N	1.583	1.584	1.594	1.595
N-P	1.623	1.618	1.589	1.590
P-N-P	131.6	132.1	153.2	111.3
N-P-N	108.5	110.7	112.1	116.3
P-N-P-N	0.5	18.6	1.2	42.8
N-P-N-P	-	-182.3	-	-172.9

La distance P-N augmente légèrement quand on passe de l'état isolé à l'état solvato alors que la distance N-P diminue. En présence du solvant l'angle P-N-P se referme quand n croît, contrairement à l'angle N-P-N qui s'ouvre dans les deux cas.

c) Influence du solvant sur la stabilité des phosphazènes :

Dans le **tableau 23**, sont rassemblées les énergies totales des phosphazènes étudiées, en présence des trois solvants. Les trois solvants utilisés sont CCl₄ (carbone tétrachlorure) de constante diélectrique ($\epsilon = 2.228$), DMSO (diméthyl sulfoxyde) de constante diélectrique ($\epsilon = 46.7$) et H₂O de constante diélectrique ($\epsilon = 78.39$).

Tableau 23 : Energies totales (en u.a) des phosphazènes à l'état isolé et en présence des solvants

Solvants	E (u.a)				
	F ₆ (PN) ₂	F ₈ (PN) ₃	F ₁₀ (PN) ₄	F ₁₂ (PN) ₅	F ₁₄ (PN) ₆
État isolé	-1391.2978	-1987.1615	-2583.0319	-3178.9190	-3774.7927
CCl ₄	-1391.2946	-1987.1554	-2583.0237	-3178.9063	-3774.7770
DMSO	-1391.2650	-1987.1594	-2583.0259	-3178.9080	-3774.7766
H ₂ O	-1391.3103	-1987.1632	-2583.0275	-3178.9077	-3774.7753

L'analyse, des résultats obtenus, montre que l'ordre de stabilité en solution, pour une même molécule, reste le même qu'à l'état gaz. Signalons par ailleurs que la stabilité des phosphazènes diminue avec la polarité du solvant et celle-ci décroît en milieu solvato.

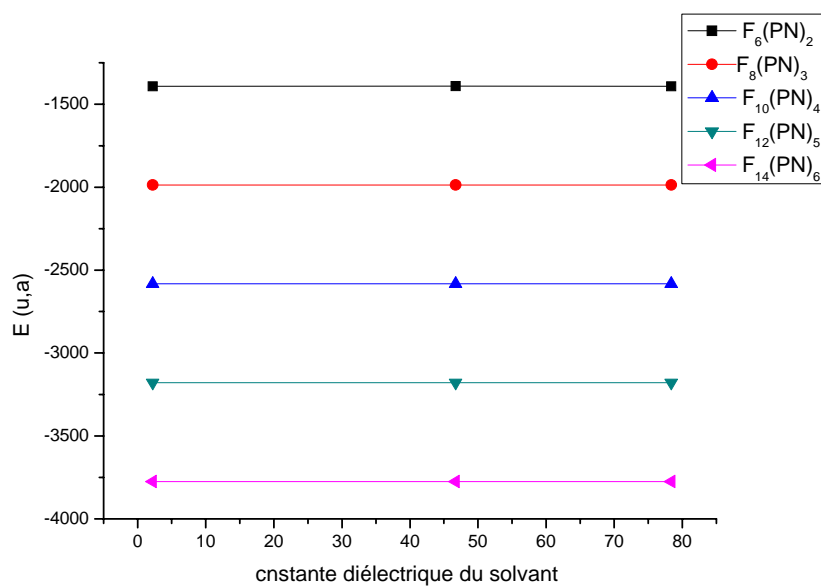


Figure 12: variation de l'énergie totale des phosphazènes en fonction de la constante diélectrique du solvant

Conclusion :

Les résultats montrent que la polarité du solvant influe sur la valeur du moment dipolaire. Celle-ci augmente avec la polarité du solvant. Nous notons également que le solvant le plus polaire (H₂O) stabilise les deux structures F₆(PN)₂ et F₈(PN)₃ par rapport à leurs états isolés, par contre, les structures F₁₀(PN)₄, F₁₂(PN)₅ et F₁₄(PN)₅ sont plus stables à l'état gaz.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] I. N. Levine, Quantum Chemistry, Prentice-Hall, Inc. New Jersey, **2000**.
- [2] J. Tomasi,; M. Persico, *Chem. Rev.*, *94*, 2027, **1994**.
- [3] S. Miertus,; E. Scrocco,; Tomasi, *J. J. Chem. Phys.* *55*, 117, **1981**.
- [4] J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, *2*, 351, **1934**.
- [5] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, *58*, 1486, **1936**.
- [6] K. Baldridge, ; A. Klamt, *J. Chem. Phys.* *106*, 6622, **1997**.
- [7] M. Cossi, *J. Comp. Chem.* 1998, *19*, 833
- [8] R. Cammi, J. Tomasi, *J. Comp. Chem.*, *16*, 1449, **1995**.
- [9] J. B. Foresman, *J. Phys. Chem.*, *100*, 16098, **1996**.
- [10] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* *107*, 3210, **1997**.
- [11] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, *107*, 3032, **1997**.
- [12] J. R. Pliego. Jr, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol.16 n° 2, 227-231, **2005**.
- [13] J. S. Kwiatkowsky, T. J. Zielinsky, R. Rein, Quantum Mechanical Prediction of Tautomeric Equilibria, Academic Press. Inc., **1986**.
- [14] P. I. Nagy, W. M. F. Fabian, *J. Phys. Chem.*, *110*, 25026-25032, **2006**.
- [15] N. Triaki, M. Brahimi, Les Huitièmes Journées de Chimie Théorique USTHB, 30 et 31 Octobre **2007**.

***Conclusion générale
et Perspectives***

Conclusion générale et perspectives

Les polyphosphazènes occupent une place spéciale parmi les polymères inorganiques et constituent une famille des matériaux qui trouvent plusieurs applications dans différents domaines tel que la photochimie, les céramiques, la biomédecine et les membranes...

Les polyphosphazènes sont des polymères inorganiques cycliques et linéaires qui sont composés d'une alternance d'atomes de phosphore et d'azote avec deux substituants attachés au phosphore. Les polymères de phosphazènes peuvent fournir les caractéristiques suivantes : Bio-compatibilité, flexibilité, l'auto-extinction, moment de dipôle élevé...

Notre travail s'est porté sur l'étude structurale des polyphosphazènes. Nous avons examiné l'effet de l'extension du nombre d'unités (n), l'effet du dopage des polyphosphazènes par le cation Na^+ ainsi que l'effet de la substitution. Nous avons également étudié l'effet du solvant à l'aide du modèle PCM.

A l'issue de ce travail, nous sommes arrivés à tirer les conclusions suivantes :

- la conformation la plus stable du phosphazène à deux unités est la forme cis-trans au lieu de la forme trans-trans à l'état gazeux. Par ailleurs, contrairement au phosphazide, le phosphazène à deux unités ne constitue pas un modèle de la réaction de Staudinger.
- la distance P-N est une liaison double si le substituant attaché au phosphore possède une grande électronégativité et l'inverse si l'électronégativité du substituant est faible, la liaison P-N est une liaison simple.
- la polarité de la structure augmente avec l'extension de la base et la structure $\text{F}_6(\text{PN})_2$ est plus polaire que $\text{H}_6(\text{PN})_2$ à cause de la forte électronégativité du fluor comparée à celle de l'hydrogène.
- le dopage des polyphosphazènes par le cation Na^+ conduit à des complexes plus stables comparés à ceux obtenus avec le cation Li^+ .
- l'ouvertures des deux angles de valence P-N-P et N-P-N dans les structures $\text{F}_{2m}(\text{PN})_n$ et $\text{H}_{2m}(\text{PN})_n$ dopées par le cation Na^+ .

L'effet du dopage des polyphosphazènes par le cation Na^+ avec la substitution de F par H, OCH_3 et OC_6H_5 conduit à :

- la substitution contribue à la fermeture de l'angle de valence P-N-P pour $\text{R}=\text{H}$ et $\text{R}=\text{OCH}_3$ dans la même structure et pour $\text{R}=\text{OC}_6\text{H}_5$ l'effet est contraire.

Conclusion générale et Perspectives

- l'augmentation de l'angle N-P-N avec la croissance de n dans tous les cas, cela est due à la répulsion de la charge positive du cation Na^+ et le doublet non liant d'atome de phosphore. Cela conduit à l'ouverture de l'angle N-P-N, et à la faciliter d'augmenter la chaîne du phosphazène.
- la stabilité et la polarité des polyphosphazènes augmentent avec l'ajout du cation Na^+ .

La présence du solvant n'a pas conduit à une modification dans l'ordre de stabilité des Polyphosphazènes. Le solvant le plus polaire (H_2O) ne stabilise que les deux structures $\text{F}_6(\text{PN})_2$ et $\text{F}_8(\text{PN})_3$, tandis que les structures $\text{F}_{10}(\text{PN})_4$, $\text{F}_{12}(\text{PN})_5$ et $\text{F}_{14}(\text{PN})_5$ sont plus stables à l'état gaz.

Allcock explique, comme on vient de le faire aussi dans ce travail, qu'il existe une étroite relation entre la structure et les propriétés des polyphosphazènes, aidant ainsi à ouvrir la voie à la modélisation de nouvelles structures possédant des propriétés bien ciblées comme la biocompatibilité. Les polymères de phosphazènes, biodégradables, ouvrent d'intéressantes perspectives dans la reconstruction des périphériques de conduits nerveux ainsi que la fabrication de biomatériaux utilisés dans la chirurgie des tendinites [1]

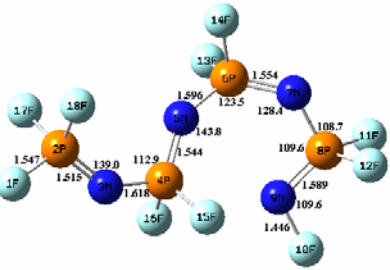
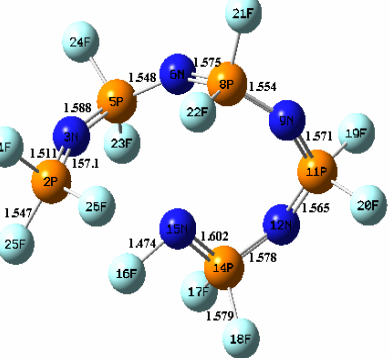
Bibliographie

- [1] B. Mikic, B. J. Schalet, R. T. Clark, V. Gaschen, E. B.J. Hunziker, Orthop. Res., 19(3): 365-371, **2001**.

Annexe I

Tableau 1 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes $F_{2m}(PN)_n$ (tel que $n= 2, 3, 4, 5, 6$ et $m=3, 4, 5, 6, 7$)

Figures	Paramètres		B3LYP/6-31G*				
			Distance		Angle de valence		Angle dièdre
<p>F₆(PN)₂ E= -1391.29778 u.a</p>	F₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄=N₅ N₅-F₆ P₄-F₇ P₄-F₈ P₂-F₁₀ P₂-F₉	1.549 1.523 1.623 1.583 1.442 1.578 1.578 1.553 1.553	F₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-F₆ F₇-P₄-N₅ F₈-P₄-N₅ F₉-P₂-N₃ F₁₀-P₂-N₃	111.1 131.6 108.5 109.3 119.1 119.3 119.1 119.1	F₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-F₆ F₇-P₄-N₅-F₆ F₈-P₄-N₅-F₆ F₉-P₂-N₃-P₄ F₁₀-P₂-N₃-P₄	179.4 0.5 -179.8 -58.3 58.8 61.9 -63.1	
<p>F₈(PN)₃ E= -1987.1615325 u.a</p>	F₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄-N₅ N₅=P₆ P₆=N₇ N₇-F₈ P₆-F₉ P₆-F₁₀ P₄-F₁₁ P₄-F₁₂ P₂-F₁₃ P₂-F₁₄	1.546 1.519 1.616 1.544 1.618 1.584 1.451 1.582 1.584 1.563 1.566 1.552 1.552	F₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-F₈ F₉-P₆-N₇ F₁₀-P₆-N₇ F₁₁-P₄-N₅ F₁₂-P₄-N₅ F₁₃-P₂-N₃ F₁₄-P₂-N₃	111.8 133.7 113.9 132.1 110.7 107.8 104.8 107.3 116.3 116.1 118.4 118.6	F₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-F₈ F₉-P₆-N₇-F₈ F₁₀-P₆-N₇-F₈ F₁₁-P₄-N₅-P₆ F₁₂-P₄-N₅-P₆ F₁₃-P₂-N₃-P₄ F₁₄-P₂-N₃-P₄	178.4 183.2 -182.3 18.6 -177.0 -148.2 -110.9 -60.7 56.0 -118.1 118.2	
<p>F₁₀(PN)₄</p>	F₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄=N₅	1.547 1.515 1.618 1.544	F₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆	112.2 131.0 113.0 126.1	F₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇	179.2 -177.6 182.5 141.7	

 <p>E=-2583.031938 u.a</p>	<p>N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-F₁₀ P₈-F₁₁ P₈-F₁₂ P₆-F₁₃ P₆-F₁₄ P₄-F₁₅ P₄-F₁₆ P₂-F₁₇ P₂-F₁₈</p>	<p>1.596 1.554 1.600 1.589 1.446 1.581 1.581 1.573 1.565 1.558 1.556 1.553 1.553</p>	<p>N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-F₁₀ F₁₁-P₈-N₇ F₁₂-P₈-N₇ F₁₃-P₆-N₅ F₁₄-P₆-N₅ F₁₅-P₄-N₃ F₁₆-P₄-N₃ F₁₇-P₂-N₃ F₁₈-P₂-N₃</p>	<p>123.5 128.4 109.6 109.6 108.7 107.0 106.3 104.2 103.6 103.8 118.5 118.5</p>	<p>N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-F₁₀ F₁₁-P₈-N₉-F₁₀ F₁₂-P₈-N₇-F₁₀ F₁₃-P₆-N₇-P₈ F₁₄-P₆-N₇-P₈ F₁₅-P₄-N₅-P₆ F₁₆-P₄-N₅-P₆ F₁₇-P₂-N₃-P₄ F₁₈-P₂-N₃-P₄</p>	<p>51.3 -7.7 180.0 55.8 -57.5 -79.3 172.4 57.1 -63.5 62.6 -60.7</p>
<p>F₁₂(PN)₅</p>  <p>E= -3178.9190282 u.a</p>	<p>F₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄=N₅ N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-P₁₀ P₁₀=N₁₁ N₁₁-F₁₂ P₁₀-F₁₃ P₁₀-F₁₄ P₈-F₁₅ P₈-F₁₆ P₆-F₁₇ P₆-F₁₈ P₄-F₁₉ P₄-F₂₀</p>	<p>1.555 1.511 1.588 1.548 1.575 1.554 1.571 1.565 1.578 1.603 1.474 1.576 1.579 1.566 1.569 1.566 1.574 1.562 1.565</p>	<p>F₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-P₁₀ N₉-P₁₀-N₁₁ P₁₀-N₁₁-F₁₂ F₁₃-P₁₀-N₉ F₁₄-P₁₀-N₉ F₁₅-P₈-N₇ F₁₆-P₈-N₇ F₁₇-P₆-N₅ F₁₈-P₆-N₅ F₁₉-P₄-N₃ F₂₀-P₄-N₃ F₂₁-P₂-N₃</p>	<p>111.6 106.1 121.9 122.9 121.9 123.3 123.2 125.2 111.1 107.0 107.1 111.4 108.7 106.0 106.0 109.7 109.0 103.9 117.0</p>	<p>F₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-P₁₀ P₈-N₉-P₁₀-N₁₁ N₉-P₁₀-N₁₁-F₁₂ F₁₃-P₁₀-N₁₁-F₁₂ F₁₄-P₁₀-N₁₁-F₁₂ F₁₅-P₈-N₉-P₁₀ F₁₆-P₈-N₉-P₁₀ F₁₇-P₆-N₇-P₈ F₁₈-P₆-N₇-P₈ F₁₉-P₄-N₅-P₆ F₂₀-P₄-N₅-P₆ F₂₁-P₂-N₃-P₄ F₂₂-P₂-N₃-P₄</p>	<p>-135.6 -42.2 27.0 102.3 -23.3 -23.2 -35.8 32.5 -178.1 59.3 -51.5 -162.0 91.1 77.6 183.4 -134.2 -30.3 114.7 -117.0</p>

