

N° d'ordre : 07 /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 SADI Achour

Sujet :

ETUDE THEORIQUE DES POLYANIONS DANS LES SYSTEMES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

Soutenu publiquement le 11/12/10, devant le jury composé de :

<i>Mr A.AIT KACI</i>	<i>Professeur à l'USTHB</i>	<i>Président</i>
<i>M^{elle} O.OUAMERALI</i>	<i>Professeur à l'USTHB</i>	<i>Directrice de thèse</i>
<i>M^{me} N.OUNISSI</i>	<i>Maitre de Conférences A, à l'U de Batna</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mr M.REKHIS</i>	<i>Maitre de Conférences A, à l'USTHB</i>	<i>Examineur</i>

C.II) Résultats et discussion	54
C. II.1) Système neutre	54
C. II.2) Système chargés (anioniques et cationique)	57
C. III) conclusion	58
Chapitre III : Analyse NBO	59
III- Analyse NBO	60
III.1) introduction	62
III.2) Résultats et discussion	62
III.2.1) Charges atomiques NBO obtenues par calculs	62
III.2.2) les orbitales NBO obtenues par calculs	65
III.3) Conclusion	73
Bibliographie	74
Chapitre IV : Conclusion générale et perspectives	75
IV) Conclusion générale et perspectives	76
APPENDICE : méthodes de la Chimie quantique	81

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire de Magister a été réalisé dans l'Ecole Doctorale Physique Chimie Théorique Chimie Informatique sous la direction scientifique du Professeur Ourida OUAMERALI, responsable de l'équipe 2 du Laboratoire de physico-chimie théorique chimie informatique, à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B.

Je tiens d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, le Professeur O.OUAMERALI, pour avoir dirigé ce mémoire, pour son suivi permanent, son soutien infailible durant les moments difficiles, ses lectures attentives et enfin les conseils judicieux qu'elle m'a prodigué au cours de la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur A.AIT KACI Professeur à l'USTHB pour m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire .Je le prie de croire en ma respectueuse reconnaissance.

Je suis reconnaissant à M^{me} N.OUNISSI, Maitre de Conférence à l'U de Batna d'avoir accepté de juger ce travail. Je la remercie très respectueusement.

Je suis reconnaissant à monsieur M.REKHIS, Maitre de Conférence à l'USTHB d'avoir accepté de juger ce travail. Je le remercie très respectueusement.

Mes remerciements vont à tous les enseignants de l'Ecole Doctorale (EDPCTCI) qui ont contribué à ma formation.

Mes remerciements amicaux vont aussi à mes camarades de l'EDPCTCI : S.BOUARAB, R.MOUKHTARI, A.SBARGOUD, K.ZIADI, K.BABES, S.REZZOUK, A.BOUROUINA, N.E.H. BENSIRADJ, M.LEMOUCHI, F.MECHACHETI pour leur amitié et leur soutien sans faille.

REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements à tous les membres de notre équipe de recherche (équipe 2) M.REKHIS, Y.MOUSSAOUI, D.KHEFECHE, A.SAAL, S.MOUSSI, M. HADJ BEN ALI, ainsi que R.LARABI, A.KADARI, S.ZAATER, M.ABDELATIF pour leur soutien constant.

J'adresse un grand merci à mes parents et à ma famille (frères, sœurs, neveux et surtout la petite MILINA) de m'avoir supporté, aidé et soutenu, ils ont été mon principal soutien durant toutes mes années d'études sur le plan moral et matériel.

Sans eux, jamais je n'aurais pu avoir la chance d'avancer dans mes études.

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

Je dédie ce mémoire de Magister à :

➤ *Mes très chers parents*

➤ *Mes frères et mes sœurs*

➤ *Mes neveux et ma petite nièce MILINA*

Sans oublier leur père.

INTRODUCTION GENERALE

I) Introduction générale

Le développement de la chimie théorique est intimement lié au développement de l'outil informatique qui permet de traiter, de regrouper et de déterminer un grand nombre d'informations et de données, dans un court laps de temps.

La détermination de la structure moléculaire (électronique ou géométrique) par le calcul implique l'utilisation de méthodes de calcul théorique (ab initio, semi empirique ou empirique) au moyen de l'ordinateur.

Le calcul des propriétés électroniques d'un système moléculaire de grande taille est maintenant faisable, notamment, grâce à l'augmentation de la puissance des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes et la mise au point d'approches de base dans les méthodes de résolution numérique des équations de la mécanique quantique.

Les programmes de calcul tels que G03 et ADF 07 permettent d'avoir accès avec une très grande précision aux propriétés électroniques des systèmes chimique ou biologiques au moyen de calculs théoriques, par conséquent, ces derniers sont comparables à l'expérience.

Le but de la chimie quantique est de décrire, à partir de calcul ab initio, un système moléculaire composé de M noyaux et de N électrons par une fonction de leurs coordonnées : la fonction d'onde.

Les phosphinines appelées également phosphabenzènes sont des hétérocycles, homologues des pyridines. Ce sont des systèmes aromatiques hétérocycliques et planaires où un fragment $-CH-$ du benzène est substitué par un atome de phosphore. Ces hétérocycles sont connus depuis plusieurs décennies grâce aux travaux de Märkl. La 2, 4,6-triphényl- λ^3 -phosphinine a été synthétisée par

Introduction Générale

échange oxygène-phosphore entre le sel de pyrilium et le $P(CH_2OH)_3$ pour la première fois par cet auteur en 1966. (fig.1). [1]

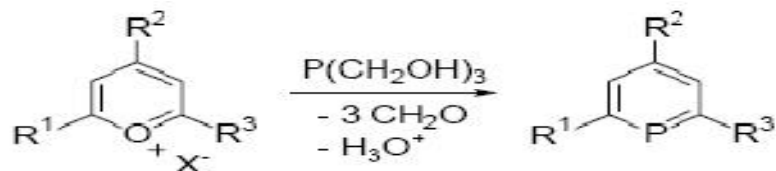


Figure.1 : première synthèse de la phosphinine

Le développement des méthodes de calculs de chimie quantique (DFT, ab initio) ont fortement contribué à la confirmation que les phosphinines constituent une classe très particulière. Elles forment des ligands aromatiques de phosphore dont les propriétés électroniques diffèrent nettement de ceux des phosphines tertiaires classiques et d'autres composés du phosphore cyclique ou acyclique insaturés. Ainsi, le dispositif électronique le plus significatif des phosphinines est leur capacité π -accepteur qui est très importante pour les centres métalliques riches en électrons.

La chimie des phosphinines a atteint durant la dernière décennie une maturité significative. Une grande variété de systèmes polyfonctionnels de phosphinine est disponible et les développements synthétiques récents permettent dorénavant leur préparation sur des échelles relativement importantes.

Les prévisions d'applications sont toujours difficiles, particulièrement en chimie. Cependant, le développement prometteur dans ce domaine de chimie hétérocyclique de phosphore, prévoit leur utilisation dans l'élaboration des catalyseurs. Ces derniers peuvent servir d'intermédiaire pour les agents réducteurs forts ou agir en tant qu'agents réducteurs par le transfert électronique aux substrats.

Les phosphinines peuvent jouer en tant que ligands un rôle important dans la catalyse traditionnelle grâce à leur forte capacité π -accepteur. Elles peuvent être

Introduction Générale

utilisées comme ligands pour les colloïdes, pour les nanoparticules et aussi pour l'élaboration des catalyseurs et des sondes.

La chimie des phosphinines est considérée comme un outil très utile dans différents secteurs tels que la chimie à base d'organophosphore (synthèse et réactivité) [2-3], la chimie des coordinations [4] et, plus récemment, dans la catalyse homogène en servant de ligands pour la stabilisation des nano particules d'or [5-6] (voir fig.2) .

Ainsi, le caractère électrophile élevé de l'atome de phosphore des phosphinines a été également exploité pour concevoir une nouvelle classe de ligands anioniques.

A titre d'exemple, les réactions nucléophiles des anions de phosphacyclohexadienyl ont été le sujet de recherche de beaucoup d'auteurs tels que : Märkl [17], Ashe [18] et Dimroth [19].

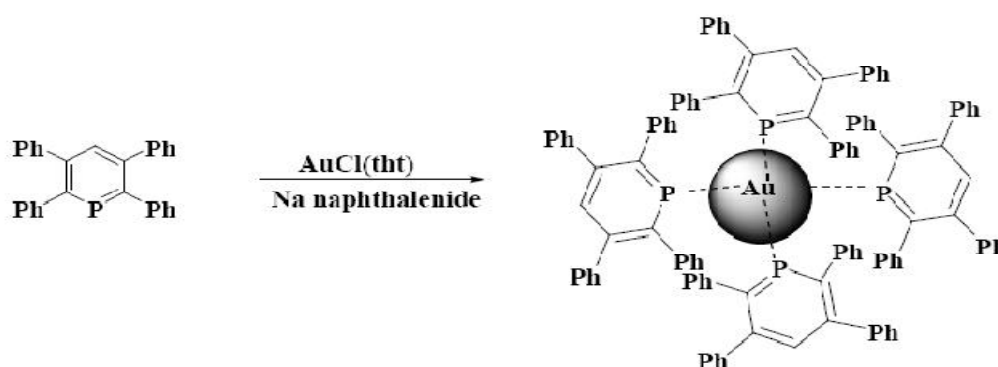


Figure 2 : stabilisation des nanoparticules d'or par les phosphinines

Des études récentes ont prouvé que le squelette de phosphinine fournit un accès puissant à la synthèse de nouvelles classes de ligands tels que les anions 1-*R*-phosphacyclohexadienyl et 1-phosphabarrelenes [7-8] où l'atome de phosphore est hybridé sp^3 .

La recherche dans la chimie à base d'organophosphore et les hétérocycles de phosphore est tout à fait active et extensive. Il existe des études de procédures synthétiques, de structures, et d'activités biologiques des composés à liaison P-C

Introduction Générale

hétérocyclique. Cependant, pour des buts pratiques, ces résultats de recherche ne sont pas complets mais partiels. Selon l'évolution des sciences de la vie au 21^{ème} siècle, l'une des plus importantes cibles de recherches dans ce domaine est l'innovation en chimiothérapie dans le développement des médicaments anticancéreux à partir des phosphinines par l'optimisation moléculaire.

On prévoit que les phospha-sucres peuvent être des agents potentiels pour la conception de traitements contre la leucémie, aussi bien que, contre les cancers durs [9].

Si la connaissance actuelle sur les hétérocycles de phosphore est développée en collaboration entre différentes disciplines telles que la chimie, la technologie et la médecine, une amélioration en chimiothérapie pour le cancer sera réalisable.

La 2, 4, 6-triphényl- λ^3 -phosphinine est le système choisi pour effectuer les travaux de notre étude. Sa formule brute est $C_{23}H_{17}P_1$, (fig.3). Ce système est composé de quatre cycles : la phosphinine mère ou le phosphabenzène et trois phényles respectivement, en positions 2 et 6 (ortho) et 4 (para). C'est le composé original rapporté par Märkl en 1966. [16]

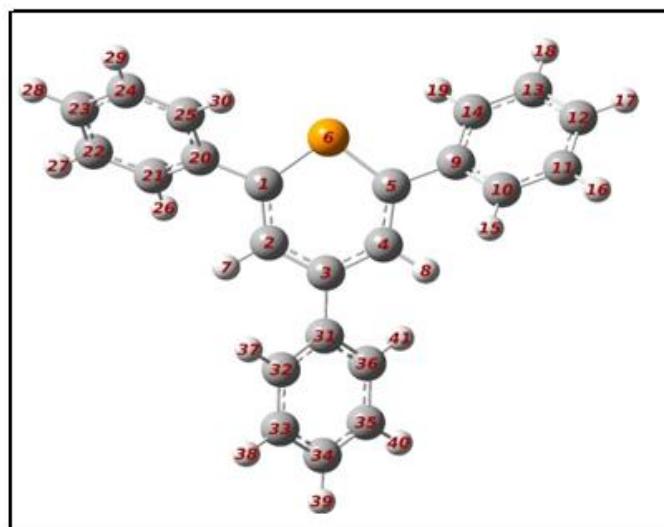


Figure3 : Structure géométrique du système Tri-Phenyl- λ^3 -Phosphinine.

L'existence des anions multiplement chargés dans la phase gazeuse a été l'objectif principal des recherches expérimentales et théoriques pendant plusieurs décennies. [10-11]

Beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'élucidation des plus petits systèmes moléculaires capables de former des polyanions stables en phase gazeuse. Un intérêt particulier est également porté aux changements de la structure électronique et de la géométrie moléculaire qui s'ensuivent quand le polyanion X^{n-} éjecte un électron pour former un $X^{(n-1)-}$.

Ces changements dictent finalement si un tel processus d'éjection d'électrons est spontané et par conséquent le X^{n-} est un anion instable et vice-versa.

Il existe seulement très peu d'exemples de polyanions stables jusqu'ici. Après l'observation de C_{60}^- , C_{60}^{2-} , et de C_{60}^{3-} en solution [12, 13], Limbach et al [14] ont réussi à détecter l'ion C_{60}^{2-} dans la phase gazeuse et affirment avec cette découverte que les dianions des fullerènes sont des molécules stables.

Stimulés par ces expériences, Chang et al [15] ont effectué une étude restreinte de Hartree- Fock sur divers ions de fullerène comprenant C_{60}^- , C_{60}^{2-} et C_{60}^{3-} , en adoptant la géométrie C_{60} pour tous les états ioniques étudiés.

En raison de l'approche HF, ils n'ont pas obtenu l'évidence directe d'un anion doublement chargé, mais ils sont arrivés à une énergie limite plus élevée que celle du fullerène neutre qu'ils ont attribuée au dianion C_{60}^{2-} .

Introduction Générale

Dans ce mémoire, nous allons examiner la structure électronique et géométrique de la 2, 4, 6-triphenyl- λ^3 -phosphinine et de ses ions. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence le comportement électronique et géométrique des polyanions de phosphinines et ainsi, contribuer à la détermination de leurs propriétés en utilisant la méthode B3LYP.

Le travail que nous présentons comprend plusieurs chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la présentation du sujet ainsi qu'à une brève description des méthodes théoriques utilisées dans ce travail. Une étude théorique détaillée de ces méthodes est donnée en appendice.

Le deuxième chapitre est divisé en trois parties :

-Dans la partie A, nous dresserons et interpréterons les résultats de la phosphinine neutre (les propriétés géométriques et électroniques). En comparant les résultats des différentes bases entre elles et en les comparant aux données expérimentales disponibles.

