

N° d'ordre : 08/2010-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 »
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

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

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

Par : BOUROUINA ASSIA

Sujet :

Etude théorique des hétérocycles X_4Y_4 avec
 $X=Te, Se$; $Y=N, P$ et leurs monocations et monoanions

Soutenu publiquement, le 01 Décembre 2010, devant le Jury composé de :

Mr M. NAIT ACHOUR	Professeur, à l'U.S.T.H.B	Président
Mr M. REKHIS	Maître de conférences/A, à l'U.S.T.H.B	Directeur de Mémoire
Mme S.DJEBBAR	Professeur, à l'U.S.T.H.B	Examineur
Mr Y. MOUSSAOUI	Maître de conférences/A, à l'U.S.T.H.B	Examineur

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au Laboratoire de Physico Chimie Théorique et Chimie Informatique (équipe 2), à la Faculté de Chimie (U.S.T.H.B), sous la direction de Monsieur Mâammar Rekhis, Maître de Conférences.

Je tiens à remercier Monsieur Mâammar Rekhis, qui a dirigé ce travail par son savoir et sa disponibilité permanente. Je lui suis reconnaissante pour son aide précieuse, ses conseils avisés et les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

Je remercie sincèrement les membres de Jury d'avoir accepté de lire et de juger ce travail. A ce titre je remercie Monsieur Nait Achour, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de mémoire.

J'exprime mes vifs et chaleureux remerciements à Mme Safia Djebbar Professeur à la faculté de chimie (U.S.T.H.B), d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse et d'examiner ce travail.

Monsieur Yahia Moussaoui, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B, a bien voulu faire partie de ce jury et examiner ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sincères remerciements.

Mes plus sincères remerciements vont à la directrice de l'Ecole Doctorale de Physique Chimie Théorique Chimie Informatique, Melle Ourida OUAMERALI, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour son expérience et sa grande compétence autant pédagogique que scientifique, aussi pour l'attention qu'elle nous a accordée tout au long de notre formation.

Mes remerciements sont adressés à tous les enseignants de l'Ecole Doctorale qui ont contribué à ma formation.

Ce travail de mémoire n'aurait pas été possible sans le soutien constant des membres de l'équipe 2 du laboratoire dont je fais partie.

Pour leur soutien sans faille, pour leur amitié et leur sympathie, j'adresse mes meilleurs sentiments à mes amies : Houda, Souhila, Afaf.

Mes remerciements les plus profonds vont à ma petite famille, mon époux et ma fille Maria, ainsi qu' à toute ma famille et en particulier mes parents, mes frères, mes belles sœurs, mes neveux, à ma belle famille de m'avoir soutenue et encouragée.

Sommaire

I- Introduction générale	1
Bibliographie	4
Chapitre I	
I.1 Equation de Schrodinger	6
I.2 Méthode de Hartree –Fock	8
I.3 Méthode de Hartree-Fock-Roothan	11
I.4 Calcul SCF	13
I.5 Choix des types de fonctions de base	14
a. Base d’orbitale de slater	14
b. Base d’orbitale Gaussiennes	15
c. Autres bases	16
d. Fonctions contractées	17
e. Bases de Pople	18
f. Fonctions de polarisation	18
g. Fonctions diffuses	19
I.6 Méthode Post-SCF	18
I.6.1 Interaction de Configuration	19
I.6.2 Méthode des perturbations de Moller-Plesset	19
I.7 Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT)	20
I.7.1 Théorèmes de Hohenberg Kohn	23
a. Théorème 1	23
b. Théorème 2	25
I.7.2 Méthode de Kohn Sham	25
I.7.3 Familles de fonctionnelles	27
a. Fonctionnelles LDA(Local Density Approximation)	27
b. Fonctionnelles NLD(Non Local Density Approximation)	29
Fonctionnelles d’échange GGA	30
Fonctionnelles de corrélation GGA	31
c. Fonctionnelles Hybrides	33

I.8	Les pseudopotentiels	34
	Bibliographie	36

Chapitre II : Résultats et discussion

II.1	Introduction	39
II.2	Méthode de calcul	39
II.3	Etude préliminaire	39
II.4	Etude théorique des hétérocycles X_4Y_4 et leurs monocations et monoanions avec X= Te, Se et Y= N, P	40
	II.4.1 Stabilité de X_4Y_4 et ses ions	44
	II.4.2 Systèmes neutres	44
	II.4.3 Les cations $X_4Y_4^{+1}$	47
	II.4.4 Les anions $X_4Y_4^{-1}$	50
II.5	Géométries de X_4Y_4 et ses ions	53
	II.5.1 Molécules neutres	53
	II.5.2 Etude des géométries optimisées par le logiciel ADF	55
	II.5.3 Les cations	57
	II.5.4 Les anions	58
II.6	Calcul des fréquences de vibration et spectre IR	59
II.7	Aspect énergétique	62
	II.7.1 Potentiel d'ionisation	62
	II.7.2 Affinité électronique	63
II.8	Aspect électronique	64
	II.8.1 Distribution de charge des systèmes neutres	64
	II.8.2 Charges des cations et des anions	65
II.9	Etude des orbitales frontières HOMO et LUMO	66
II.10	Conclusion	71
	Bibliographie	72
	Conclusion générale	74

Introduction générale

Introduction générale

Le développement des diverses techniques de spectroscopie et d'analyse, a permis la découverte d'une chimie des groupes principaux riche et variée, en particulier celle du groupe VI du tableau périodique. Les éléments des groupes V et VI font l'objet d'une intense activité de recherche, aussi bien fondamentale qu'appliquée. Ces matériaux exhibent des propriétés physiques exceptionnelles, telles que les propriétés thermoélectriques ou optoélectroniques, avec une activité d'optique non linéaire prononcée.

Cette dernière décennie, de nouvelles perspectives ont été observées dans le développement de la chimie des chalcogènes concernant les éléments S, Se, Te. Par contre il y a quelques années la recherche s'est focalisée uniquement sur le Soufre.

La chimie des composés N-Se et N-Te [1] a progressé plus lentement, mais de nombreux développements dans ce domaine ont été réalisés ces dix dernières années, et notamment grâce à la contribution de la synthèse organique et inorganique. Des différences significatives sont apparues dans la structure, la réactivité et les propriétés de ces composés de chalcogènes lourds, en particulier dans le cas du tellure.

La chimie du chalcogène-phosphore est connue depuis deux cents ans, à de diverses applications, notamment dans l'industrie du plastic pour la fabrication des additifs et des lubrifiants. Ainsi que dans la biologie.

Il y'a actuellement plus de 130000 différentes espèces moléculaires contenant une ou plusieurs liaisons soufre-phosphore, environ 6000 contenant du sélénium - phosphore seulement 350 contenant des liaisons phosphore- tellure ont été rapportés dans la littérature [2].

La diminution du nombre de composés phosphore-chalcogène est due à la fragilisation des liaisons, et les énergies de liaisons de façon décroissante dans le groupe VI [E (P-S)>E (P-Se)>E (P-Te)]. Ce qui a fait la synthèse et la manipulation des composés contenant des chalcogènes particulièrement difficile, bien que des progrès ces dernières années dans la méthodologie de synthèse ont été élaborées.

Les molécules de soufre et de phosphore sont connues pour exister en tant que molécules de formule générale P_4S_n ou $n=3, 4, 5, 7, 9, 10$. En général, les composés (Se-P) sont plus difficiles à manipuler que leurs homologues du soufre.

De nombreux hétérocycles alternants de type P_4S_n , tels que P_4S_3 , P_4S_4 , P_4S_5 ont été synthétisés et caractérisés par spectroscopie RMN ^{31}P [3,5], mais n'ont pas été séparés.

Depuis la découverte des propriétés supraconductrice du polynitrure de soufre $(SN)_x$ [6], la substitution de l'atome de soufre par un autre élément chalcogène le Sélénium ou le Tellure, afin d'améliorer cette propriété, a suscité un engouement croissant auprès des chercheurs. La chimie des N-chalcogènes a connu un essor considérable afin d'améliorer la conductivité.

Kelly et al. ont mis au point une approche de synthèse de préparation du polymère $(SeN)_x$, en utilisant le complexe métallique de Se_2N_2 [7] (μ -N, N'-disélénium dinidride) bis [tribromopalladate (II)] [8].

La préparation récente de $1,5-Se_2S_2N_4$ [9,10] pourrait fournir un itinéraire au polymère mélangé de chalcogène – azote $(SeNSN)_x$.

Parmi les hétérocycles étudiés, sauf Se_4N_4 a été synthétisé et caractérisé. Se_4P_4 existe mais non isolé synthétisé avec Se_3P_4 . A ce jour aucun composé de type Te_nP_m n'a été reporté dans la littérature.

Les petites molécules sont devenues des cibles privilégiées et ont souligné la complexité d'une description appropriée de leur structure électronique. Par exemple, la structure et la nature de la liaison dans le dimère S_2N_2 ont fait l'objet de nombreuses controverses pendant plusieurs décennies. Cependant, ces petites molécules représentent des tests utiles dans l'analyse des protocoles théoriques puisqu'elles peuvent être étudiées à des niveaux de calcul très élevés. Ces calculs précis pourront donner des résultats particulièrement précieux pour ces composés, dont les données expérimentales font défaut. Avec ce double objectif, une approche théorique peut en effet fournir des informations et permettre la sélection des matériaux intéressants et l'élaboration de nouvelles techniques dans les domaines d'utilisation de ces composés.

Plusieurs études ont été menées sur deux catégories d'hétérocycles alternant de type X_4Y_4 et X_2Y_2 avec $X= Se, Te$; $Y=N, P$ aux niveaux des méthodes très avancées

tel que CASSCF, SOCI, CAPT2, les méthodes de perturbation du second ordre MP2 et quatrième ordre MP4, HF, DFT.

Dans les deux catégories citées, la taille des cycles varie de quatre à huit membres. Dans cette série on peut distinguer aussi des hétérocycles cationiques et anioniques qui présentent une certaine similitude avec les cycles organiques.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à une série d'hétérocycles à huit membres, alternants insaturés de type X_4Y_4 où $X=Se, Te$ et $Y=N, P$ et de leurs ions $X_4Y_4^+$ et $X_4Y_4^-$. Cette étude relativement complète, incluant en particulier la détermination de la conformation préférentielle, est cependant nécessaire pour qu'il soit possible de se prononcer de façon crédible, sur la structure et les propriétés de ces composés. En effet, l'optimisation de la géométrie de ces systèmes moléculaires non rigides a été réalisée dans les divers groupes de symétrie compatibles avec la formule développée du cycle X_4Y_4 . Nous examinerons, successivement, les questions de la géométrie moléculaire, les problèmes liés à la stabilité thermodynamique de l'état fondamental, les diverses grandeurs moléculaires, spectroscopiques et les distributions de charges.

Par manque de données expérimentales pour la plupart des hétérocycles étudiés nous allons compléter notre étude par comparaison de la méthode de calculs utilisés et les approches théoriques des méthodes de calculs de hauts niveaux.

Les calculs ont été effectués au moyen du logiciel G03. Deux approches hybrides (DFT) désignées par B3LYP [11] et PBE1PBE [12] ont été choisies. Les optimisations ont été adaptées avec une utilisation appropriée des contraintes de symétrie et les points stationnaires obtenus caractérisés par un calcul de fréquences harmoniques. Ce sont les bases, double-zéta de Hay et Wadt [13], LANL2DZ, et la base de corrélation consistant cc-pVTZ et leurs pseudopotentiels relativistes associés cc-pVTZ-PP [14,15] qui ont été choisies.

Cette introduction sera suivie par une brève présentation, des méthodes de calcul utilisées dans cette étude, qui constitue le chapitre I. Dans le chapitre II seront présentés et discutés les résultats de ce travail et enfin une conclusion générale.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. Chivers, « *A guide to Chalcogen-nitride chemistry* », World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd. 5 Toh Tuck Link, Singapore 596224, 2005 Ed.
- [2] Handbook of chalcogen chemistry *new perspectives in sulphur, selenium and Tellurium* RSC Publishing , Hard cover 2007, p740.
- [3] H. Nowotnick and R.Blanchnik, *Z.Anorg.Allg .Chem.*, 2000,626,611.
- [4] G.S.H.Lee, C.I. Ratcliffe and J.A Ripmeester, *Can.J.Chem.*, 1998,76,1660.
- [5] H. Nowotnick and R.Blanchnik, *Z.Anorg.Allg .Chem.*, 1999,625,1966
- [6] R.L. Greene, G.B. Street, and L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 577.
- [7] Kelly,P,F; Slawin, A.M.Z.*Angew. Chem., Int.* 34, 1758 Ed. Engl. 1995
- [8] Aucott, S.M., Dale, S. H. ; Elsegood, M.R:J.; Homes, K.E.; James. S.L.M.; Kelly, *Phys.* 111, 4374 (1999).
- [9] J.M.Rawson and J.J.Longridge, *Chem.Soc.Rev.*, 53 (1997)
- [10] (a) Y.Jung, T.Heine, P.v.R.Schleyer and M.Head.Gordon, *J.Am.Chem.Soc.*, 126,3132(2004); (b) H.M. Tuononen, R.Suontamo, J.Valkonen and R.S.Laitinen, *J.Phys.Chem.A*,108,5670(2004); (c)F.DeProft, P.W.Fowler,R.W.A.Havenith, P.v.R. Schleyer, G.Vanlier and P.Gerlings, *Chem.Eur.J.*,10, 940(2004).
- [11] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et, M. J. Frisch, “ Ab initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroisme Spectra Using Density Functional Force Fields”, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
- [12] (a)- C. Adamo et V. Barone, “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model”, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [13] P.J. Hay et W.R. Wadt, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potential for K to Au including the outermost core orbitals”, *J.Chem.Phys.* 82 (1985) 299.
- [14] K.A. Peterson, *J.Chem.phys.*119 (21) (2003) 11099.
- [15] K.A. Peterson, E. Goll, H. Stoll and, M. Dolg, *J.Chem.Phys.* 119(21) (2003) 11113.
P,F.Acta Crystallogr.2004, C60, m643

Chapitre I

Méthodes de calcul

Les propriétés électroniques d'un système moléculaire sont maintenant calculables avec une très grande précision. L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes et la mise au point d'approches originales dans les méthodes de résolution numériques des équations de la mécanique quantique permettent d'obtenir des résultats numériques très comparables à ceux mesurés lors des expériences.

Il existe deux grandes théories quantiques qui donnent accès à de tels résultats .La première, est la plus ancienne est basée sur l'équation de Schrödinger .L'équation de Schrödinger n'a pas de solutions analytiques. C'est pourquoi de nombreuses approximations ont été proposées pour résoudre numériquement cette équation.

La fonctionnelle de la densité électronique (DFT) initiée par W.KOHN, dans les années 60 utilise la densité électronique comme variable de base quel que soit le système étudié. Cette dernière théorie est plus pratique et plus rapide, ce qui entraîne la possibilité d'étudier plus facilement des systèmes complexes.