	P₂-F₂₁	1.547	F₂₂-P₂-N₃	120.1		
	P₂-F₂₂	1.545				
F₁₄(PN)₆	F₁-P₂	1.547	F₁-P₂-N₃	118.9	F₁-P₂-N₃-P₄	-195.0
	P₂=N₃	1.507	P₂-N₃-P₄	100.5	P₂-N₃-P₄-N₅	187.4
	N₃-P₄	1.588	N₃-P₄-N₅	121.7	N₃-P₄-N₅-P₆	-154.7
	P₄=N₅	1.542	P₄-N₅-P₆	65.6	P₄-N₅-P₆-N₇	145.4
	N₅-P₆	1.576	N₅-P₆-N₇	122.1	N₅-P₆-N₇-P₈	-152.5
	P₆=N₇	1.557	P₆-N₇-P₈	120.0	P₆-N₇-P₈-N₉	-191.7
	N₇-P₈	1.567	N₇-P₈-N₉	120.5	N₇-P₈-N₉-P₁₀	-215.2
	P₈=N₉	1.563	P₈-N₉-P₁₀	107.0	P₈-N₉-P₁₀-N₁₁	-78.2
	N₉-P₁₀	1.568	N₉-P₁₀-N₁₁	122.4	P₁₀-N₁₁-P₁₂-N₁₃	199.2
	P₁₀=N₁₁	1.567	P₁₀-N₁₁-P₁₂	135.1	N₉-P₁₀-N₁₁-P₁₂	396.0
	N₁₁-P₁₂	1.573	N₁₁-P₁₂-N₁₃	112.7	N₁₁-P₁₂-N₁₃-F₁₄	182.4
	P₁₂=N₁₃	1.608	P₁₂-N₁₃-F₁₄	105.8	F₁₅-P₁₂-N₁₁-P₁₀	163.3
	N₁₃-F₁₄	1.476	F₁₅-P₁₂-N₁₁	108.6	F₁₆-P₁₂-N₁₁-P₁₀	267.7
	P₁₂-F₁₅	1.581	F₁₆-P₁₂-N₁₁	109.9	F₁₇-P₁₀-N₁₁-F₁₂	155.0
	P₁₂-F₁₆	1.576	F₁₇-P₁₀-N₉	110.4	F₁₈-P₁₀-N₁₁-F₁₂	49.0
	P₁₀-F₁₇	1.569	F₁₈-P₁₀-N₉	106.2	F₁₉-P₈-N₉-P₁₀	-68.7
	P₁₀-F₁₈	1.568	F₁₉-P₈-N₇	105.4	F₂₀-P₈-N₉-P₁₀	37.1
	P₈-F₁₉	1.566	F₂₀-P₈-N₇	109.9	F₂₁-P₆-N₇-P₈	-93.6
	P₈-F₂₀	1.575	F₂₁-P₆-N₅	105.4	F₂₂-P₆-N₇-P₈	12.3
	P₆-F₂₁	1.565	F₂₂-P₆-N₅	109.8	F₂₃-P₄-N₅-P₆	66.1
	P₆-F₂₂	1.570	F₂₃-P₄-N₃	104.1	F₂₄-P₄-N₅-P₆	-37.6
	P₄-F₂₃	1.564	F₂₄-P₄-N₃	107.8	F₂₅-P₂-N₃-P₄	51.8
	P₄-F₂₄	1.566	F₂₅-P₂-N₃	118.3	F₂₆-P₂-N₃-P₄	-64.0
	P₂-F₂₅	1.546	F₂₆-P₂-N₃	111.7		
	P₂-F₂₆	1.555				

E= -3774.7926651 u.a

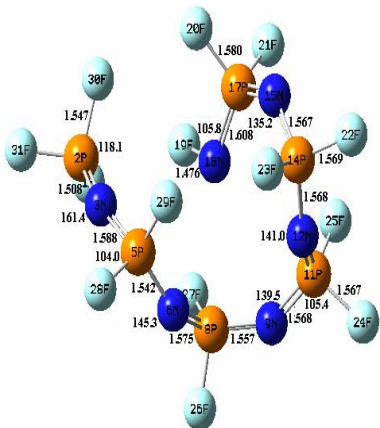
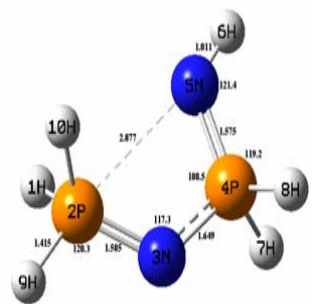
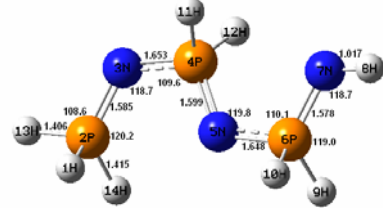
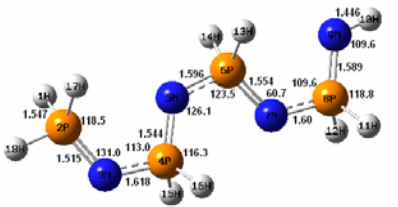
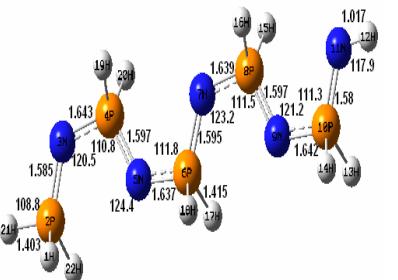
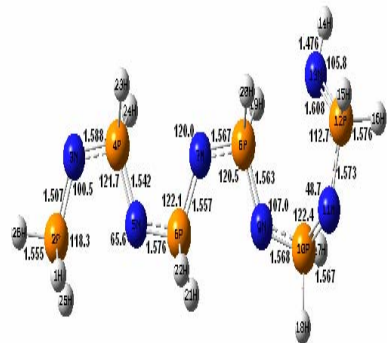


Tableau 2 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes H_{2m}(PN)_n (tel que n= 2, 3, 4, 5, 6 et m=3, 4, 5, 6, 7)

Figures	Paramètres		B3LYP/6-31G*				
			Distance		Angle de valence		Angle dièdre
 <p>E=-795.7397416 u.a</p>	H₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄=N₅ N₅-H₆ P₄-H₇ P₄-H₈ P₂-H₁₀ P₂-H₉	1.414 1.590 1.654 1.580 1.016 1.427 1.427 1.414 1.406	H₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-H₆ H₇-P₄-N₅ H₈-P₄-N₅ H₉-P₂-N₃ H₁₀-P₂-N₃	120.8 115.1 108.7 120.2 104.6 104.5 120.8 107.7	H₁-P₂-N₃-P₄ H₂-N₃-P₄-N₅ H₃-P₄-N₅-H₆ H₇-P₄-N₅-H₆ H₈-P₄-N₅-H₆ H₉-P₂-N₃-P₄ H₁₀-P₂-N₃-P₄	63.8 0.02 180.3 -128.5 128.5 -64.0 -180.1	
 <p>E=-1193.0330344 u.a</p>	H₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄-N₅ N₅=P₆ P₆=N₇ N₇-H₈ P₆-H₉ P₆-H₁₀ P₄-H₁₁ P₄-H₁₂ P₂-H₁₃ P₂-H₁₄	1.416 1.585 1.653 1.599 1.648 1.578 1.017 1.431 1.431 1.412 1.412 1.405 1.415	H₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-H₈ H₉-P₆-N₅ H₁₀-P₆-N₅ H₁₁-P₄-N₃ H₁₂-P₄-N₃ H₁₃-P₂-N₃ H₁₄-P₂-N₃	120.2 118.7 109.6 119.8 110.1 118.7 104.6 104.3 105.5 105.3 108.6 120.2	H₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-H₈ H₉-P₆-N₅-P₄ H₁₀-P₆-N₅-P₄ H₁₁-P₄-N₃-P₂ H₁₂-P₄-N₃-P₂ H₁₃-P₂-N₃-P₄ H₁₄-P₂-N₃-P₄	63.4 0.9 -179.8 1.1 181.0 -127.8 130.1 -125.6 127.5 180.3 -62.7	
H₁₀(PN)₄	H₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄=N₅	1.547 1.515 1.618 1.544	H₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆	112.2 131.0 113.0 126.1	H₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇	179.2 -177.6 182.5 141.7	

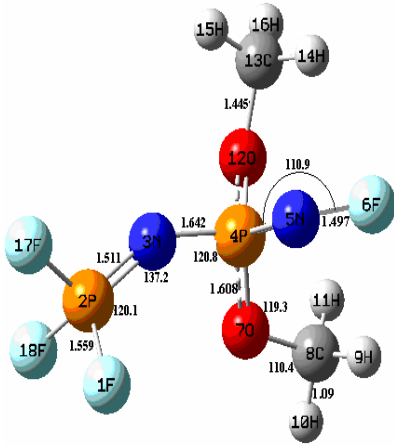
 <p>E=-1590.328391 u.a</p>	<p>N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-H₁₀ P₈-H₁₁ P₈-H₁₂ P₆-H₁₃ P₆-H₁₄ P₄-H₁₅ P₄-H₁₆ P₂-H₁₇ P₂-H₁₈</p>	<p>1.596 1.554 1.600 1.589 1.446 1.581 1.581 1.573 1.565 1.558 1.556 1.553 1.553</p>	<p>N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-H₁₀ H₁₁-P₈-N₇ H₁₂-P₈-N₇ H₁₃-P₆-N₅ H₁₄-P₆-N₅ H₁₅-P₄-N₃ H₁₆-P₄-N₃ H₁₇-P₂-N₃ H₁₈-P₂-N₃</p>	<p>123.5 60.7 109.6 109.6 108.7 107.0 106.3 104.2 103.6 103.8 118.5 118.5</p>	<p>N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-H₁₀ H₁₁-P₈-N₇-P₆ H₁₂-P₈-N₇-P₆ H₁₃-P₆-N₅-P₄ H₁₄-P₆-N₅-P₄ H₁₅-P₄-N₃-P₂ H₁₆-P₄-N₃-P₂ H₁₇-P₂-N₃-P₄ H₁₈-P₂-N₃-P₄</p>	<p>-135.5 55.8 180.0 184.6 -72.9 -84.9 19.2 -51.0 55.5 -118.3 118.4</p>
 <p>E = -1987.6246107 u.a</p>	<p>H₁₀(PN)₅ H₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄=N₅ N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-P₁₀ P₁₀=N₁₁ N₁₁-H₁₂ P₁₀-H₁₃ P₁₀-H₁₄ P₈-H₁₅ P₈-H₁₆ P₆-H₁₇ P₆-H₁₈ P₄-H₁₉ P₄-H₂₀</p>	<p>1.415 1.585 1.643 1.597 1.637 1.595 1.639 1.597 1.642 1.580 1.017 1.433 1.432 1.415 1.414 1.415 1.414 1.412 1.412</p>	<p>H₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-P₁₀ N₉-P₁₀-N₁₁ P₁₀-N₁₁-H₁₂ H₁₃-P₁₀-N₉ H₁₄-P₁₀-N₉ H₁₅-P₈-N₇ H₁₆-P₈-N₇ H₁₇-P₆-N₅ H₁₈-P₆-N₅ H₁₉-P₄-N₃ H₂₀-P₄-N₃ H₂₁-P₂-N₃</p>	<p>119.7 120.5 110.8 124.4 111.8 123.2 111.5 121.2 111.3 117.9 104.6 104.3 105.8 105.9 106.1 105.9 106.1 105.8 108.8</p>	<p>H₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-P₁₀ P₈-N₉-P₁₀-N₁₁ N₉-P₁₀-N₁₁-H₁₂ H₁₃-P₁₀-N₉-P₈ H₁₄-P₁₀-N₉-P₈ H₁₅-P₈-N₇-P₆ H₁₆-P₈-N₇-P₆ H₁₇-P₆-N₅-P₄ H₁₈-P₆-N₅-P₄ H₁₉-P₄-N₃-P₂ H₂₀-P₄-N₃-P₂ H₂₁-P₂-N₃-P₄ H₂₂-P₂-N₃-P₄</p>	<p>63.3 0.9 181.3 1.1 -180.8 0.5 180.4 0.8 181.0 -128.3 -130.0 127.3 -126.3 -125.6 127.9 -125.5 127.3 180.5 -62.1</p>

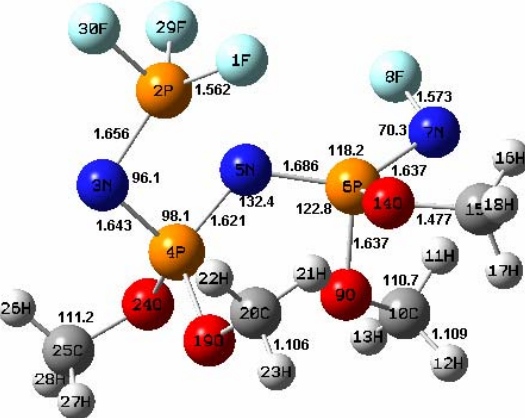
	P₂-H₂₁	1.403	H₂₂-P₂-N₃	119.8		
	P₂-H₂₂	1.414				
H₁₄(PN)₆	H₁-P₂	1.414	H₁-P₂-N₃	119.7	H₁-P₂-N₃-P₄	61.7
	P₂=N₃	1.585	P₂-N₃-P₄	120.5	P₂-N₃-P₄-N₅	-0.1
	N₃-P₄	1.643	N₃-P₄-N₅	110.8	N₃-P₄-N₅-P₆	-178.1
	P₄=N₅	1.597	P₄-N₅-P₆	124.5	P₄-N₅-P₆-N₇	-0.5
	N₅-P₆	1.637	N₅-P₆-N₇	112.1	N₅-P₆-N₇-P₈	178.8
	P₆=N₇	1.593	P₆-N₇-P₈	124.5	P₆-N₇-P₈-N₉	5.8
	N₇-P₈	1.641	N₇-P₈-N₉	110.4	N₇-P₈-N₉-P₁₀	173.8
	P₈=N₉	1.606	P₈-N₉-P₁₀	129.9	P₈-N₉-P₁₀-N₁₁	56.4
	N₉-P₁₀	1.627	N₉-P₁₀-N₁₁	123.5	N₉-P₁₀-N₁₁-P₁₂	-70.3
	P₁₀=N₁₁	1.602	P₁₀-N₁₁-P₁₂	119.2	P₁₀-N₁₁-P₁₂-N₁₃	-341.3
	N₁₁-P₁₂	1.632	N₁₁-P₁₂-N₁₃	112.4	N₁₁-P₁₂-N₁₃-H₁₄	-166.3
	P₁₂=N₁₃	1.592	P₁₂-N₁₃-H₁₄	116.4	H₁₅-P₁₂-N₁₁-P₁₀	-212.3
	N₁₃-H₁₄	1.018	H₁₅-P₁₂-N₁₁	103.1	H₁₆-P₁₂-N₁₁-P₁₀	-109.4
	P₁₂-H₁₅	1.427	H₁₆-P₁₂-N₁₁	108.4	H₁₇-P₁₀-N₉-P₈	-77.1
	P₁₂-H₁₆	1.433	H₁₇-P₁₀-N₉	107.3	H₁₈-P₁₀-N₉-P₈	175.7
	P₁₀-H₁₇	1.423	H₁₈-P₁₀-N₉	103.4	H₁₉-P₈-N₇-P₆	131.8
	P₁₀-H₁₈	1.403	H₁₉-P₈-N₇	105.6	H₂₀-P₈-N₇-P₆	-119.3
	P₈-H₁₉	1.408	H₂₀-P₈-N₇	106.7	H₂₁-P₆-N₅-P₄	-127.3
	P₈-H₂₀	1.405	H₂₁-P₆-N₅	105.9	H₂₂-P₆-N₅-P₄	126.5
	P₆-H₂₁	1.415	H₂₂-P₆-N₅	105.9	H₂₃-P₄-N₃-P₂	-126.6
	P₆-H₂₂	1.416	H₂₃-P₄-N₃	106.0	H₂₄-P₄-N₃-P₂	126.2
	P₄-H₂₃	1.412	H₂₄-P₄-N₃	105.9	H₂₅-P₂-N₃-P₄	-63.6
	P₄-H₂₄	1.412	H₂₅-P₂-N₃	119.7	H₂₆-P₂-N₃-P₄	179.1
	P₂-H₂₅	1.415	H₂₆-P₂-N₃	108.8		
	P₂-H₂₆	1.403				