-La partie B sera consacrée à l'étude théorique des systèmes chargés (cation et polyanions) où une comparaison des paramètres géométriques et électroniques par rapport au système neutre sera présentée.

-La partie C portera sur l'étude spectrale de nos différents systèmes.

Le troisième chapitre rapportera les résultats de l'analyse NBO qui explique la forme générale des cinq systèmes étudiés en termes de liaisons chimiques.

Dans le chapitre IV, nous présenterons la conclusion générale et nous terminerons par quelques perspectives.

Bibliographie:

- [1]. Märkl G *Angew Chem Int Ed Engl*, 5, 846 (1966).
- [2]. Märkl G Multiple bonds and low coordination in phosphorus chemistry .Georg (1990)
- [3]. Mathey F, Le Floch P *Science of synthesis*, vol. 15, Thieme Verlag, p.1097 (2004).
- [4]. Le Floch P, *Coord Chem Rev.* 250, 627 (2006).
- [5]. Weber L, *Angew Chem Int Ed.* 41, 653 (2002).
- [6]. Müller C, Vogt D, *Dalton Trans.* 47, 5505 (2007).
- [7]. Breit B, Fuchs E, *Chem Commun.* 694 (2004).
- [8]. Fuchs E, Keller M, Breit B, *Chem Eur J.* 12, 6930 (2006).
- [9]. Yamashita M, Niimi T, Fujie M, Reddy VK, Totsuka H, Haritha B, Reddy MK, Nakamura S, Asai K, Suyama T, Yu G, Takahashi M, Oshikawa T, 17th International Conference on Phosphorus Chemistry (ICPC), Xiamen, China, 15-21 April 2007 (2007).
- [10] Simons, J.; Jordan, K. D. *Chem. ReV.* 87, 535 (1987).
Kalcher, J.; Sax, A. F. *Chem. ReV.* 94, 2291 (1994).
Scheller, M. K.; Compton, R. N.; Cederbaum, L. S. *Science.* 270, 1160 (1995).
Freeman, G. R.; March, N. H. *J. Phys. Chem.* 100, 4331 (1996).
- [11] Aplin, R. T.; Moloney, M. G.; Newby, R.; Wright, E. J. *Mass Spectrom.* 34, 60 (1999).
- [12] Haufler, R. E.; Conceicao, J.; Chibante, L. P. F.; Chai, Y.; Byrne, N. E.; Flanagan, S.; Haley, M. M.; O'Brien, S. C.; Pan, C.; kao, Z.; Billups, W. E.; Ciufolini, M. A.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Wilson, L. J.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *J. Phys. Chem.* 94, 8634 (1990).
- [13] Allemand, P. M.; Koch, A.; Wudl, F.; Rubin, Y.; Diederich, F.; Alvarez, M. M.; Anz, S. A.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 1050 (1991).
- [14] Limbach, P. A.; Schweickhard, L.; Cowen, K. A.; McDermott,

Introduction Générale

M. T; Marshall, A. G.; Coe, J. V. J. Am. Chem. Soc. 113, 6795 (1991).

[15] Chang, A. H. H.; Ermler, W. C.; Pitzer, R. M. J. Phys. Chem.95, 9288 (1991).

[16]. Märkl G; Angew Chem Int Ed Engl. 5, 846 (1966)

[17] Märkl G , Lieb F , Merz A Angew Chem Int Ed Engl. 6, 87 (1967).

[18] Ashe III AJ III , Smith TW J Am Chem Soc. 98, 7861(1976).

[19] Dimroth K Acc Chem Res. 15, 58 (1982).

CHAPITRE I

METHODES UTILISEES

I) METHODES UTILISEES

I.1) INTRODUCTION

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue une alternative intéressante aux méthodes post-Hartree-Fock. Les articles les plus cités dans les publications parues en 2004 [15] dans le domaine de la chimie sont basés sur la DFT ; cela est dû probablement aux résultats de très bonne qualité qu'elle donne (concernant une vaste variété de systèmes chimiques) pour un coût de calcul voisin de celui de la méthode HF. C'est une méthode incontournable pour l'étude de systèmes à grande taille.

Tous nos calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode de la DFT moyennant la fonctionnelle hybride B3LYP. La méthode NBO a été également employée afin de pouvoir expliquer les liaisons chimiques dans nos systèmes. Dans la suite de ce chapitre, nous donnons une brève description des méthodes utilisées ; une description détaillée est donnée en appendice.

I.2) La méthode de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) a permis d'élaborer des méthodes traitant le problème de la corrélation électronique à moindre coût comparée aux méthodes ab initio. Cette théorie propose une approche qui donne un rôle prépondérant à la densité électronique ρ du système. Ainsi, le problème à n électrons pourra être résolu dans l'espace de $\rho(\mathbf{r})$.

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve ses racines dans le modèle de Thomas et Fermi [1-2]. Ces derniers, dès 1927, donnent une relation très simple déterminant l'énergie totale d'un système atomique ou moléculaire à partir de sa densité électronique. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle est complété ensuite par Dirac [3] qui y ajoute l'énergie d'échange. Le problème majeur de ces deux modèles réside dans leur incapacité à reproduire la structure électronique en couche et en sous couche des atomes et à traiter

la liaison chimique. En effet, ces modèles prédisent systématiquement que la molécule est moins stable que les atomes.

En 1951, Slater [4] proposa de modéliser le terme d'échange **HF** par un potentiel en $\rho^{\frac{1}{3}}$. C'est la méthode dite **X α** utilisée essentiellement en physique du solide. Mais la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité est en fait née en 1964 à partir des théorèmes de Hohenberg et Kohn [5] qui ont établi une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental d'un système et sa densité.

I.2.1) Principe de la méthode

La densité électronique d'un système à n électrons a pour expression :

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int |\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n \quad (1)$$

Où $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ représente la fonction d'onde du système pour son état fondamental non dégénéré. L'intégration de (1) porte sur toutes les variables d'espace et de spin sauf celles de l'un des électrons donne :

$$\int \rho(\mathbf{r}) = n \quad (2)$$

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn s'énonce : le potentiel externe $v(\mathbf{r})$ auquel sont soumis les électrons (par le champ créé par les noyaux) est déterminé de manière unique par la densité $\rho(\mathbf{r})$.

Il s'ensuit que les propriétés de l'état fondamental du système ne dépendent que de la densité électronique totale et qu'en particulier l'énergie peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (3)$$

Où

$T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{eN}[\rho]$ énergie d'interaction électron-noyau et $V_{ee}[\rho]$ énergie d'interaction électronique.

Soit :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) \cdot V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4)$$

Le second théorème de Hohenberg et Kohn permet d'introduire un principe variationnel :

L'énergie de l'état fondamental du système est stationnaire sous l'effet d'une petite variation de la densité.

$$\delta E[\rho] - \mu \delta \left| n - \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right| = 0 \quad (5)$$

où le multiplicateur de Lagrange μ permet d'imposer la conservation du nombre de particules ; d'où l'équation d'Euler-Lagrange.

$$\mu = V(\mathbf{r}) + \frac{\delta T[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta V_{ee}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (6)$$

Cette équation est exacte si l'on connaît la forme des fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$. Cependant, les théorèmes démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho]$ mais n'en donnent pas l'expression analytique. En pratique, il faudra utiliser des fonctionnelles approchées.

En 1965, Kohn et Sham [6] ont proposé d'écrire la fonctionnelle $E[\rho]$ sous une forme qui permet de faire intervenir l'énergie cinétique T_S du système d'électrons sans interaction et de traiter séparément la contribution d'énergie coulombienne du système

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \int \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{XC}[\rho] \quad (7)$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ est appelée fonctionnelle d'échange-corrélation. L'expression de E_{XC} se déduit de l'équation (4)

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (8)$$

Le potentiel d'échange-corrélation est alors défini comme la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (9)$$

Considérons, comme dans la méthode **HF**, que la fonction d'onde du système soit un déterminant. Dans le cas de n électrons en interaction placés dans n spin orbitales ϕ_i ces orbitales doivent satisfaire les équations de Kohn-Sham :

$$\left[\frac{1}{2} \Delta + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (10)$$

Avec $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i(\mathbf{r})|^2$. Ces équations ressemblent aux équations **HF**. Elles seront résolues de la même manière (auto cohérente). La fonction d'onde, ainsi obtenue, ne peut être assimilée à la fonction d'onde exacte. Les orbitales ϕ_i sont développées sur une base de fonctions gaussiennes, de fonctions de Slater **STO** ou

d'ondes planes ; elles sont appelées "orbitales Kohn-Sham" (**KS**). Stowasser et Hofmann [7] ont discuté récemment le sens physique de ces orbitales. Ces auteurs ont montré que la forme, l'ordre énergétique et les propriétés de symétrie des orbitales **KS** sont très proches de celles des orbitales **HF**. Ils concluent même que par construction, dans le cas d'un "bon " potentiel **KS**, elles devraient avoir plus de sens physique que toute autre orbitale obtenue par n'importe quelle approximation mono électronique. Les orbitales **KS** peuvent donc être utilisées pour rationaliser les phénomènes chimiques.

Toute la difficulté de la **DFT** réside dans le fait que E_{xc} soit inconnue, il faut chercher des approximations qui permettent de décrire convenablement les propriétés étudiées.

Différents types de fonctionnelles E_{xc} approchés ont été développés. On peut distinguer actuellement trois générations de fonctionnelles de la densité.

I.2.2) Les fonctionnelles hybrides

Ce troisième type de fonctionnelles a été proposé par Becke [11] en 1993. Dans la fonctionnelle énergie, Becke a introduit un terme d'échange "exact" calculé au moyen des orbitales de **KS**. Ce terme d'échange est comparable à l'échange de **HF**.

Les fonctionnelles hybrides contiennent à la fois un terme d'échange **LDA** et un terme d'échange "exact". Leur forme générale est :

$$E_{XC} = aE_x^{exact} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^{GGA} + cE_c^{LDA} + c E_c^{GGA} \quad (11)$$

On dispose de trois paramètres indépendants qui peuvent être ajustés de façon à produire au mieux un jeu de valeurs connues telles que par exemple des énergies d'atomisation, des énergies totales d'atomes, les énergies des liaisons de molécules de référence, etc. Ce sont les fonctionnelles dites **B3...**

La fonctionnelle hybride la plus couramment utilisée aujourd'hui est la fonctionnelle **B3LYP**. Elle s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0.2 E_X^{exact} + 0.8 E_X^{LDA} + 0.72 E_X^{Becke} + 0.19 E_C^{VWN} + 0.18 E_C^{LYP} \quad (12)$$

Où E_X^{Becke} est la fonctionnelle d'échange de Becke [9], E_C^{VWN} la fonctionnelle de corrélation de Vosko et al [8], et E_C^{LYP} la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr [10].

D'autres fonctionnelles peuvent être associées à la fonctionnelle de Becke. Ces fonctionnelles hybrides permettent d'obtenir, à faible coût, des résultats comparables à ceux fournis par des calculs **Post-HF**. De plus, elles peuvent être utilisées pour des systèmes contenant un plus grand nombre d'atomes et donc d'électrons. Leurs performances dans le domaine de la chimie de coordination sont maintenant reconnues [12].

I.3) Analyse des populations NBO :

En termes de description de la liaison chimique la DFT souffre des mêmes lacunes que toutes les méthodes de calculs d'orbitales. Il existe des méthodes complémentaires pour étudier la structure d'une molécule une fois la fonction d'onde déterminée. L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) [13], consiste à analyser la fonction d'onde moléculaire multiélectronique, en utilisant une base d'orbitales qui permet de mettre en valeur les liaisons et les paires libres localisées selon le schéma de Lewis.

L'objet de la méthode **NBO** est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis :

- doublets d'électrons de cœur
- doublets non liant dans la couche de valence
- doublets de liaison résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons situés dans des orbitales hybrides.

L'information sur laquelle se fait la partition est contenue dans la fonction d'onde moléculaire et par conséquent des écarts à l'idéalité de la structure de Lewis sont attendus et devront pouvoir être décrits par la méthode **NBO**.

La méthode **NBO** mise au point dans les années 80 par Weinhold et son équipe [13], repose sur la construction d'orbitales atomiques hybrides dont la combinaison linéaire forme les orbitales naturelles localisées de liaison ou de paires libres. Le point de départ est la transformation des orbitales atomique du système en un jeu d'**Orbitales Atomique Naturelle (NAO)** orthogonalisées.

Les **NAO** de valence servent à construire les orbitales hybrides (**NHO**) sur chaque atome dont le recouvrement définit les orbitales naturelles de liaisons (**NBO**).

En accord avec la représentation simple des liaisons [14], chaque **NBO** (σ_{AB}) peut être écrite en termes de deux hybrides de valence orthonormées (**NHOs**) h_A et h_B centrées sur les atomes A et B, respectivement, avec les coefficients de polarisation correspondants C_A , C_B .

$$\sigma_{AB} = C_A h_A + C_B h_B \quad (1.a)$$

A chaque liaison de valence liante (**NBO** occupées) (équation 1.a) correspond une liaison de valence anti-liante (**NBO** vacante) pour compléter l'espace de valence :

$$\sigma_{AB}^* = C_B^* h_A + C_A^* h_B \quad (1.b)$$

Où h_A et h_B sont les Orbitales **NHO**, combinaisons linéaires des orbitales naturelles (**NAO**).

L'énergie de stabilisation ($E^{(2)}$) due aux interactions donneurs-accepteurs entre **NBO** occupées et vacantes obtenue par une théorie de perturbation du second ordre est:

$$E^{(2)} = \Delta E_{i \rightarrow j^*} = -2 \frac{\langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_j^* \rangle^2}{\varepsilon_{j^*} - \varepsilon_i} \quad (2)$$

Où :

\hat{F} est l'opérateur de Fock

$$\varepsilon_i = \langle \sigma_i | \hat{F} | \sigma_i \rangle \quad , \quad \varepsilon_{j^*} = \langle \sigma_{j^*} | \hat{F} | \sigma_{j^*} \rangle \quad (3)$$

Bibliographie :

- [1] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23,542, (1927).
- [2] E. Fermi, Rend. Accad. Lincie, 6,602, (1927).
- [3] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 376, (1930).
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [5] P.Hohenberg , W.Kohn, Physical review 136, 864, (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, (1965).
- [7] R. Stowasser et R. Hofmann, J. Am. Chem. Soc.,121, 3414,(1999).
- [8] S. J. Vosko, L, Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200, (1980).
- [9] A. D. Becke, Phys. Rev., A38, 3098, (1988).
- [10] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B37, 785, (1988).
- [11] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98, 1372, (1993).
- [12] M. Benard, La lettre de l'IDRIS. 2, 4, (2000).
- [13] A. E. Reed, L. A. Curtiss et F. Weinhold, Chem. Rev., 88, 899, (1988).
- [14] R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 3, 573, (1935).
- [15] « Most Cited Journal Articles 2004 - Chemistry - CAS Science Spotlight »

A. ETUDE DU SYSTÈME NEUTRE (Phosphinine Neutre)**A. I. Détermination de la géométrie:**

Dans le but de déterminer la géométrie de la phosphinine, nous avons effectué les calculs d'optimisation à l'aide du programme Gaussian W03 [1] en nous appuyant sur trois méthodes différentes: RHF, MP2 et DFT. Ces calculs nous ont permis de faire une comparaison des paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles de valence et angles dièdres) avec les données expérimentales dont nous disposons. L'étude de ces paramètres nécessite un choix judicieux de la méthode de calcul.