I. 1 Equation de Schrödinger

En chimie quantique, le traitement de tout système polyélectronique moléculaire, à n électrons et N noyaux, passe par la résolution de l'équation de Schrödinger [1] ; Celle-ci s'écrit :

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

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien décrivant les interactions entre les particules constituant le système étudié. E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

L'Hamiltonien s'écrira alors en unités atomiques :

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

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

- L'approximation non relativiste qui consiste à négliger la variation de la masse d'une particule en fonction de sa vitesse ainsi que les couplages spin-spin et spin-orbite.
- L'approximation de Born Oppenheimer [2] (approximation adiabatique) qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux.

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

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

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

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

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

Et en (ua) nous obtenons :

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

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

I.2 Méthode de Hartree-Fock (HF)

La méthode de Hartree-Fock [3, 4, 5] repose essentiellement sur le modèle à particules indépendantes, qui associe aux électrons des fonctions monoélectroniques Φ_K appelées orbitales moléculaires (OM). La fonction d'onde polyélectronique Ψ d'un système non radicalaire à nombre pair (n) d'électrons (à couches complètes), ayant

$m = \frac{n}{2}$ orbitales doublement occupées, s'écrit sous la forme d'un produit antisymétrisé (déterminant de Slater [6]) de spinorbitales moléculaires $\Phi_{i\alpha}$ et $\Phi_{i\beta}$ notées respectivement Φ_i et $\bar{\Phi}_i$ [7].

$$\Psi_e = \left| \Phi_1 \quad \bar{\Phi}_1 \quad \Phi_2 \quad \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_m \quad \bar{\Phi}_m \right| \quad (\text{II-13})$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\hat{F}(i) = \hat{h}^c(i) + \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i)) \quad (\text{II-23})$$

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

$\hat{J}_l(i)$ est l'opérateur monoélectronique coulombien de Hartree définis comme suit :

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

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

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

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

I.3 Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

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

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

Où N est la dimension de la base utilisée.

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

$$FC_k = e_k SC_k \quad (\text{II-28})$$

Le système séculaire correspondant s'écrit alors :

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

e_k est l'énergie de l'OM Φ_k .

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

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

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

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

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

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

$$(rs/tu) = \iint \varphi_r^*(i) \varphi_s^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_t(j) \varphi_u(j) d\tau_i d\tau_j \quad (\text{II-32})$$

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

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

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

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

I étant la matrice unité.

I.4 Calcul SCF (Self Consistent Field) :

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

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{K>L}^M Z_K Z_L \frac{1}{r_{KL}} \quad (\text{II-35})$$

I.5 Choix des types de fonctions de base

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

Dans la plupart du temps, les orbitales atomiques du système sont utilisées comme fonctions de base. Cette approximation, appelée méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals), est largement utilisée en chimie quantique, notamment par la plupart des logiciels de calcul. Deux types d'orbitales atomiques sont généralement employés :

- Les orbitales atomiques de type Slater [10].
- Les orbitales atomiques de type gaussiennes [11].

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

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

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

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

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

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

N est le coefficient de normalisation donné par:

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

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

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

Z_{eff} est la charge nucléaire effective, elle représente l'exposant de Slater, a_0 est le rayon de l'atome de Bohr et ζ est la constante d'écran calculée avec les règles empiriques de Slater.

Nous distinguons plusieurs types de bases STO :

- Les bases dans lesquelles chaque OA est représentée par une seule STO, sont minimales et dites simple Zêta (SZ). Ces bases très peu flexibles sont rarement utilisées.
- Les bases double Zêta (DZ), triple Zêta (TZ),..., dans lesquelles chaque OA est représentée respectivement par deux, trois,..., STO.
- Souvent, une combinaison de ces deux types de bases est utilisée: les orbitales de cœur sont représentées dans la base SZ tandis que les orbitales de valence sont représentées dans la base DZ.

Les bases STO, présentent un bon comportement à très courte et très longue distance du noyau. Cependant, elles compliquent le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques. Pour contourner ce problème, Boys [11] proposa l'utilisation de fonctions gaussiennes.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

c. Autres bases

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

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

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

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

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

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

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

Dont l'exposant α_C est donné par :

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

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

d. Fonctions contractées

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

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

g_i étant une gaussienne primitive [15].

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

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

- une base minimale [16] ou simple Zêta (SZ), où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- une base de type N-Zêta (NZ), (N = D, T, Q) où chaque orbitale atomique est représentée par deux, trois ou quatre gaussiennes contractées [15].

- une base de type split-valence N-Zêta si chaque orbitale atomique de cœur (ou interne) et représentée par une seule fonction, les orbitales de valence (s et p de même nombre quantique) seront décrites par N fonctions gaussiennes primitives contractées.

e. Bases de Pople [17]

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

f. Fonctions de polarisation [18]

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

g. Fonctions diffuses [19]

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

I.6 Méthodes Post – SCF

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

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

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

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

I.6.1 Interaction de configuration (IC) [22,23]

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

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

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

I.6.2 Méthode des perturbations de Møller - Plesset (MP) [24,25]

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

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

Avec :

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

et

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

Nous aurons alors :

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

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

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

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

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

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

ε_i est l'énergie de la spinorbitale i .

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

I.7 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

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

$$\rho(r) = N \int \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{II-53})$$

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

$$E = E[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II-54})$$

où

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

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

$$E_{Ne}[\rho] = \int V(r)\rho(r) dr \quad (\text{II-55})$$

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

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II-56})$$

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

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II-57})$$

$E_{XC}[\rho]$ 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 $E_C[\rho]$:

$$E_{XC}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (\text{II-58})$$

Les premiers travaux sur la DFT remontent à 1927, Thomas et Fermi [26, 27] eurent l'idée de traiter les électrons d'un système comme un gaz homogène d'électrons libres non interagissant, conduisant à une forme analytique de l'énergie:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{II-59})$$

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

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

$$N = \int \rho(r) d(r) \quad (\text{II-60})$$

N est le nombre total d'électrons.

Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac [28] y a ajouté, en 1930, une fonctionnelle d'échange, calculée analytiquement, donnant lieu au modèle Thomas-Fermi-Dirac (TFD).

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

En s'appuyant sur les travaux de Wigner [29], en 1935, Weiszacker [30] a suggéré l'ajout d'un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique à la fonctionnelle énergie cinétique, corrigeant ainsi l'énergie cinétique dans les modèles (TF, TFD). Cette nouvelle fonctionnelle de Weiszacker décrit correctement la liaison chimique mais ne permet pas de bien décrire les ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation électronique.

Ce n'est que vers 1964 que fut réellement développée la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité, grâce aux deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn [31].

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

1.7.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

a. Théorème 1

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

$$\rho_1(r) = \rho_2(r) \Rightarrow v_2 = v_1 + \text{constante} \quad (\text{II-61})$$

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

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II-62})$$

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

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (\text{II-63})$$

où

$$V_{ne}[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r)dr \quad (\text{II-64})$$

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II-65})$$

où

$$V_{ee}[\rho(r)] = J[\rho(r)] + \text{terme non classique} \quad (\text{II-66})$$

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

$$J[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II-67})$$

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

Tout le problème de la DFT, revient à calculer la fonctionnelle FHK[ρ], car en connaissant cette fonctionnelle, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger non pas d'une façon approximative, mais d'une façon exacte. Cependant, il faut pouvoir calculer la densité électronique du système moléculaire, en ne connaissant que son

nombre d'électrons N et la position des noyaux, donc $v(r)$: ce qui est l'objet du second théorème de Hohenberg et Kohn.

b. Théorème 2

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

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

$$\delta \left\{ E[\rho(r)] - \mu \left(\int \rho(r) dr - N \right) \right\} = 0 \quad (\text{II-68})$$

qui donne les équations d'Euler Lagrange:

$$\mu = \frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = v(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II-69})$$

où μ est le multiplicateur de Lagrange.

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

L'équation (II-69) est l'équation de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Elle montre que l'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)]$ par rapport à la densité.

I.7.2 Méthode de Kohn-Sham

Kohn et Sham [32] proposent des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle énergie de Hohenberg et Kohn, afin de calculer l'énergie cinétique de manière rigoureuse.

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

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (\text{II-70})$$

Ψ_i et n_i sont respectivement les spinorbitales et leur nombre d'occupation. D'après le principe de Pauli : $0 \leq n_i \leq 1$.

La densité électronique est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i n_i \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{II-71})$$

En remplaçant n_i par 1 dans (II-70) et (II-71), Kohn et Sham ont défini l'énergie cinétique et la densité électronique d'un système de N électrons sans interactions par :

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (\text{II-72})$$

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (\text{II-73})$$

L'idée originale de Kohn et Sham se résume à réécrire la fonctionnelle universelle de la densité donnée par l'expression (II-65) en fonction de $T_s[\rho(r)]$ comme suit :

$$F_{KS}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II-74})$$

avec :

$$E_{XC}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (\text{II-75})$$

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

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-76})$$

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

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad i=1, \dots, N \quad (\text{II-77})$$

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

$$\hat{h}_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \quad (\text{II-78})$$

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

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II-79})$$

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

I.7.3 Familles de fonctionnelles

a. Fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)

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

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-80})$$

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

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

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + v_{xc}^{LDA}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II-81})$$

Kohn et Sham ont réalisé que l'approximation ~~est~~ équivalente à leur approximation (LDA) quand la corrélation de l'équation (II-80) est négligée.

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II-82})$$

La partie d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ est donnée par Dirac [28]. Pour la partie due à la corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$, il n'en existe pas de forme analytique, sa détermination se fait au moyen d'une forme approchée.

La paramétrisation proposée par Vosco-Wilk-Nusair [33] (VWN) est une paramétrisation à partir des calculs de type Monte-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 LSD (Local Spin Density), permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution de spin α et une contribution de spin β .

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] = \int [\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] \varepsilon_{xc}[\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)] dr \quad (\text{II-83})$$

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

$$E_{XC}^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = E_X^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] + E_C^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \quad (\text{II-84})$$

L'énergie d'échange s'écrit :

$$E_X^{LSD} = -2^{1/3} C_X \int ([\rho^\alpha(r)]^{4/3} + [\rho^\beta(r)]^{4/3}) dr \quad (\text{II-85})$$

avec :

$$C_X = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II-86})$$

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

$$E_C^{LSD} = \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] dr \quad (\text{II-87})$$

$\varepsilon_C[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)]$ 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. Fonctionnelles NLD (Non Local Density Approximation)

L'approximation de la densité non locale est utilisée lorsque la variation de la densité électronique devient non négligeable. Bien que nous ne puissions pas donner une forme analytique exacte à la fonctionnelle d'échange-corrélation, rien n'empêche de la faire développer suivant une série qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients successifs de la densité [36].

- Approximations du gradient généralisé

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

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_A, \rho_B] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (\text{II-88})$$

La 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 fonctionnelles d'échange et de corrélation peut être divisée en deux termes, lesquels seront résolus individuellement :

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (\text{II-89})$$

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

- **Fonctionnelles d'échange GGA**

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

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(S_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr \quad (\text{II-90})$$

Perdew a proposé en 1985 un modèle pour l'énergie d'échange qui a seulement 1% d'erreur, ce modèle a été simplifié par Perdew et Wang en 1986 [37], et ils ont proposé une formule simple pour la fonction F et sont arrivés à :

$$E_X^{PW86} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F(S) dr \quad (\text{II-91})$$

avec:

$$F[S] = (1 + aS^2 + bS^4 + cS^6)^{1/5} \quad (\text{II-92})$$

$$S = \frac{|\nabla\rho|}{2K_f\rho} \quad (\text{II-93})$$

$$K_f = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (\text{II-94})$$

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

En 1988, Becke [38] a aussi proposé une autre formule de F, elle s'écrit :

$$F^{B88} = \frac{bS_\sigma^2}{1 + 6bS_\sigma \sinh^{-1} S_\sigma} \quad (\text{II-95})$$

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

- **Fonctionnelles de corrélation GGA**

La fonctionnelle de corrélation la plus populaire est celle de Lee, Yang et Parr [39] qui a pour forme :

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla\rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla\rho|^2 dr \quad (\text{II-96})$$

Où

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (\text{II-97})$$

$$\delta = C\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (\text{II-98})$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (\text{II-99})$$

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

Perdew et Wang [40] ont proposé une autre fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN, exprimée par:

$$E_C^{PW91} = \int \rho [\varepsilon_c(r_s) + H_1(t, r_s) + H_0(t, r_s)] \quad (\text{II-100})$$

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

et:

$$\frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II-101})$$

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2g\rho K_s} \quad (\text{II-102})$$

$$g = \frac{[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}]}{2} \quad (\text{II-103})$$

$$K_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{II-104})$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \text{Ln} \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (\text{II-105})$$

$$H_1 = \nu g^3 t^3 [C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7] \exp \left[-100g^4 \frac{k_s^2}{k_F^2} t^2 \right] \quad (\text{II-106})$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{1}{\exp(-2\alpha\varepsilon_c(r_s)/g^3\beta^2 - 1)} \quad (\text{II-107})$$

avec $\alpha = 0.09$, $\beta = \nu C_c(0)$, $\nu = (16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$, $C_c(0) = 0.004235$ et $C_x = 0.001667$.

Perdew (1986) a proposé une fonctionnelle de corrélation qui est très utilisée, elle est nommée P86 [41].

c. Fonctionnelles hybrides

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

Becke (1993) a hybridé sa fonctionnelle d'échange (B88) [38] et celle de corrélation de Perdew et Wang (PW91) [40], dans sa version B3 [42], laquelle est une généralisation de la méthode half-half (moitié-moitié), qui se réfère à l'approximation de la connexion adiabatique. Cette dernière permet de relier le système interagissant ($\lambda=1$) avec le système non interagissant ($\lambda=0$). L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation est donné par :

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (\text{II-108})$$

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

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_X^{exacte} + \frac{1}{2} (E_X^{LSD} + E_{XC}^{LSD}) \quad (\text{II-109})$$

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 :

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a (E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + b E_X^B + c E_C^{PW91} \quad (\text{II-110})$$

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 [40] par la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [39], 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 :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD} \quad (\text{II-111})$$

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

La fonctionnelle B3LYP est utilisée dans la version 2003 du programme de calculs Gaussian[43]

I.8 Les pseudopotentiels

L'approche du pseudopotentiel est basée sur le fait que la majorité des propriétés physico-chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. La distribution des électrons internes ou de cœur peut donc être considérée comme pratiquement invariante lorsque l'atome change d'environnement chimique.

Et étant donné que pour les atomes lourds, l'effet relativiste devient plus important pour les électrons proches du noyau, un moyen plus simple d'introduire cet effet est à travers l'utilisation des pseudopotentiels relativistes, qui sont construits à partir des calculs atomiques relativistes de tous les électrons.

Le concept de pseudopotentiel fut introduit pour la première fois par Fermi [44]. Par la suite Hellmann utilisa cette notion pour le calcul des niveaux d'énergie des métaux alcalins [45][46].

Les pseudopotentiels relativistes, non seulement réduisent le nombre d'électrons et donc la taille de la base, mais permettent aussi d'inclure l'effet relativiste dans des calculs non relativistes.

Dans ce travail, nous avons utilisé deux types de pseudopotentiels, ceux de Peterson [47,48] et ceux de Hay et Wadt [49].