E=-2384.9306684 u.a

Tableau 3 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes $F_4(PN)_n(OCH_3)_{2m}$ ($n=2,3,4$)

Figures	Paramètres		B3LYP/6-31G*				
			Distance		Angle de valence		Angle dièdre
 <p>$E = -1421.8550235$ u.a</p>	F_1-P_2	1.558	$F_1-P_2-N_3$	120.0	$F_1-P_2-N_3-P_4$	41.9	
	$P_2=N_3$	1.511	$P_2-N_3-P_4$	137.1	$P_2-N_3-P_4-N_5$	-90.5	
	N_3-P_4	1.642	$N_3-P_4-N_5$	106.6	$N_3-P_4-N_5-F_6$	186.9	
	$P_4=N_5$	1.609	$P_4-N_5-F_6$	100.9	$O_7-P_4-N_5-F_6$	70.3	
	N_5-F_6	1.497	$O_7-P_4-N_5$	120.8	$C_8-O_7-P_4-N_5$	-57.9	
	P_4-O_7	1.618	$C_8-O_7-P_4$	119.3	$H_9-C_8-O_7-P_4$	50.6	
	O_7-C_8	1.445	$H_9-C_8-O_7$	110.4	$H_{10}-C_8-O_7-P_4$	-189.8	
	C_8-H_9	1.092	$H_{10}-C_8-O_7$	106.1	$H_{11}-C_8-O_7-P_4$	-70.9	
	C_8-H_{10}	1.091	$H_{11}-C_8-O_7$	109.8	$O_{12}-P_4-N_5-F_6$	-50.9	
	C_8-H_{11}	1.094	$O_{12}-P_4-N_5$	116.5	$C_{13}-O_{12}-P_4-N_5$	-30.78	
	P_4-O_{12}	1.610	$C_{13}-O_{12}-P_4$	118.8	$H_{14}-C_{13}-O_{12}-P_4$	54.9	
	$O_{12}-C_{13}$	1.447	$H_{14}-C_{13}-O_{12}$	109.8	$H_{15}-C_{13}-O_{12}-P_4$	-67.1	
	$C_{13}-H_{14}$	1.091	$H_{15}-C_{13}-O_{12}$	110.4	$H_{16}-C_{13}-O_{12}-P_4$	-185.7	
	$C_{13}-H_{15}$	1.094	$H_{16}-C_{13}-O_{12}$	105.6	$P_4-N_3-P_2-F_{17}$	161.4	
	$C_{13}-H_{16}$	1.091	$F_{17}-P_2-N_3$	112.8	$P_4-N_3-P_2-F_{18}$	-81.8	
	P_2-F_{17}	1.554	$F_{18}-P_2-N_3$	118.6			
	P_2-F_{18}	1.560					
	$F_4(PN)_3(OCH_3)_4$	F_1-P_2	1.562	$F_1-P_2-N_3$	123.5	$F_1-P_2-N_3-P_4$	-79.067
		$P_2=N_3$	1.656	$P_2-N_3-P_4$	96.1	$P_2-N_3-P_4-N_5$	-1.010
		N_3-P_4	1.643	$N_3-P_4-N_5$	98.7	$N_3-P_4-N_5-P_6$	157.568
	$P_4=N_5$	1.621	$P_4-N_5-P_6$	132.4	$P_4-N_5-P_6-N_7$	175.466	
	N_5-P_6	1.686	$N_5-P_6-N_7$	118.2	$N_5-P_6-N_7-F_8$	-70.556	
	P_6-N_7	1.637	$P_6-N_7-F_8$	70.3	$O_9-P_6-N_7-F_8$	68.177	
	N_7-F_8	1.573	$O_9-P_6-N_5$	122.8	$C_{10}-O_9-P_6-N_7$	-82.746	
	P_6-O_9	1.637	$C_{10}-O_9-P_6$	118.4	$H_{11}-C_{10}-O_9-P_6$	-64.21	
	O_9-C_{10}	1.478	$H_{11}-C_{10}-O_9$	110.7	$H_{12}-C_{10}-O_9-P_6$	-301.66	
	$C_{10}-H_{11}$	1.114	$H_{12}-C_{10}-O_9$	111.9	$H_{13}-C_{10}-O_9-P_6$	-182.69	

 <p style="text-align: center;">E=-2023.1612101 u.a</p>	<p>C10-H12 1.109 C10-H13 1.107 P6-O14 1.656 O14-C15 1.477 C15-H16 1.109 C15-H17 1.110 C15-H18 1.108 P4-O19 1.626 O19-C20 1.499 C20-H21 1.121 C20-H22 1.109 C20-H23 1.106 P4-O24 1.626 O24-C25 1.484 C25-H26 1.110 C25-H27 1.110 C25-H28 1.107 P2-F29 1.561 P2-F30 1.571</p>	<p>H13-C10-O9 106.3 O14-P6-N5 109.0 C15-O14-P6 113.9 H16-C15-O14 111.8 H17-C15-O14 111.5 H18-C15-O14 106.9 O19-P4-N3 109.3 C20-O19-P4 120.6 H21-C20-O19 109.3 H22-C20-O19 110.9 H23-C20-O19 105.9 O24-P4-N3 108.8 C25-O24-P4 114.6 H26-C25-O24 111.2 H27-C25-O24 111.2 H28-C25-O24 106.5 N3-P2-F29 124.2 N3-P2-F30 97.3</p>	<p>O14-P6-N5-P4 178.65 C15-O14-P6-N5 -53.66 H16-C15-O14-P6 54.446 H17-C15-O14-P6 -67.62 H18-C15-O14-P6 -186.42 O19-P4-N3-P2 31.699 C20-O19-P4-N5 -65.31 H21-C20-O19-P4 -60.22 H22-C20-O19-P4 -297.71 H23-C20-O19-P4 -179.32 O24-P4-N3-P2 -81.14 C25-O24-P4-N5 -63.42 H26-C25-O24-P4 56.329 H27-C25-O24-P4 -65.77 H28-C25-O24-P4 -184.76 F29-P2-N3-P4 79.892 F30-P2-N3-P4 -179.54</p>
<p>F₄(PN)₄(OCH₃)₆</p>	<p>F1-P2 1.564 P2=N3 1.648 N3-P4 1.645 P4=N5 1.628 N5-P6 1.674 P6-N7 1.551 N7-P8 1.649 P8-N9 1.630 N9-F10 1.955 P8-O11 1.650 O11-C12 1.478 C12-H13 1.112 C12-H14 1.110</p>	<p>F1-P2-N3 124.6 P2-N3-P4 97.1 N3-P4-N5 99.0 P4-N5-P6 129.6 N5-P6-N7 117.9 P6-N7-P8 135.2 N7-P8-N9 108.2 P8-N9-F10 158.2 O11-P8-N7 105.8 C12-O11-P8 111.8 H13-C12-O11 111.5 H14-C12-O11 112.2 H15-C12-O11 106.6</p>	<p>F1-P2-N3-P4 -79.5 P2-N3-P4-N5 2.3 N3-P4-N5-P6 158.4 P4-N5-P6-N7 176.2 N5-P6-N7-P8 -58.7 P6-N7-P8-N9 -163.5 N7-P8-N9-F10 -168.5 O11-P8-N7-P6 66.4 C12-O11-P8-N7 66.3 H13-C12-O11-P8 -70.6 H14-C12-O11-P8 51.6 H15-C12-O11-P8 170.7 O16-P8-N7-P6 -32.8</p>

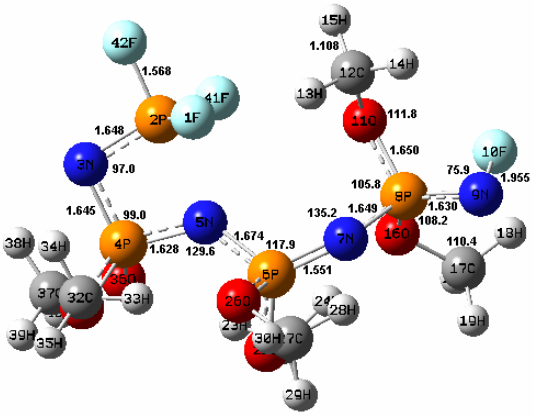
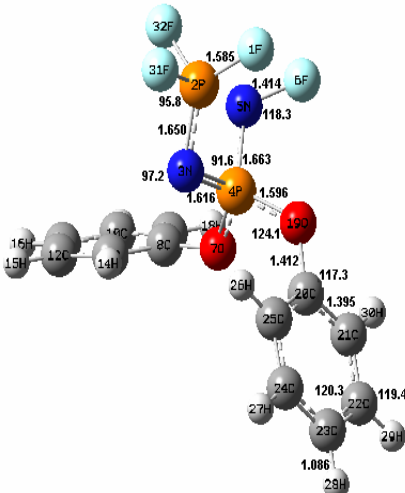
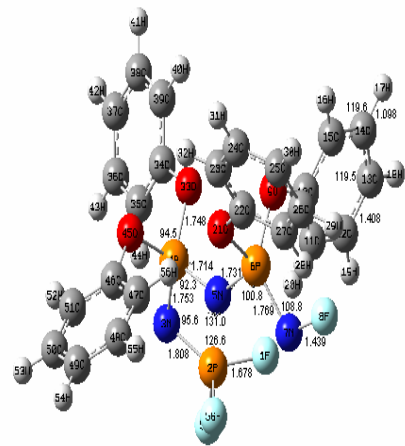
 <p>E=-2642.1002677 u.a</p>	C12-H15	1.108	O16-P8-N7	105.6	C17-O16-P8-N7	-118.5
	P8-O16	1.662	C17-O16-P8	114.8	H18-C17-O16-P8	-46.3
	O16-C17	1.478	H18-C17-O16	110.3	H19-C17-O16-P8	-284.8
	C17-H18	1.109	H19-C17-O16	111.5	H20-C17-O16-P8	-165.9
	C17-H19	1.110	H20-C17-O16	106.8	O21-P6-N5-P4	39.1
	C17-H20	1.107	O21-P6-N5	106.2	C22-O21-P6-N5	67.5
	P6-O21	1.630	C22-O21-P6	112.5	H23-C22-O21-P6	-85.4
	O21-C22	1.491	H23-C22-O21	109.1	H24-C22-O21-P6	36.2
	C22-H23	1.111	H24-C22-O21	111.0	H25-C22-O21-P6	-203.4
	C22-H24	1.120	H25-C22-O21	106.6	O26-P6-N5-P4	-63.8
	C22-H25	1.107	O26-P6-N5	101.9	C27-O26-P6-N5	-169.8
	P6-O26	1.635	C27-O26-P4	114.3	H28-C27-O26-P6	42.7
	O26-C27	1.480	H28-C27-O26	110.8	H29-C27-O26-P6	-78.8
	C27-H28	1.109	H29-C27-O26	110.8	H30-C27-O26-P6	162.4
	C27-H29	1.110	H28-C27-O26	106.9	O31-P4-N3-P2	131.3
	C27-H30	1.107	O31-P4-N3	114.5	C32-O31-P4-N3	-64.2
	P4-O31	1.617	C32-O31-P4	113.8	H33-C32-O31-P4	-62.7
	O31-C32	1.489	H33-C32-O31	108.9	H34-C32-O31-P4	59.6
	C32-H33	1.117	H34-C32-O31	111.1	H35-C32-O31-P4	-181.5
	C32-H34	1.109	H35-C32-O31	106.1	O36-P4-N3-P2	-114.4
	C32-H35	1.106	O36-P4-N3	115.7	C37-O36-P4-N3	-62.1
	P4-O36	1.620	C37-O36-P4	114.6	H38-C37-O36-P4	56.4
	O36-C37	1.485	H38-C37-O36	111.2	H39-C37-O36-P4	-65.8
	C37-H38	1.110	H39-C37-O36	111.1	H40-C37-O36-P4	175.3
	C37-H39	1.109	H40-C37-O36	106.4	F41-P2-N3-P4	-82.9
	C37-H40	1.107	F41-P2-N3	108.9	F42-P2-N3-P4	179.7
P2-F41	1.558	F42-P2-N3	94.7			
P2-F42	1.568					

Tableau 4 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes $F_4(PN)_n(OC_6H_5)_m$ (tel que $n=2, 3$)

Figures	Paramètres		B3LYP/6-31G*				
			Distance		Angle de valence		Angle dièdre
 <p>E=-1805.3340963 u.a</p>	F₁-P₂	1.585	F₁-P₂-N₃	125.1	F₁-P₂-N₃-P₄	-70.7	
	P₂=N₃	1.650	P₂-N₃-P₄	97.2	P₂-N₃-P₄-N₅	-15.6	
	N₃-P₄	1.616	N₃-P₄-N₅	91.6	N₃-P₄-N₅-F₆	139.7	
	P₄=N₅	1.663	P₄-N₅-F₆	118.3	O₇-P₄-N₃-P₂	-99.0	
	N₅-F₆	1.414	O₇-P₄-N₃	119.5	C₈-O₇-P₄-N₃	-60.1	
	P₄-O₇	1.601	C₈-O₇-P₄	123.1	C₉-C₈-O₇-P₄	114.8	
	O₇-C₈	1.415	C₉-C₈-O₇	117.2	C₁₀-C₉-C₈-O₇	176.6	
	C₈-C₉	1.390	C₁₀-C₉-C₈	118.6	C₁₁-C₁₀-C₉-C₈	0.1	
	C₉-C₁₀	1.395	C₁₁-C₁₀-C₉	120.3	C₁₂-C₁₁-C₁₀-C₉	-0.1	
	C₁₀-C₁₁	1.396	C₁₂-C₁₃-C₈	120.0	C₁₃-C₈-O₇-P₄	-68.6	
	C₁₃-C₈	1.391	C₁₃-C₈-O₇	120.3	H₁₄-C₁₃-C₈-O₇	4.2	
	C₁₃-H₁₄	1.084	H₁₄-C₁₃-C₈	120.2	H₁₅-C₁₂-C₁₃-C₈	180.3	
	C₁₂-H₁₅	1.086	H₁₅-C₁₂-C₁₃	119.3	H₁₆-C₁₁-C₁₀-C₉	-180.1	
	C₁₁-H₁₆	1.086	H₁₆-C₁₁-C₁₀	120.0	H₁₇-C₁₀-C₉-C₈	179.9	
	C₁₀-H₁₇	1.086	H₁₇-C₁₀-C₉	119.5	H₁₈-C₉-C₈-O₇	-3.3	
	C₉-H₁₈	1.085	H₁₈-C₉-C₈	119.7	O₁₉-P₄-N₃-P₂	17.0	
	P₄-O₁₉	1.596	O₁₉-P₄-N₃	110.3	C₂₀-O₁₉-P₄-N₃	179.4	
	O₁₉-C₂₀	1.412	C₂₀-O₁₉-P₄	124.1	C₂₁-C₂₀-O₁₉-P₄	123.8	
	C₂₀-C₂₁	1.390	C₂₁-C₂₀-O₁₉	117.3	C₂₂-C₂₁-C₂₀-O₁₉	177.1	
	C₂₁-C₂₂	1.395	C₂₂-C₂₁-C₂₀	118.5	C₂₃-C₂₂-C₂₁-C₂₀	0.2	
	C₂₂-C₂₃	1.397	C₂₃-C₂₂-C₂₁	120.3	C₂₄-C₂₅-C₂₀-O₁₉	-0.3	
	C₂₃-C₂₄	1.396	C₂₄-C₂₂-C₂₀	119.9	C₂₅-C₂₀-O₁₉-P₄	-59.4	
	C₂₅-C₂₀	1.392	C₂₅-C₂₀-O₇	120.3	H₂₆-C₂₅-C₂₀-O₁₉	2.4	
	C₂₅-H₂₆	1.085	H₂₆-C₂₅-C₂₀	120.2	H₂₇-C₂₄-C₂₅-C₂₀	180.1	
	C₂₄-H₂₇	1.086	H₂₇-C₂₄-C₂₅	119.3	H₂₈-C₂₃-C₂₅-C₂₅	-180.3	
	C₂₃-H₂₈	1.086	H₂₈-C₂₃-C₂₄	120.0	H₂₉-C₂₂-C₂₁-C₂₀	180.1	
	C₂₂-H₂₉	1.086	H₂₉-C₂₂-C₂₁	119.4	H₃₀-C₂₁-C₂₀-O₁₉	-2.8	
			H₃₀-C₂₁-C₂₀	119.6	F₃₁-P₂-N₃-P₄	-167.2	