La méthode HF [2] moyennant les deux bases 6-31G** et 6-31+G** a révélé l'existence de fréquences imaginaires, la structure est donc instable (durée de vie très courte) ; ce qui n'est pas en accord avec l'expérience.

L'application de la méthode MP2 [3] s'est caractérisée par la non satisfaction des critères de convergence. Cela est dû peut-être à la taille de la molécule (41 atomes) ainsi qu'au manque de puissance de la machine utilisée.

Toutefois, l'application de la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) [4], au niveau de la fonctionnelle hybride B3LYP [5] moyennant les bases 6-31G**, 6-31+G**, 6-31++G** et 6-311+G**, satisfait aux critères de convergence.

Les calculs d'optimisation de la géométrie ont été exécutés à l'état fondamental au moyen du programme Gaussian W03.

Dans le cas de la phosphinine neutre, nous avons utilisé la méthode de la DFT/RB3LYP. Les bases 6-31G**, 6-31+G**, 6-31++G** et 6-311+G* ont servi pour la détermination des paramètres géométriques.

Dans ce qui suit, nous allons désigner les quatre bases telles qu'elles apparaissent ci-dessus par B1, B2, B3 et B4

A. II. Résultats et discussion :

Les calculs ont été effectués dans le cadre de ce travail par la méthode et les bases définies ci-dessus. La présentation et l'interprétation des principaux résultats obtenus concernent les paramètres géométriques et les propriétés électroniques de la phosphinine neutre.

Une comparaison entre les valeurs calculées et les données expérimentales sera faite chaque fois que cela sera possible.

A. II.1. Paramètres géométriques :

Les longueurs des liaisons, les angles de valences et les angles dièdres sont présentés et comparés aux données expérimentales disponibles.

Vu le nombre important de paramètres, nous ne rapporterons que ceux qui sont nécessaires pour déterminer la conformation de la molécule (voir figure 1).

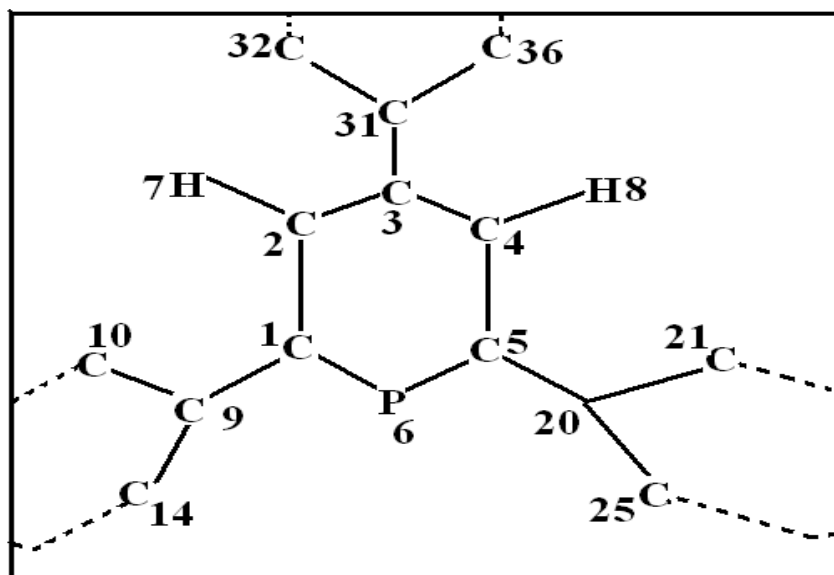


Figure 1 : Paramètres géométriques choisis.

A II.1.a) Distances internucléaires :

Tableau 1 : Distances calculées avec différentes bases

Méthodes Distance (Å)	RB3LYP/ 6-31G**	RB3LYP/ 6-31+G**	RB3LYP/ 6-31++G**	RB3LYP/ 6-311+G*	Valeurs expérimentales
R (C ₁ , P ₆) R (C ₅ , P ₆)	1.762	1.762	1.762	1.759	1.740- 1.747 1.747
R (C ₁ , C ₂) R (C ₄ , C ₅)	1.396	1.397	1.397	1.394	1.390- 1.401 1.395
R (C ₂ , C ₃) R (C ₃ , C ₄)	1.404	1.405	1.404	1.401	1.399
R (C ₂ , H ₇) R (C ₄ , H ₈)	1.087	1.088	1.088	1.087	/
R (C ₁ , C ₂₀) R (C ₅ , C ₉)	1.489	1.489	1.490	1.488	/
R (C ₃ , C ₃₁)	1.487	1.488	1.489	1.487	/
R (C ₂₀ , C ₂₁) R (C ₉ , C ₁₀)	1.406	1.407	1.407	1.404	/
R (C ₃₁ , C ₃₆) R (C ₃₁ , C ₃₂)	1.405	1.406	1.406	1.403	/

COMMENTAIRE : a) Les liaisons C-H relatives aux phényles ne sont pas données dans ce tableau pour des raisons de clarté. Leurs valeurs sont de l'ordre de [1.085Å-1.088Å].

b) les valeurs expérimentales sont relatives au composé **4-(p-Methylthio)-phenyl-2,6-diphenyl-λ³-phosphinine [9]**. c) Les valeurs expérimentales en italique et en gras correspondent à la phosphinine parente C₅H₅P [8]

Dans ce tableau, toutes les distances internucléaires obtenues avec différentes bases sont très proches. Donc la base influe légèrement sur les longueurs des liaisons. La liaison R (C₁, P₆) est mieux décrite par la base B4. Elle est en accord avec la valeur expérimentale dont elle est surestimée de 0.012 Å.

Les valeurs données par les trois autres bases s'éloignent quant à elles de 0.015Å.

La liaison C₁-C₂ est bien décrite par toutes les bases utilisées. Les valeurs calculées concordent parfaitement avec l'expérience.

Les liaisons simples C-C intracycliques sont toutes aux environs de 1.40Å, tandis que les liaisons doubles C=C sont en moyenne égales à 1.395Å.

Les liaisons intercycliques R (C₁, C₂₀), R (C₅, C₉) et R (C₃, C₃₁) sont estimées à 1.489Å.

La base B4 prévoit pour toutes les liaisons portées sur la figure1 une valeur plus petite que celle donnée par les autres bases.

A II.1.b) Angles de valence :

Comparaison entre les valeurs théoriques des angles de valence obtenues par la méthode B3LYP moyennant différentes bases et les données expérimentales.

Tableau 2 : Angles de valence pour l'espèce neutre calculés avec différentes bases.

Méthodes	RB3LYP/ 6-31G**	RB3LYP/ 6-31+G**	RB3LYP/ 6-31++G**	RB3LYP/ 6-311+G*	Valeurs expérimentales
Angle (°)					
(C ₂ , C ₁ , P ₆) (C ₄ , C ₅ , P ₆)	123.526	123.553	123.555	123.496	<i>123.4–123.6</i>
(C ₁ , C ₂ , C ₃) (C ₃ , C ₄ , C ₅)	125.207	125.119	125.148	125.192	
(C ₁ , P ₆ , C ₅)	101.36	101.417	101.39	101.419	<i>101.64–101.76</i>
(C ₂ , C ₃ , C ₄)	121.166	121.23	121.20	121.20	
(C ₁ , C ₂ , H ₇) (C ₅ , C ₄ , H ₈)	117.52	117.55	117.55	117.50	
(P ₆ , C ₁ , C ₂₀) (P ₆ , C ₅ , C ₉)	117.51	117.45	117.49	117.46	
(C ₂ , C ₃ , C ₃₁) (C ₄ , C ₃ , C ₃₁)	119.41	119.38	119.40	119.39	
(C ₂₁ , C ₂₀ , C ₂₅) (C ₁₀ , C ₉ , C ₁₄)	118.17	118.13	118.15	118.17	
(C ₃₂ , C ₃₁ , C ₃₆)	118.20	118.15	118.19	118.17	

COMMENTAIRE : les valeurs expérimentales sont relatives au composé 4-(p-Methylthio)-phenyl-2,6-diphenyl-λ³-phosphinine [9] qui se rapproche de beaucoup de notre système.

L'analyse de ce tableau montre que les valeurs de l'angle (C₂, C₁, P₆) obtenues avec les quatre bases sont en accord avec la donnée expérimentale.

L'angle (C₁, P₆, C₅) est mieux décrit par les deux bases B2 et B4. Sa valeur calculée est respectivement inférieure de 0.222° et de 0.220° par rapport à la valeur expérimentale. Par conséquent, l'angle CPC évolue en fonction des bases dans l'ordre décroissant suivant :

$$\text{Val. Exp.} > \mathbf{6-311+G^*} > \mathbf{6-31+G^{**}} > \mathbf{6-31++G^{**}} > \mathbf{6-31G^{**}}$$

L'angle intracyclique (C_1, C_2, C_3) est en moyenne égal à 121.2° . Selon la base considérée, une légère variation de la valeur de l'angle est observée.

Les valeurs minimale et maximale de l'angle de valence intercyclique P- C_1 - C_{20} sont obtenues respectivement par les bases B1 et B2.

L'angle de valence intercyclique C_2 - C_3 - C_{31} se situe dans l'intervalle [119.38-119.41]. La base B2 donne la valeur minimale et la B1 la valeur maximale.

A II.1.c) Angles dièdres :

Tableau 3 : Angles dièdres calculés avec les différentes bases

Méthodes	RB3LYP/ 6-31G**	RB3LYP/ 6-31+G**	RB3LYP/ 6-31++G**	RB3LYP/ 6-311+G*	Valeurs expérimentales
Angle ($^\circ$)					
(P ₆ , C ₁ , C ₂ , C ₃) (P ₆ , C ₅ , C ₄ , C ₃)	0.211	-0.116	0.031	-0.142	/
(C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅) (C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄)	-0.111	0.061	-0.016	0.080	/
(P ₆ , C ₁ , C ₂₀ , C ₂₅) (P ₆ , C ₅ , C ₉ , C ₁₄)	-42.94	-43.58	-44.25	45.70	/
(C ₂₀ , C ₁ , C ₂ , H ₇) (C ₉ , C ₅ , C ₄ , H ₈)	-0.629	-2.735	-0.768	0.743	/
(C ₂ , C ₃ , C ₃₁ , C ₃₂) (C ₄ , C ₃ , C ₃₁ , C ₃₆)	-40.829 139.171	42.373	-42.213 137.78	42.990	28.3-40.2
(C ₂₂ , C ₂₁ , C ₂₀ , C ₂₅) (C ₁₁ , C ₁₀ , C ₉ , C ₁₄)	-0.236	-0.238	-0.260	0.174	/
(C ₂₂ , C ₂₃ , C ₂₄ , C ₂₅) (C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄)	-0.122	-0.083	-0.096	0.012	/

COMMENTAIRE : Les deux phényles en position ortho tournent avec un même angle dièdre dans deux directions opposées.

Les paramètres les plus importants dans le tableau 3 sont les angles dièdres relatifs à la torsion des liaisons intercycliques C_1 - C_{20} , C_5 - C_9 et C_3 - C_{31} .

Les deux phényles en position ortho tournent hors du plan principal (phosphabenzène) avec un angle dièdre de -42.94° , -43.57° et -44.48° correspondant respectivement aux bases B1, B2 et B3 ; par contre la base étendue B4 donne une valeur de 45.7°

Le phényle en position para tourne hors du plan principal suivant l'angle

(C_2 , C_3 , C_{31} , C_{32}). Ce dernier est bien décrit par les bases B2 et B4 correspondant respectivement aux valeurs 42.37 et 42.99°. Ces valeurs sont très proches de la valeur expérimentale qui est de 40.2 ; par contre les bases B1 et B3 le décrivent très mal.

Les autres angles dièdres intracycliques dans les quatre cycles de la molécule varient entre -0.23° et 0.012° . Cela confirme la planéité de chaque cycle.

La valeur du dièdre (C_{20} , C_1 , C_2 , H_7) obtenue avec la base B2 est estimée à -2.73° ; ce qui n'est pas le cas avec les autres bases qui donnent une valeur qui est sous estimée de $+0.7^\circ$ environ.

La forme géométrique de la phosphinine étudiée se distingue par sa non planéité due aux trois substituants et sa symétrie C_2 (l'axe C_2 est porté par l'axe y qui passe par le phosphore et coupe la molécule en deux (fig. 2)).

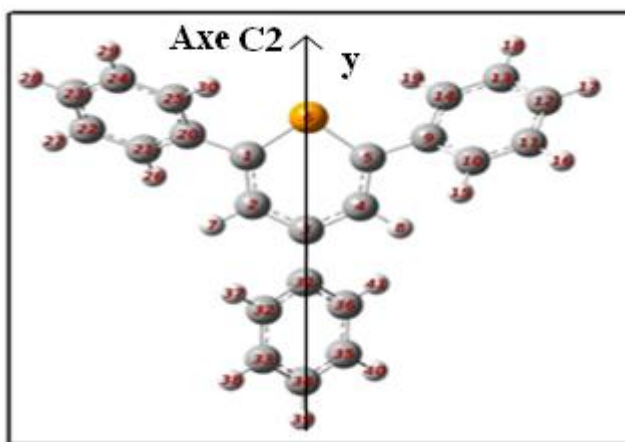


Figure 2 : axe y (molécule à symétrie C_2).

COMMENTAIRE : La symétrie C_2 s'explique par l'égalité des valeurs des différents paramètres géométriques décrivant les deux phényles en ortho. Les angles de torsion des trois phényles autour de liaisons intercycliques montrent la non planéité de la phosphinine.