Pour l'atome de tellure, dans l'étude des hétérocycles alternants, nous avons utilisé les pseudopotentiels de Peterson et al. notés *cc-pVTZ-PP*, qui sont en fait des bases corrélées « *correlated consistent* » mais pas pour tous les électrons. Stevens et al. ont utilisé un pseudopotentiel relativiste à cœur réduit, *small-core*, en effet les électrons $(n-1)spd$ (*semicore*), sont traités explicitement dans l'espace de valence et seulement les cœurs $[Ne]$, $[Ar]3d^{10}$ et $[Kr]4d^{10}4f^{14}$ des éléments post-*d* de la première, deuxième et troisième période respectivement sont remplacés par les pseudopotentiels.

Selon une comparaison des résultats avec des calculs relativistes de tous les électrons [45,46], ces pseudopotentiels sont de très haute qualité.

Pour le second type de pseudopotentiels, il s'agit de LANL2, un potentiel de cœur effectif incorporé dans la base double- ζ (LANL2DZ), *large-core*, en fait Hay et Wadt [49] ont construit un potentiel relativiste où à part les électrons de valence, tous les autres électrons ont été remplacés par un potentiel effectif, c'est ce qu'on appelle *large-core*.

Ce pseudopotentiel a été utilisé dans l'étude des hétérocycles alternés.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **79** (1926) 361
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84** (1927) 457
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24** (1928) 89
- [4] V. Fock, *Z. Physik*, **61** (1930) 126
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 210
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 509 ; *ibid*, **34** (1929) 1293
- [7] J. A. Pople, D. L. Beveridge, “Approximate Molecular Orbital Theory”, Mc Graw-Hill (Ed.), New York, (1970), 12, 31
- [8] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951) 69
- [9] L. C. Allen, A. M. Karro, *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960) 275
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36** (1930) 57; **42** (1930) 33
- [11] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **A200** (1950) 542
- [12] J. R. Lalanne, “Structure Electronique et Liaison Chimique”, Masson, Paris, (1992)
- [13] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **67** (1977) 5973
- [14] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 2823
- [15] B. Roos, P. Siegbahn, *Theor. Chem. Acta*, **17** (1970) 199
- [16] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 2657
- [17] J. A. Pople, “Modern Theoretical Chemistry”, H. F. Schaefer (Ed.), New York, Plenum Press, **4** (1977)
- [18] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.*, **27** (1974) 209
- [19] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.*, **4** (1983) 294
- [20] S. Wilson, “Electron Correlation in Molecules”, Clarendon Press, Oxford, (1984)
- [21] P. O. Löwding, *Rev. Mod. Phys.*, **35** (1963) 496; *ibid*, *Adv. Chem.*, **14** (1969) 283
- [22] I. Shavitt, “Methods of electronic structure theory”, H. F. Schaefer (Ed.), Plenum Press, New York, (1977)
- [23] A. Julg, “Chimie Quantique Structurale et Eléments de Spectroscopie Théorique”, OPU, Alger, (1978)
- [24] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46** (1934) 618
- [25] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, **10** (1976) 1
- [26] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23** (1927) 542

- [27] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei.*, **6** (1926) 602
- [28] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26** (1930) 376
- [29] E. Wigner, *Phys. Rev.*, **40** (1932) 749
- [30] C. F. Von Weiszacker, *Z. Physik*, **96** (1936) 431
- [31] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136** (1964) 864
- [32] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140** (1965) 1133
- [33] S. J. Vosko, L. Wilk, Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200
- [34] D. M. Ceperly, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 566
- [35] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **91** (1991) 651
- [36] W. Koch, M. C. Holthausen, “Chemist’s Guid to Density Functional Theory”, Wiley-VCH, New York, (2001)
- [37] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. B*, **33** (1986) 8800
- [38] A. D. Becke, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 3098
- [39] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37** (1988) 785
- [40] J. P. Perdew, Y. Wang, “Electronic structure of solid”, P. Ziesche, H. Eschrig (Ed.), *Academie Verlag, Berlin*, (1991)
- [41] J. P. Perdew, *Phys. B*, **33** (1986) 8822
- [42] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1992) 1372
- [43] 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)
- [44] E. Fermi, *Nuovo Cimento* 11 (1934) p157.

-
- [45] H. Hellmaan « *A new approximation method in the problem of many electrons* » 3(1) (1953) 61.
- [46] H. Hellmaan and W.Kassatotschkin, *Acta Physichim. URSS* 5 (1952) 23.
- [47] K.A. Peterson, *J.Chem.phys.* 119(21) (2003) 11099.
- [48] K.A. Peterson, E. Goll, H. Stoll and, M. Dolg, *J.Chem.Phys.* 119(21) (2003) 11113.
- [49] P.J. Hay et W.R. Wadt, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potential for K to Au including the outermost core orbitals”, *J.Chem.Phys.* 82 (1985) 299 .

Chapitre II

Résultats et Discussion

II.1-Introduction

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à une série d'hétérocycles alternants insaturés de type X_4Y_4 où $X=Se, Te$ et $Y=N, P$ et de leurs ions $X_4Y_4^+$ et $X_4Y_4^-$. Cette étude relativement complète, incluant en particulier la détermination de la conformation préférentielle, est cependant nécessaire pour qu'il soit possible de se prononcer de façon crédible, sur la structure et les propriétés de ces composés. En effet, l'optimisation de la géométrie de ces systèmes moléculaires non rigides a été réalisée dans les divers groupes de symétrie compatibles avec la formule développée du chimiste. Nous examinerons, successivement, les questions de la géométrie moléculaire, les problèmes liés à la stabilité thermodynamique de l'état fondamental, les diverses grandeurs moléculaires, spectroscopiques et les distributions de charges.

II.2-Méthode de calcul

Les calculs ont été effectués au moyen de la méthode DFT [3] avec les deux approches hybrides DFT désignées par B3LYP [4] et PBE1PBE [5]. Les optimisations ont été adaptées avec une utilisation appropriée des contraintes de symétrie et les points stationnaires obtenus caractérisés par un calcul de fréquences harmoniques. Ce sont les bases, double- ξ de Hay et Wadt [6], LANL2DZ, et la base de corrélation consistant $cc-pVTZ$ et leurs pseudo potentiels relativistes associés $cc-pVTZ-PP$ [7,8] qui ont été utilisées.

II. 3 Etude préliminaire

Un calcul préliminaire a été effectué sur des hétérocycles alternants de petites tailles de type X_2Y_2 avec $X=Se, Te$ et $Y=N, P$ où pour Se_2N_2 , nous disposons de données expérimentales [9]. Ce travail nous a semblé nécessaire afin de justifier notre démarche calculatoire, faute de données expérimentales pour cette classe de composés. L'optimisation de la géométrie a été effectuée au niveau des deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE, en utilisant les pseudopotentiels $cc-pVTZ-PP$.

Les paramètres géométriques calculés sont regroupés dans le tableau 1, et sont comparés aux résultats obtenus aux niveaux HF,CASSCF[10] et CCSD(T)[9] par d'autres travaux théoriques.

Tableau 1 : longueurs de liaisons X-Y en Å, des hétérocycles X₂Y₂ avec X=Te, Se et Y=N,P.

Méthodes	Te ₂ N ₂	Te ₂ P ₂	Se ₂ N ₂	Se ₂ P ₂
X-Y				
B3LYP	2,001	2,443	1,809	2,412
PBE1PBE	1,979	2,412	1,789	2,213
CASSCF (2,2)(a)	2,004	2,455	1,794	2,231
CCSD (T) (b)			1,816	
HF (a)	1,953	2,417	1,794	2,231
Expérimentale (a)			1,807	

Commentaires : X-Y : représente la distance internucléaire en Å ; Réf (a) : [9];
Réf (b) : [10] ;

L'écart entre la longueur de liaison Se-N calculée et la longueur de liaison expérimentale est de 0,047 Å au niveau HF, de 0,013 Å au niveau CASSCF (2,2) et de 0,009 Å au niveau CCSD (T). L'écart obtenu dans ce travail est de 0,002 Å avec B3LYP, il est bien inférieur aux écarts calculés avec CASSCF (2,2) et CCSD (T). Cela nous réconfortera dans le choix de la fonctionnelle B3LYP. Comparée aux méthodes théoriques de haut niveau telles que CASSCF (2,2) et CCSD (T), on peut donc estimer que la fonctionnelle hybride B3LYP donne d'excellents résultats. L'écart entre la longueur de liaison calculée au niveau B3LYP et celle obtenue avec CASSCF (2,2) est de 0,012 Å pour Te-P et 0,199 Å pour Se-P.

Notons aussi que PBE1PBE donne de bons résultats mais avec une sous estimation de 0,018 Å sur la longueur de liaison. L'ensemble des résultats obtenus dans ce travail préliminaire semble justifier notre choix des fonctionnelles.

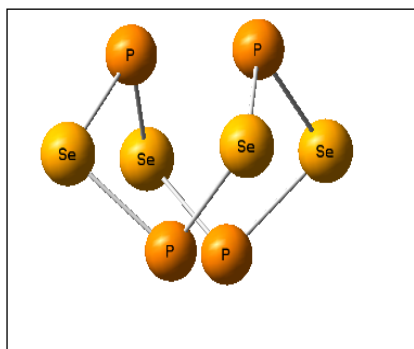
II.4 Etude théorique des hétérocycles X₄Y₄ et leurs monocations X₄Y₄⁺¹ et monoanions X₄Y₄⁻¹ avec X=Te, Se et Y=N, P

Parmi les hétérocycles étudiés dans ce travail, seulement Se₄N₄ a été synthétisé et dont on dispose de données expérimentales. Il a une structure cage de symétrie D_{2d}, similaire à son homologue le cyclotétrathiazène S₄N₄.

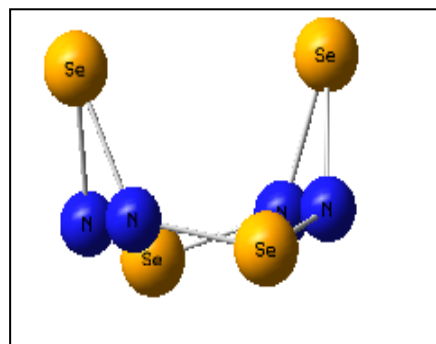
Il nous a semblé donc judicieux d'optimiser la géométrie des hétérocycles de type X_4Y_4 dans les divers groupes ponctuels de symétrie compatibles avec la formule développée du chimiste, représentée dans les figures 1 et 2.

Les calculs ont été effectués au moyen de la méthode DFT (B3LYP et PBE1PBE) en utilisant les bases LANL2DZ et *cc-pVTZ* et leurs pseudopotentiels, avec le programme Gaussian G03. Cette étude a été complétée par un calcul des paramètres géométriques au niveau des fonctionnelles GGABP, GGABLYP, LDA en utilisant les bases TZP, QZ4P au moyen du logiciel ADF 2007.

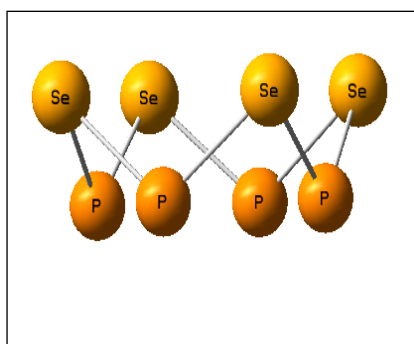
Figure 1 : Différentes structures géométriques de Se_4N_4 et Se_4P_4



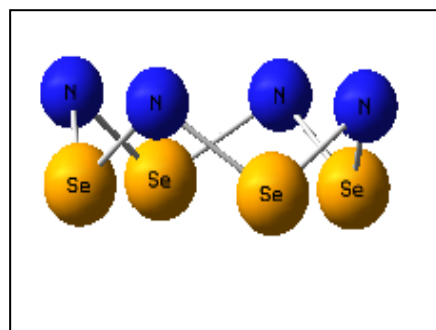
Se_4P_4 C_{2v}



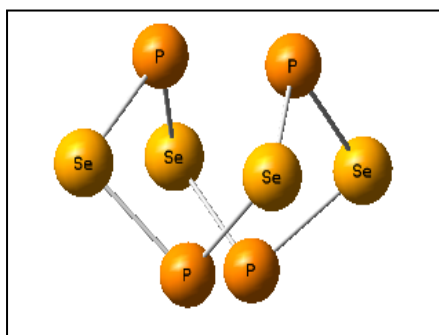
Se_4N_4 C_{2v}



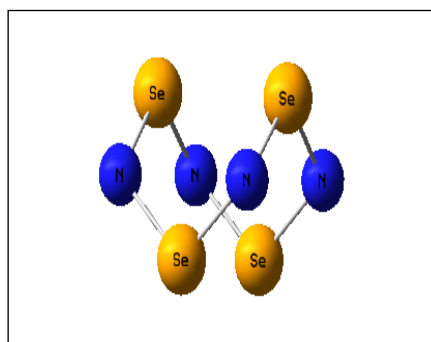
Se_4P_4 C_{4v}



Se_4N_4 C_{4v}

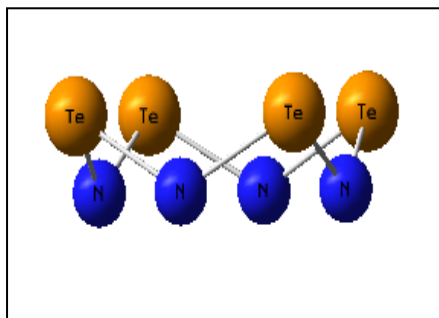


Se_4P_4 D_{2d}

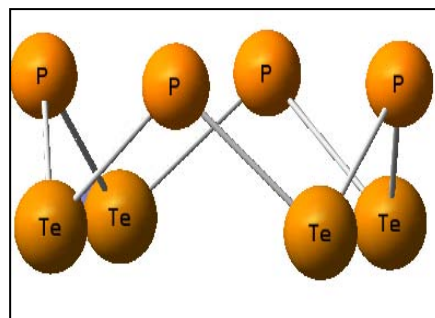


Se_4N_4 D_{2d}

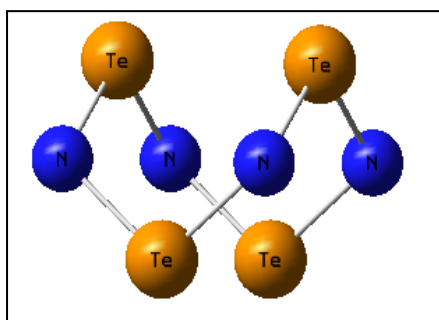
Figure 2 : Différentes structures géométriques de Te_4N_4 et Te_4P_4



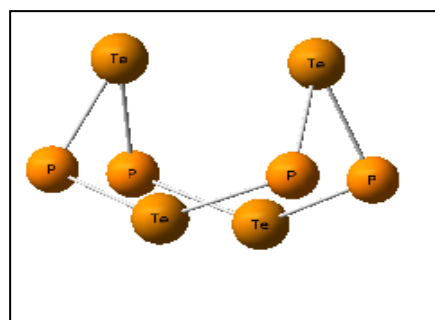
Te_4N_4 C_{4v}



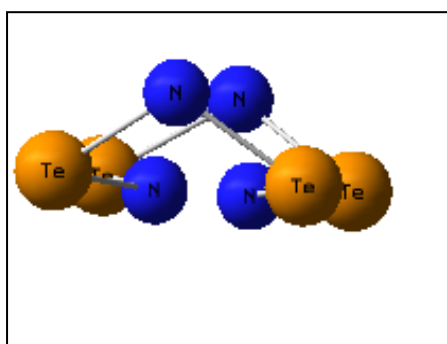
Te_4P_4 C_{4v}



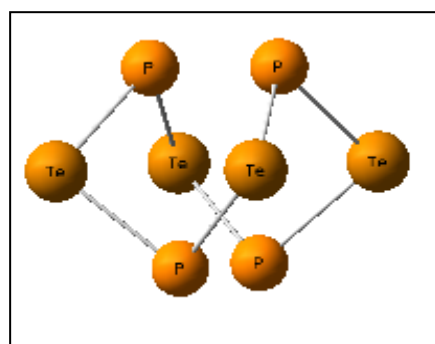
Te_4N_4 D_{2d}



Te_4P_4 C_{2v}



Te_4N_4 C_{2v}



Te_4P_4 D_{2d}

II.4.1 Stabilité de X_4Y_4 et ses ions

II.4.2 Systèmes neutres

Toutes les structures moléculaires ont été optimisées avec contrainte de symétrie et les points stationnaires obtenus caractérisés par un calcul de fréquences harmoniques. Dans les Tableaux (2-5) sont reportées les énergies électroniques totales de Se_4N_4 , Se_4P_4 , Te_4N_4 , Te_4P_4 respectivement. Certaines cases sont vides elles correspondent soit à des états métastables c'est-à-dire des états d'équilibre avec des fréquences imaginaires, soit à un état où le calcul d'optimisation n'a pas convergé.