	C₂₁-H₃₀	1.085	F₃₁-P₂-N₃	95.8	F₃₂-P₂-N₃-P₄	97.0
	F₃₁-P₂	1.6	F₃₂-P₂-N₃	124.7		
	F₃₂-P₂	1.5815				
F₄(PN)₃(OC₆H₅)₄	F₁-P₂	1.678	F₁-P₂-N₃	126.6	F₁-P₂-N₃-P₄	-78.9
	P₂=N₃	1.808	P₂-N₃-P₄	95.6	P₂-N₃-P₄-N₅	-2.4
	N₃-P₄	1.753	N₃-P₄-N₅	92.3	N₃-P₄-N₅-P₆	169.3
	P₄=N₅	1.714	P₄-N₅-P₆	131.0	P₄-N₅-P₆-N₇	180.2
	N₅-P₆	1.731	N₅-P₆-N₇	100.8	N₅-P₆-N₇-F₈	177.5
	P₆-N₇	1.769	N₆-P₇-F₈	108.8	O₉-P₆-N₅-P₄	-44.6
	N₇-F₈	1.439	O₉-P₆-N₅	108.5	C₁₀-O₉-P₆-N₅	-81.7
	P₆-O₉	1.779	C₁₀-O₉-P₆	114.9	C₁₁-C₁₀-O₉-P₆	27.8
	O₉-C₁₀	1.427	C₁₁-C₁₀-O₉	125.7	C₁₂-C₁₁-C₁₀-O₉	-183.2
	C₁₀-C₁₁	1.423	C₁₂-C₁₁-C₁₀	118.9	C₁₃-C₁₂-C₁₁-C₁₀	-0.6
	C₁₁-C₁₂	1.408	C₁₃-C₁₂-C₁₁	121.4	C₁₄-C₁₃-C₁₂-C₁₁	0.1
	C₁₂-C₁₃	1.408	C₁₄-C₁₅-C₁₀	119.5	C₁₅-C₁₀-O₉-P₆	204.1
	C₁₃-C₁₄	1.410	C₁₅-C₁₀-O₉	114.5	H₁₆-C₁₅-C₁₀-O₉	3.1
	C₁₅-C₁₀	1.424	H₁₆-C₁₅-C₁₀	118.7	H₁₇-C₁₄-C₁₅-C₁₀	-180.0
	C₁₅-H₁₆	1.098	H₁₇-C₁₄-C₁₅	119.6	H₁₈-C₁₃-C₁₄-C₁₅	180.3
	C₁₄-H₁₇	1.098	H₁₈-C₁₃-C₁₄	120.2	H₁₉-C₁₂-C₁₁-C₁₀	-180.3
	C₁₃-H₁₈	1.097	H₁₉-C₁₂-C₁₁	118.9	H₂₀-C₁₁-C₁₀-O₉	-3.1
	C₁₂-H₁₉	1.099	H₂₀-C₁₁-C₁₀	122.3	O₂₁-P₆-N₅-P₄	48.6
	C₁₁-H₂₀	1.110	O₂₁-P₆-N₅	100.4	C₂₂-O₂₁-P₆-N₅	169.0
	P₆-O₂₁	1.788	C₂₂-O₂₁-P₆	113.8	C₂₃-C₂₂-O₂₁-P₆	166.1
	O₂₁-C₂₂	1.428	C₂₃-C₂₂-O₂₁	115.2	C₂₄-C₂₃-C₂₂-O₂₁	178.7
	C₂₂-C₂₃	1.422	C₂₄-C₂₃-C₂₂	119.8	C₂₅-C₂₄-C₂₃-C₂₂	0.1
	C₂₃-C₂₄	1.404	C₂₅-C₂₄-C₂₂	120.3	C₂₆-C₂₅-C₂₄-C₂₃	-0.3
	C₂₄-C₂₅	1.410	C₂₆-C₂₇-C₂₂	119.6	C₂₇-C₂₂-O₂₁-P₆	-15.5
	C₂₅-C₂₆	1.409	C₂₇-C₂₂-O₂₁	124.5	H₂₈-C₂₇-C₂₂-O₂₁	-0.2
	C₂₇-C₂₂	1.421	H₂₈-C₂₇-C₂₂	121.6	H₂₉-C₂₆-C₂₇-C₂₂	-180.0
	C₂₇-H₂₈	1.120	H₂₉-C₂₆-C₁₅	119.0	H₃₀-C₂₅-C₂₆-C₂₇	180.0
	C₂₆-H₂₉	1.099	H₃₀-C₂₅-C₁₄	120.2	H₃₁-C₂₄-C₂₃-C₂₂	179.9
	C₂₅-H₃₀	1.097	H₃₁-C₂₄-C₂₃	119.5	H₃₂-C₂₃-C₂₂-O₂₁	-1.3

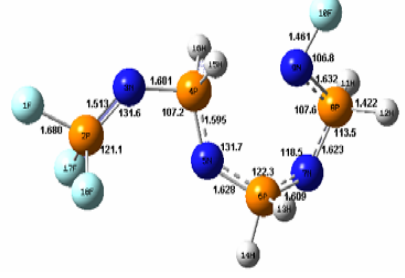
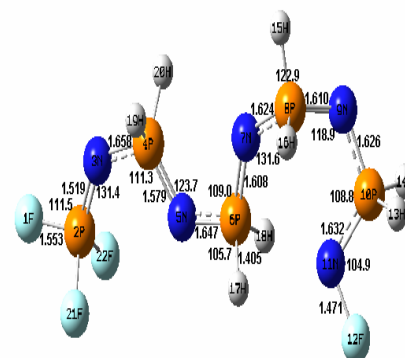


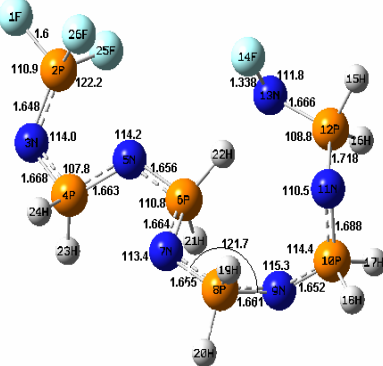
E=-2779.8928177 u.a

C₂₄-H₃₁	1.098	H₃₂-C₂₃-C₂₂	119.2	O₃₃-P₄-N₃-P₂	112.8
C₂₃-H₃₂	1.098	O₃₃-P₄-N₃	121.6	C₃₄-O₃₃-P₂-N₃	49.5
P₄-O₃₃	1.748	C₃₄-O₃₃-P₄	113.7	C₃₅-C₃₄-O₃₃-P₄	-25.1
O₃₃-C₃₄	1.436	C₃₅-C₃₄-O₃₃	124.9	C₃₆-C₃₅-C₃₄-O₉	-177.1
C₃₄-C₃₅	1.420	C₃₆-C₃₉-C₃₄	119.2	C₃₇-C₃₆-C₃₅-C₃₄	0.4
C₃₅-C₃₆	1.407	C₃₇-C₃₆-C₃₅	120.8	C₃₈-C₃₇-C₃₆-C₃₅	0.1
C₃₆-C₃₇	1.409	C₃₈-C₃₉-C₃₄	119.7	C₃₉-C₃₄-O₃₃-P₄	158.3
C₃₇-C₃₈	1.410	C₃₉-C₃₄-O₃₃	114.8	H₄₀-C₃₉-C₃₄-O₃₃	-2.7
C₃₉-C₃₄	1.421	H₄₀-C₃₉-C₃₄	119.1	H₄₁-C₃₈-C₃₉-C₃₄	179.9
C₃₉-H₄₀	1.098	H₄₁-C₃₈-C₃₉	119.5	H₄₂-C₃₇-C₃₈-C₃₉	179.7
C₃₈-H₄₁	1.099	H₄₂-C₃₇-C₃₈	120.1	H₄₃-C₃₆-C₃₅-C₃₄	-179.9
C₃₇-H₄₂	1.097	H₄₃-C₃₆-C₃₅	119.1	H₄₄-C₃₅-C₃₄-O₃₃	2.0
C₃₆-H₄₃	1.099	H₄₄-C₃₅-C₃₄	119.8	O₄₅-P₄-N₃-P₂	-130.1
C₃₅-H₄₄	1.103	O₄₅-P₄-N₃	119.6	C₄₆-O₄₅-P₂-N₃	61.6
P₄-O₄₅	1.748	C₄₆-O₄₅-P₄	112.0	C₄₇-C₄₆-O₄₅-P₄	76.4
O₄₅-C₄₆	1.447	C₄₇-C₄₆-O₄₅	120.1	C₄₈-C₄₇-C₄₆-O₄₅	174.8
C₄₆-C₄₇	1.419	C₄₈-C₄₇-C₄₆	119.0	C₄₉-C₄₈-C₄₇-C₄₆	-0.4
C₄₇-C₄₈	1.407	C₄₉-C₄₈-C₄₇	120.5	C₅₀-C₄₉-C₄₈-C₃₅	-0.1
C₄₈-C₄₉	1.411	C₅₀-C₅₁-C₄₆	120.1	C₅₁-C₄₆-O₄₅-P₄	-109.4
C₄₉-C₅₀	1.410	C₅₁-C₄₆-O₉	118.8	H₅₂-C₅₁-C₄₆-O₄₅	5.3
C₅₁-C₄₆	1.417	H₅₂-C₅₁-C₄₆	119.7	H₅₃-C₅₀-C₅₁-C₄₆	180.0
C₅₁-H₅₂	1.098	H₅₃-C₅₀-C₁₅	119.6	H₅₄-C₄₉-C₅₀-C₅₁	-179.9
C₅₀-H₅₃	1.098	H₅₄-C₄₉-C₁₄	120.0	H₅₅-C₄₈-C₄₇-C₄₆	179.9
C₄₉-H₅₄	1.098	H₅₅-C₄₈-C₄₇	119.6	H₅₆-C₄₇-C₄₆-O₄₅	-5.1
C₄₈-H₅₅	1.099	H₅₆-C₄₇-C₄₆	118.7	F₅₇-P₂-N₃-P₄	-176.1
C₄₇-H₅₆	1.111	F₅₇-P₂-N₃	95.6	F₅₈-P₂-N₃-P₄	85.6
F₅₇-P₂	1.663	F₅₈-P₂-N₃	125.9		
F₅₈-P₂	1.661				

Tableau 5 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes F₄H_{2m}(H₂PN)_n (tel que m=2 et n= 2, 3, 4, 5, 6)

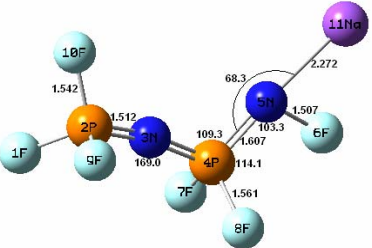
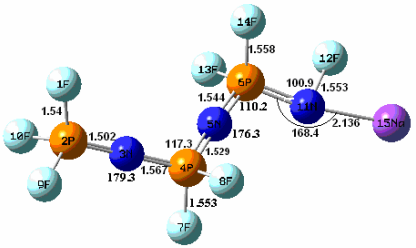

Figures	Paramètres		B3LYP/6-31G*				
			Distance		Angle de valence		Angle dièdre
<p>F₄H₂(PN)₂</p> <p>E=-1192.7287787 u.a</p>	<p>F₁-P₂ 1.553 P₂=N₃ 1.520 N₃-P₄ 1.655 P₄=N₅ 1.617 N₅-F₆ 1.486 P₄-H₇ 1.418 P₄-H₈ 1.418 P₂-F₁₀ 1.557 P₂-F₉ 1.557</p>	<p>F₁-P₂-N₃ 111.1 P₂-N₃-P₄ 131.6 N₃-P₄-N₅ 108.2 P₄-N₅-F₆ 99.3 H₇-P₄-N₅ 105.1 H₈-P₄-N₅ 105.1 F₉-P₂-N₃ 119.9 F₁₀-P₂-N₃ 119.9</p>	<p>F₁-P₂-N₃-P₄ -180.0 H₂-N₃-P₄-N₅ 0.0 H₃-P₄-N₅-F₆ 180.0 H₇-P₄-N₅-F₆ -127.4 H₈-P₄-N₅-F₆ 127.4 F₉-P₂-N₃-P₄ 62.7 F₁₀-P₂-N₃-P₄ -62.8</p>				
<p>F₄H₄(PN)₃</p> <p>E=-1590.0261081 u.a</p>	<p>F₁-P₂ 1.553 P₂=N₃ 1.518 N₃-P₄ 1.660 P₄-N₅ 1.593 N₅=P₆ 1.643 P₆=N₇ 1.627 N₇-F₈ 1.470 P₆-H₉ 1.422 P₆-H₁₀ 1.423 P₄-H₁₁ 1.409 P₄-H₁₂ 1.405 P₂-F₁₃ 1.559 P₂-F₁₄ 1.559</p>	<p>F₁-P₂-N₃ 111.7 P₂-N₃-P₄ 131.9 N₃-P₄-N₅ 110.2 P₄-N₅-P₆ 118.7 N₅-P₆-N₇ 106.9 P₆-N₇-F₈ 104.3 H₉-P₆-N₅ 111.9 H₁₀-P₆-N₅ 103.7 H₁₁-P₄-N₃ 103.4 H₁₂-P₄-N₃ 103.0 F₁₃-P₂-N₃ 119.8 F₁₄-P₂-N₃ 119.7</p>	<p>F₁-P₂-N₃-P₄ -180.5 P₂-N₃-P₄-N₅ -2.3 N₃-P₄-N₅-P₆ 187.0 P₄-N₅-P₆-N₇ -22.3 N₅-P₆-N₇-H₈ 164.5 H₉-P₆-N₅-P₄ 101.7 H₁₀-P₆-N₅-P₄ -151.8 H₁₁-P₄-N₃-P₂ -129.2 H₁₂-P₄-N₃-P₂ 123.6 F₁₃-P₂-N₃-P₄ 61.7 F₁₄-P₂-N₃-P₄ -62.9</p>				
<p>F₄H₆(PN)₄</p>	<p>F₁-P₂ 1.552 P₂=N₃ 1.519 N₃-P₄ 1.656 P₄=N₅ 1.583</p>	<p>F₁-P₂-N₃ 111.6 P₂-N₃-P₄ 132.4 N₃-P₄-N₅ 111.2 P₄-N₅-P₆ 122.9</p>	<p>F₁-P₂-N₃-P₄ -180.5 P₂-N₃-P₄-N₅ 1.26 N₃-P₄-N₅-P₆ 179.0 P₄-N₅-P₆-N₇ -4.7</p>				