A II.2) Propriétés électroniques :

Dans cette partie, nous présentons les énergies électroniques totales et celles des orbitales frontières, les moments dipolaires et les charges partielles de Mulliken

A II.2.a) Energie électronique :**Tableau 4:** Energie totale obtenue en fonction de la base utilisée :

Méthodes	B3LYP/ 6-31G**	B3LYP/ 6-31+G**	B3LYP/ 6-31++G**	B3LYP/ 6-311+G*	Valeur expérimentale
Energie totale (u.a)	-1228.0734	-1228.1035	-1228.1043	-1228.2577	/

Les deux bases B2 et B3 donnent des valeurs de l'énergie électronique totale très proches.

La base B4 donne la valeur la plus basse donc la plus stabilisante .

Les énergies électroniques obtenues en fonction de la base évoluent dans le sens décroissant suivant:

$$E(\mathbf{B1}) > E(\mathbf{B2}) > E(\mathbf{B3}) > E(\mathbf{B4})$$

A II.2.b) Niveaux énergétiques des orbitales frontières :**Tableau 5 :** Énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et leurs gaps

Méthodes	B3LYP /6-31G**	B3LYP /6-31+G**	B3LYP/ 6-31++G**	B3LYP /6-311+G*
HOMO (u.a)	-0.218	-0.227	-0.227	-0.262
LUMO (u.a)	-0.062	-0.073	-0.073	-0.073
GAP (Kcal/mol)	94.8	96.65	96.82	118.05

Commentaire : Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO sont données en unités atomiques (Hartree) et les gaps en Kcal/mol.

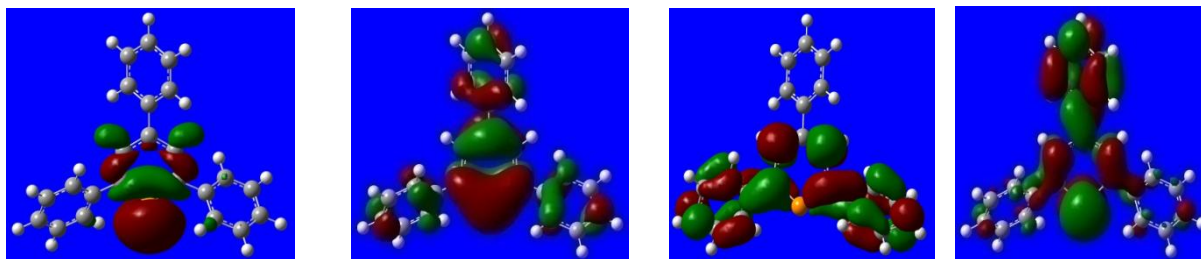
Les deux bases moyennes B2 et B3 ont donné des GAP très proches en énergie et des niveaux énergétiques HOMO, LUMO identiques.

Le GAP le plus important est donné par la base B4 ; tandis que le GAP le plus faible est obtenu avec la base B1.

Donc les énergies HOMO, LUMO et le GAP évoluent en fonction de la base utilisée dans l'ordre suivant : **B1 < B2 < B3 < B4.**

Par conséquent, la stabilité croît avec l'augmentation du GAP énergétique.

Dans la figure 3, nous remarquons que le niveau énergétique HOMO-1 est décrit par la paire libre de l'atome du phosphore.



HOMO-1

HOMO

LUMO

LUMO+1

Figure 3 : Formes des orbitales moléculaires du système neutre obtenues par la méthode B3LYP/6-31+G**

A II.2.c) Moments dipolaires :

Le moment dipolaire est une grandeur physique qui témoigne de la polarisabilité d'une molécule et par conséquent de sa stabilité, c'est-à-dire que, plus le moment dipolaire augmente, plus les molécules deviennent instables.

Tableau 6 : Moments dipolaires en Debye :

Méthodes	RB3LYP /6-31G**	RB3LYP /6-31+G**	RB3LYP /6-31++G**	RB3LYP /6-311+G*
Moment dipolaire (Debye)	1.73	1.65	1.60	1.58

Le moment dipolaire varie en fonction de la base dans l'ordre croissant suivant : $B1 < B2 < B3 < B4$

Le moment dipolaire est inversement proportionnel à la stabilité, dans notre cas c'est la base B4 qui donne le moment le plus faible, par conséquent elle est la plus stabilisante.

A II.2.d) Charges partielles de Mulliken :

Tableau 7 : Charges de Mulliken

Méthodes	B3LYP/ 6-31G**	B3LYP/ 6-31+G**	B3LYP/ 6-31++G**	B3LYP/ 6-311+G*
Atome /site				
C ₁ , C ₅	-0.19	-0.208	-0.618	0.15
C ₂ , C ₄	-0.095	-0.807	-0.669	-0.817
C ₃	0.065	0.620	0.475	1.019
P ₆	0.191	0.379	0.376	-0.130
Hétérocycle	-0.122	-0.332	-1.485	-0.254
C ₉ , C ₂₀	0.091	0.752	0.833	1.733
C ₁₀ , C ₂₁	-0.117	-0.801	0.160	-0.402
C ₁₁ , C ₂₂	-0.091	-0.060	0.144	-0.361
C ₁₂ , C ₂₃	-0.082	-0.195	-0.270	-0.359
C ₁₃ , C ₂₄	-0.091	0.021	-0.072	-0.503
C ₁₄ , C ₂₅	-0.109	-0.027	-0.973	-1.024
φ ₁ , φ ₂	0.054	0.211	0.459	0.17
C ₃₁	0.051	0.710	1.016	1.652
C ₃₂ , C ₃₆	-0.113	-0.313	-0.373	-0.662
C ₃₃ , C ₃₅	-0.091	-0.180	0.028	-0.573
C ₃₄	-0.082	-0.196	-0.431	-0.364
φ ₃	0.014	-0.09	0.567	-0.086

COMMENTAIRE : Le tableau 7 résume les valeurs des charges partielles des atomes de l'hétérocycle, ainsi que celles relatives à la somme des charges partielles de chaque cycle, y compris l'hétérocycle.

La distribution des charges partielles de Mulliken sur la phosphinine est différente en fonction de la base utilisée:

Les deux phényles en position 2 et 6 portent la même charge partielle ; il en est de même pour tous les carbones symétriques par rapport à l'axe C2 dans la molécule.

La base B3 attribue à l'hétérocycle une charge partielle de **-1.485** ; ce qui n'est pas le cas avec les autres bases qui prédisent, tout de même, une charge négative mais moins importante.

Les deux bases B2 et B4 prédisent une faible charge négative sur le phényle en position para.

La base B4 prévoit des charges partielles supérieures à 1 (en valeurs absolues) sur les atomes C₃, C₉, C₂₀, C₁₄, C₂₅ et C₃₁. L'atome du phosphore porte une charge positive selon les trois bases B1, B2 et B3

A.III) conclusion :

Concernant les paramètres géométriques, nous avons pu constater que l'utilisation des deux bases B1 et B2 (6-31+G**, 6-311+G*) donnent de meilleurs résultats que la base B1 et B3 (6-31G**, 6-31++G**).

Donc l'ajout d'une fonction diffuse à B1 et l'emploi d'une base étendue (B4) améliore les paramètres géométriques en outre l'ajout de deux fonctions diffuses à B1 n'est pas nécessaire.

Concernant les propriétés électroniques, l'utilisation de la base étendue améliore beaucoup l'énergie électronique, les niveaux énergétiques HOMO, LUMO et le GAP ainsi que le moment dipolaire. Cependant elle décrit mal la distribution des charges sur les atomes tels que l'atome du phosphore qui porte une charge négative.

Les bases B2 et B3 améliorent bien les résultats obtenus par la base B1. Finalement l'ajout d'une première puis d'une deuxième fonction diffuse à la base 6-31G** est nécessaire.

Bibliographie :

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, 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 03*, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [2] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89 (1928).
- [3] V. Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930).
- [4] C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev., 46, 618 (1934).
- [5] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford
- [6] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, 3098, (1988).
- [7] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. A, B* 37, 785, (1988). University Press, Oxford, Royaume Uni, (1989)
- [8] A. J. Ashe III, T. W. Smith, *Tetrahedron Lett.*, 5, 407, (1977).
- [9] Christian Muller, Martin Lutz, Anthony L. Spek, and Dieter Vogt *Journal of Chemical Crystallography*, Vol. 36, No. 12, December 2006 (2006)

CHAPITRE II.B

ETUDE DES SYSTÈMES CHARGÉS

(+1,-1, -2 et -3)

II.B) Etude des systèmes chargés (composés ioniques) :**B.I) INTRODUCTION :**

Après la détermination des paramètres structuraux (géométriques et électroniques) de la phosphinine à l'état neutre, nous 'étudierons les systèmes chargés. Ces derniers représentent le cation et les polyanions, mono, di et trianion de la 2, 4, 6-triphényl- λ^3 -phosphinine (voir fig1).

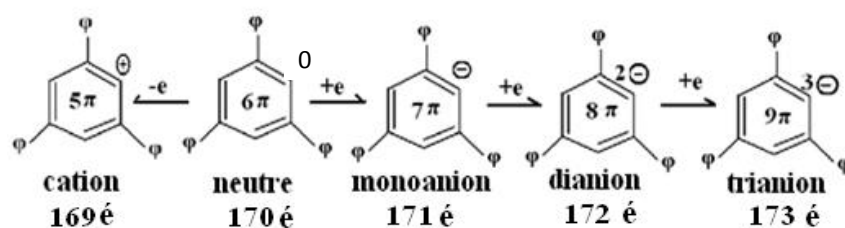


Figure.1 : Présentation de la phosphinine neutre et de ses ions.

COMMENTAIRE : Chaque système est présenté en fonction de la charge totale, du nombre d'électrons π et du nombre total d'électrons.

Puisque les données expérimentales sur la structure géométrique de la 2, 4, 6-triphényl- λ^3 -phosphinine manquent, il est difficile de trouver un critère d'évaluation pour le choix de la base. Cependant, un traitement moyennant les bases 6-31G** et 6-31+G** constituerait un compromis acceptable entre faisabilité et crédibilité.

La méthode DFT [1] moyennant les bases 6-31G** et 6-31+G** a été maintenue pour l'étude de l'influence que peut avoir l'ajout des électrons (polyanions) sur la géométrie, les propriétés électroniques ainsi que les modes normaux de vibration de la phosphinine neutre. Afin d'affiner notre analyse, nous avons aussi étudié la forme cationique.

Cette étude nécessite l'emploi de fonctions diffuses pour mieux décrire les systèmes anioniques et aromatiques.

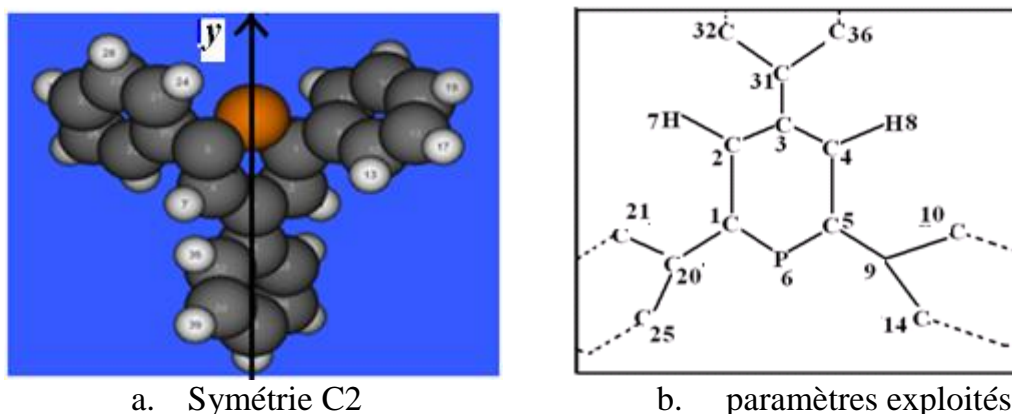
Nous avons utilisé les formalismes RB3LYP [2,3] (Restricted B3LYP) et UB3LYP (Unrestricted B3LYP) respectivement pour les espèces ayant un nombre d'électrons pair et impair (voir fig.1).

B.II) Résultats et discussion :**B.II.1) Paramètres géométriques :**

Dans cette partie, nous présenterons les distances internucléaires, les angles de valence et les angles de torsion (dièdres). Une comparaison sera faite, d'une part, entre la phosphinine neutre et ses états ioniques et, d'autre part, entre les résultats obtenus par les bases 6-31G**, 6-31+G**.

Nous nous intéresserons en particulier au comportement de la géométrie de la phosphinine en considérant la forme cationique et les formes anioniques telles qu'elles sont représentées sur la figure.1.

Nous discuterons, aussi des modifications des paramètres géométriques telles que les élongations de liaisons, les déformations des angles de valence et des angles dièdres.



*COMMENTAIRE : a) Les cinq structures sont de symétrie C₂ ce qui explique l'égalité des paramètres structuraux relatifs aux atomes opposés dans chaque molécule.
b) Ces paramètres sont choisis pour tous les systèmes et seront utilisés dans tous les tableaux.*

Figure.2 : Symétrie des structures étudiées et paramètres exploités.

La 2, 4, 6-triphényl- λ^3 -phosphinine et ses états ioniques sont tous de symétrie C₂ (Voir fig.2.a).

B. II.1.1) Distance internucléaires:

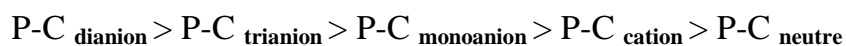
Les valeurs des longueurs des liaisons relatives aux différents ions de la phosphinine obtenues au moyen des bases 6-31G** et 6-31+G** sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2

Tableau 1 : Distances calculées pour tous les systèmes avec la base 6-31G**.

Espèces Angle (°)	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion	Trianion
(C ₁ , P ₆) (C ₅ , P ₆)	1.795	1.762	1.815	1.853	1.848
(C ₁ , C ₂) (C ₄ , C ₅)	1.384	1.396	1.383	1.378	1.405
(C ₂ , C ₃) (C ₃ , C ₄)	1.418	1.403	1.422	1.436	1.432
(C ₂ , H ₇) (C ₄ , H ₈)	1.085	1.087	1.088	1.088	1.0882
(C ₁ , C ₂₀) (C ₅ , C ₉)	1.473	1.489	1.479	1.468	1.451
(C ₃ , C ₃₁)	1.466	1.487	1.464	1.444	1.451
(C ₂₀ , C ₂₁) (C ₉ , C ₁₀)	1.413	1.406	1.413	1.420	1.446
(C ₃₁ , C ₃₆) (C ₃₁ , C ₃₂)	1.416	1.405	1.420	1.439	1.445
(C ₂₀ , C ₂₅) (C ₉ , C ₁₄)	1.414	1.405	1.414	1.427	1.445

COMMENTAIRE : Les longueurs des liaisons figurant dans ce tableau correspondent à celles de la figure.2.b.