Tableau 2 : Energies électroniques totales de Se_4N_4 en Harte (H)

Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP
C2v	-255,5763	--	-255,3316	--
C4v	--	--	--	-1711,1491
D2d	-255,5837	-1711,9063	-255,3361	-1711,3207

Commentaires : Les cases vides correspondent aux états métastables des hétérocycles Se_4N_4 c'est-à-dire pour lesquelles on a obtenu des fréquences imaginaires.

Tableau 3 : Energies électroniques totales de Se_4P_4 en Hartree (H)

Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP
C2v	-68,8167	-2858,6866	-62,9674	-2857,7824
C4v	-62,8252	--	-62,8464	--
D2d	-62,9325	-2858,6866	-62,9674	-2857,7824

Commentaires : Pour l'hétérocycle Se_4P_4 on a obtenu seulement deux états métastables de symétrie C_{4v} aux niveaux des deux fonctionnelles avec la base cc-pVTZ-pp.

Tableau 4 : Energies électroniques totales de Te_4N_4 en Hartree (H)

Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP
<i>base</i>				
C2v	-250,9375	--	-250,720861	-1290,8052
C4v	--	--	--	--
D2d	-250,96	-1291,3859	-250,720862	-1290,8528

Commentaires : Les cases vides correspondent aux états métastables des hétérocycles Te_4N_4 pour lesquelles on a obtenu des fréquences imaginaires.

Tableau 5 : Energies électroniques totales de Te_4P_4 en Hartree (H)

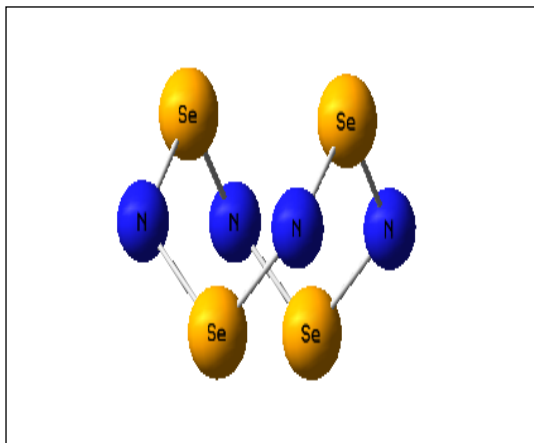
Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP
<i>base</i>				
C2v	-58,2077	--	--	-2437,193
C4v	-58,1396	--	-58,1772	-2437,1267
D2d	-58,2426	-2438,048	-58,2941	-2437,285

Commentaires : Les cases vides correspondent aux états métastables des hétérocycles Te_4P_4 pour lesquelles on a obtenu des fréquences imaginaires.

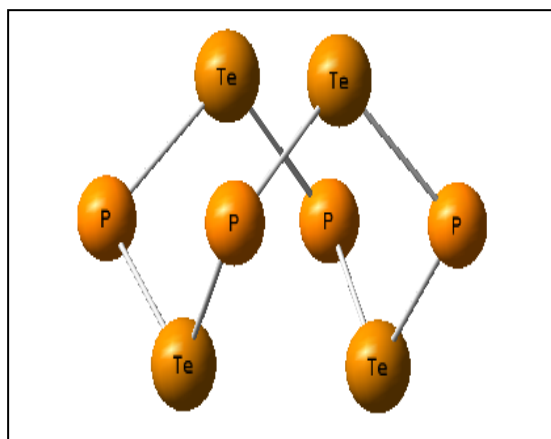
L'examen des tableaux (2-5), montre une différence significative entre les valeurs des énergies électroniques totales calculées avec les deux pseudopotentiels LANL2DZ et *cc-pVTZ-PP*, ceci est certainement dû au fait que les pseudopotentiels *cc-pVTZ-PP* sont des pseudopotentiels à cœur très réduit. En effet, les deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE donnent de plus grandes énergies avec les pseudopotentiels relatifs à la base LANL2DZ. Les plus basses énergies sont données avec les pseudopotentiels relatifs à la base *cc-pVTZ* (*cc-pVTZ-PP*).

Les deux fonctionnelles, toutes deux, accordent la même symétrie D_{2d} au conformère le plus stable pour les quatre hétérocycles X_4Y_4 (figure 3). Pour Se_4N_4 ce résultat est en accord avec la géométrie expérimentale. Notons aussi que dans cette structure D_{2d} le plan carré est formé par les atomes les plus électronégatifs et les moins électronégatifs sont de part et d'autre de ce carré (figure 3).

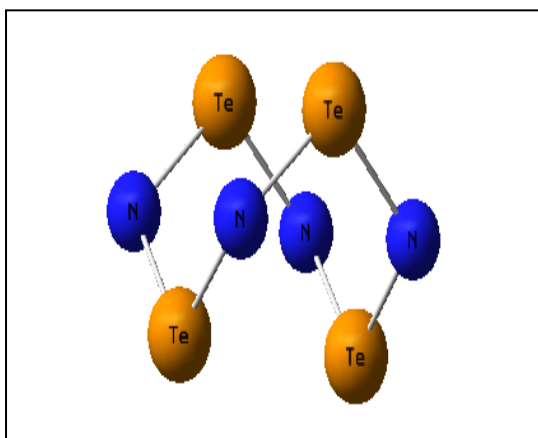
Figure 3 : Structure des conformères les plus stables



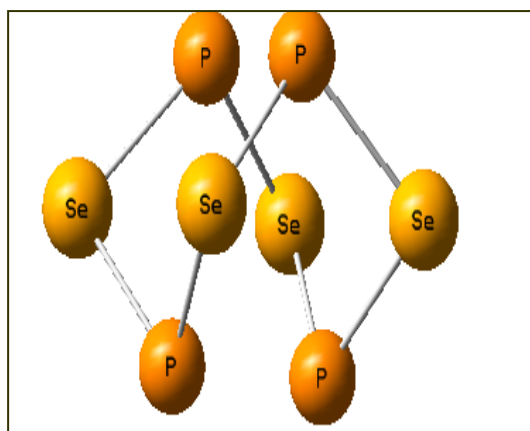
$Se_4N_4 D_{2d}$



$Te_4P_4 D_{2d}$



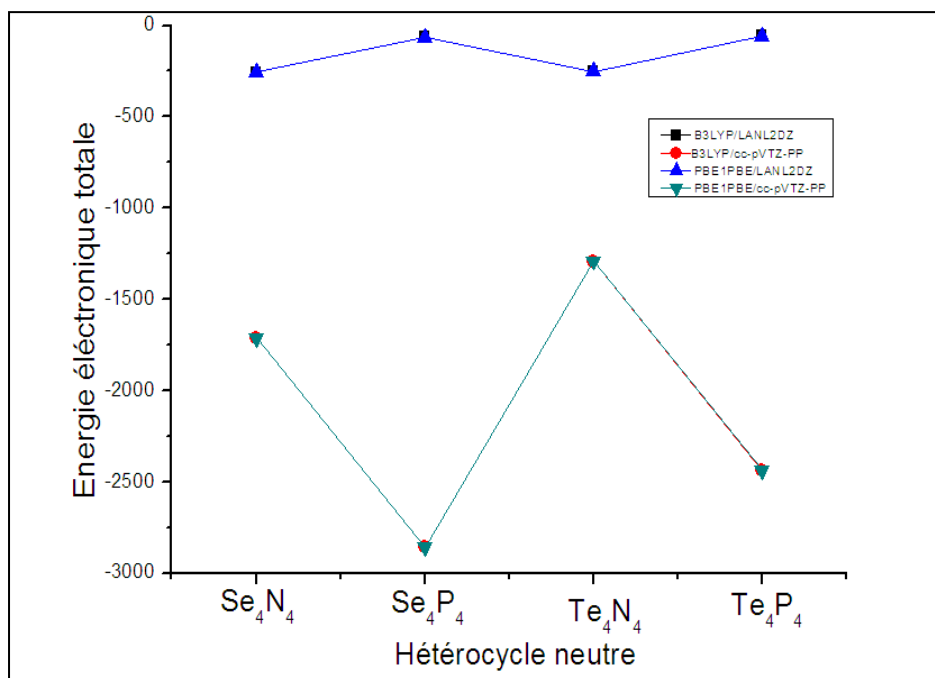
$Te_4N_4 D_{2d}$



$Se_4P_4 D_{2d}$

L'évolution des énergies électroniques totales en fonction des fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE au moyen des bases LANL2DZ et *cc-pVTZ-PP*, des hétérocycles X_4Y_4 , où $X=Se$, lorsque $Y=N$ et P ; et $X=Te$, lorsque $Y=N$ et P , est représentée sur la figure 4.

Figure 4 : Evolution des énergies électroniques totales des hétérocycles X_4Y_4 .



L'examen de cette figure montre qu'avec une base donnée les deux fonctionnelles donnent des variations d'énergie identiques. En effet, avec la base LANL2DZ, on a deux courbes superposées avec les deux fonctionnelles, qui indiquent qu'avec le même chalcogène X, lorsque la différence d'électronégativité entre X et Y diminue, l'énergie électronique totale de l'hétérocycle X_4Y_4 augmente, tandis qu'avec la base *cc-pVTZ-PP*, on a également les deux courbes superposées mais avec un effet inverse, l'énergie diminue lorsque la différence d'électronégativité entre X et Y diminue.

II. 4.3 Les cations $X_4Y_4^+$

L'optimisation de la géométrie de ces systèmes ioniques a été réalisée dans les divers groupes de symétrie C_{2v} , C_{4v} , D_{2d} , D_{2h} de symétrie compatibles avec la formule développée du chimiste de $X_4Y_4^+$. Les énergies électroniques totales des structures stables sont reportées dans le tableau 6. Notons d'abord, que pour certains calculs, il

n'y a pas eu de convergence dans le processus d'optimisation de la géométrie.

L'examen de ce tableau montre que les deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE donnent de plus grandes énergies avec les pseudopotentiels relatifs à LANL2DZ. Les plus basses énergies sont données avec les pseudopotentiels relatifs à *cc-pVTZ* (*cc-pVTZ-PP*).

Les deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE attribuent, toutes deux, au conformère de symétrie D_{2d} , une plus grande stabilité pour les cations $Se_4N_4^{+1}$ et $Se_4P_4^{+1}$ tandis qu'au conformère de symétrie C_{2v} , une plus grande stabilité pour les deux autres hétérocycles de tellure, $Te_4P_4^{+1}$ et $Te_4N_4^{+1}$. Soulignons que quel que soit la conformation du cation ce sont les atomes les plus électronégatifs qui sont dans le même plan.

Tableau 6 : Energies électroniques totales de $X_4Y_4^{+1}$ en Hartree (H)

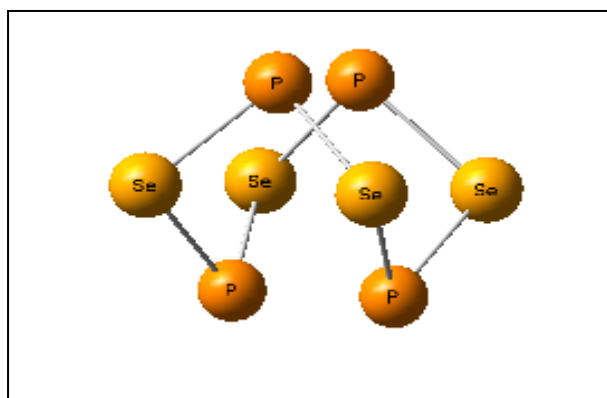
Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP
Base				
$Se_4N_4^{+1}$	-255,2865	-1711,5967	-254,0294	-1711,0092
D_{2d} (N)				
$Se_4P_4^{+1}$	-62,6206	-2858,4051	-62,6473	-2857,4984
D_{2d} (Se)				
$Te_4N_4^{+1}$	-250,7492	-1291,1101	-250,4995	-1290,5563
C_{2v} (N)				
$Te_4P_4^{+1}$	-57,9328	-2437,8444	-57,9716	-2437,0073
C_{2v} (P)				

Commentaires : D_{2d} (X) : les atomes X dans le plan et C_{2v} (X) : symétrie C_{2v} les atomes X dans le plan.

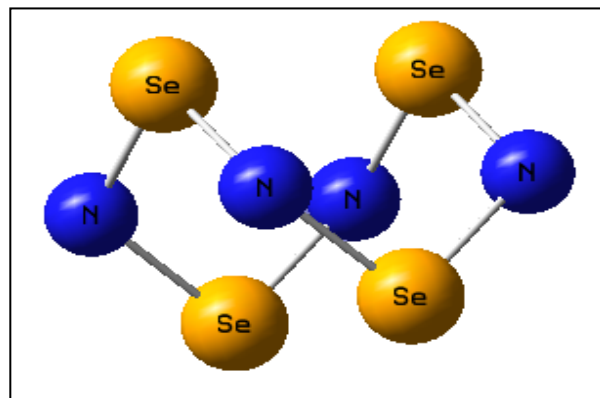
Les conformations les plus stables sont représentées sur la figure 5.

L'évolution des énergies électroniques des cations est représentée sur la figure 6.

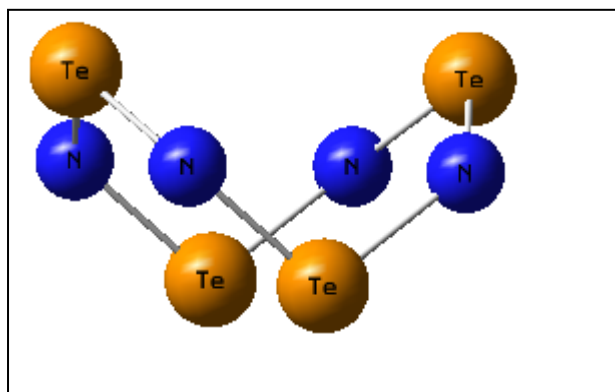
Figure 5 : Structures géométriques des conformères les plus stables des cations.