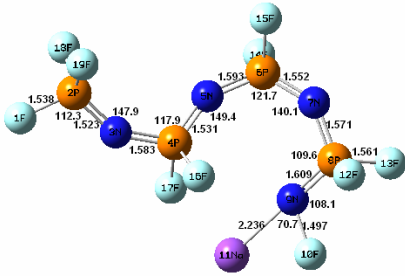
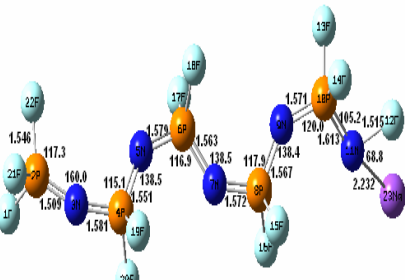
 <p>E=-1987.3218888 u.a</p>	<p>N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-F₁₀ P₈-H₁₁ P₈-H₁₂ P₆-H₁₃ P₆-H₁₄ P₄-H₁₅ P₄-H₁₆ P₂-F₁₇ P₂-F₁₈</p>	<p>1.640 1.605 1.639 1.628 1.479 1.424 1.424 1.409 1.413 1.410 1.408 1.558 1.558</p>	<p>N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-F₁₀ H₁₁-P₈-N₇ H₁₂-P₈-N₇ H₁₃-P₆-N₅ H₁₄-P₆-N₅ H₁₅-P₄-N₃ H₁₆-P₄-N₃ F₁₇-P₂-N₃ F₁₈-P₂-N₃</p>	<p>110.4 120.6 108.9 102.5 112.1 103.3 106.3 105.9 103.2 103.3 119.6 119.6</p>	<p>N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-F₁₀ H₁₁-P₈-N₇-P₆ H₁₂-P₈-N₇-P₆ H₁₃-P₆-N₅-P₄ H₁₄-P₆-N₅-P₄ H₁₅-P₄-N₃-P₂ H₁₆-P₄-N₃-P₂ F₁₇-P₂-N₃-P₄ F₁₈-P₂-N₃-P₄</p>	<p>186.1 -27.2 165.6 97.3 -156.8 121.2 -131.2 -125.4 128.0 61.7 -62.8</p>
<p>F₄H₈(PN)₅</p>  <p>E=-2384.6298104 u.a</p>	<p>F₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄=N₅ N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-P₁₀ P₁₀=N₁₁ N₁₁-F₁₂ P₁₀-H₁₃ P₁₀-H₁₄ P₈-H₁₅ P₈-H₁₆ P₆-H₁₇ P₆-H₁₈ P₄-H₁₉ P₄-H₂₀</p>	<p>1.553 1.519 1.658 1.579 1.647 1.608 1.624 1.610 1.626 1.632 1.471 1.424 1.422 1.402 1.420 1.405 1.402 1.41 1.410</p>	<p>F₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-P₁₀ N₉-P₁₀-N₁₁ P₁₀-N₁₁-F₁₂ H₁₃-P₁₀-N₉ H₁₄-P₁₀-N₉ H₁₅-P₈-N₇ H₁₆-P₈-N₇ H₁₇-P₆-N₅ H₁₈-P₆-N₅ H₁₉-P₄-N₃ H₂₀-P₄-N₃ F₂₁-P₂-N₃ F₂₂-P₂-N₃</p>	<p>111.5 131.4 111.3 123.7 109.0 131.6 122.9 118.9 108.8 104.9 113.6 104.8 103.3 108.2 105.7 106.2 102.9 103.2 119.7</p>	<p>F₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-P₁₀ P₈-N₉-P₁₀-N₁₁ N₉-P₁₀-N₁₁-F₁₂ H₁₃-P₁₀-N₉-P₈ H₁₄-P₁₀-N₉-P₈ H₁₅-P₈-N₇-P₆ H₁₆-P₈-N₇-P₆ H₁₇-P₆-N₅-P₄ H₁₈-P₆-N₅-P₄ H₁₉-P₄-N₃-P₂ H₂₀-P₄-N₃-P₂ F₂₁-P₂-N₃-P₄ F₂₂-P₂-N₃-P₄</p>	<p>-178.8 -2.3 179.4 1.5 174.3 54.5 286.2 29.5 192.5 -94.4 -201.8 173.4 -78.4 127.2 -123.1 -129.3 124.6 63.7 -61.0</p>

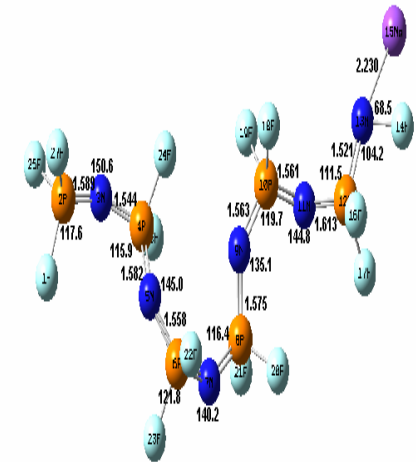
	P₂-F₂₁	1.558	F₂₂-P₂-N₃	119.8		
	P₂-F₂₂	1.558				
F₄H₁₀(PN)₆	F₁-P₂	1.6	F₁-P₂-N₃	110.9	F₁-P₂-N₃-P₄	-179.4
	P₂=N₃	1.648	P₂-N₃-P₄	114.0	P₂-N₃-P₄-N₅	-1.2
	N₃-P₄	1.668	N₃-P₄-N₅	107.8	N₃-P₄-N₅-P₆	204.8
	P₄=N₅	1.663	P₄-N₅-P₆	114.2	P₄-N₅-P₆-N₇	-30.9
	N₅-P₆	1.656	N₅-P₆-N₇	110.8	N₅-P₆-N₇-P₈	258.1
	P₆=N₇	1.664	P₆-N₇-P₈	113.4	P₆-N₇-P₈-N₉	59.1
	N₇-P₈	1.655	N₇-P₈-N₉	121.7	N₇-P₈-N₉-P₁₀	-73.2
	P₈=N₉	1.661	P₈-N₉-P₁₀	115.3	P₈-N₉-P₁₀-N₁₁	315.5
	N₉-P₁₀	1.652	N₉-P₁₀-N₁₁	114.4	N₉-P₁₀-N₁₁-P₁₂	472.0
	P₁₀=N₁₁	1.688	P₁₀-N₁₁-P₁₂	110.5	P₁₀-N₁₁-P₁₂-N₁₃	88.4
	N₁₁-P₁₂	1.718	N₁₁-P₁₂-N₁₃	108.8	N₁₁-P₁₂-N₁₃-F₁₄	268.9
	P₁₂=N₁₃	1.666	P₁₂-N₁₃-F₁₄	111.8	H₁₅-P₁₂-N₁₁-P₁₀	-162.8
	N₁₃-F₁₄	1.338	H₁₅-P₁₂-N₁₁	100.2	H₁₆-P₁₂-N₁₁-P₁₀	-45.5
	P₁₂-H₁₅	1.383	H₁₆-P₁₂-N₁₁	103.2	H₁₇-P₁₀-N₉-P₈	195.3
	P₁₂-H₁₆	1.600	H₁₇-P₁₀-N₉	104.5	H₁₈-P₁₀-N₉-P₈	81.0
	P₁₀-H₁₇	1.391	H₁₈-P₁₀-N₉	114.0	H₁₉-P₈-N₇-P₆	173.3
	P₁₀-H₁₈	1.409	H₁₉-P₈-N₇	103.7	H₂₀-P₈-N₇-P₆	-76.3
	P₈-H₁₉	1.390	H₂₀-P₈-N₇	112.3	H₂₁-P₆-N₅-P₄	79.5
	P₈-H₂₀	1.398	H₂₁-P₆-N₅	107.0	H₂₂-P₆-N₅-P₄	-130.0
	P₆-H₂₁	1.393	H₂₂-P₆-N₅	103.3	H₂₃-P₄-N₃-P₂	-127.6
	P₆-H₂₂	4.737	H₂₃-P₄-N₃	106.6	H₂₄-P₄-N₃-P₂	121.4
	P₄-H₂₃	1.396	H₂₄-P₄-N₃	106.0	F₂₅-P₂-N₃-P₄	66.3
	P₄-H₂₄	1.397	F₂₅-P₂-N₃	122.2	F₂₆-P₂-N₃-P₄	-65.2
	P₂-F₂₅	1.596	F₂₆-P₂-N₃	122.0		
	P₂-F₂₆	1.596				
E=-2781.8186021 u.a						

Annexe II

Tableau 1 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes (F₂PN)_n Na⁺ (tel que n= 2, 3, 4, 5, 6)

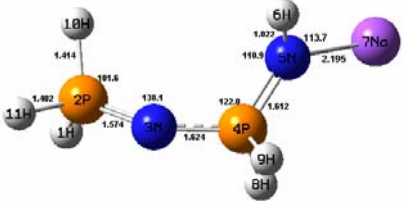
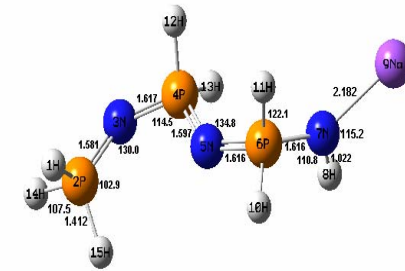
Figures	Paramètres	B3LYP/6-31G*						
		Distance		Angle de valence		Angle dièdre		
 <p>E = -1553.4449447 u.a</p>	F₄(PN)₂Na⁺	F₁-P₂	1.541	F₁-P₂-N₃	115.7	F₁-P₂-N₃-P₄	282.0	
	P₂=N₃	1.512	P₂-N₃-P₄	169.0	P₂-N₃-P₄-N₅	-506.9		
	N₃-P₄	1.574	N₃-P₄-N₅	109.3	N₃-P₄-N₅-F₆	540.5		
	P₄=N₅	1.607	P₄-N₅-F₆	103.3	F₇-P₄-N₅-F₆	303.7		
	N₅-F₆	1.507	F₇-P₄-N₅	114.3	F₈-P₄-N₅-F₆	416.6		
	P₄-F₇	1.561	F₈-P₄-N₅	114.1	F₉-P₂-N₃-P₄	43.0		
	P₄-F₈	1.561	F₉-P₂-N₃	116.2	F₁₀-P₂-N₃-P₄	-162.4		
	P₂-F₁₀	1.542	F₁₀-P₂-N₃	107.0	Na₁₁-N₅-F₆-P₄	187.0		
	P₂-F₉	1.542	Na₁₁-N₅-F₆	68.3				
	Na₁₁-N₅	2.272						
	 <p>E=-2149.3171075 u.a</p>	F₆(PN)₃Na⁺	F₁-P₂	1.540	F₁-P₂-N₃	115.2	F₁-P₂-N₃-P₄	179.3
		P₂=N₃	1.502	P₂-N₃-P₄	179.3	P₂-N₃-P₄-N₅	123.7	
		N₃-P₄	1.567	N₃-P₄-N₅	117.3	N₃-P₄-N₅-P₆	180.1	
P₄-N₅		1.529	P₄-N₅-P₆	176.3	P₄-N₅-P₆-N₇	-2.5		
N₅=P₆		1.545	N₅-P₆-N₇	107.6	N₅-P₆-N₇-F₈	249.9		
P₆=N₇		1.553	P₆-N₇-F₈	107.5	F₉-P₆-N₇-F₈	59.9		
N₇-F₈		1.553	F₉-P₆-N₇	115.8	F₁₀-P₆-N₇-F₈	299.8		
P₆-F₉		1.540	F₁₀-P₆-N₇	115.3	F₁₁-P₄-N₅-P₆	-3.7		
P₆-F₁₀		1.540	F₁₁-P₄-N₅	110.2	F₁₂-P₄-N₅-P₆	179.8		
P₄-F₁₁		1.608	F₁₂-P₄-N₅	100.9	F₁₃-P₂-N₃-P₄	55.3		
P₄-F₁₂		1.579	F₁₃-P₂-N₃	112.6	F₁₄-P₂-N₃-P₄	-55.8		
P₂-F₁₃		1.558	F₁₄-P₂-N₃	112.6	Na₁₅-N₁₁-F₁₂-P₆	180.5		
P₂-F₁₄		1.558	Na₁₅-N₁₁-F₁₂	67.5				
Na₁₅-N₁₁		2.136						
		F₈(PN)₄ Na⁺	F₁-P₂	1.538	F₁-P₂-N₃	112.3	F₁-P₂-N₃-P₄	181.5678
	P₂=N₃	1.523	P₂-N₃-P₄	147.9	P₂-N₃-P₄-N₅	-200.992		
	N₃-P₄	1.583	N₃-P₄-N₅	117.9	N₃-P₄-N₅-P₆	186.1217		

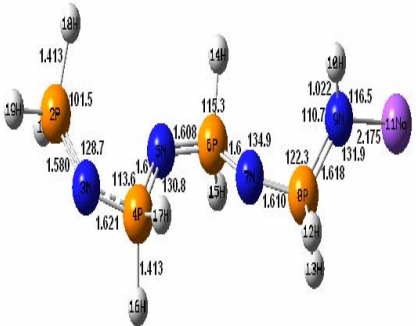
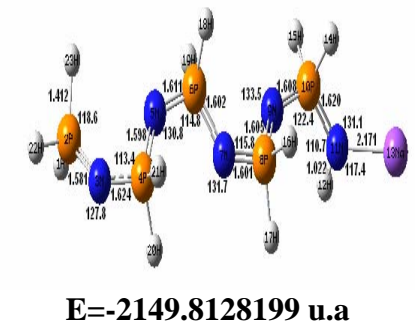
 <p>E = -2745.1927007 u.a</p>	<p>P₄=N₅ N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-F₁₀ P₈-F₁₁ P₈-F₁₂ P₆-F₁₃ P₆-F₁₄ P₄-F₁₅ P₄-F₁₆ P₂-F₁₇ P₂-F₁₈ Na₁₉-N₉</p>	<p>1.531 1.593 1.552 1.571 1.609 1.497 1.561 1.565 1.560 1.554 1.564 1.601 1.543 1.543 2.236</p>	<p>P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-F₁₀ F₁₁-P₈-N₇ F₁₂-P₈-N₇ F₁₃-P₆-N₅ F₁₄-P₆-N₅ F₁₅-P₄-N₃ F₁₆-P₄-N₃ F₁₇-P₂-N₃ F₁₈-P₂-N₃ Na₁₉-N₉-F₁₀</p>	<p>149.4 121.7 140.1 109.6 108.1 109.3 111.3 105.9 106.1 106.9 103.6 116.7 116.4 70.7</p>	<p>P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-F₁₀ F₁₁-P₈-N₉-F₁₀ F₁₂-P₈-N₇-F₁₀ F₁₃-P₆-N₇-P₈ F₁₄-P₆-N₇-P₈ F₁₅-P₄-N₅-P₆ F₁₆-P₄-N₅-P₆ F₁₇-P₂-N₃-P₄ F₁₈-P₂-N₃-P₄ Na₁₉-N₉-F₁₀-P₈</p>	<p>158.3366 202.113 50.9927 186.8344 177.9888 -74.3386 -73.1531 33.1887 -69.4456 33.2796 -118.983 118.9156 184.991</p>
 <p>E = -3341.0692492 u.a</p>	<p>F₁₀(PN)₅ Na⁺ F₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄=N₅ N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-P₁₀ P₁₀=N₁₁ N₁₁-F₁₂ P₁₀-F₁₃ P₁₀-F₁₄ P₈-F₁₅ P₈-F₁₆ P₆-F₁₇ P₆-F₁₈</p>	<p>1.543 1.509 1.581 1.551 1.579 1.563 1.572 1.567 1.571 1.613 1.515 1.567 1.568 1.568 1.570 1.564 1.565</p>	<p>F₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-P₁₀ N₉-P₁₀-N₁₁ P₁₀-N₁₁-F₁₂ F₁₃-P₁₀-N₉ F₁₄-P₁₀-N₉ F₁₅-P₈-N₇ F₁₆-P₈-N₇ F₁₇-P₆-N₅ F₁₈-P₆-N₅ F₁₉-P₄-N₃</p>	<p>115.0 160.0 115.1 138.5 116.9 138.5 117.9 138.4 120.0 105.2 107.5 112.8 108.0 107.7 106.8 107.8 106.5</p>	<p>F₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-P₁₀ P₈-N₉-P₁₀-N₁₁ N₉-P₁₀-N₁₁-F₁₂ F₁₃-P₁₀-N₁₁-F₁₂ F₁₄-P₁₀-N₁₁-F₁₂ F₁₅-P₈-N₉-P₁₀ F₁₆-P₈-N₉-P₁₀ F₁₇-P₆-N₇-P₈ F₁₈-P₆-N₇-P₈ F₁₉-P₄-N₃-P₆ F₂₀-P₄-N₃-P₆</p>	<p>-161.1 114.4 -180.2 369.3182 183.6945 366.4453 165.3367 -332.3602 182.8192 -206.3343 -459.0584 134.264 240.3918 135.6808 241.9796 -118.9292 -12.492</p>