La liaison P-C des systèmes ioniques s'allonge par rapport au système neutre suivant le classement :



La liaison P-C du dianion est de 1.852 Å. Elle décroît respectivement de 0.005 Å et de 0.023 Å dans le trianion et le monoanion.

La longueur C1-C2 du dianion est la plus courte dans tous les systèmes considérés tandis que la liaison la plus longue est attribuée au trianion.

La valeur minimale de la distance intercyclique C3-C31 est observée dans le dianion (1.444 Å) et la valeur maximale dans l'espèce neutre (1.487 Å).

Les deux distances intercycliques C1-C20 et C5-C9 sont données en moyenne égales à 1.472 Å (une légère différence entre les cinq structures apparait). Ainsi la liaison la plus courte est attribuée au trianion avec 1.451 Å et pour le système neutre la liaison la plus longue avec 1.489 Å.

La valeur de la liaison C-H de l'hétérocycle est comprise entre 1.088Å et 1.084Å dans toutes les structures.

Tableau 2 : Distances calculées avec la base 6-31+G**

Espèces Distances (Å)	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion
(C ₁ , P ₆) (C ₅ , P ₆)	1.795	1.762	1.812	1.844
(C ₁ , C ₂) (C ₄ , C ₅)	1.385	1.397	1.385	1.381
(C ₂ , C ₃) (C ₃ , C ₄)	1.419	1.405	1.422	1.435
(C ₂ , H ₇) (C ₄ , H ₈)	1.085	1.087	1.088	1.086
(C ₁ , C ₂₀) (C ₅ , C ₉)	1.474	1.489	1.480	1.472
(C ₃ , C ₃₁)	1.467	1.488	1.466	1.448
(C ₂₀ , C ₂₁) (C ₉ , C ₁₀)	1.414	1.489	1.414	1.420
(C ₃₁ , C ₃₆) (C ₃₁ , C ₃₂)	1.417	1.406	1.414	1.440
(C ₂₀ , C ₂₅) (C ₉ , C ₁₄)	1.414	1.406	1.421	1.426

La longueur P-C dans la molécule neutre est de 1.762 Å, elle devient de plus en plus longue : 1.795 Å, 1.812Å et 1.844Å respectivement pour le cation, le monoanion et le dianion.

La longueur C1-C2 du système neutre est égale à 1.397 Å. Sa valeur la plus courte est donnée pour le dianion, et la plus longue pour le trianion.

La valeur minimale de la distance intercyclique C3-C31 est obtenue pour le dianion et la valeur maximale pour le système neutre.

Les deux distances intercycliques C1-C20 et C5-C9 sont symétriques ; ainsi les liaisons (la plus courte et la plus longue) sont données, respectivement, dans les systèmes neutre et trianionique.

La valeur de la liaison C-H de l'hétérocycle est estimée en moyenne à 1.086Å dans toutes les structures.

B. II.1.2) Angles de valences

Dans les tableaux 3 et 4 sont rapportés les résultats obtenus en employant respectivement les deux bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p).

Tableau 3 : Angles de valence calculés avec la base 6-31G**

Espèces Angle (°)	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion	Trianion
(C ₂ , C ₁ , P ₆) (C ₄ , C ₅ , P ₆)	122.68	123.52	123.70	123.77	122.13
(C ₁ , C ₂ , C ₃) (C ₃ , C ₄ , C ₅)	125.54	125.20	126.82	127.75	127.23
(C ₁ , P ₆ , C ₅)	101.82	101.36	99.51	98.41	100.88
(C ₂ , C ₃ , C ₄)	121.70	121.16	119.41	118.50	120.34
(C ₁ , C ₂ , H ₇) (C ₅ , C ₄ , H ₈)	117.39	117.52	116.76	116.75	116.75
(P ₆ , C ₁ , C ₂₀) (P ₆ , C ₅ , C ₉)	115.98	117.51	117.28	117.26	117.99
(C ₂ , C ₃ , C ₃₁) (C ₄ , C ₃ , C ₃₁)	119.14	119.41	120.29	120.74	119.80
(C ₂₁ , C ₂₀ , C ₂₅) (C ₁₀ , C ₉ , C ₁₄)	118.47	118.17	116.59	115.34	113.53
(C ₃₂ , C ₃₁ , C ₃₆)	118.25	118.20	115.75	113.71	113.34

La valeur de l'angle C-P-C dans l'espèce cationique s'écarte de 0.46° par rapport au système neutre ; il diminue de 1.85°, de 2.95° et de 0.48° respectivement dans le monoanion, le dianion et le trianion.

-L'angle intracyclique P-C-C est estimé à 123.52° dans le système neutre ; il s'écarte de 0.1° et de 0.17° dans le monoanion et le dianion et diminue de 1.08° et de 0.84° dans le trianion et le cation respectivement.

Les valeurs minimale et maximale de l'angle intercyclique P-C1-C20 et

P-C5-C9 sont de 115.98° et de 117.99° respectivement pour le cation et pour le trianion

-Les valeurs minimale et maximale de l'angle C1-C2-C3 du phosphabenzène sont données, respectivement, dans les systèmes neutre et trianionique.

-La valeur de l'angle C-C-H hétérocyclique dans les cinq systèmes est de 117.05° environ.

Tableau 4: Angles de valence calculés avec la base 6-31+G**

Espèces Angle (°)	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion
(C ₂ , C ₁ , P ₆) (C ₄ , C ₅ , P ₆)	122.72	123.55	123.71	123.72
(C ₁ , C ₂ , C ₃) (C ₃ , C ₄ , C ₅)	125.50	125.12	126.74	127.72
(C ₁ , P ₆ , C ₅)	101.80	101.41	99.65	98.67
(C ₂ , C ₃ , C ₄)	121.71	121.23	119.43	118.37
(C ₁ , C ₂ , H ₇) (C ₅ , C ₄ , H ₈)	117.40	117.55	116.75	116.53
(P ₆ , C ₁ , C ₂₀) (P ₆ , C ₅ , C ₉)	115.99	117.45	117.23	117.17
(C ₂ , C ₃ , C ₃₁) (C ₄ , C ₃ , C ₃₁)	119.14	119.38	120.28	120.81
(C ₂₁ , C ₂₀ , C ₂₅) (C ₁₀ , C ₉ , C ₁₄)	118.44	118.13	116.62	115.50
(C ₃₂ , C ₃₁ , C ₃₆)	118.21	118.14	115.72	113.66

La valeur de l'angle C-P-C dans le système neutre est proche de la valeur expérimentale ce qui correspond à une diminution de 0.28° . Cet angle s'écarte de 0.06° dans le cation et de 0.12° dans le trianion, de 2° pour le monoanion et de 3° pour le trianion.

L'angle intracyclique P-C-C du système neutre est en parfait accord avec l'expérience. Sa valeur est estimée à 123.52° . Pour les autres systèmes, la valeur de cet angle est en accord avec la donnée expérimentale avec une légère diminution qui

est de : 0.1° , 0.17° , 1.08° et 0.84° respectivement pour le monoanion, le dianion, le trianion et le cation.

Les valeurs minimale et maximale de l'angle formé par la liaison intercyclique C1-C20 ou C5-C9 et la liaison P-C sont attribuées respectivement aux systèmes cationique et trianionique.

Les valeurs minimale et maximale de l'angle C1-C2-C3 du phosphabenzène (cycle principal) sont obtenues pour les systèmes, neutre et trianionique respectivement.

La valeur moyenne de l'angle C-C-H hétérocyclique dans les cinq systèmes est estimée à 117.05° .

L'ajout de la fonction diffuse a rapproché la valeur de l'angle de valence C-P-C de celle donnée par l'expérience.

B. II.1.3) Angles dièdres

Les principaux résultats des angles de torsion obtenus par calcul, en utilisant les deux bases 6-31G (d, p) et 6-31+G (d, p), sont donnés dans les tableaux 5 et 6.

Tableau 5 Angles dièdres calculés avec la base 6-31G**

Système Angle (°)	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion	Trianion
(P ₆ , C ₁ , C ₂ , C ₃) (P ₆ , C ₅ , C ₄ , C ₃)	-1.206	0.21	-1.07	-1.74	-0.64
(C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅) (C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄)	0.65	-0.11	0.57	0.94	0.35
(P ₆ , C ₁ , C ₂₀ , C ₂₅) (P ₆ , C ₅ , C ₉ , C ₁₄)	-35.77	-42.94	-29.02	-13.49	-8.96
(C ₂₀ , C ₁ , C ₂ , H ₇) (C ₉ , C ₅ , C ₄ , H ₈)	-3.54	-0.63	-3.78	-3.97	-7.33
(C ₂ , C ₃ , C ₃₁ , C ₃₂) (C ₄ , C ₃ , C ₃₁ , C ₃₆)	-31.00	-40.83	24.74	15.68	16.61
(C ₂₂ , C ₂₁ , C ₂₀ , C ₂₅) (C ₁₁ , C ₁₀ , C ₉ , C ₁₄)	-0.90	-0.23	-1.35	-1.89	-1.36
(C ₂₂ , C ₂₃ , C ₂₄ , C ₂₅) (C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄)	0.15	-0.12	-0.40	-0.37	-0.71
(C ₃₃ , C ₃₂ , C ₃₁ , C ₃₆)	0.560	0.057	0.20	0.03	-0.12
(C ₃₃ , C ₃₄ , C ₃₅ , C ₃₆)	0.59	0.05	0.20	0.03	-0.13

L'analyse des résultats rassemblés dans le tableau 5 montre que les deux phényles en position ortho de l'hétérocycle tournent avec un même angle de -42.94° autour des liaisons intercycliques C₁-C₂₀ et C₅, C₉ pour toutes les structures. La valeur de cet angle est de 137.06° dans le système neutre.

Cet angle s'écarte légèrement dans le cation et de plus en plus dans le mono, le di et le trianion. Il se rapproche de 180° suivant la charge de l'anion.

L'angle de rotation (C_2, C_3, C_{31}, C_{32}) du phényle (en position para) autour de la liaison intercyclique C3-C31 est de -40.82° et de (139.18°) dans le système neutre, puis, il s'écarte dans le cation et diminue considérablement de : 114° , 124° et 123° dans les mono, le di et le trianion respectivement.

Tableau 6 : Angles dièdres calculés avec la base 6-31+G**

Espèces Angle ($^\circ$)	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion
(P ₆ , C ₁ , C ₂ , C ₃) (P ₆ , C ₅ , C ₄ , C ₃)	-1.42	-0.11	-1.07	-1.93
(C ₂ , C ₃ , C ₄ , C ₅) (C ₁ , C ₂ , C ₃ , C ₄)	0.77	0.06	0.57	1.04
(P ₆ , C ₁ , C ₂₀ , C ₂₅) (P ₆ , C ₅ , C ₉ , C ₁₄)	-36.25	-43.57	-29.50	-13.32
(C ₂₀ , C ₁ , C ₂ , H ₇) (C ₉ , C ₅ , C ₄ , H ₈)	-3.56	-2.736	-3.686	-3.096
(C ₂ , C ₃ , C ₃₁ , C ₃₂) (C ₄ , C ₃ , C ₃₁ , C ₃₆)	-31.086	42.376	24.426	10.776
(C ₂₂ , C ₂₁ , C ₂₀ , C ₂₅) (C ₁₁ , C ₁₀ , C ₉ , C ₁₄)	-0.926	-0.236	-1.516	-1.92
(C ₂₂ , C ₂₃ , C ₂₄ , C ₂₅) (C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃ , C ₁₄)	0.15	-0.08	-0.44	-0.50
(C ₃₃ , C ₃₂ , C ₃₁ , C ₃₆)	0.61	-0.06	0.18	0.03
(C ₃₃ , C ₃₄ , C ₃₅ , C ₃₆)	0.61	-0.06	0.18	0.03

L'analyse des valeurs portées sur ce tableau montre que l'angle de rotation des deux phényles en position ortho a une légère variation d'environ de 1° par rapport à la base 6-31G** pour toutes les structures

Par ailleurs, l'angle (C_2, C_3, C_{31}, C_{32}) est de 42.37° dans le système neutre soit à 2.2° de la valeur expérimentale. Dans les structures anioniques, il diminue de 0.3° dans le monoanion et de 5.83° dans le dianion. Enfin, il reste inchangé dans le cation.

L'ajout d'une fonction diffuse a considérablement amélioré l'angle de rotation du phényle en position para qui est passé de 139° à 42.4°, soit une différence de 97° par rapport à l'expérience.

B II.2) Propriétés électroniques :

Dans cette partie, seront rapportés les énergies électroniques et celles des orbitales frontières, les moments dipolaires et les charges partielles de Mulliken. Ces valeurs sont obtenues avec la méthode B3LYP moyennant les bases 6-31G** et 6-31+G**. Nous étudierons également l'effet de l'ajout d'une fonction diffuse.

B.II.2.1) utilisation de la base 6-31G** :

B II.2.1.1) Energie électronique :

Les énergies E_{B3LYP} des cinq systèmes ainsi que leurs rapports (ΔE) sont données dans le tableau 7.

Tableau 7 : Energies obtenues avec la base 6-31G**

Espèces	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion	Trianion
Energie électronique	-1227.8113 -0.2621	-1228.0734 0	-1228.0929 0.0195	-1227.9770 -0.0964	-1227.7381 -0.3353

*Commentaire : L'énergie électronique correspond à E_{B3LYP} en unités atomiques
Variation de l'énergie des systèmes chargés par rapport au système neutre.*

La valeur la plus basse de l'énergie électronique par rapport au système neutre correspond au monoanion et la plus élevée à celle du trianion.

Les énergies des cinq composés adoptent l'ordre suivant :

Monoanion < Neutre < dianion < Cation < trianion.

B II.2.1.2) Niveaux énergétiques des orbitales frontières :

Les énergies des orbitales frontières des systèmes étudiés et leurs GAP sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8 : Énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et leurs gaps

Espèces	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion	Trianion
HOMO (u.a)	-0.354	-0.218	0.023	0.156	0.276
LUMO (u.a)	-0.217	-0.062	0.084	0.200	0.321
GAP (Kcal/mol)	83.23	94.8	37.05	26.73	27.34

Commentaire : Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO sont données en unités atomiques (Hartree) et les gaps en Kcal/mol.