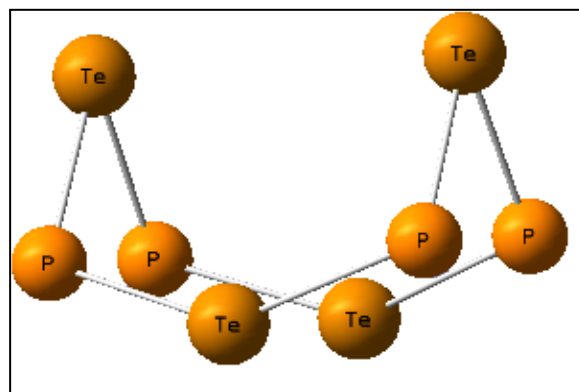
$Se_4P_4^{+1} D_{2d} (Se)$



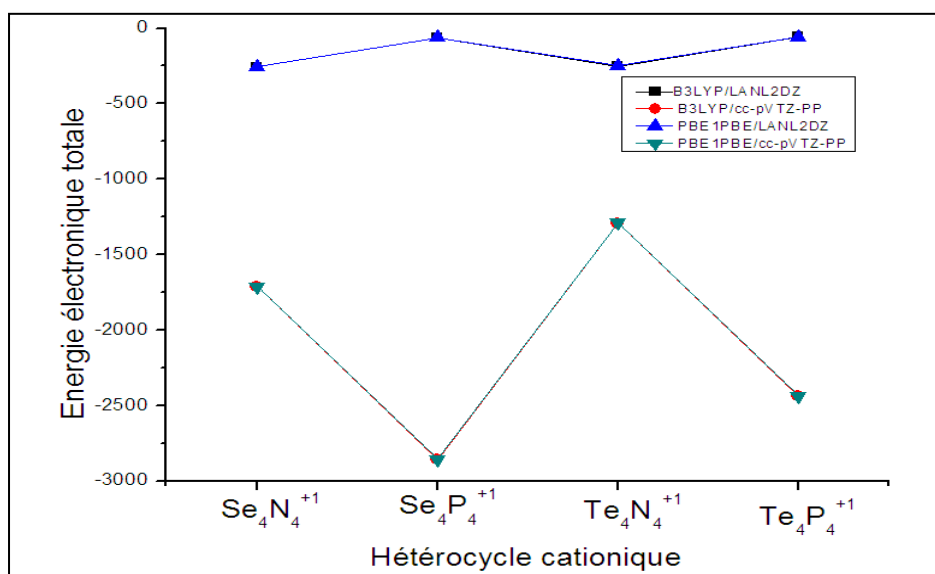
$Se_4N_4^{+1} D_{2d} (N)$



$Te_4N_4^{+1} C_{2v} (N)$



$Te_4P_4^{+} C_{2v} (P)$

Figure 6 : Energies électroniques totales des cations $X_4Y_4^{+1}$ 

L'examen de cette figure montre qu'avec une base donnée les deux fonctionnelles donnent des variations d'énergie identiques on retrouve les mêmes variations qu'avec les systèmes neutres. En effet, avec la base LANL2DZ, on a deux courbes superposées avec les deux fonctionnelles, qui indiquent qu'avec le même chalcogène X, lorsque la différence d'électronégativité entre X et Y diminue, l'énergie électronique totale du cation $X_4Y_4^{+}$ augmente, tandis qu'avec la base *cc-pVTZ-PP*, on a également les deux courbes superposées mais avec un effet inverse, l'énergie diminue lorsque la différence d'électronégativité entre X et Y diminue.

II. 4.4 Les anions $X_4Y_4^{-1}$

L'optimisation de la géométrie de ces systèmes anioniques a été réalisée dans les divers groupes de symétrie C_{2v} , C_{4v} , D_{2d} , D_{2h} . Notons d'abord, que pour certains calculs, il n'y a pas eu de convergence dans le processus d'optimisation de la géométrie.

Dans le tableau 7, ont été reportées les énergies électroniques totales des conformères les plus stables pour les anions.

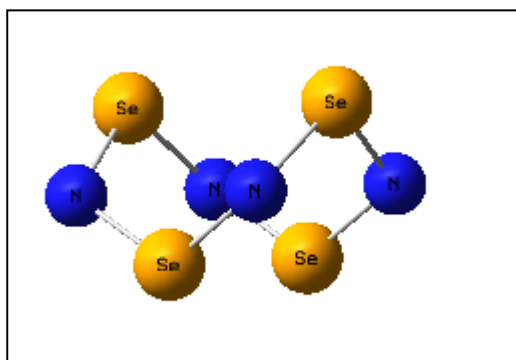
Tableau 7 : Energies électroniques totales des anions $X_4Y_4^-$ en Hartree (H)

Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP
Se ₄ N ₄ ⁻¹	-255,6837	-1711,9718	-255,4382	-1711,38
C _{2v} (N)				
Se ₄ P ₄ ⁻¹	-62,9831	-2858,7399	-63,0597	-2857,9268
C _{2v} (Se)				
Te ₄ N ₄ ⁻¹	-251,0438	-1291,3952	-250,8859	-1290,8414
C _{2v} (N)				
Te ₄ P ₄ ⁻¹	-58,2696	--	-58,3878	-2437,3456
C _{2v} (Te)				

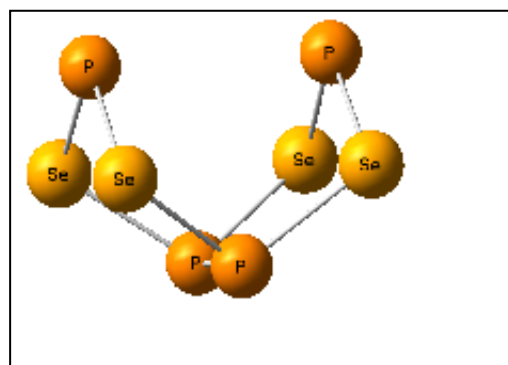
Commentaires : C_{2v} (X), les atomes X sont dans le plan.

Les valeurs des énergies électroniques totales calculées nous font remarquées que le conformère le plus stable optimisé aux niveaux des deux fonctionnelles et les deux bases utilisées des quatre hétérocycles anioniques Se₄N₄⁻¹, Se₄P₄⁻¹, Te₄N₄⁻¹, Te₄P₄⁻¹ est de symétrie C_{2v}, qui sont représentées sur la figure 6.

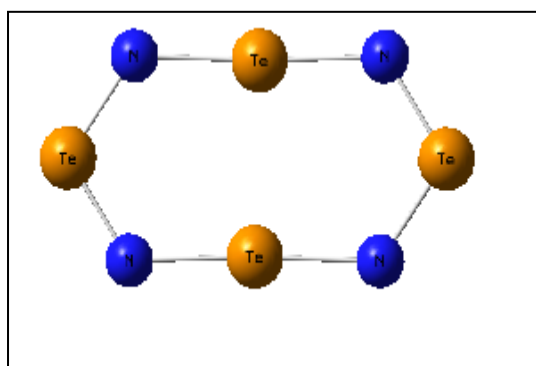
Figure 6 : Structures géométriques des conformères les plus stables des anions



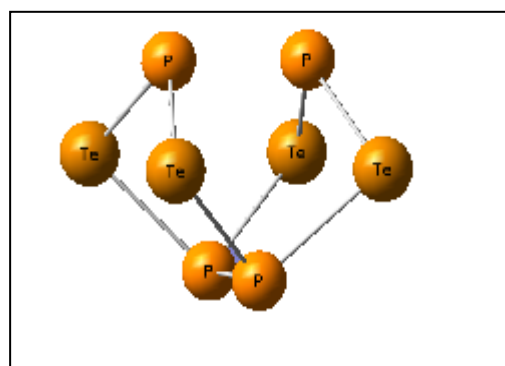
$\text{Se}_4\text{N}_4^{-1} C_{2v}(\text{N})$



$\text{Se}_4\text{P}_4^{-1} C_{2v}(\text{Se})$



$\text{Te}_4\text{N}_4^{-1} C_{2v}(\text{N})$

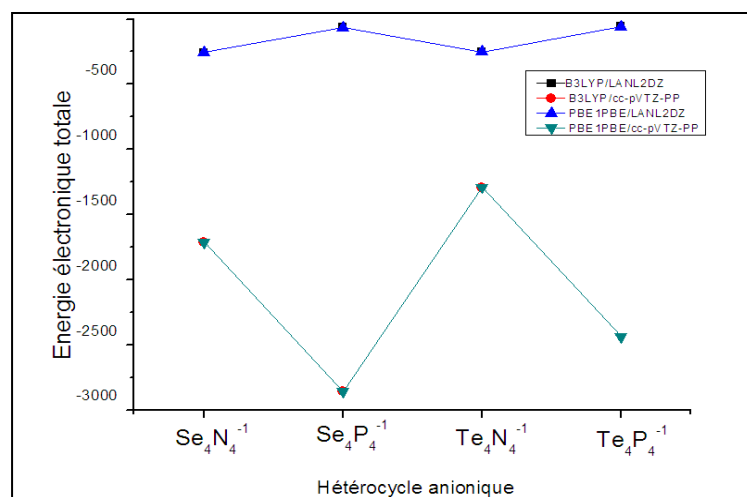


$\text{Te}_4\text{P}_4^{-1} C_{2v}(\text{Te})$

Notons aussi que B3LYP, PBE1PBE avec la base *cc-pVTZ-PP* donnent toute deux des énergies électroniques totales très proches, ne dépassant pas 1Hartree. Dans ces conformations on retrouve l'atome le plus électronégatif dans le plan pour $\text{Se}_4\text{N}_4^{-1}$, $\text{Se}_4\text{P}_4^{-1}$, $\text{Te}_4\text{N}_4^{-1}$, à l'exception de $\text{Te}_4\text{P}_4^{-1}$ où Te est dans le plan dont l'électronégative (2,1) est très proche de celle du phosphore (2,19).

L'évolution des énergies électroniques des anions est reportée sur la figure 7.

Figure 7 : Energies électroniques des anions $X_4Y_4^-$.



Dans cette figure on relève les mêmes remarques que pour les entités neutres et les cations.

II.5 Géométries de X_4Y_4 et ses ions

II.5.1 Molécules neutres

Nous avons reporté dans le tableau 8 les paramètres géométriques calculés (longueurs de liaison en Å et angles de valence en degré (°)) des différents hétérocycles étudiés dans leur conformation la plus stable (D_{2d}).

Tableau 8 : Longueurs de liaison d (Å) et angles de valences (degré) de X_4Y_4 dans sa structure la plus stable ($X= Se$ ou Te et $Y= N$ ou P).

Méthode	B3LYP		PBE1PBE		Exp(*)
	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	
d_{Se-N}	1,784	1,878	1,767	1,857	1,769-1,8
$\angle SeNSe$	113,6	118,9	112,02	118,05	110,7-113,7
$\angle NSeN$	104,8	105,5	104,08	104,3	102,0-102,3
d_{Se-P}	2,287	2,447	2,257	2,423	
$\angle SePSe$	94,5	97,1	94,3	94,03	
$\angle PSeP$	95,9	94,2	95,7	96,9	
d_{Te-N}	1,971	1,991	1,952	1,987	
$\angle TeNTe$	88,9	89,8	89,8	84,4	
$\angle NTeN$	103,07	103,6	102,5	102,4	
d_{Te-P}	2,445	2,642	2,453	2,613	
$\angle TePTe$	95,6	92,7	92,3	92,4	
$\angle PTeP$	84,5	90	92,7	93,7	

*Référence [11]

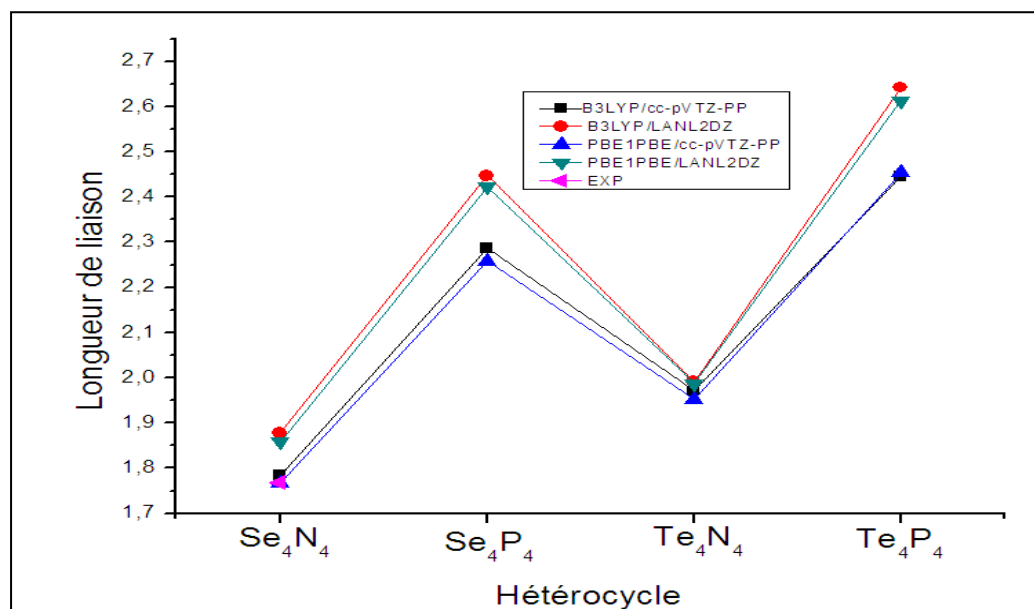
L'analyse de ce tableau montre que, quelle que soit la base utilisée, les deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE donnent des résultats très proches.

Pour l'hétérocycle alternant Se_4N_4 pour lequel les paramètres expérimentaux existent, la longueur de liaison calculée au niveau des deux fonctionnelles la base cc-pVTZ-PP est dans l'intervalle d'estimation de la longueur de liaison expérimentale.

Soulignons que l'interaction $Se \dots Se$ calculée de 2,89 Å, est nettement supérieure à la valeur mesurée, (2,34-2,75) Å, cela est certainement dû au fait que les calculs sont effectués sur la molécule isolée (état gazeux) où l'on a moins de contraintes de l'environnement qu'à l'état solide qui correspond à la valeur mesurée.

Par ailleurs pour les autres hétérocycles Se_4P_4 , Te_4N_4 , Te_4P_4 dont on ne dispose pas de données expérimentales et vu les résultats concernant Se_4N_4 on peut estimer que les paramètres calculés sont acceptables. L'évolution des longueurs de liaisons des différents hétérocycles est représentée sur la figure 8.

Figure 8 : Longueur de liaison des hétérocycles neutres



La polarisation d'une liaison dépend de la différence d'électronégativité entre les atomes liés, plus cette différence est importante, plus la liaison est polarisée et plus elle est courte.

Dans cette figure, l'évolution des valeurs de longueur de liaison est pratiquement la même avec les deux fonctionnelles, on note la plus petite longueur de liaison est Se-N ensuite Te-N, Se-P, la liaison la plus longue est celle de Te-P ; ce résultat est cohérent avec le concept d'électronégativité prévu par Pauling. Rappelons que l'électronégativité selon l'échelle de Pauling est pour l'atome N égale à 3,04, pour Se égale à 2,55, pour P égale à 2,19 et pour Te à 2,1.