	P₄-F₁₉	1.561	F₂₀-P₄-N₃	106.7	F₂₁-P₂-N₃-P₄	118.5034
	P₄-F₂₀	1.561	F₂₁-P₂-N₃	114.5	F₂₂-P₂-N₃-P₄	-120.9291
	P₂-F₂₁	1.543	F₂₂-P₂-N₃	117.3	Na₂₃-N₁₁-F₁₂-P₁₀	162.0677
	P₂-F₂₂	1.546	Na₂₃-N₁₁-F₁₂	68.8		
	Na₂₃-N₁₁	2.232				
F₁₂(PN)₆ Na⁺	F₁-P₂	1.546	F₁-P₂-N₃	117.6	F₁-P₂-N₃-P₄	-158.3
	P₂=N₃	1.515	P₂-N₃-P₄	150.6	P₂-N₃-P₄-N₅	144.0
	N₃-P₄	1.589	N₃-P₄-N₅	115.9	N₃-P₄-N₅-P₆	-166.9
	P₄=N₅	1.544	P₄-N₅-P₆	145.0	P₄-N₅-P₆-N₇	147.7
	N₅-P₆	1.582	N₅-P₆-N₇	121.8	N₅-P₆-N₇-P₈	-211.5
	P₆=N₇	1.558	P₆-N₇-P₈	140.2	P₆-N₇-P₈-N₉	-134.1
	N₇-P₈	1.564	N₇-P₈-N₉	116.4	N₇-P₈-N₉-P₁₀	-169.9
	P₈=N₉	1.574	P₈-N₉-P₁₀	135.1	P₈-N₉-P₁₀-N₁₁	-196.8
	N₉-P₁₀	1.575	N₉-P₁₀-N₁₁	119.7	N₉-P₁₀-N₁₁-P₁₂	212.6
	P₁₀=N₁₁	1.563	P₁₀-N₁₁-P₁₂	144.8	P₁₀-N₁₁-P₁₂-N₁₃	343.6
	N₁₁-P₁₂	1.561	N₁₁-P₁₂-N₁₃	111.5	F₁₄-N₁₃-P₁₂-N₁₁	180.6
	P₁₂=N₁₃	1.613	P₁₂-N₁₃-F₁₄	104.2	F₁₆-P₁₂-N₁₁-P₁₀	110.4
	N₁₃-F₁₄	1.521	F₁₆-P₁₂-N₁₁	112.6	F₁₇-P₁₂-N₁₁-P₁₀	218.5
	P₁₂-F₁₅	1.571	F₁₇-P₁₂-N₁₁	109.0	F₁₈-P₁₀-N₁₁-P₁₂	34.7
	P₁₂-F₁₆	1.567	F₁₈-P₁₀-N₉	107.7	F₁₉-P₁₀-N₁₁-P₁₂	-71.7
	P₁₀-F₁₇	1.570	F₁₉-P₁₀-N₉	108.0	F₂₀-P₈-N₉-P₁₀	-7.1
	P₁₀-F₁₈	1.566	F₂₀-P₈-N₇	109.4	F₂₁-P₈-N₉-P₁₀	99.9
	P₈-F₁₉	1.568	F₂₁-P₈-N₇	107.8	F₂₂-P₆-N₇-P₈	-82.6
	P₈-F₂₀	1.565	F₂₂-P₆-N₅	106.9	F₂₃-P₆-N₇-P₈	23.9
	P₆-F₂₁	1.564	F₂₃-P₆-N₅	106.7	F₂₄-P₄-N₅-P₆	17.3
	P₆-F₂₂	1.556	F₂₄-P₄-N₃	106.0	F₂₅-P₄-N₅-P₆	-88.7
	P₄-F₂₃	1.562	F₂₅-P₄-N₃	105.8	F₂₆-P₂-N₃-P₄	60.4
	P₄-F₂₄	1.562	F₂₆-P₂-N₃	112.9	F₂₇-P₂-N₃-P₄	-58.0
	P₂-F₂₅	1.541	F₂₇-P₂-N₃	116.4	Na₂₇-N₁₃-F₁₄-P₁₂	193.9
	P₂-F₂₆	1.546	Na₂₇-N₁₃-F₁₄	68.5		
	Na₂₇-N₁₃	2.230				

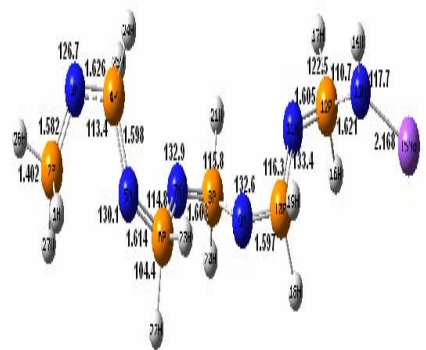
E=- 3936.9392495 u.a

Tableau 2 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes (H₂PN)_n Na⁺ (tel que n= 2, 3, 4, 5, 6)

Figures	B3LYP/6-31G*					
	Angle dièdre		Angle dièdre		Angle dièdre	
<p>H₄(PN)₂Na⁺</p>  <p>E=-957.9025298 u.a</p>	H₁-P₂	1.416	H₁-P₂-N₃	118.3	H₁-P₂-N₃-P₄	61.9
	P₂=N₃	1.574	P₂-N₃-P₄	138.1	P₂-N₃-P₄-N₅	46.9
	N₃-P₄	1.624	N₃-P₄-N₅	122.0	N₃-P₄-N₅-H₆	-299.2
	P₄=N₅	1.612	P₄-N₅-H₆	110.9	P₄-H₆-N₅-Na₇	193.7
	N₅-H₆	1.022	H₆-N₅-Na₇	113.7	H₈-P₄-N₅-P₂	-74.9
	N₅-Na₇	2.195	H₈-P₄-N₃	110.1	H₉-P₄-N₅-P₂	176.4
	H₈-P₄	1.410	H₉-P₄-N₃	101.0	H₁₀-P₂-N₃-P₄	130.8
	H₉-P₄	1.408	H₁₀-P₂-N₃	101.6	H₁₁-P₂-N₃-P₄	-122.7
	H₁₀-P₂	1.414	H₁₁-P₂-N₃	102.9		
	H₁₁-P₂	1.402				
<p>H₈(PN)₃Na⁺</p>  <p>E=-1355.2077362 u.a</p>	H₁-P₂	1.414	H₁-P₂-N₃	118.5	H₁-P₂-N₃-P₄	70.1
	P₂=N₃	1.581	P₂-N₃-P₄	- 130.0	P₂-N₃-P₄-N₅	13.7
	N₃-P₄	1.617	N₃-P₄-N₅	114.5	N₃-P₄-N₅-P₆	-178.0
	P₄-N₅	1.597	P₄-N₅-P₆	134.8	P₄-N₅-P₆-N₇	-51.8
	N₅=P₆	1.616	N₅-P₆-N₇	122.1	N₅-P₆-N₇-H₈	-58.2
	P₆=N₇	1.616	P₆-N₇-H₈	110.8	P₆-H₈-N₇-Na₉	170.1
	N₇-H₈	1.022	H₈-N₇-Na₉	115.2	H₁₀-P₆-N₅-P₄	-181.4
	N₇-Na₉	2.182	H₁₀-P₆-N₅	101.7	H₁₁-P₆-N₅-P₄	70.0
	P₆-H₁₀	1.410	H₁₁-P₆-N₅	- 111.5	H₁₂-P₄-N₃-P₂	-112.4
	P₆-H₁₁	1.414	H₁₂-P₄-N₃	107.5	H₁₃-P₄-N₃-P₂	139.6
	P₄-H₁₂	1.416	H₁₃-P₄-N₃	105.3	H₁₄-P₂-N₃-P₄	-121.3
	P₄-H₁₃	1.410	H₁₄-P₂-N₃	102.9	H₁₅-P₂-N₃-P₄	131.5
	P₂-H₁₄	1.401	H₁₅-P₂-N₃	101.7		
	P₂-H₁₅	1.412				
<p>H₁₀(PN)₄Na⁺</p>	H₁-P₂	1.414	H₁-P₂-N₃	118.6	H₁-P₂-N₃-P₄	66.1
	P₂=N₃	1.580	P₂-N₃-P₄	128.7	P₂-N₃-P₄-N₅	4.9
	N₃-P₄	1.621	N₃-P₄-N₅	113.6	N₃-P₄-N₅-P₆	171.9

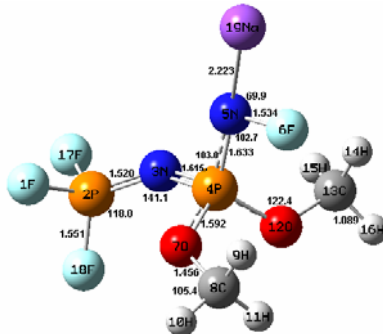
 <p>E=-1752.5107065 u.a</p>	<p>P₄=N₅ N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-H₁₀ N₉-Na₁₁ P₈-H₁₂ P₈-H₁₃ P₆-H₁₄ P₆-H₁₅ P₄-H₁₆ P₄-H₁₇ P₂-H₁₈ P₂-H₁₉</p>	<p>1.600 1.608 1.600 1.610 1.618 1.022 2.175 1.411 1.416 1.411 1.421 1.413 1.409 1.413 1.401</p>	<p>P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-H₁₀ H₁₀-N₉-Na₁₁ H₁₂-P₈-N₇ H₁₃-P₈-N₇ H₁₄-P₆-N₅ H₁₅-P₆-N₅ H₁₆-P₄-N₃ H₁₇-P₄-N₃ H₁₈-P₂-N₃ H₁₉-P₂-N₃</p>	<p>130.8 115.3 134.9 122.3 110.7 116.5 102.1 112.0 105.2 109.4 106.3 106.8 101.5 102.9</p>	<p>P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-H₁₀ P₈-H₁₀-N₉-Na₁₁ H₁₂-P₈-N₇-P₆ H₁₃-P₈-N₇-P₆ H₁₄-P₆-N₅-P₄ H₁₅-P₆-N₅-P₄ H₁₆-P₄-N₃-P₂ H₁₇-P₄-N₃-P₂ H₁₈-P₂-N₃-P₄ H₁₉-P₂-N₃-P₄</p>	<p>-25.3 -188.7 56.3 417.1 189.8 185.8 -65.5 -151.1 100.9 -120.9 130.7 132.0</p>
 <p>E=-2149.8128199 u.a</p>	<p>H₁₂(PN)₅Na⁺ H₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄-N₅ N₅=P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈-N₉ N₉-P₁₀ P₁₀-N₁₁ N₁₁-H₁₂ N₁₁-Na₁₃ P₁₀-H₁₄ P₁₀-H₁₅ P₈-H₁₆ P₈-H₁₇ P₆-H₁₈</p>	<p>1.415 1.581 1.624 1.598 1.611 1.602 1.601 1.605 1.608 1.620 1.022 2.171 1.418 1.411 1.423 1.410 1.418</p>	<p>H₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-P₁₀ N₉-P₁₀-N₁₁ P₁₀-N₁₁-H₁₂ H₁₂-N₁₁-Na₁₃ H₁₄-P₁₀-N₉ H₁₅-P₁₀-N₉ H₁₆-P₈-N₇ H₁₇-P₈-N₇ H₁₈-P₆-N₅ H₁₉-P₆-N₅</p>	<p>118.7 127.8 113.4 130.8 114.8 131.7 115.8 133.5 122.4 110.7 117.4 112.3 102.2 110.1 105.3 108.5 106.0</p>	<p>H₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-P₁₀ P₈-N₉-P₁₀-N₁₁ N₉-P₁₀-N₁₁-H₁₂ P₁₀-H₁₂-N₁₁-Na₁₃ H₁₄-P₁₀-N₉-P₈ H₁₅-P₁₀-N₉-P₈ H₁₆-P₈-N₇-P₆ H₁₇-P₈-N₇-P₆ H₁₈-P₆-N₅-P₄ H₁₉-P₆-N₅-P₄ H₂₀-P₄-N₃-P₂</p>	<p>71.8 11.2 -179.8 24.4 172.0 -29.2 167.8 57.3 -303.5 188.7 -64.4 186.9 97.0 -154.8 -101.4 150.2 -114.7</p>

	P₆-H₁₉	1.409	H₂₀-P₄-N₃	107.7	H₂₁-P₄-N₃-P₂	137.3
	P₄-H₂₀	1.411	H₂₁-P₄-N₃	105.1	H₂₂-P₂-N₃-P₄	-121.0
	P₄-H₂₁	1.412	H₂₂-P₂-N₃	102.5	H₂₃-P₂-N₃-P₄	132.0
	P₂-H₂₂	1.402	H₂₃-P₂-N₃	101.6		
	P₂-H₂₃	1.412				
H₁₄(PN)₆Na⁺	H₁-P₂	1.414	H₁-P₂-N₃	118.8	H₁-P₂-N₃-P₄	66.3
	P₂=N₃	1.582	P₂-N₃-P₄	126.7	P₂-N₃-P₄-N₅	-3.2
	N₃-P₄	1.626	N₃-P₄-N₅	113.4	N₃-P₄-N₅-P₆	-194.9
	P₄=N₅	1.598	P₄-N₅-P₆	130.1	P₄-N₅-P₆-N₇	-26.5
	N₅-P₆	1.614	N₅-P₆-N₇	114.8	N₅-P₆-N₇-P₈	167.6
	P₆=N₇	1.597	P₆-N₇-P₈	132.9	P₆-N₇-P₈-N₉	-26.5
	N₇-P₈	1.603	N₇-P₈-N₉	115.8	N₇-P₈-N₉-P₁₀	198.5
	P₈=N₉	1.604	P₈-N₉-P₁₀	132.6	P₈-N₉-P₁₀-N₁₁	27.3
	N₉-P₁₀	1.597	N₉-P₁₀-N₁₁	116.3	N₉-P₁₀-N₁₁-P₁₂	-162.2
	P₁₀=N₁₁	1.606	P₁₀-N₁₁-P₁₂	133.4	P₁₀-N₁₁-P₁₂-N₁₃	-59.9
	N₁₁-P₁₂	1.605	N₁₁-P₁₂-N₁₃	122.5	N₁₁-P₁₂-N₁₃-H₁₄	-416.4
	P₁₂=N₁₃	1.621	P₁₂-N₁₃-H₁₄	110.7	H₁₆-P₁₂-N₁₁-P₁₀	61.8
	N₁₃-H₁₄	1.022	H₁₆-P₁₂-N₁₁	112.5	H₁₇-P₁₂-N₁₁-P₁₀	-189.4
	P₁₂-H₁₆	1.419	H₁₇-P₁₂-N₁₁	102.4	H₁₈-P₁₀-N₉-P₈	-99.2
	P₁₂-H₁₇	1.411	H₁₈-P₁₀-N₉	110.4	H₁₉-P₁₀-N₉-P₈	152.5
	P₁₀-H₁₈	1.424	H₁₉-P₁₀-N₉	105.6	H₂₀-P₈-N₇-P₆	99.0
	P₁₀-H₁₉	1.411	H₂₀-P₈-N₇	108.7	H₂₁-P₈-N₇-P₆	-152.3
	P₈-H₂₀	1.418	H₂₁-P₈-N₇	106.4	H₂₂-P₆-N₅-P₄	-151.8
	P₈-H₂₁	1.409	H₂₂-P₆-N₅	104.4	H₂₃-P₆-N₅-P₄	99.9
	P₆-H₂₂	1.412	H₂₃-P₆-N₅	109.9	H₂₄-P₄-N₃-P₂	-128.9
	P₆-H₂₃	1.415	H₂₄-P₄-N₃	105.4	H₂₅-P₄-N₃-P₂	122.9
	P₄-H₂₄	1.413	H₂₅-P₄-N₃	107.5	H₂₆-P₂-N₃-P₄	-121.0
	P₄-H₂₅	1.410	H₂₆-P₂-N₃	102.9	H₂₇-P₂-N₃-P₄	132.6
	P₂-H₂₆	1.402	H₂₇-P₂-N₃	101.4	P₁₂-H₁₄-N₁₃-Na₁₅	172.4
	P₂-H₂₇	1.414	H₁₄-N₁₃-Na₁₅	117.7		
	N₁₃-Na₁₅	2.168				