Les valeurs des énergies HOMO et LUMO des structures anioniques sont positives, par contre, celles du cation et du système neutre sont négatives. Par ailleurs, les gaps énergétiques de ces structures obéissent à l'ordre croissant :

$$\text{Dianion} < \text{Trianion} < \text{Monoanion} < \text{Cation} < \text{Neutre}$$

Donc, les valeurs minimale et maximale du gap énergétique correspondent respectivement au dianion et au système neutre.

B II.2.1.3) Moments dipolaires :

Le tableau suivant, illustre les moments dipolaires des cinq systèmes.

Tableau 9 : Moments dipolaires en Debye :

Systèmes	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion	Trianion
Moment dipolaire	1.64	1.73	1.29	1.26	3.03

COMMENTAIRE : Le moment dipolaire est une grandeur physique qui témoigne de la polarisabilité d'une molécule et par conséquent de sa stabilité (plus le moment dipolaire est grand, plus les molécules deviennent instables).

Le trianion possède la valeur la plus élevée du moment dipolaire et le dianion la valeur la plus petite.

Les valeurs des moments dipolaires obtenus suivent cet ordre:

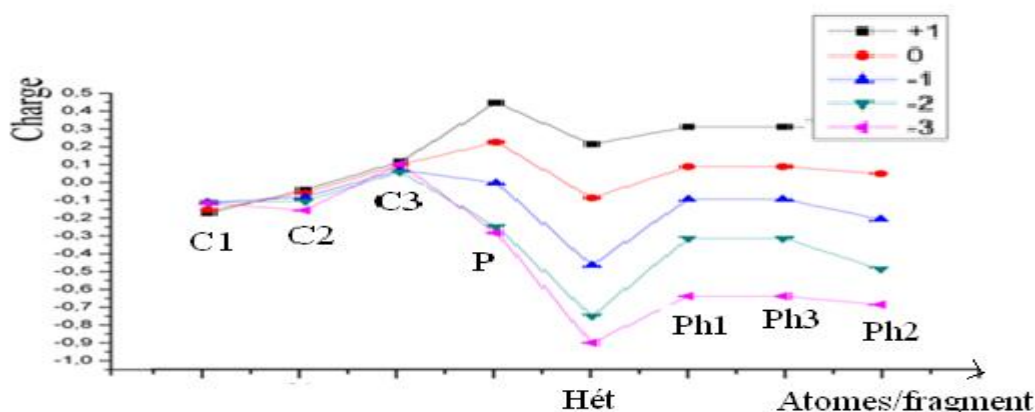
$$\text{Trianion} > \text{Neutre} > \text{Cation} > \text{monoanion} > \text{dianion}$$

B. II.2.1.4) Charges partielles de Mulliken :

La répartition de la charge partielle sur chaque atome et chaque cycle est calculée, les principaux résultats obtenus sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau 10: Charges partielles de Mulliken

Système Atomes+systèmes	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion	Trianion
C ₁ , C ₅	-0.206	-0.189	-0.184	-0.147	-0.150
C ₂ , C ₄	-0.077	-0.094	-0.118	-0.141	-0.192
C ₃	0.082	0.064	0.035	0.024	0.069
P ₆	0.412	0.191	-0.038	-0.283	-0.318
<i>Hétérocycle</i>	<i>0,180</i>	<i>-0,122</i>	<i>-0,499</i>	<i>-0,784</i>	<i>-0,934</i>
C ₉ , C ₂₀	0.103	0.091	0.107	0.101	0.073
C ₁₀ , C ₂₁	-0.097	-0.109	-0.118	-0.117	-0.134
C ₁₁ , C ₂₂	-0.086	-0.091	-0.096	-0.109	-0.105
C ₁₂ , C ₂₃	-0.064	-0.082	-0.098	-0.115	-0.153
C ₁₃ , C ₂₄	-0.086	-0.091	-0.095	-0.097	-0.107
C ₁₄ , C ₂₅	-0.117	-0.117	-0.134	-0.154	-0.151
φ_1, φ_2	<i>0,277</i>	<i>0,054</i>	<i>-0,129</i>	<i>-0,349</i>	<i>-0,673</i>
C ₃₁	0.053	0.051	0.069	0.054	0.024
C ₃₂ , C ₃₆	-0.099	-0.113	-0.132	-0.144	-0.142
C ₃₃ , C ₃₅	-0.086	-0.091	-0.094	-0.095	-0.102
C ₃₄	-0.059	-0.082	-0.106	-0.138	-0.156
φ_3	<i>0,263</i>	<i>0,014</i>	<i>-0,240</i>	<i>-0,52</i>	<i>-0,72</i>



COMMENTAIRE : Les couleurs représentent les différents composés de la phosphinine : le noir, le rouge, le bleu le vert et le violet correspondent respectivement au : cation, au neutre, au monoanion, au dianion et au trianion.

Figure3 : distribution des charges sur les atomes de l'hétérocycle et la somme de charges portée par les quatre cycles de la phosphinine

Résultats obtenus au moyen de la base 6-31G :**

La distribution de charge sur les systèmes étudiés est répartie d'une façon symétrique par rapport à l'axe y qui passe par l'atome du phosphore et les carbones C3 et C31, C34, H39 appartenant au phényle en position para, tels que les deux phényles en position 2 et 6 portent la même charge partielle ; il en est de même pour tous les carbones symétriques par rapport à cet axe dans la molécule.

La répartition de la charge sur les différents atomes de la phosphinine évolue différemment d'un système à un autre.

Selon les résultats portés sur le tableau 4 :

-la charge sur l'atome du phosphore et sur les quatre cycles passe graduellement d'une valeur positive à une valeur négative en partant du cation jusqu'au trianion.

-les carbones C1, C2 et C3 ont subi une sensible variation de leurs charges en allant du cation au trianion.

-par ailleurs, le cycle principal porte des charges partielles, sensiblement élevées comparativement aux trois phényles.

-l'atome du phosphore dans les trois anions porte une charge négative. Une charge négative est observée sur les carbones C1, C5 en alpha et C2, C4 en beta du phosphore ; par contre, une charge positive est sur le C3 en position gamma.

B. II.2.2) utilisation de la base 6-31+G :****B. II.2.2.1) Les énergies électroniques :****Tableau 11 :** Les énergies obtenues avec la base 6-31+G**

Espèce	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion
Energie électronique	-1227.8339	-1228.1035	-1228.13619	-1228.0438
ΔE	-0.27	0	0.032	-0.06

L'énergie électronique du monoanion est plus basse que celle de la phosphinine neutre.

L'ajout de la fonction diffuse n'a pas modifié l'ordre croissant obtenu avec la base 6-31G** : **Monoanion < Neutre < dianion < Cation < trianion**

B. II.2.2.2) Niveaux énergétiques HOMO, LUMO**Tableau 12 :** Énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO et leurs gaps

Systèmes	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion
HOMO (u.a)	-0.327	-0.227	0.007	0.128
LUMO (u.a)	-0.227	-0.073	0.063	0.162
GAP (Kcal/mol)	60.75	66.82	34.02	21.33

Les valeurs des énergies HOMO et LUMO des deux anions (absence des résultats du trianion) sont positives et celles du cation et du neutre sont négatives.

Les gaps énergétiques de ces systèmes sont sous-estimés par rapport aux valeurs données par la base 6-31G** d'une part et obéissent au même classement d'autre part.

L'ajout d'une fonction diffuse a minimisé le gap énergétique pour tous les composés mais leur classement est resté inchangé (l'ordre croissant est resté le même).

Les trois anions présentent des valeurs positives des énergies HOMO et LUMO

Le gap énergétique le plus petit est donné pour le dianion, par contre, le gap le plus important revient à la molécule non chargée.

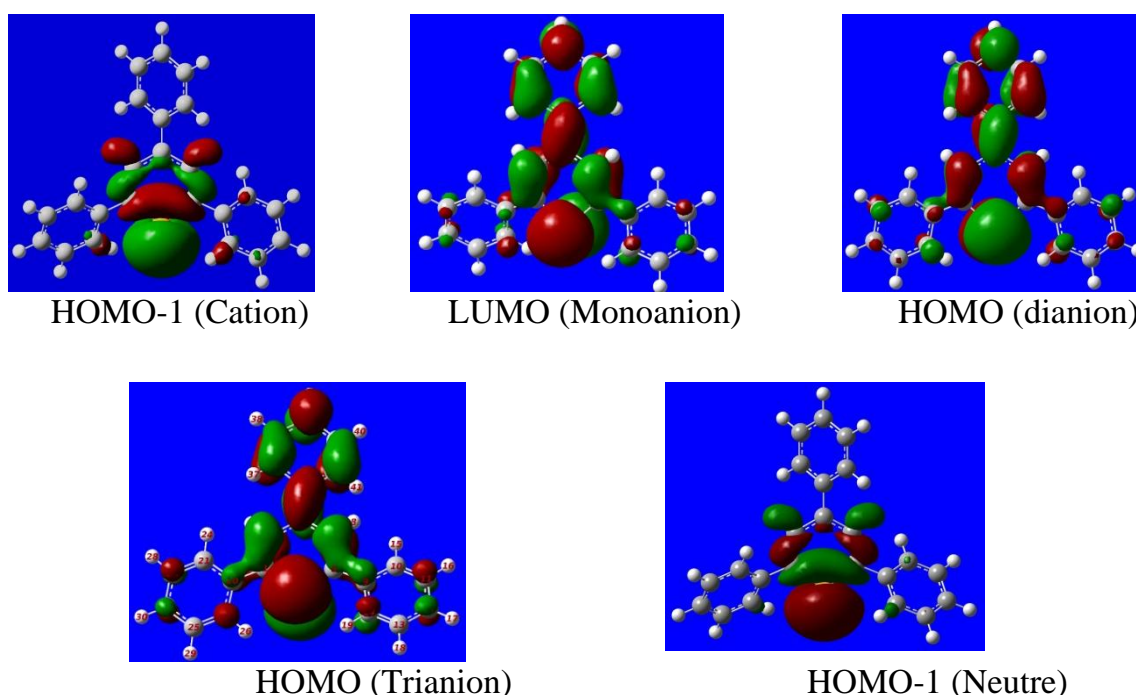


Figure 4 : Niveaux énergétiques décrits par la paire libre du phosphore

B. II.2.2.3) Moments dipolaires :

Tableau 13 : Moments dipolaires en Debye :

Espèces	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion
Moment dipolaire	1.65	1.59	1.26	1.68

Contrairement à la base précédente, le dianion possède la valeur la plus élevée du moment dipolaire et le monoanion la valeur la plus petite.

L'effet de l'ajout d'une fonction diffuse à la base 6-31G (d, p) se traduit par :

- surestimation du moment dipolaire du système dianionique.
- modification du classement prédit par la base précédente qui devient:

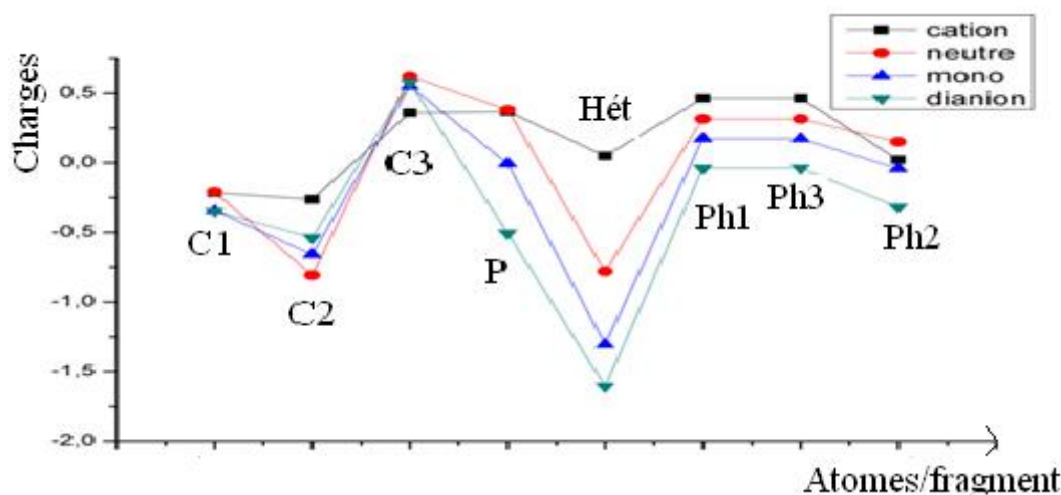
Dianion > Cation > Neutre > monoanion

B. II.2.1.4) Charges partielles de Mulliken :

Tableau 14 : Charges partielles de Mulliken

Composés Atome /site	Cation	Neutre	Monoanion	Dianion
C ₁ , C ₅	-0.215	-0.208	-0.344	-0.349
C ₂ , C ₄	-0.261	-0.807	-0.659	-0.537
C ₃	0.359	0.620	0.550	0.574
P₆	0.367	0.379	-0.006	-0.505
<i>Hétérocycle</i>	<i>0,050</i>	<i>-0,780</i>	<i>-1,303</i>	<i>-1,605</i>
C ₉ , C ₂₀	0.750	0.752	1.056	1.059
C ₁₀ , C ₂₁	-0.762	-0.801	-1.061	-0.739
C ₁₁ , C ₂₂	-0.280	-0.060	-0.187	-0.347
C ₁₂ , C ₂₃	-0.150	-0.195	-0.231	-0.241
C ₁₃ , C ₂₄	0.089	0.021	0.087	-0.016
C ₁₄ , C ₂₅	0.078	-0.027	-0.022	-0.201
<i>φ₁, φ₂</i>	<i>0,463</i>	<i>0,314</i>	<i>0,173</i>	<i>-0,038</i>
C ₃₁	0.635	0.710	1.269	0.715
C ₃₂ , C ₃₆	-0.144	-0.313	-0.352	-0.246
C ₃₃ , C ₃₅	-0.473	-0.180	-0.435	-0.309
C ₃₄	-0.132	-0.196	-0.223	-0.296
<i>φ₃</i>	<i>0,022</i>	<i>0,1501</i>	<i>-0,042</i>	<i>-0,317</i>

Pour mieux visualiser la distribution des charges partielles de Mulliken portées dans le tableau. 14, l'essentiel de ces valeurs est illustré par la figure.5.



Commentaire : Les couleurs représentent les différentes espèces de la phosphinine : le noir, le rouge, le bleu et le vert correspondent respectivement au cation, au neutre, au monoanion et au dianion.

Figure 5 : distribution des charges sur les atomes de l'hétérocycle et la somme de charges portée par les quatre cycles de la phosphinine

Les carbones en α et en β de l'hétérosystème portent des charges négatives, par conséquent, ils feront la cible d'une attaque électrophile.