II-5.2 L'étude des géométries optimisées par le logiciel ADF

Faute de données expérimentales pour cette classe de composés, et pour des raisons comparatives, il nous a semblé donc, utile d'optimiser les géométries obtenues pour les conformères stables des entités neutres au moyen du programme ADF 2007[12]. Cette étude a été menée au niveau des fonctionnelles GGABP [13], GGABLYP [14], LDA [15] en utilisant les bases, TZP, TZ2P, QZ4P [16].

Les paramètres structuraux calculés sont représentés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Les longueurs de liaisons en Å et les angles de valences en °, de X_4Y_4 dans sa structure la plus stable ($X= Se$ ou Te et $Y= N$ ou P).

Paramètres géométriques	GGABP/TZP	GGABLYP/TZP	LDA/TZP	LDA/QZ4P	Exp(*)
$d_{Se-P=}$	2,293	2,321	2,242	2,217	
$< SePSe=$	105,5	107,2	104	102,8	--
$< PSeP=$	104,8	106,2	103,6	103,8	
$d_{Se-N=}$	1,859	1,88	1,812	1,769	1,769-1,8
$< SeNSe$	112,9	113,7	112,4	112,4	110,7-113,7
$< NSeN$	104,6	105,2	103,7	104	102,0-102,3
$d_{Te-N=}$	2,053	2,072	1,948	1,956	
$< TeNTe$	116,1	117,3	114,2	112,9	--
$< NTeN$	103,9	104,6	102,5	102,6	
$d_{Te-P=}$	2,524	2,554	2,939	1,412	
$< TePTe$	105,7	116,9	102,2	103,3	--
$< PTeP$	103,7	105,1	102,1	102,4	

*correspond à la référence [11]

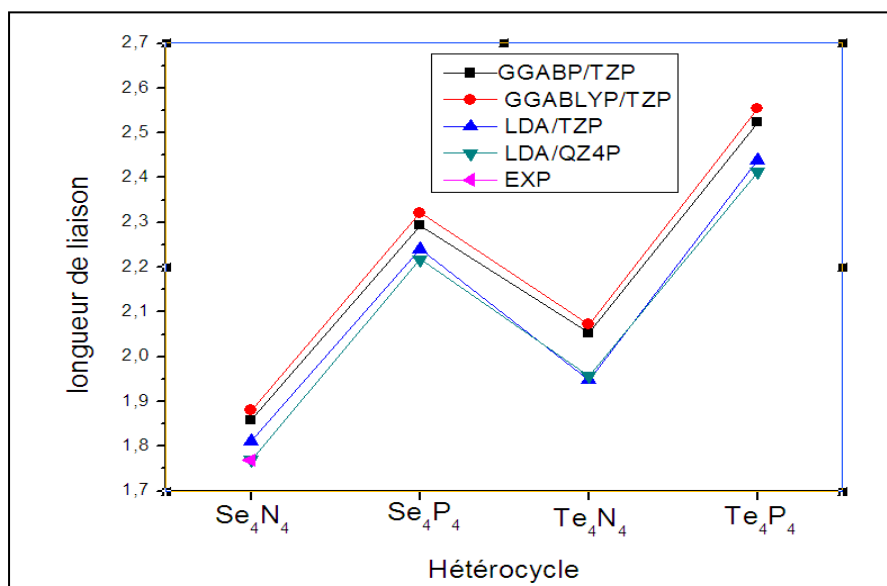
L'examen du tableau 9 montre que, les paramètres structuraux calculés aux niveaux des différentes fonctionnelles diffèrent. En effet la GGABLYP surestime les longueurs de liaison, et la fonctionnelle LDA donnent de meilleurs résultats. Nous soulignons aussi que ces paramètres géométriques se rapprochent des valeurs expérimentales en utilisant des bases de plus en plus étendues, d'où l'obtention de meilleurs résultats au niveau de la fonctionnelle LDA avec la base QZ4P. La valeur de la longueur de liaison Se-N est de 1,769 Å en parfait accord avec la valeur expérimentale.

Les paramètres géométriques calculés au niveau des deux logiciels, sont en accord en ce qui concerne les longueurs de liaisons et les angles de valences.

Pour l'hétérocycle Se_4N_4 , la longueur de liaison Se-N calculée au niveau G03 est de 1,784 Å, au niveau d'ADF on trouve 1,769 Å on note une différence de quelque centième d'Å. Cet écart est 0,0 Å pour la longueur de liaison Se-P. Concernant la longueur de liaison Te-N il est de 0,004 Å et enfin pour Te_4P_4 l'écart est de 0,041 Å.

Sur la figure 9 sont reportés les longueurs de liaisons en fonctions des hétérocycles étudiés.

Figure 9 : Longueur de liaison en Å des conformères les plus stables.



En examinant l'évolution des longueurs de liaisons calculées au niveau de la DFT au moyen du programme ADF 2007, est la même que celle observée avec le programme Gaussian G03 [17]. Une superposition de la longueur de liaison calculée au niveau LDA avec la base QZ4P et la valeur expérimentale pour la longueur de liaison Se-N.

II-5.3 Les cations

Le tableau 10 rassemble les paramètres géométriques calculés (longueurs de liaison en Å et angles de valence en degré (°)) des cations $X_4Y_4^{+1}$ dans leur conformation la plus stable.

Tableau 10 : les longueurs de liaisons sont représentées en Å et les angles de valences en (°), de $X_4Y_4^{+1}$ dans sa structure la plus stable ($X= Se$ ou Te et $Y= N$ ou P).

Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ
d_{Se-N}	1,821	1,878	1,767	1,857
$\angle NSeN$	113,2	118,9	112,02	118,05
$\angle SeNSe$	139,9	105,5	104,08	104,3
d_{Se-P}	2,468	2,447	2,257	2,423
$\angle PSeP$	99,4	97,1	94,3	94,03
$\angle SePSe$	91,6	94,2	95,7	96,9
d_{Te-N}	1,892	1,991	1,952	1,987
$\angle NTeN$	108,6	89,8	89,8	84,4
$\angle TeNTe$	112,7	103,6	102,5	102,4
d_{Te-P} (Å)	2,619	2,642	2,453	2,613
$\angle TePTe$	49,3	92,7	92,3	92,4
$\angle PTeP$	111,4	90	92,7	93,7

L'examen de ce tableau montre qu'avec la base LANL2DZ les paramètres géométriques obtenus avec les deux fonctionnelles sont légèrement différents. En effet, l'écart entre la longueur de liaison Se-N calculée au niveau de B3LYP et PBE1PBE est de 0,021Å, alors qu'il est de 0,024Å pour Se-P et pour Te-N, et Te-P, il est de 0,004Å et 0,029Å respectivement. En utilisant la base cc-pVTZ-PP, les différences notées sur les longueurs de liaisons Se-N, Se-P, Te-N et Te-P sont respectivement de 0,054 Å, 0,211Å, 0,06Å et de 0,166Å.

II-5.4 Les anions

Le tableau 11 rassemble les paramètres géométriques calculés (longueurs de liaison en Å et angles de valence en degré (°)) des anions $X_4Y_4^{-1}$ dans leur conformation la plus stable.

Tableau 11 : les longueurs de liaisons sont représentées en Å et les angles de valences en ($^{\circ}$), de $X_4Y_4^{-1}$ dans sa structure la plus stable (X= Se ou Te et Y= N ou P).

Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ
d_{Se-N}	1,832	1,879	1,767	1,864
< NSeN	103,05	103,5	112,02	102,3
< SeNSe	115,2	117,7	104,08	116,9
d_{Se-P}	2,251	2,423	2,243	2,398
< PSeP	94,3	92,4	99,9	98,60
< SePSe	99,3	103,8	101,9	98,9
d_{Te-N}	1,912	2,038	1,892	2,032
< NTeN	109,08	102,3	108,9	101,3
< TeNTe	123,7	123,2	123,4	121,5
d_{Te-P}	--	2,571	2,446	2,613
< TePTe	--	100,1	96,9	92,4
< PTeP	--	118,4	90,7	93,7

Concernant les longueurs de liaison, l'examen de ce tableau montre qu'il y'a une différences significatives entre les valeurs données par les deux fonctionnelles. Avec la base LANL2DZ, l'écart donné est de 0,015 Å pour la longueur Se-N, 0,025 Å pour Se-P et de 0,006 Å et 0,042 Å pour Te-N et Te-P respectivement.

Et en utilisant la base cc-pVTZ-PP, cet écart entre les longueurs de liaisons calculées est de 0,065 Å, 0,008 Å, 0,02 Å et 0,042 Å respectivement pour Se-N, Se-P, Te-N, Te-P.

II-6 Calcul des fréquences de vibration et spectre IR

Les fréquences de vibrations de l'hétérocycle neutre X_4Y_4 (X= Se ou Te et Y= N ou P) dans sa conformation la plus stable, de symétrie D_{2d} , sont reportées dans le tableau 16. Les spectres infrarouge théorique des hétérocycles sont représentés dans la figure 12.

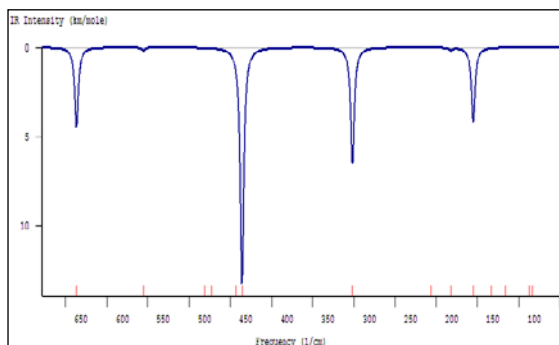
Tableau 16 : Fréquences de vibration en cm^{-1} calculées au niveau B3LYP/cc-pVTZ-PP

Se_4N_4	Se_4P_4	Te_4P_4	Te_4N_4
112	77	23	99
129	138	23	105
201	143	59	147
214	143	70	165
256	163	87	194
256	189	96	194
310	258	125	230
310	258	125	241
331	275	140	241
437	306	179	342
578	320	260	514
278	320	294	514
585	321	294	518
624	329	309	541
635	374	324	640
694	374	328	682
694	380	328	682
832	382	351	779

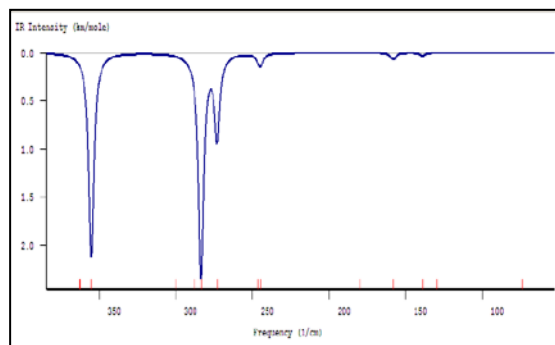
Les valeurs de ce tableau montrent que les fréquences de vibration de Se_4N_4 et Te_4N_4 appartiennent à l'intervalle $[100,833] \text{ cm}^{-1}$ tandis que celles de Te_4N_4 et Te_4P_4 sont dans l'intervalle $[23,383] \text{ cm}^{-1}$.

Figure 12 : Spectre infrarouge théorique des conformères de symétrie D_{2d}

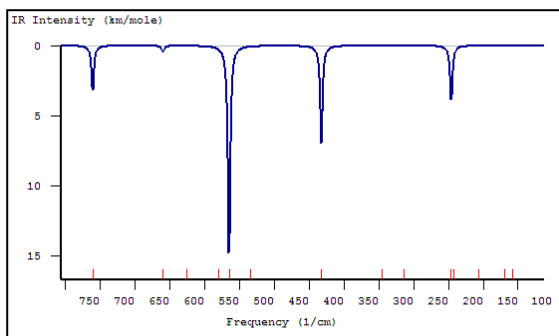
Spectre infrarouge théorique de Te_4N_4



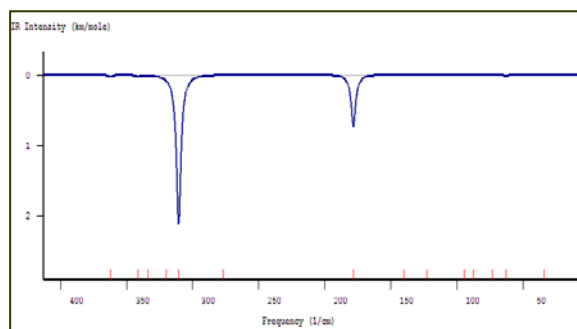
Spectre infrarouge théorique de Se_4P_4



Spectre infrarouge théorique de Se_4N_4



Spectre infrarouge théorique de Te_4P_4



A partir des spectres infrarouge théoriques, nous relevons quatre bandes caractéristiques pour les deux hétérocycles Se_4N_4 , Te_4N_4 . Pour Te_4N_4 on a les bandes à 150 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 440 cm^{-1} , 640 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques de Se_4N_4 sont à 250 cm^{-1} , 440 cm^{-1} , 550 cm^{-1} , 700 cm^{-1} . On note aussi deux bandes caractéristiques pour l'hétérocycle Te_4P_4 à 180 cm^{-1} , à 310 cm^{-1} et pour Se_4P_4 à 270 cm^{-1} et 350 cm^{-1} .

II-7 Aspect énergétique

II-7.1 Potentiel d'ionisation

D'après le théorème de Koopmans, le potentiel d'ionisation est égal à l'opposée de l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO), $I = -e_m$.

Le potentiel d'ionisation adiabatique est égal à la différence entre l'énergie de la molécule neutre et celle de son cation dans leur conformation la plus stable.

Dans le tableau 12, sont reportés les deux potentiels d'ionisation calculés aux niveaux des deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE, avec les deux bases LANL2DZ et *cc-pVTZ-PP*.

Tableau 12 : les potentiels d'ionisations (eV), de X_4Y_4 dans sa structure la plus stable ($X = \text{Se}$ ou Te et $Y = \text{N}$ ou P).