E=-2547.1144287 u.a

Tableau 3: Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes $F_{4m}(PN)_n(OCH_3)_{2m}Na^+$ (tel que $m=2, 3, 4$)

Figures	Paramètres		B3LYP/6-31G*				
			Angle dièdre		Angle dièdre		
 <p>E = -1584.0184981 u.a</p>	F₁-P₂	1.551	F₁-P₂-N₃	117.7	F₁-P₂-N₃-P₄	65.5	
	P₂=N₃	1.520	P₂-N₃-P₄	141.1	P₂-N₃-P₄-N₅	-130.6	
	N₃-P₄	1.615	N₃-P₄-N₅	103.0	N₃-P₄-N₅-F₆	185.2	
	P₄=N₅	1.633	P₄-N₅-F₆	102.7	O₇-P₄-N₅-F₆	67.8	
	N₅-F₆	1.534	O₇-P₄-N₅	118.79	C₈-O₇-P₄-N₃	-79.9	
	P₄-O₇	1.592	C₈-O₇-P₄	123.7	H₉-C₈-O₇-P₄	61.8	
	O₇-C₈	1.456	H₉-C₈-O₇	109.9	H₁₀-C₈-O₇-P₄	-179.3	
	C₈-H₉	1.092	H₁₀-C₈-O₇	105.4	H₁₁-C₈-O₇-P₄	-60.2	
	C₈-H₁₀	1.089	H₁₁-C₈-O₇	109.8	O₁₂-P₄-N₅-F₆	-51.9	
	C₈-H₁₁	1.091	O₁₂-P₄-N₅	113.7	C₁₃-O₁₂-P₄-N₅	-40.8	
	P₄-O₁₂	1.589	C₁₃-O₁₂-P₄	122.4	H₁₄-C₁₃-O₁₂-P₄	61.0	
	O₁₂-C₁₃	1.454	H₁₄-C₁₃-O₁₂	109.6	H₁₅-C₁₃-O₁₂-P₄	-61.3	
	C₁₃-H₁₄	1.091	H₁₅-C₁₃-O₁₂	110.1	H₁₆-C₁₃-O₁₂-P₄	-180.0	
	C₁₃-H₁₅	1.092	H₁₆-C₁₃-O₁₂	105.4	P₄-N₃-P₂-F₁₇	183.9	
	C₁₃-H₁₆	1.089	N₃-P₂-F₁₇	112.2	P₄-N₃-P₂-F₁₈	-57.3	
	P₂-F₁₇	1.544	N₃-P₂-F₁₈	118.0	Na₁₉-N₅-F₆-P₄	165.1	
	P₂-F₁₈	1.549	Na₁₉-N₅-F₆	69.9			
	Na₁₉-N₅	2.223					
	F₄(PN)₃(OCH₃)₄Na⁺	F₁-P₂	1.657	F₁-P₂-N₃	122.6	F₁-P₂-N₃-P₄	-436.6
		P₂=N₃	1.713	P₂-N₃-P₄	107.7	P₂-N₃-P₄-N₅	148.7
	N₃-P₄	1.769	N₃-P₄-N₅	120.0	N₃-P₄-N₅-P₆	-39.2	
	P₄=N₅	1.720	P₄-N₅-P₆	110.2	P₄-N₅-P₆-N₇	185.8	
	N₅-P₆	1.748	N₅-P₆-N₇	110.0	N₅-P₆-N₇-F₈	23.0	
	P₆-N₇	1.769	P₆-N₇-F₈	104.8	O₉-P₆-N₇-F₈	153.9	
	N₇-F₈	1.493	O₉-P₆-N₅	105.1	C₁₀-O₉-P₆-N₇	-59.0	
	P₆-O₉	1.749	C₁₀-O₉-P₆	110.0	H₁₁-C₁₀-O₉-P₆	-306.1	
	O₉-C₁₀	1.479	H₁₁-C₁₀-O₉	112.4	H₁₂-C₁₀-O₉-P₆	-547.1	

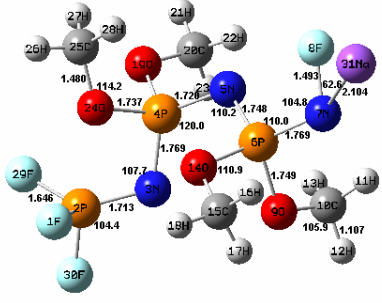
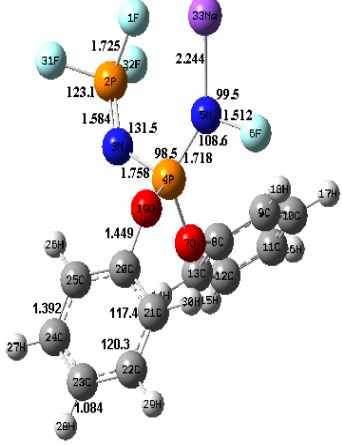
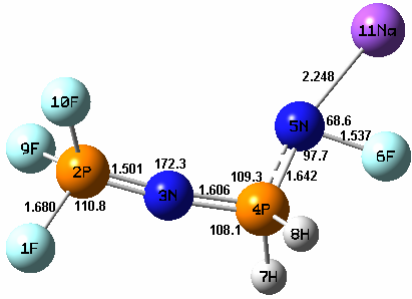
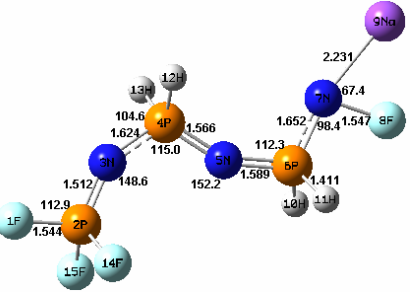
 <p>E = -2182.579993 u.a</p>	C₁₀-H₁₁	1.110	H₁₂-C₁₀-O₉	105.9	H₁₃-C₁₀-O₉-P₆	-429.0
	C₁₀-H₁₂	1.107	H₁₃-C₁₀-O₉	112.3	O₁₄-P₆-N₅-P₄	260.6
	C₁₀-H₁₃	1.111	O₁₄-P₆-N₅	120.8	C₁₅-O₁₄-P₆-N₅	-52.8
	P₆-O₁₄	1.760	C₁₅-O₁₄-P₆	110.9	H₁₆-C₁₅-O₁₄-P₆	62.3
	O₁₄-C₁₅	1.476	H₁₆-C₁₅-O₁₄	112.5	H₁₇-C₁₅-O₁₄-P₆	-60.5
	C₁₅-H₁₆	1.112	H₁₇-C₁₅-O₁₄	112.5	H₁₈-C₁₅-O₁₄-P₆	-179.4
	C₁₅-H₁₇	1.110	H₁₈-C₁₅-O₁₄	106.4	O₁₉-P₄-N₃-P₂	-169.1
	C₁₅-H₁₈	1.107	O₁₉-P₄-N₃	105.4	C₂₀-O₁₉-P₄-N₅	270.0
	P₄-O₁₉	1.737	C₂₀-O₁₉-P₄	111.3	H₂₁-C₂₀-O₁₉-P₄	-168.4
	O₁₉-C₂₀	1.480	H₂₁-C₂₀-O₁₉	105.7	H₂₂-C₂₀-O₁₉-P₄	-409.3
	C₂₀-H₂₁	1.107	H₂₂-C₂₀-O₁₉	112.2	H₂₃-C₂₀-O₁₉-P₄	-286.4
	C₂₀-H₂₂	1.109	H₂₃-C₂₀-O₁₉	111.9	O₂₄-P₄-N₃-P₂	-277.6
	C₂₀-H₂₃	1.111	O₂₄-P₄-N₃	122.5	C₂₅-O₂₄-P₄-N₅	-171.9
	P₄-O₂₄	1.754	C₂₅-O₂₄-P₄	114.2	H₂₆-C₂₅-O₂₄-P₄	176.0
	O₂₄-C₂₅	1.476	H₂₆-C₂₅-O₂₄	106.5	H₂₇-C₂₅-O₂₄-P₄	57.0
	C₂₅-H₂₆	1.107	H₂₇-C₂₅-O₂₄	112.0	H₂₈-C₂₅-O₂₄-P₄	-65.5
	C₂₅-H₂₇	1.110	H₂₈-C₂₅-O₂₄	111.7	F₂₉-P₂-N₃-P₄	-302.5
	C₂₅-H₂₈	1.111	N₃-P₂-F₂₉	124.3	F₃₀-P₂-N₃-P₄	-548.0
	P₂-F₂₉	1.659	N₃-P₂-F₃₀	104.4	Na₃₁-N₇-F₈-P₆	215.1
	P₂-F₃₀	1.646	Na₃₁-N₇-F₈	62.6		
Na₃₁-N₇	2.104					

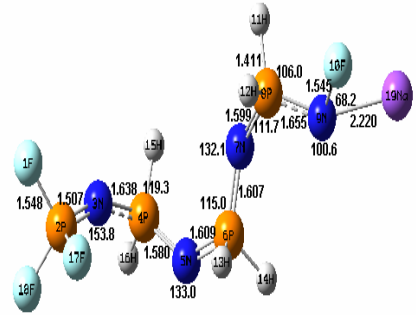
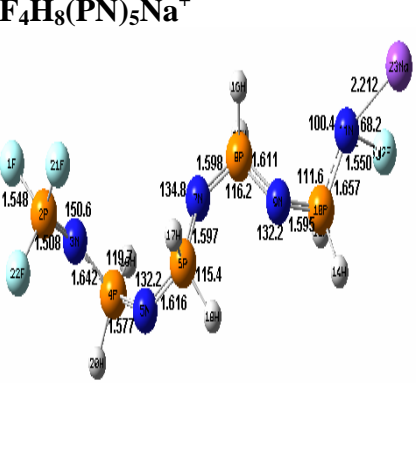
Tableau 4 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes $F_{4m}(PN)_n(O\text{Ph})_{2m}Na^+$ (tel que $m= 2, 3, 4$)

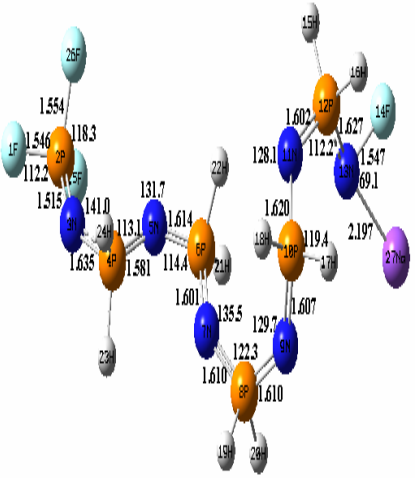
Figures	Paramètres		B3LYP/6-31G*			
			Angle dièdre		Angle dièdre	
 <p>E = -1966.9617989 u.a</p>	F₁-P₂	1.725	F₁-P₂-N₃	119.0	F₁-P₂-N₃-P₄	-40.7 8.6
	P₂=N₃	1.584	P₂-N₃-P₄	131.5	P₂-N₃-P₄-N₅	184.1
	N₃-P₄	1.758	N₃-P₄-N₅	98.5	N₃-P₄-N₅-F₆	-55.2
	P₄=N₅	1.718	P₄-N₅-F₆	108.6	O₇-P₄-N₃-P₂	-41.6
	N₅-F₆	1.512	O₇-P₄-N₃	120.4	C₈-O₇-P₄-N₃	62.3
	P₄-O₇	1.705	C₈-O₇-P₄	123.8	C₉-C₈-O₇-P₄	176.1
	O₇-C₈	1.445	C₉-C₈-O₇	119.9	C₁₀-C₉-C₈-O₇	-0.1
	C₈-C₉	1.394	C₁₀-C₉-C₈	117.8	C₁₁-C₁₀-C₉-C₈	-0.0
	C₉-C₁₀	1.400	C₁₁-C₁₀-C₉	120.3	C₁₂-C₁₁-C₁₀-C₉	-121.2
	C₁₀-C₁₁	1.401	C₁₂-C₁₃-C₈	120.3	C₁₃-C₈-O₇-P₄	2.9
	C₁₁-C₁₂	1.401	C₁₃-C₈-O₇	116.7	H₁₄-C₁₃-C₈-O₇	179.3
	C₁₂-C₁₃	1.393	H₁₄-C₁₃-C₈	120.2	H₁₅-C₁₂-C₁₃-C₈	-179.9
	C₁₃-H₁₄	1.083	H₁₅-C₁₂-C₁₁	119.5	H₁₆-C₁₁-C₁₀-C₉	180.5
	C₁₂-H₁₅	1.084	H₁₆-C₁₁-C₁₀	119.8	H₁₇-C₁₀-C₉-C₈	-2.9
	C₁₁-H₁₆	1.084	H₁₇-C₁₀-C₉	119.5	H₁₈-C₉-C₈-O₇	69.7
	C₁₀-H₁₇	1.084	H₁₈-C₉-C₈	120.5	O₁₉-P₄-N₃-P₂	195.4
	C₉-H₁₈	1.084	O₁₉-P₄-N₃	116.8	C₂₀-O₁₉-P₄-N₃	107.3
	P₄-O₁₉	1.692	C₂₀-O₁₉-P₄	125.6	C₂₁-C₂₀-O₁₉-P₄	175.4
	O₁₉-C₂₀	1.449	C₂₁-C₂₀-O₁₉	117.4	C₂₂-C₂₁-C₂₀-O₁₉	0.5
	C₂₀-C₂₁	1.391	C₂₂-C₂₁-C₂₀	117.9	C₂₃-C₂₂-C₂₁-C₂₀	-0.3
	C₂₁-C₂₂	1.400	C₂₃-C₂₂-C₂₁	120.3	C₂₄-C₂₃-C₂₂-C₂₁	-76.6
	C₂₂-C₂₃	1.401	C₂₄-C₂₃-C₂₂	120.3	C₂₅-C₂₀-O₁₉-P₄	3.5
	C₂₃-C₂₄	1.401	C₂₅-C₂₀-O₁₉	119.1	H₂₆-C₂₅-C₂₀-O₁₉	179.7
	C₂₄-C₂₅	1.392	H₂₆-C₂₅-C₂₀	120.6	H₂₇-C₂₄-C₂₅-C₂₀	-180.1
	C₂₅-H₂₆	1.084	H₂₇-C₂₄-C₂₃	119.5	H₂₈-C₂₃-C₂₅-C₂₅	180.4
	C₂₄-H₂₇	1.084	H₂₈-C₂₃-C₂₂	119.8	H₂₉-C₂₂-C₂₁-C₂₀	-4.1
	C₂₃-H₂₈	1.084	H₂₉-C₂₂-C₂₁	119.5	H₃₀-C₂₁-C₂₀-O₁₉	-157.4