L'atome du phosphore porte une charge positive dans le système cationique et le neutre et une charge négative pour les systèmes anioniques

L'ajout d'une fonction diffuse à la base 6-31G** a considérablement modifié la répartition des charges partielles de Mulliken sur les atomes de la phosphinine notamment sur :

- la charge de l'atome du phosphore dans le cation est devenue sensiblement inférieure à sa charge dans le neutre.

- Les deux carbones C2 et C4 (en position β de l'atome P) n'ont pas les mêmes charges que celles obtenues avec la base 6-31G** dans tous les composés étudiés.

- la charge partielle sur l'hétérocycle dans le monocation est positive, par contre, elle est négative sur les autres systèmes.

- surestimation des valeurs négatives de la charge de Mulliken sur le cycle contenant le phosphore.

L'effet de l'ajout d'une fonction diffuse à la base 6-31G (d, p) se traduit par :

- la surestimation des valeurs négatives de la charge de Mulliken sur le cycle contenant le phosphore.
- l'augmentation du moment dipolaire du dianion.
- la reproduction de l'énergie électronique la plus basse et du gap le plus petit respectivement pour le monoanion et le dianion.

B.III CONCLUSION :

Dans ce sous-chapitre, nous avons exploré les modifications géométriques et électroniques qui surviennent lorsque l'on passe du système neutre aux systèmes cationique et anioniques (polyanions) de la 2, 4, 6-triphényl- λ^3 -phosphinine au moyen de la méthode B3LYP employant la base 6-31G**, avec et sans fonction diffuse.

Les résultats ci-dessous sont obtenus:

- la présence de symétrie C2 dans les cinq systèmes étudiés explique l'égalité des valeurs entre les paramètres géométriques opposés par rapport à l'axe y (C2 qui passe par le phosphore, les carbones C3, C31, C34 et l'hydrogène H41) ainsi que l'égalité des charges partielles de Mulliken sur les atomes symétriques.

Nous avons pu constater aussi les anomalies suivantes :

- la non alternance des liaisons P-C simple et double dans la partie C-P-C de l'hétérocycle.
- l'absence de la délocalisation sur la partie C-P-C de l'hétérocycle (deux liaisons simples successives)
- la valence du phosphore qui devrait être de trois (λ^3) ne l'est pas.
- la répartition de l'électron du phosphore, sur les autres atomes du système, ce qui lui donne une charge positive sur le cation et le neutre ; de plus, il ne fait que deux liaisons simples avec les carbones voisins dans l'hétérocycle.

Afin d'expliquer ces anomalies, nous avons suggéré l'hypothèse suivante :

-Le logiciel Gaussian 03[4] a optimisé les différentes géométries des systèmes étudiés d'une manière strictement symétrique à cause de l'axe de symétrie C2 qui coupe l'atome de phosphore en deux, ce qui a fait que la liaison phosphore-carbone est simple de part et d'autre de l'axe de symétrie.

-Ce même logiciel (G03) impose peut-être une limite aux longueurs des liaisons doubles. Par exemple, si la longueur de la double liaison P-C dépasse une certaine valeur limite, le logiciel la considère comme une simple liaison. Si cela se confirme, la délocalisation électronique sur la partie C-P-C de l'hétérocycle n'est pas à exclure, or ce n'est pas le cas de nos systèmes.

L'absence d'une délocalisation électronique sur la partie C-P-C de l'hétérocycle et la perte d'un électron sur l'atome du phosphore au profit des autres atomes nous ont incités à effectuer une analyse des populations NBO (Natural Bond Orbital) afin de localiser tous les électrons sur les atomes de chaque structure. Par conséquent, les liaisons doubles et simples seront localisées sur l'hétérocycle.

L'analyse des populations NBO fait l'objet du chapitre III.

Bibliographie :

- [1] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford
- [2] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 38, 3098, (1988).
- [3] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. A*, B 37, 785, (1988). University Press, Oxford, Royaume Uni, (1989)
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, 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 03*, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, (2003).

CHAPITRE II.C :
ETUDE SPECTRALE

C. II- Etude spectrale :

Nous avons réalisé un calcul de fréquence infra rouge avec la méthode B3LYP moyennant la base 6-31G** pour chaque système. Les résultats obtenus sont comparés à ceux du système neutre ainsi qu'au spectre de la 2, 3, 4, 5-tetraphenyl phosphinine qui ressemble de près à notre composé.

Pour ce système, nous avons 117 modes normaux de vibrations, ce qui implique 117 signaux. Nous avons choisi d'expliquer les plages des signaux au lieu des pics.

-C II-1. Résultats et discussion :

C II-1.a Système neutre :

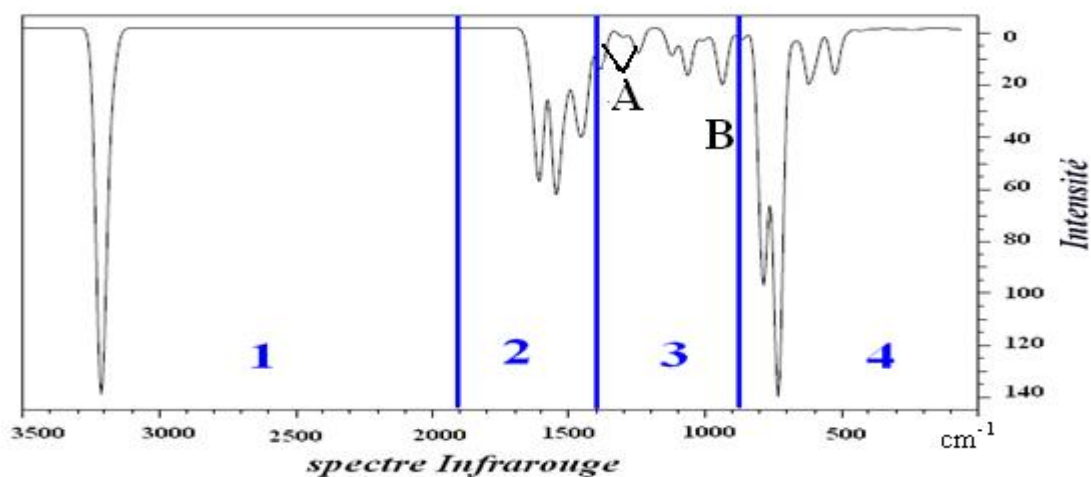


Figure.1 : Spectre de la (2, 4,6)-triphenyl- λ^3 -phosphinine

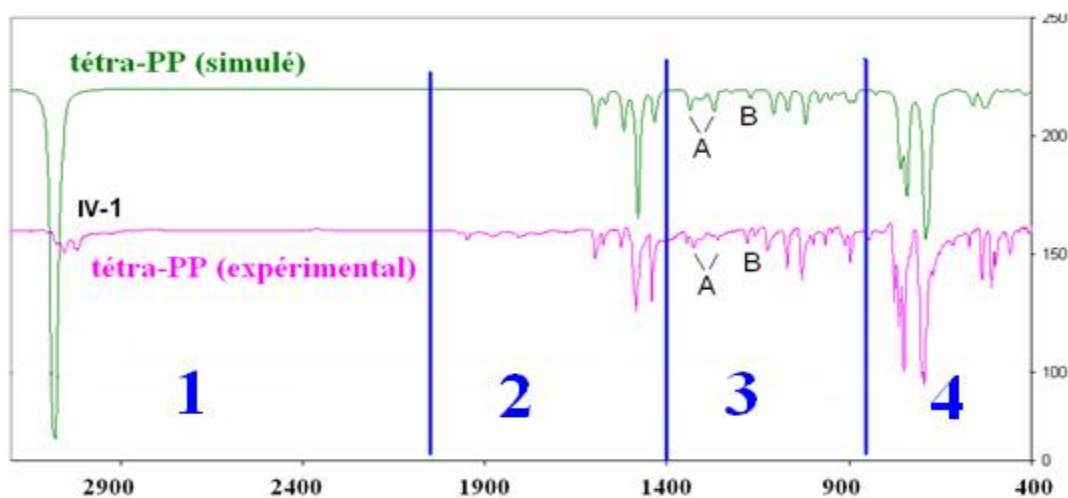


Figure.2 : Spectre de la (2, 3, 5,6)-tétraphényl- λ^3 -phosphinine

L'analyse du spectre du système neutre montre les pics suivants :

- Deux pics de faible intensité à 500 et à 600 cm^{-1} .
- Deux pics très intenses à 700 et 800 cm^{-1} .
- Deux autres de faible intensité entre 1050 et 1100 cm^{-1} .
- Trois pics entre 1400 et 1600 cm^{-1} .

Par ailleurs, un pic intense est observé plus loin dans la zone 1650 et 3160 cm^{-1} .

L'analyse du spectre théorique permet de noter : :

-le spectre présente un pic très large entre 1000 et 1200 cm^{-1} où sont concentrées les fréquences correspondant aux déformations angulaires des liaisons CH des phényles. Nous pouvons toutefois noter la forme des deux signaux (1328 et 1225 cm^{-1}) et celle du signal (1184 cm^{-1}), caractéristiques de la déformation du noyau phosphinine.

Par manque de données expérimentales, nous avons comparé notre système à la (2, 3, 5,6)-tétraphényl- λ^3 -phosphinine.

Les deux spectres, expérimental et simulé, ne diffèrent que par le pic qui sort à plus de 2900 cm^{-1} (pic expérimental). Quatre régions ou zones différentes apparaissent comme le montre la figure 2.

Les pics A et B dans la zone 3, des deux spectres, correspondent à la déformation du noyau phosphinine.

Dans le tableau suivant, nous donnons quelques valeurs des fréquences (relatives à cette déformation) calculées, ensuite, corrigées par un coefficient correctif adéquat à la base 6-31G**.

Tableau1 : Valeurs des fréquences calculées et corrigées par un coefficient correctif égal à 0.9613

Fréquences IR calculées	Fréquences IR calculées et corrigées
1515	1456,36
1469-1384	1412,14 - 1330,43
1331	1279,49
1289-1224	1239,11 - 1176,63
1307- 1113	1256,41 - 1069,92
1089	1046,85
1002	963,22
951- 852	914,19 - 819,02
736- 720	707,51 - 692,13
670	644,07
603- 431	579,66 - 414,32
338- 279	324,91 - 268,20

COMMENTAIRE :

- a) Le coefficient correctif adéquat correspond au niveau de calcul B3LYP/6-31G**
- b) les intervalles représentent les plages de signaux.
- c) les fréquences IR sont données en cm^{-1}

II-C.2. Système chargés (anioniques et cationique) :

Pour mieux noter et distinguer les différences entre les cinq systèmes, nous avons rassemblé leurs spectres sur une même figure3.

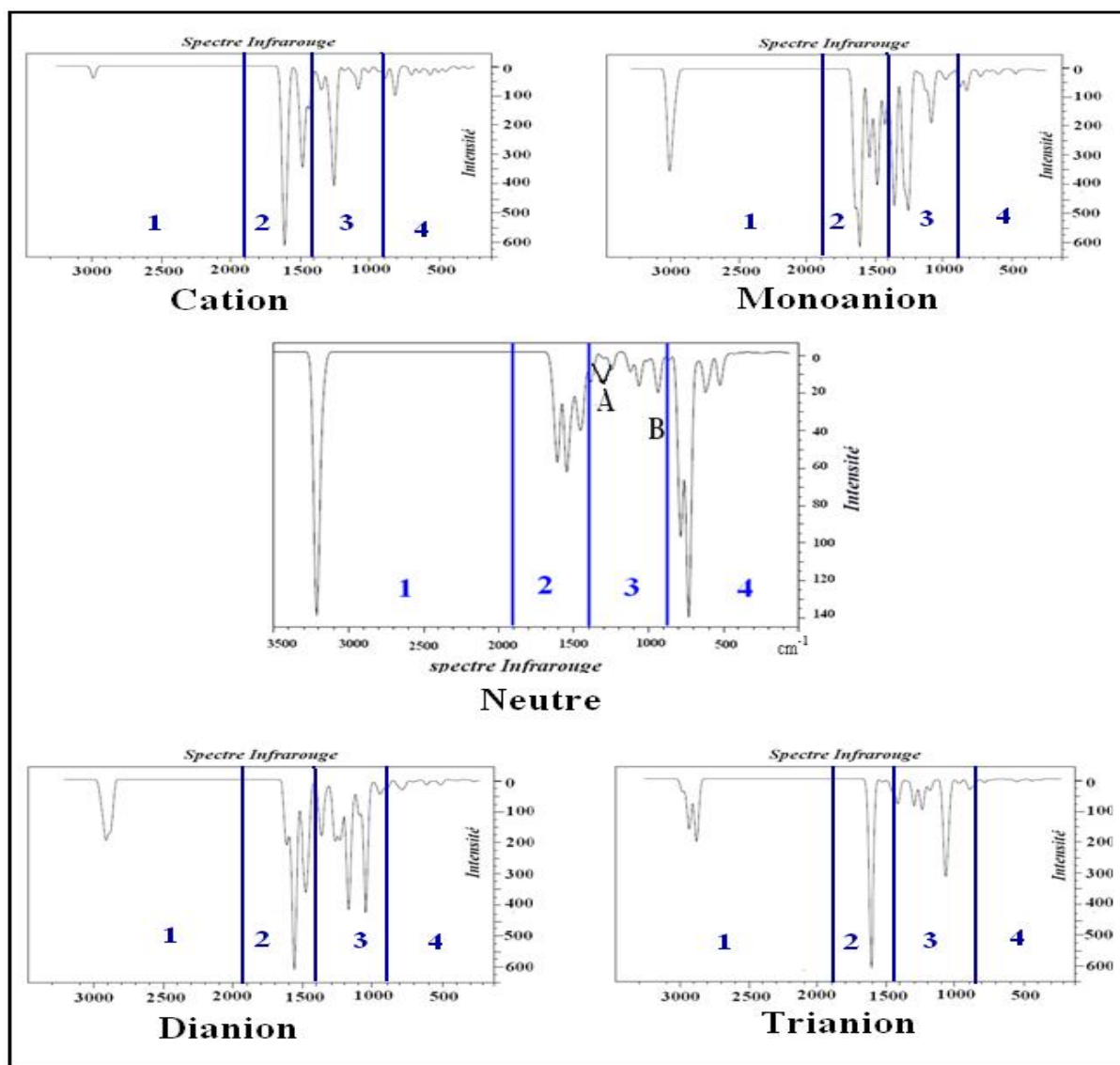


Figure.3 : Allure des spectres de vibration des espèces chargées.