P.I(eV)	PI = - e_m				PI = $E(X^+) - E(X)$			
	Potentiel de Koopman's				Potentiel adiabatique			
Méthode	B3LYP		PBE1PBE		B3LYP		PBE1PBE	
Bases	LANL2DZ	<i>cc-pVTZ-PP</i>	LANL2DZ	<i>cc-pVTZ-PP</i>	LANL2DZ	<i>cc-pVTZ-PP</i>	LANL2DZ	<i>cc-pVTZ-PP</i>
Se_4N_4	6,94	6,79	7,35	7,01	8,08	8,46	8,34	8,42
Te_4N_4	6,59	6,35	6,14	6,64	5,68	7,50	5,96	7,76
Te_4P_4	6,29	5,28	6,00	5,47	7,59	5,54	7,77	7,55
Se_4P_4	7,14	6,04	6,79	6,27	8,48	7,66	8,71	7,72

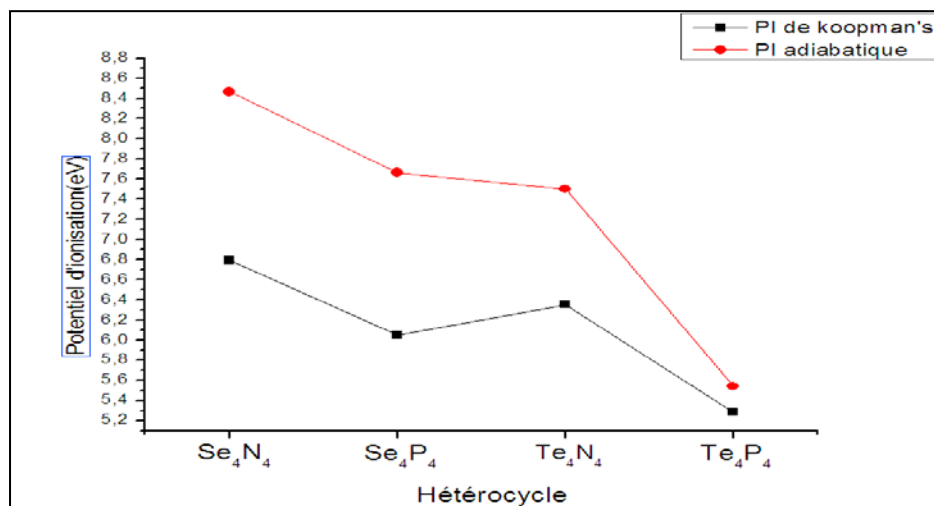
Commentaires : X^+ = cation ; X = molécule neutre ; NC : calcul non convergent ; I : potentiel d'ionisation $E(X^+)$: énergie électronique totale du cation dans sa structure la plus stable ; $E(X)$: énergie électronique de la molécule neutre dans sa structure la plus stable ; E_m : énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée.

L'examen de ce tableau montre que les potentiels d'ionisation adiabatiques calculés avec les deux fonctionnelles et les deux bases sont dans l'ensemble du même ordre de grandeur à l'exception de ceux de Te_4N_4 avec la base LANL2DZ.

Une différence notable existe entre les potentiels adiabatiques et les potentiels calculés selon le théorème de Koopman's, cela est certainement dû au fait, que dans le calcul du potentiel d'ionisation adiabatique, le cation est dans sa conformation la plus stable.

Sur la figure 10, nous avons schématisé l'évolution des deux potentiels d'ionisation.

Figure 10 : Evolution des deux potentiels d'ionisations



Sur cette figure nous notons que cette évolution des deux potentiels est quantitativement différente mais qualitativement identique.

II-7.2 L'affinité électronique

D'après le théorème de Koopmans, l'affinité électronique est égale à l'opposée de l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire libre, (LUMO). $AE = -\epsilon_{m+1}$. L'affinité électronique adiabatique calculée pour chaque système étudié, est égale à la différence entre l'énergie électronique de la molécule neutre et celle de son anion dans leur conformation la plus stable au niveau des deux fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE, en utilisant les bases pseudopotentiels LANL2DZ et *cc-pVTZ-PP*.

Dans le tableau 13 sont reportées les affinités électroniques calculées selon Koopmans et adiabatiques

Tableau 13 : Affinité électronique en (eV), de X_4Y_4 dans sa structure la plus stable
($X = Se$ ou Te et $Y = N$ ou P).

Méthodes	Affinité électronique selon Koopman's $AE = -e_{m+1}$				Affinité électronique adiabatique $AE = E(X^-) - E(X)$			
	B3LYP		PBE1PBE		B3LYP		PBE1PBE	
bases	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP
Se_4N_4	4,32	3,09	4,22	2,68	2,72	1,78	2,77	1,61
Te_4N_4	3,62	2,74	3,51	2,38	2,01	6,88	4,49	5,47
Te_4P_4	3,72	3,67	3,68	2,63	1,80	-	2,55	1,64
Se_4P_4	3,73	2,49	3,67	2,30	1,37	1,45	2,51	1,20

Commentaires : X^- = cation ; X = molécule neutre ; NC : calcul non convergent ; AE : Affinité électronique
 $E(X^-)$: énergie électronique totale de l'anion dans sa structure la plus stable ;
 $E(X)$: énergie électronique totale de la molécule neutre dans sa structure la plus stable

Dans ce tableau on remarque que les valeurs des affinités électroniques calculées sont relativement importantes, ce qui laisse prévoir pour cette classe de composés un caractère donneur-accepteur important. Par ailleurs l'écart entre les affinités électroniques calculées selon Koopmans et les affinités adiabatiques seraient dues à la réorganisation électronique due à l'optimisation de la géométrie de l'anion comme dans le cas des cations.

II-8 Aspect électronique

II-8.1 Distribution de charge des systèmes neutres.

Les charges atomiques calculées des différents conformères stables des hétérocycles étudiés aux niveaux des deux fonctionnelles en utilisant les deux bases de pseudopotentiels sont rassemblées dans le tableau 14.

Tableau 14 : charges atomiques de Mulliken, de X_4Y_4 dans sa structure la plus stable ($X=$ Se ou Te et $Y= N$ ou P) en Coulomb

Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP
Se ₄ N ₄	N -0,54	N -0,68	N -0,71	N -0,51
	Se 0,54	Se 0,68	Se 0,71	Se 0,51
Te ₄ N ₄	N -0,55	N -0,92	N -0,95	N -0,54
	Te 0,55	Te 0,92	Te 0,95	Te 0,54
Te ₄ P ₄	P -0,21	P -0,17	P -0,19	P -0,09
	Te 0,21	Te 0,17	Te 0,19	Te 0,09
Se ₄ P ₄	Se -0,00	Se -0,02	Se -0,04	Se -0,01
	P 0,00	P 0,02	P 0,04	P 0,01

A l'examen de ce tableau 14, on peut constater que les deux fonctionnelles avec les deux bases conduisent à des résultats qualitativement bons, mais quantitativement les charges varient notablement d'une base à l'autre. Cependant la polarité des liaisons est cohérente avec les prévisions du tableau périodique.

II-8.2. Charges des cations et des anions :

Les charges atomiques de Mulliken calculées pour les cations et les anions de types $X_4Y_4^{+1}$ et $X_4Y_4^{-1}$ respectivement, où $X=$ Se, Te et $Y=$ N, P sont reportées dans les tableaux 15,16et respectivement.

Tableau 15 : charges atomiques de Mulliken de, $X_4Y_4^{+1}$ dans sa structure la plus stable ($X=$ Se ou Te et $Y= N$ ou P) en Coulomb.

Méthode	B3LYP		PBE1PBE	
	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ	cc-pVTZ-PP	LANL2DZ
Se ₄ N ₄ ⁺¹	N -0,42	N -0,66	N -0,39	N -0,70
	Se 0,67	Se 0,91	Se 0,64	Se 0,95
Se ₄ P ₄ ⁺¹	Se 0,16	Se 0,12	Se 0,17	Se 0,14
	P 0,08	P 0,12	P 0,07	P 0,10
Te ₄ N ₄ ⁺¹	N -0,48	N -1,01	N -0,46	N -1,06
	Te 0,76	Te 1,20	Te 0,74	Te 1,24
	Te 0,70	Te 1,33	Te 0,69	Te 1,37
Te ₄ P ₄ ⁺¹	P 0,02	P -0,05	P 0,02	P -0,07
	Te 0,25	Te 0,29	Te 0,18	Te 0,31
	Te 0,19	Te 0,31	Te 0,26	Te 0,33

Les valeurs de charges de ce tableau indiquent un accord qualitatif entre les deux fonctionnelles. Notons que la polarité est conforme avec la différence d'électronégativité entre les atomes liés et que dans l'ensemble ce sont les chalcogènes qui en perdent des électrons pour former des cations.

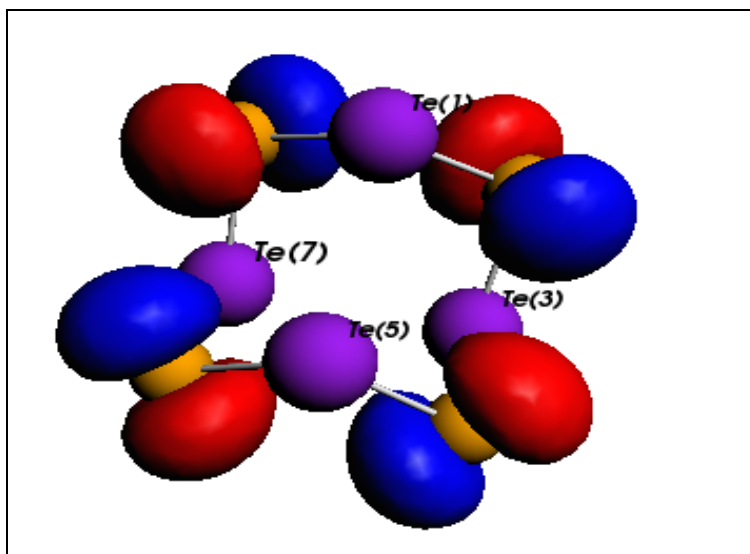
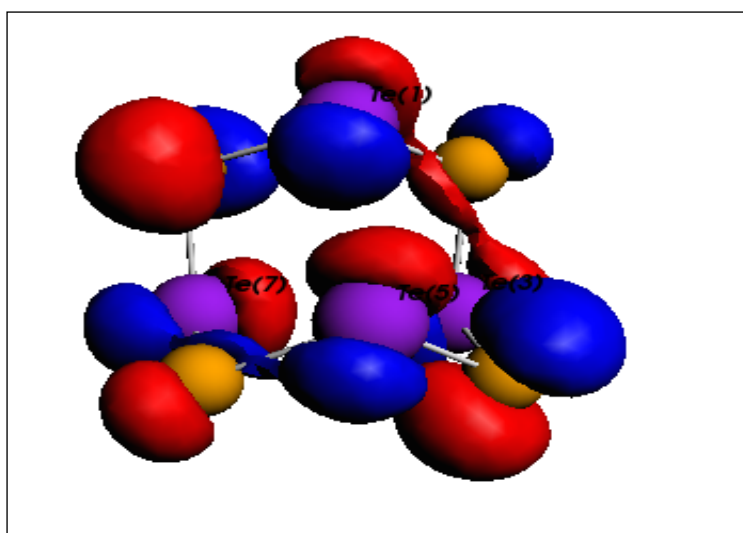
Tableau 16 : charges atomiques de Mulliken, de $X_4Y_4^{-1}$ dans sa structure la plus stable (X= Se ou Te et Y= N ou P) en Coulomb .

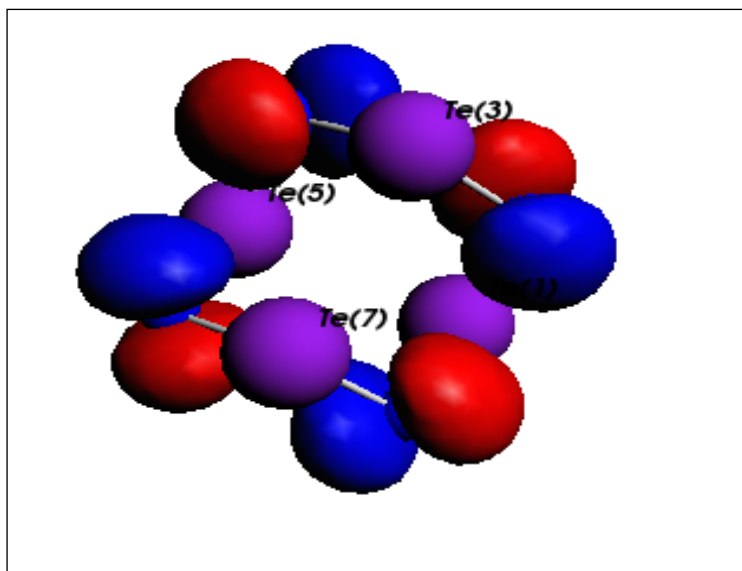
Méthode	B3LYP				PBE1PBE			
	cc-pVTZ-PP		LANL2DZ		cc-pVTZ-PP		LANL2DZ	
$Se_4N_4^{-1}$	N	-0,60	N	-0,29	N	-0,57	N	-0,76
	Se	0,28	Se	-0,04	Se	0,26	Se	0,56
	Se	0,41	Se	-0,13	Se	0,39	Se	0,46
$Se_4P_4^{-1}$	Se	-0,13	Se	-0,19	Se	-0,11	Se	-0,18
	P	-0,18	P	-0,03	P	-0,20	P	-0,04
	P	-0,04	P	-0,06	P	-0,07	P	-0,07
$Te_4N_4^{-1}$	N	-0,60	N	-0,97	N	-0,59	N	-0,97
	Te	0,40	Te	0,64	Te	0,40	Te	0,66
	Te	0,29	Te	0,74	Te	0,28	Te	0,78
$Te_4P_4^{-1}$	--	--	Te	-0,04	Te	-0,09	Te	-0,01
	--	--	P	-0,30	P	-0,12	P	-0,22
	--	--	P	-0,27	P	-0,17	P	-0,24

L'examen de ce tableau montre que la charge totale des anions est plutôt répartie sur les atomes pnictogènes (N et P), et ce que prévoit les électronégativités des atomes constituants ces composés. De l'ensemble de ces valeurs calculées, il apparaît un très bon accord qualitatif entre les deux fonctionnelles.

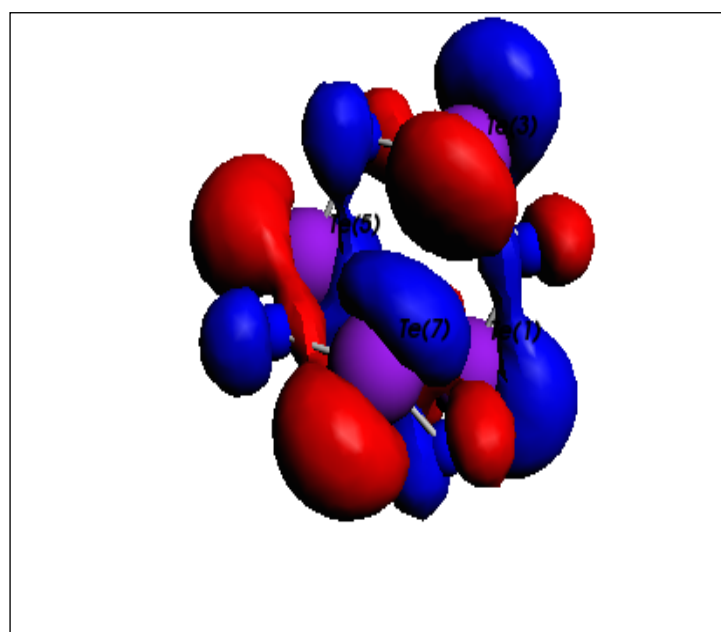
II-9 Etude des orbitales frontières HOMO et LUMO.

Nous avons représenté dans la figure 11, la HOMO et la LUMO déterminées au niveau ADF (LDA/QZ4P), de l'hétérocycle neutre X_4Y_4 (X= Se ou Te et Y= N ou P) dans sa conformation la plus stable, de symétrie D_{2d} .