C₂₆-H₂₉	1.099	H₃₀-C₂₅-C₁₄	120.1	H₃₁-C₂₄-C₂₃-C₂₂	180.0
C₂₅-H₃₀	1.098	H₃₁-C₂₄-C₂₃	119.4	H₃₂-C₂₃-C₂₂-O₂₁	-2.6
C₂₄-H₃₁	1.099	H₃₂-C₂₃-C₂₂	119.6	O₃₃-P₄-N₃-P₂	112.2
C₂₃-H₃₂	1.098	O₃₃-P₄-N₃	119.0	C₃₄-O₃₃-P₂-N₃	59.3
P₄-O₃₃	1.747	C₃₄-O₃₃-P₄	114.2	C₃₅-C₃₄-O₃₃-P₄	-34.0
O₃₃-C₃₄	1.443	C₃₅-C₃₄-O₃₃	123.4	C₃₆-C₃₅-C₃₄-O₉	-176.6
C₃₄-C₃₅	1.418	C₃₆-C₃₉-C₃₄	119.1	C₃₇-C₃₆-C₃₅-C₃₄	0.5
C₃₅-C₃₆	1.407	C₃₇-C₃₆-C₃₅	120.7	C₃₈-C₃₇-C₃₆-C₃₅	-0.1
C₃₆-C₃₇	1.410	C₃₈-C₃₉-C₃₄	119.8	C₃₉-C₃₄-O₃₃-P₄	149.8
C₃₇-C₃₈	1.410	C₃₉-C₃₄-O₃₃	115.9	H₄₀-C₃₉-C₃₄-O₃₃	-3.7
C₃₈-C₃₉	1.418	H₄₀-C₃₉-C₃₄	119.7	H₄₁-C₃₈-C₃₉-C₃₄	179.9
C₃₉-H₄₀	1.098	H₄₁-C₃₈-C₃₉	119.5	H₄₂-C₃₇-C₃₈-C₃₉	179.7
C₃₈-H₄₁	1.099	H₄₂-C₃₇-C₃₈	120.1	H₄₃-C₃₆-C₃₅-C₃₄	-179.8
C₃₇-H₄₂	1.098	H₄₃-C₃₆-C₃₅	119.3	H₄₄-C₃₅-C₃₄-O₃₃	3.1
C₃₆-H₄₃	1.099	H₄₄-C₃₅-C₃₄	120.2	O₄₅-P₄-N₃-P₂	-131.3
C₃₅-H₄₄	1.102	O₄₅-P₄-N₃	118.8	C₄₆-O₄₅-P₂-N₃	45.4
P₄-O₄₅	1.742	C₄₆-O₄₅-P₄	111.9	C₄₇-C₄₆-O₄₅-P₄	68.2
O₄₅-C₄₆	1.453	C₄₇-C₄₆-O₄₅	121.5	C₄₈-C₄₇-C₄₆-O₄₅	175.1
C₄₆-C₄₇	1.419	C₄₈-C₄₇-C₄₆	118.8	C₄₉-C₄₈-C₄₇-C₄₆	-0.7
C₄₇-C₄₈	1.408	C₄₉-C₄₈-C₄₇	120.7	C₅₀-C₄₉-C₄₈-C₃₅	-0.1
C₄₈-C₄₉	1.410	C₅₀-C₅₁-C₄₆	120.0	C₅₁-C₄₆-O₄₅-P₄	-117.4
C₄₉-C₅₀	1.410	C₅₁-C₄₆-O₉	117.3	H₅₂-C₅₁-C₄₆-O₄₅	4.7
C₅₀-C₅₁	1.416	H₅₂-C₅₁-C₄₆	119.6	H₅₃-C₅₀-C₅₁-C₄₆	179.9
C₅₁-H₅₂	1.099	H₅₃-C₅₀-C₁₅	119.6	H₅₄-C₄₉-C₅₀-C₅₁	-179.8
C₅₀-H₅₃	1.099	H₅₄-C₄₉-C₁₄	120.0	H₅₅-C₄₈-C₄₇-C₄₆	179.7
C₄₉-H₅₄	1.098	H₅₅-C₄₈-C₄₇	119.5	H₅₆-C₄₇-C₄₆-O₄₅	-4.3
C₄₈-H₅₅	1.099	H₅₆-C₄₇-C₄₆	120.7	F₅₇-P₂-N₃-P₄	-180.5
C₄₇-H₅₆	1.106	F₅₈-P₂-N₃	97.8	F₅₈-P₂-N₃-P₄	76.1
P₂-F₅₇	1.652	F₅₉-P₂-N₃	126.4	Na₅₉-N₇-F₈-P₆	107.3
P₂-F₅₈	1.659	Na₅₉-N₇-F₈	61.7		
Na₅₉-N₇	2.196				

Tableau 5 : Paramètres géométriques optimisés (distances en Å, angle de valence et angle dièdre en degrés) au niveau DFT /B3LYP//6-31G* des polyphosphazènes $F_4H_{2m}(PN)_n Na^+$ (tel que $m=1,2,3,4,5$ et $n= 2, 3, 4, 5, 6$)

Figures	Paramètres		B3LYP/6-31G*				
			Angle dièdre		Angle dièdre		
 <p>F₄H₂(PN)₂Na⁺</p> <p>E=-1354.8746201 u.a</p>	F₁-P₂	1.68	F₁-P₂-N₃	110.8	F₁-P₂-N₃-P₄	-179.9	
	P₂=N₃	1.501	P₂-N₃-P₄	172.3	P₂-N₃-P₄-N₅	-0.1	
	N₃-P₄	1.606	N₃-P₄-N₅	109.3	N₃-P₄-N₅-F₆	180.0	
	P₄=N₅	1.642	P₄-N₅-F₆	97.7	H₇-P₄-N₅-P₂	-124.4	
	N₅-F₆	1.537	H₇-P₄-N₃	108.1	H₈-P₄-N₅-P₂	124.2	
	H₇-P₄	1.408	H₈-P₄-N₃	108.1	F₉-P₂-N₃-P₄	62.2	
	H₈-P₄	1.408	F₉-P₂-N₃	118.2	F₁₀-P₂-N₃-P₄	-62.0	
	F₉-P₂	1.544	F₁₀-P₂-N₃	118.2	P₄-F₆-N₅-Na₁₁	179.8	
	F₁₀-P₂	1.544	F₆-N₅-Na₁₁	68.6			
	N₅-Na₁₁	2.248					
	 <p>F₄H₄(PN)₃Na⁺</p> <p>E=-1752.1945175 u.a</p>	F₁-P₂	1.544	F₁-P₂-N₃	112.9	F₁-P₂-N₃-P₄	-180.1
		P₂=N₃	1.512	P₂-N₃-P₄	148.6	P₂-N₃-P₄-N₅	-3.1
		N₃-P₄	1.624	N₃-P₄-N₅	115.0	N₃-P₄-N₅-P₆	-181.0
P₄-N₅		1.566	P₄-N₅-P₆	152.2	P₄-N₅-P₆-N₇	5.52	
N₅=P₆		1.589	N₅-P₆-N₇	112.3	N₅-P₆-N₇-F₈	-179.8	
P₆=N₇		1.652	P₆-N₇-F₈	98.4	H₁₀-P₆-N₅-P₄	-118.9	
N₇-F₈		1.547	H₁₀-P₆-N₅	109.8	H₁₁-P₆-N₅-P₄	130.0	
P₆-H₁₀		1.411	H₁₁-P₆-N₅	109.2	H₁₂-P₄-N₃-P₂	-128.7	
P₆-H₁₁		1.411	H₁₂-P₄-N₃	104.5	H₁₃-P₄-N₃-P₂	122.8	
P₄-H₁₂		1.406	H₁₃-P₄-N₃	104.6	F₁₄-P₂-N₃-P₄	60.9	
P₄-H₁₃		1.407	F₁₄-P₂-N₃	117.8	F₁₅-P₂-N₃-P₄	-61.2	
P₂-F₁₄		1.552	F₁₅-P₂-N₃	117.8	P₆-F₈-N₇-Na₉	180.1	
P₂-F₁₅		1.552	F₈-N₇-Na₉	67.4			
N₇-Na₉		2.231					
<p>F₄H₆(PN)₄Na⁺</p>		F₁-P₂	1.548	F₁-P₂-N₃	113.8	F₁-P₂-N₃-P₄	-182.5
	P₂=N₃	1.507	P₂-N₃-P₄	153.8	P₂-N₃-P₄-N₅	-45.2	
	N₃-P₄	1.638	N₃-P₄-N₅	119.3	N₃-P₄-N₅-P₆	277.6	

 <p>E=-2149.5040674 u.a</p>	<p>P₄=N₅ N₅-P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈=N₉ N₉-F₁₀ P₈-H₁₁ P₈-H₁₂ P₆-H₁₃ P₆-H₁₄ P₄-H₁₅ P₄-H₁₆ P₂-F₁₇ P₂-F₁₈ N₉-Na₁₁</p>	<p>1.580 1.609 1.607 1.599 1.655 1.545 1.411 1.417 1.416 1.406 1.405 1.400 1.555 1.553 2.220</p>	<p>P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-F₁₀ H₁₁-P₈-N₇ H₁₂-P₈-N₇ H₁₃-P₆-N₅ H₁₄-P₆-N₅ H₁₅-P₄-N₃ H₁₆-P₄-N₃ F₁₇-P₂-N₃ F₁₈-P₂-N₃ F₁₀-N₉-Na₁₁</p>	<p>133.0 115.0 132.1 111.7 100.6 106.0 114.7 109.1 105.1 102.9 105.5 117.5 118.2 68.2</p>	<p>P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-F₁₀ H₁₁-P₈-N₇-P₆ H₁₂-P₈-N₇-P₆ H₁₃-P₆-N₅-P₄ H₁₄-P₆-N₅-P₄ H₁₅-P₄-N₃-P₂ H₁₆-P₄-N₃-P₂ F₁₇-P₂-N₃-P₄ F₁₈-P₂-N₃-P₄ P₈-F₁₀-N₉-Na₁₁</p>	<p>-21.0 159.7 62.7 186.7 188.3 -60.0 105.6 -145.3 -173.5 76.2 58.9 -63.3 155.1</p>
 <p>E=-2546.808261 u.a</p>	<p>F₄H₈(PN)₅Na⁺ F₁-P₂ P₂=N₃ N₃-P₄ P₄-N₅ N₅=P₆ P₆=N₇ N₇-P₈ P₈-N₉ N₉-P₁₀ P₁₀-N₁₁ N₁₁-F₁₂ P₁₀-H₁₄ P₁₀-H₁₅ P₈-H₁₆ P₈-H₁₇ P₆-H₁₈ P₆-H₁₉</p>	<p>1.548 1.508 1.642 1.322 1.616 1.595 1.657 1.550 1.418 1.411 1.413 1.411 1.413 1.408</p>	<p>F₁-P₂-N₃ P₂-N₃-P₄ N₃-P₄-N₅ P₄-N₅-P₆ N₅-P₆-N₇ P₆-N₇-P₈ N₇-P₈-N₉ P₈-N₉-P₁₀ N₉-P₁₀-N₁₁ P₁₀-N₁₁-F₁₂ H₁₄-P₁₀-N₉ H₁₅-P₁₀-N₉ H₁₆-P₈-N₇ H₁₇-P₈-N₇ H₁₈-P₆-N₅ H₁₉-P₆-N₅ H₂₀-P₄-N₃</p>	<p>113.7 150.6 119.7 132.2 115.4 134.8 116.2 132.2 111.6 100.4 114.8 106.7 107.0 109.3 107.2 106.1 102.5</p>	<p>F₁-P₂-N₃-P₄ P₂-N₃-P₄-N₅ N₃-P₄-N₅-P₆ P₄-N₅-P₆-N₇ N₅-P₆-N₇-P₈ P₆-N₇-P₈-N₉ N₇-P₈-N₉-P₁₀ P₈-N₉-P₁₀-N₁₁ N₉-P₁₀-N₁₁-F₁₂ H₁₄-P₁₀-N₉-P₈ H₁₅-P₁₀-N₉-P₈ H₁₆-P₈-N₇-P₆ H₁₇-P₈-N₇-P₆ H₁₈-P₆-N₅-P₄ H₁₉-P₆-N₅-P₄ H₂₀-P₄-N₃-P₂ H₂₁-P₄-N₃-P₂</p>	<p>-171.9 -35.0 276.6 -17.1 204.5 23.7 140.6 71.2 184.2 -51.7 -163.9 150.0 -100.4 108.3 -143.0 -163.8 86.4</p>

	P₄-H₂₀	1.405	H₂₁-P₄-N₃	104.9	F₂₂-P₂-N₃-P₄	69.6
	P₄-H₂₁	1.4	F₂₂-P₂-N₃	117.5	F₂₃-P₂-N₃-P₄	-52.5
	P₂-F₂₂	1.555	F₂₃-P₂-N₃	118.6	P₁₀-F₁₂-N₁₁-Na₁₃	152.9
	P₂-F₂₃	1.555	F₁₂-N₁₁-Na₁₃	68.2		
	N₁₁-Na₁₃	2.212				
F₄H₁₀(PN)₆Na⁺	F₁-P₂	1.546	F₁-P₂-N₃	112.2	F₁-P₂-N₃-P₄	-171.6
	P₂=N₃	1.515	P₂-N₃-P₄	141.0	P₂-N₃-P₄-N₅	-12.5
	N₃-P₄	1.635	N₃-P₄-N₅	113.1	N₃-P₄-N₅-P₆	184.2
	P₄=N₅	1.581	P₄-N₅-P₆	131.7	P₄-N₅-P₆-N₇	10.9
	N₅-P₆	1.614	N₅-P₆-N₇	114.4	N₅-P₆-N₇-P₈	167.1
	P₆=N₇	1.601	P₆-N₇-P₈	135.5	P₆-N₇-P₈-N₉	53.8
	N₇-P₈	1.610	N₇-P₈-N₉	122.3	N₇-P₈-N₉-P₁₀	31.3
	P₈=N₉	1.610	P₈-N₉-P₁₀	129.7	P₈-N₉-P₁₀-N₁₁	284.6
	N₉-P₁₀	1.607	N₉-P₁₀-N₁₁	119.4	N₉-P₁₀-N₁₁-P₁₂	275.5
	P₁₀=N₁₁	1.620	P₁₀-N₁₁-P₁₂	128.1	P₁₀-N₁₁-P₁₂-N₁₃	57.3
	N₁₁-P₁₂	1.602	N₁₁-P₁₂-N₁₃	112.2	N₁₁-P₁₂-N₁₃-F₁₄	185.6
	P₁₂=N₁₃	1.657	P₁₂-N₁₃-F₁₄	101.2	H₁₆-P₁₂-N₁₁-P₁₀	-178.7
	N₁₃-F₁₄	1.547	H₁₆-P₁₂-N₁₁	106.7	H₁₇-P₁₂-N₁₁-P₁₀	-67.2
	P₁₂-H₁₆	1.409	H₁₇-P₁₂-N₁₁	114.2	H₁₈-P₁₀-N₉-P₈	158.8
	P₁₂-H₁₇	1.420	H₁₈-P₁₀-N₉	104.9	H₁₉-P₁₀-N₉-P₈	47.0
	P₁₀-H₁₈	1.410	H₁₉-P₁₀-N₉	112.7	H₂₀-P₈-N₇-P₆	180.1
	P₁₀-H₁₉	1.409	H₂₀-P₈-N₇	103.7	H₂₁-P₈-N₇-P₆	-70.3
	P₈-H₂₀	1.408	H₂₁-P₈-N₇	111.4	H₂₂-P₆-N₅-P₄	136.7
	P₈-H₂₁	1.411	H₂₂-P₆-N₅	106.1	H₂₃-P₆-N₅-P₄	-114.4
	P₆-H₂₂	1.414	H₂₃-P₆-N₅	108.1	H₂₄-P₄-N₃-P₂	-138.7
	P₆-H₂₃	1.409	H₂₄-P₄-N₃	104.1	H₂₅-P₄-N₃-P₂	113.7
	P₄-H₂₄	1.407	H₂₅-P₄-N₃	104.3	F₂₆-P₂-N₃-P₄	70.3
	P₄-H₂₅	1.409	F₂₆-P₂-N₃	118.3	F₂₇-P₂-N₃-P₄	-52.7
	P₂-F₂₆	1.554	F₂₇-P₂-N₃	118.7	P₁₂-F₁₄-N₁₃-Na₁₅	206.6
	P₂-F₂₇	1.555	F₁₄-N₁₃-Na₁₅	69.1		
	N₁₃-Na₁₅	2.197				
E=-2944.1087147 u.a						