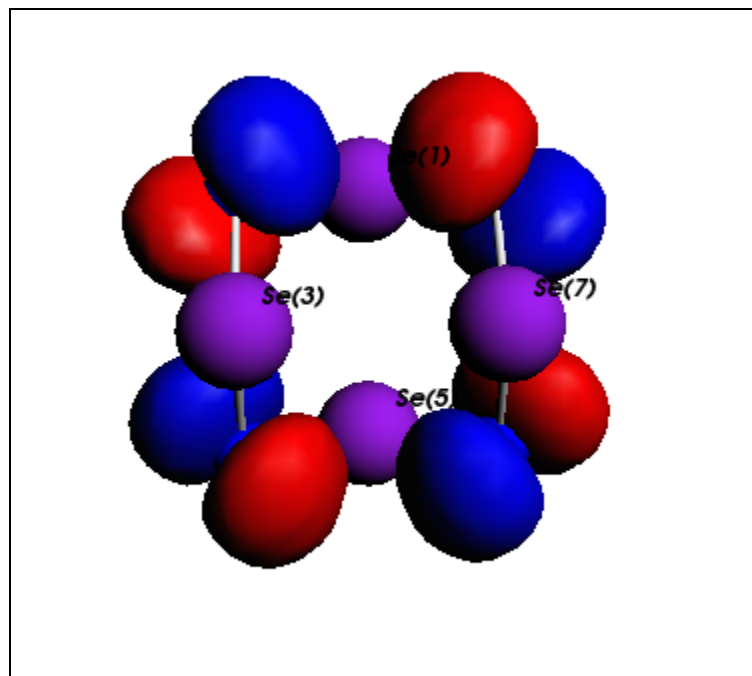
Figure 11 : La HOMO et la LUMO de X_4Y_4 (D_{2d}).*La HOMO de $Te_4P_4 D_{2d}$* *La LUMO de $Te_4P_4 D_{2d}$*



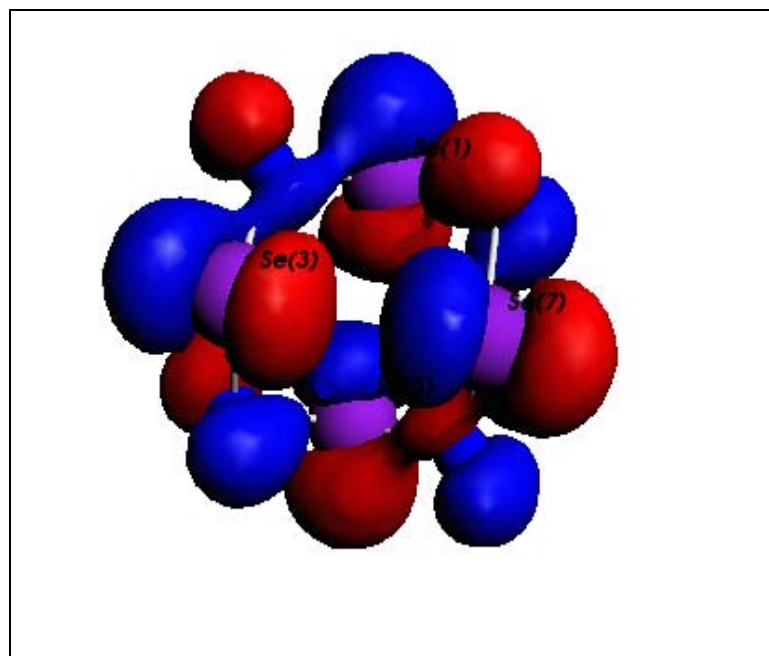
La HOMO de $Te_4N_4 D_{2d}$



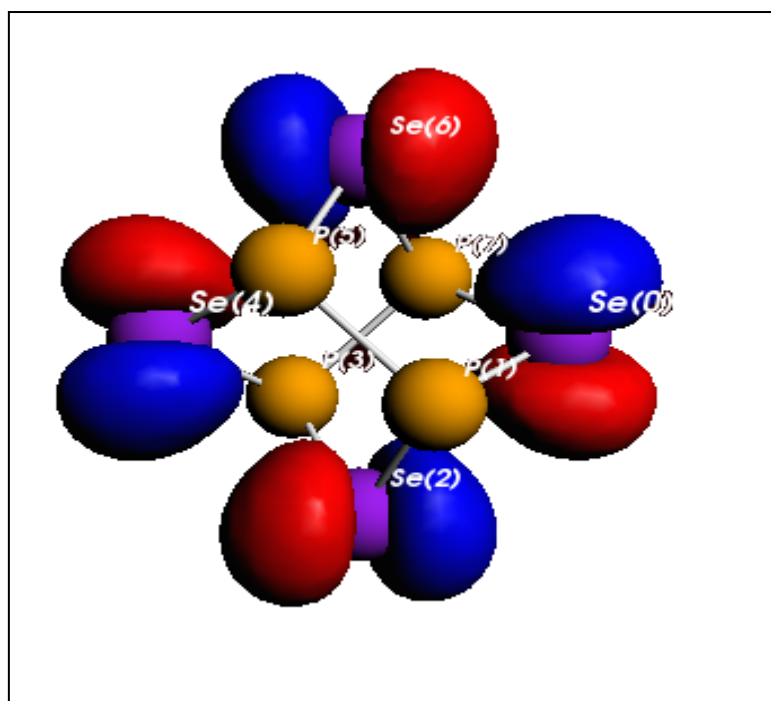
La LUMO de $Te_4N_4 D_{2d}$



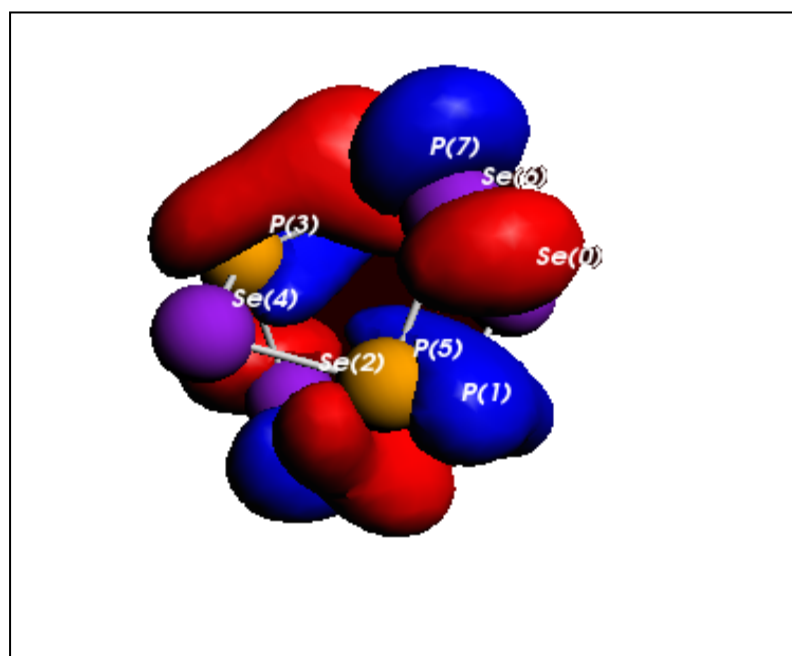
La HOMO de $Se_4N_4 D_{2d}$



La LUMO de $Se_4N_4 D_{2d}$



La HOMO de $Se_4P_4 D_{2d}$



La LUMO de $Se_4P_4 D_{2d}$

Ces figures montrent que pour cette classe de composés la HOMO est plutôt localisée sur l'atome le plus électro-négatif, tandis que la LUMO est délocalisée sur tout le cycle.

II-10 Conclusion

Nous avons présenté dans ce mémoire une étude théorique pour une série d'hétérocycles insaturés alternants de type X_4Y_4 , où $X = \text{Se}, \text{Te}$ et $Y = \text{N}, \text{P}$, et de leurs ions.

Les géométries moléculaires déterminées au moyen de la méthode DFT sont comparables aux géométries expérimentales disponibles dans la littérature.

Cependant l'examen de la stabilité thermodynamique, indique pour les systèmes neutres étudiés ont une conformation préférentielle de symétrie D_{2d} comme il a été généralement souligné.

Le fait que nos calculs reproduisent assez bien la géométrie expérimentale du tétrasélénure d'azote Se_4N_4 constitue d'une part un des résultats les plus intéressants de ce travail et d'autre part un argument en faveur de la crédibilité des géométries obtenues pour les autres hétérocycles hypothétiques Se_4P_4 , Te_4N_4 et Te_4P_4 .

Parmi les quatre cations pris en considération dans ce travail, deux d'entre eux, $\text{Se}_4\text{N}_4^{+1}$ et $\text{Se}_4\text{P}_4^{+1}$ sont stables dans une conformation de symétrie D_{2d} , et les deux autres cations du tellure, $\text{Te}_4\text{N}_4^{+1}$ et $\text{Te}_4\text{P}_4^{+1}$, dans une conformation de symétrie C_{2v} où les liaisons courtes et longues alternent deux à deux. On retrouve dans les deux structures les atomes les plus électronégatifs dans le même plan.

Les affinités électroniques des composés neutres abordés dans cette étude sont positives, contrairement à celles des hétérocycles organiques. Le pouvoir donneur-accepteur doit donc être, pour ces composés plus important que pour les hydrocarbures iso topologiques homologues. En conséquence, les complexes de transfert de charge devraient se former beaucoup plus facilement avec cette classe d'hétérocycles qu'avec leur homologue hydrocarbures.

Bibliographie

- [1] R.L. Greene, G.B. Street, and L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 577.
- [2] T. Chivers, « *A guide to Chalcogen-nitride chemistry* », 2005 Ed. World scientific Publishing Co.Pte.Ltd. 5 Toh Tuck Link, Singapore 596224.
- [3] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys. Rev.* 1964 ,136, 864.
- [4] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et, M. J. Frisch, “Ab initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroisme Spectra Using Density Functional Force Fields”, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623.
- [5] (a)- C. Adamo et V. Barone, “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model”, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 6158.
- [6] P.J. Hay et W.R. Wadt, “Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potential for K to Au including the outermost core orbitals”, *J.Chem.Phys.* 82 (1985) 299 .
- [7] K.A. Peterson, *J.Chem.phys.* 119(21) (2003) 11099.
- [8] K.A. Peterson, E. Goll, H. Stoll and, M. Dolg, *J.Chem.Phys.* 119(21) (2003) 11113.
- [9] *J.phys.chem. A* 2005,109 6309- 6317
- [10] G.Chung, D. Lee /*Journal of Molecular structure (Theochem)* 582 (2002) 85-90
- [11] *J. Phys. Chem. A*, Vol.101, No. 30, 1997
- [12] G. Te Velte, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, et T. Ziegler, *J. Comp. Chem.* 22, 931 (2001).
- [13] S. J. Vosko, L. Wilk, et M. Nussair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [14] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (1988).
- [15] J. C. Slater, «*The Self Consistent Field For Molecules Solids*», Vol. 4 McGraw-Hill, Book Company, New York, (1974).
- [16] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930); **42**, 33 (1930).
- [17] 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)

Conclusion générale

Nous avons présenté une étude théorique d'une série limitée d'hétérocycles, insaturés alternants à huit membres, de type X_4Y_4 et de leurs ions $X_4Y_4^\pm$.

Les géométries moléculaires déterminées au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT sont comparables aux géométries expérimentales disponibles. En effet, l'examen de la stabilité thermodynamique, déduite des calculs des énergies électroniques totales, indique pour les hétérocycles neutres une conformation préférentielle de symétrie D_{2d} , une structure cage avec les atomes les plus électronégatifs dans le même plan.

Le fait que nos calculs reproduisent assez bien la géométrie expérimentale du tétrasélénure d'azote Se_4N_4 constitue d'une part un des résultats les plus intéressants de ce travail et d'autre part un argument en faveur de la crédibilité des géométries obtenues pour les autres hétérocycles hypothétiques Se_4P_4 , Te_4N_4 et Te_4P_4 .

Parmi les quatre cations pris en considération dans ce travail, deux d'entre eux, $Se_4N_4^{+1}$ et $Se_4P_4^{+1}$ sont stables dans une conformation de symétrie D_{2d} , et les deux autres cations du tellure, $Te_4N_4^{+1}$ et $Te_4P_4^{+1}$, dans une conformation de symétrie C_{2v} où les liaisons courtes et longues alternent deux à deux. On retrouve dans les deux structures les atomes les plus électronégatifs dans le même plan.

Tandis que les quatre anions sont stables dans une conformation de symétrie C_{2v} , une structure similaire à celle retrouvée pour les cations.

Faute de données expérimentales pour cette classe de composés, nous nous sommes attachés à affronter, de façon détaillée, nos résultats aux résultats théoriques disponibles obtenus au moyen de méthodes plus performantes. Les fonctionnelles B3LYP et PBE1PBE semblent convenir à la description de l'état fondamental de ces composés.

Les distributions de charges atomiques obtenues au moyen de la DFT, sont caractérisées par un transfert électronique vers l'atome le plus électronégatif, conformément aux prévisions du tableau périodique.

Les affinités électroniques calculées sont toutes positives contrairement à celles des cycles ou hétérocycles organiques. Le pouvoir donneur-accepteur doit donc être, pour ces composés, plus important que leur homologues hydrocarbonés.

En conséquence, les complexes de transfert de charge devraient se former beaucoup plus facilement avec ces hétérocycles.

Les résultats théoriques de cette étude se sont généralement avérés en bon accord avec les valeurs mesurées trouvées dans la littérature et pourraient, éventuellement suppléer à l'absence de ces données expérimentales.

Il est ainsi largement démontré que la DFT, en particulier B3LYP et PBE1PBE peuvent, en ce qui concerne les hétérocycles constitués des éléments appartenant aux 5^{ème} et 6^{ème} groupes du tableau périodique, rivaliser sans complexe avec les méthodes ab-initio beaucoup plus performantes avec une réduction du temps de calcul considérable. Ceci est d'autant plus crédible, lorsque les optimisations ont été adaptées avec une utilisation appropriée des contraintes de symétrie. Ils s'agit là d'un des apports de travail, et d'un point techniquement important, surtout lorsqu'on a à faire, comme c'est ici le cas, à des composés suffisamment flexibles pour que le « fond » de l'hypersurface puisse présenter de nombreux minima qui correspondent tous à un système moléculaire stable ou métastable. Le minimum obtenu à l'issue du processus d'optimisation, dépend, en fait, du point de départ de l'optimisation, c'est-à-dire de la géométrie d'essai injectée au début de calcul. Il apparaît donc que tout l'art, en analyse conformationnelle quantique, consiste à bien parcourir l'ensemble des géométries d'essai, compatible avec la formule développée du chimiste.

Signalons enfin, que notre intention est de poursuivre ce travail en extension comme en profondeur.

En extension nous envisageons de traiter des composés plus divers et d'aborder des domaines autres que ceux qui ont été considérés dans cette thèse.

Les résultats présentés permettent d'atteindre de façon directe les énergies de réactions telles de la polymérisation de X_4Y_4 , la contraction des cycles ou l'ouverture des cycles. Il nous sera donc ultérieurement possible de procéder à un examen théorique de la réactivité chimique des systèmes.

Il sera également intéressant d'étudier les propriétés spectroscopiques et magnétiques de ces composés.

Le calcul des susceptibilités et des déplacements chimiques devrait, en effet permettre d'éclairer divers aspects de la structure électronique de ces composés.

En profondeur, nous avons l'intention de reprendre cette étude, au moyen de méthodes théoriques multiréférencielles.