L'allure des spectres IR est identique dans tous les systèmes.

Ces derniers forment quatre zones ou régions distinctes (Voir fig.3) :

-Dans la zone 1, le système neutre présente un pic très intense, alors que le mono et le di anion présentent des pics d'intensité moyenne, en revanche, un pic très faible et un double pic sont observés respectivement dans le cas du cation et du trianion.

-Dans la zone 2, nous remarquons que les signaux forment des triple pics plus ou moins intenses, notamment, dans le monoanion, le dianion et le neutre. Par ailleurs, un double pic et un pic unique, intenses, sont observés respectivement dans les structures cationique et trianionique.

-Quant aux zones 3 et 4, elles sont constituées de plusieurs pics plus ou moins intenses pour toutes les structures.

C. III) conclusion :

Les spectres de nos cinq systèmes présentent des signaux différents en fréquence et en intensité, cependant, leurs allures coïncident avec celle de la tétraphényl-phosphinine.

Donc les résultats obtenus concernant nos systèmes sont satisfaisant, comparés, à ceux du système tétraphényl-phosphinine.

Chapitre III : Analyse NBO

III- ANALYSE NBO

III.1) INTRODUCTION :

Les orbitales NBO décrivent les liaisons et les doublets libres. Elles représentent le meilleur jeu d'orbitales permettant de condenser le maximum de densité électronique dans le minimum d'orbitales.

L'hybridation des atomes, leur participation dans chaque liaison et leur charge sont ainsi évaluées.

L'hybridation d'orbitales est une façon de se servir de la fonction d'onde pour avoir une interprétation directionnelle des liaisons de chaque atome et conforter le chimiste en donnant une cohérence physique à la théorie de Lewis.

En résumé, le principe est un simple changement de base qui dirigerait les orbitales ainsi obtenues dans le sens de la théorie de Lewis avec des critères d'énergies, de recouvrements, ou de populations.

Les orbitales naturelles de liaison (NBO) sont, soit des orbitales hybrides seules - on parle alors de paires libres - soit des combinaisons linéaires d'orbitales hybrides centrées sur deux ou trois atomes, on parle de - liaisons bi et tricentriques.

La procédure (Reed, Foster et Weinhold [1, 2]) utilisée par le programme NBO s'inspire de Mc Weeny et Del Re [3] qui ont défini les orbitales hybrides comme les vecteurs propres de chaque bloc atomique de la matrice densité :

Les blocs bicentriques permettent de décrire les liaisons comme des combinaisons linéaires d'orbitales hybrides, et de connaître les paramètres d'hybridation suivant l'équation :

$$\sigma_{AB} = C_A h_A^{(i)} + C_B h_B^{(j)}$$

Le rapport entre les coefficients C_A et C_B est considéré comme une mesure de la liaison A-B. Une molécule n'est pas figée dans une structure de Lewis et la méthode

NBO donne, par défaut, sa forme limite. La population des orbitales naturelles de liaison est très importante car elle renseigne sur la pertinence de cette structure.

On peut distinguer les orbitales de type Lewis pour lesquelles la population est proche de 2, et celles de type non-Lewis pour lesquelles elle est proche de 0. Plus ces populations sont proches de 2 et 0, plus la structure de Lewis est favorisée.

En plus, de la structure de Lewis d'une molécule, la méthode NBO permet d'avoir une distribution des charges moins arbitraire que celle donnée par Mulliken.

Il est aussi possible de connaître la contribution de chaque liaison ou paire libre au moment dipolaire total.

Pour les systèmes à couche ouverte [4], le calcul est réalisé sur la base des spin-orbitales. La limite de population pour une orbitale de type Lewis est alors proche de 1 et non pas de 2.

Le concept de paires libres pourrait alors être remis en cause. Toutefois, les deux systèmes α et β sont étudiés séparément, ensuite, les couples d'orbitales de même type obtenus seront regroupés.

Concernant notre travail, l'interface graphique Gauss View du programme G03w (qui lit les fichiers de sortie des structures optimisées) ne fait pas apparaître la liaison double phosphore-carbone. La méthode NBO devrait pouvoir lever cette ambiguïté et donner une structure électronique « idéalisée » au sens de Lewis.

III.2) Résultats et discussion :

III.2.1) Charges atomiques NBO obtenues par calculs:

Nous avons choisi de porter sur le tableau.1 les charges partielles NBO comparées à celles de Mulliken pour quelques atomes ou sites. Nous avons donné aussi, ces résultats, sous forme graphique (Voir figure.1).

Tableau.1: Comparaison des charges partielles.

Systèmes	Cation		Neutre		Monoanion		Dianion		Trianion	
	Mlk	NBO	Mlk	NBO	Mlk	NBO	Mlk	NBO	Mlk	NBO
C ₁ , C ₅	-0.20	-0.33	-0.20	-0.37	-0.18	-0.36	-0.15	-0.34	-0.15	-0.34
C ₂ , C ₄	-0.08	-0.21	-0.09	-0.21	-0.12	-0.21	-0.14	-0.20	-0.19	-0.30
C ₃	0.08	0.06	0.06	-0.02	0.03	-0.12	0.02	-0.17	0.07	-0.11
P ₆	0.41	0.86	0.19	0.66	-0.04	0.30	-0.28	-0.004	-0.32	0.017
<i>Hétérocycle</i>	0,18	0,365	-0,12	-0,03	-0,50	-0,538	-0,78	-0,89	-0,93	-1,03
C ₉ , C ₂₀	0.10	-0.07	0.09	-0.06	0.11	-0.04	0.10	-0.04	0.07	-0.09
C ₁₀ C ₂₁	-0.10	-0.20	-0.11	-0.22	-0.12	-0.23	-0.12	-0.24	-0.13	-0.27
C ₁₁ C ₂₂	-0.08	-0.22	-0.09	-0.23	-0.10	-0.24	-0.11	-0.28	-0.10	-0.28
C ₁₂ , C ₂₃	-0.06	-0.18	-0.08	-0.23	-0.10	-0.27	-0.11	-0.32	-0.15	-0.40
C ₁₃ , C ₂₄	-0.08	-0.22	-0.09	-0.23	-0.09	-0.24	-0.10	-0.25	-0.11	-0.28
C ₁₄ , C ₂₅	-0.12	-0.19	-0.12	-0.22	-0.13	-0.23	-0.15	-0.26	-0.15	-0.27
φ_1, φ_2	0,30	0,196	0,05	0,01	-0,13	-0,136	-0,35	-0,32	-0,67	-0,66
C ₃₁	0.05	-0.05	0.05	-0.05	0.07	-0.03	0.05	-0.06	0.02	-0.08
C ₃₂ C ₃₆	-0.10	-0.19	-0.11	-0.22	-0.13	-0.25	-0.14	-0.27	-0.14	-0.27
C ₃₃ C ₃₅	-0.08	-0.22	-0.09	-0.23	-0.09	-0.24	-0.09	-0.25	-0.10	-0.28
C ₃₄	-0.06	-0.16	-0.08	-0.23	-0.10	-0.29	-0.14	-0.37	-0.15	-0.41
φ_3	0,26	0,242	0,01	0,01	-0,24	-0,19	-0,52	-0,49	-0,72	-0,65

COMMENTAIRE : a) φ_1 et φ_2 représentent les deux phényles en position ortho, φ_3 représente le phényle en position para.

b) l'indice *Mlk* désigne Mulliken

Interprétation :

Les valeurs portées dans le tableau.1 montrent qu'à l'exception des carbones C3 du cation et C3, C9, C20 et C31 du système trianionique, les autres carbones de tous les systèmes portent des charges NBO négatives.

La charge NBO sur le phosphore évolue, dans chaque système, comme suit :

Cation > Neutre > Monoanion > Trianion > Dianion

La charge de Mulliken quand elle, évolue de la manière suivante :

Cation > Neutre > Monoanion > Dianion > Trianion

Les deux types de charges partielles (Mulliken et NBO) sur l'hétérocycle varient d'une façon régulière et adoptent l'ordre suivant:

Cation > Neutre > Monoanion > Dianion > Trianion

Ainsi, pour l'hétérocycle, la méthode NBO sous-estime la charge par rapport à la version Mulliken (dans les trois polyanions), sauf, pour les systèmes neutre et cationique.

Les charges partielles de type Mulliken et celles version NBO, obtenues sur les trois phényles, sont très proches en valeurs et varient d'une manière décroissante et ordonnée à travers les états ioniques de la phosphinine :

Cation > Neutre > Monoanion > Dianion > Trianion

La méthode NBO surestime les valeurs des charges sur le phosphore du cation, du neutre et du monoanion, tandis qu'elle les sous-estime sur l'hétérocycle des polyanions.

En général, les charges partielles prévues par la méthode NBO sur les carbones des trois phényles, sont sous-estimées par rapport aux charges de Mulliken.

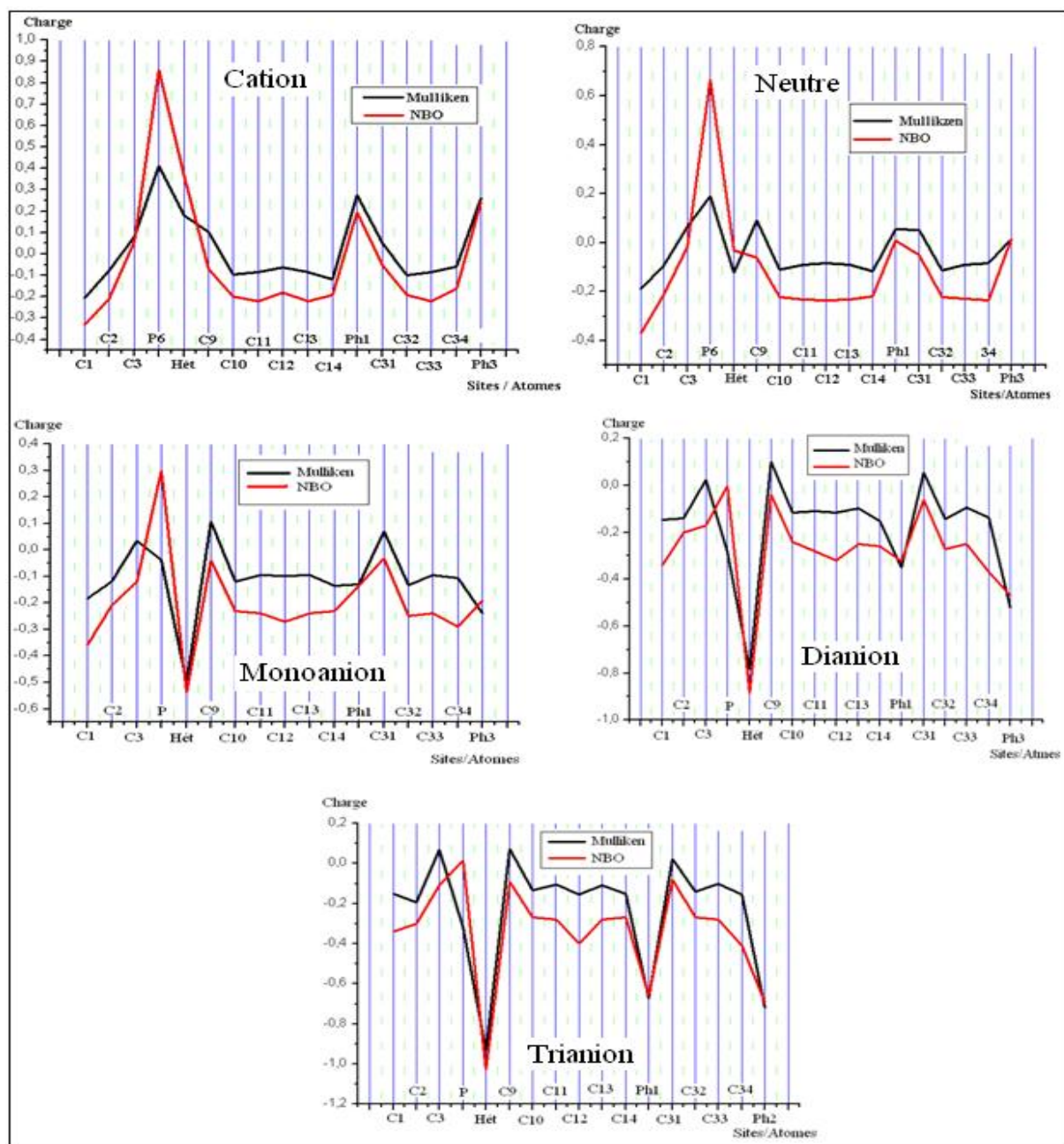


Figure 1 : Comparaison entre les charges partielles de Mulliken et les charges partielles NBO

III.2.2) les orbitales NBO obtenues par calculs :

Dans les tableaux ci-dessous, nous donnons quelques NBO relatives aux liaisons simples, liaisons doubles et aux paires libres. La contribution non-Lewis qu'on appelle aussi contribution de Rydberg à la densité électronique est omise pour des raisons de clarté.

III.2.2.a) Système cationique :

Tableau.1: Orbitales NBO du système cationique.

Spin alpha			Spin beta		
O. NBO ?		Occupation	O. NBO		Occupation
1. BD (1)	C1 - C2	0.98988	1. BD (1)	C1 - C2	0.98988
2. BD (2)	C1 - C2	0.83273	2. BD (2)	C1 - C2	0.85636
3. BD (1)	C1 - P6	0.98243	3. BD (1)	C1 - P6	0.98170
4. BD (1)	C1 - C9	0.98775	4. BD (1)	C1 - C9	0.98724
5. BD (1)	C2 - C3	0.98779	5. BD (1)	C2 - C3	0.98766
6. BD (1)	C2 - H7	0.98658	6. BD (1)	C2 - H7	0.98677
7. BD (1)	C3 - C4	0.98779	7. BD (1)	C3 - C4	0.98766
8. BD (2)	C3 - C4	0.79189	8. BD (1)	C3 - C31	0.98659
9. BD (1)	C3 - C31	0.98671	9. BD (1)	C4 - C5	0.98366
10. BD (1)	C4 - C5	0.98988	10. BD (2)	C4 - C5	0.74315
11. BD (1)	C4 - H8	0.98659	11. BD (1)	C4 - H8	0.98677
12. BD (1)	C5 - P6	0.98276	12. BD (1)	C5 - P6	0.82211
13. BD (2)	C5 - P6	0.85666	84. LP*(1)	C3	0.41092
85. LP (1)	P6	0.98625	85. LP (1)	P6	0.98563
			86. LP*(2)	P6	0.14997
			87. LP*(1)	C25	0.47063

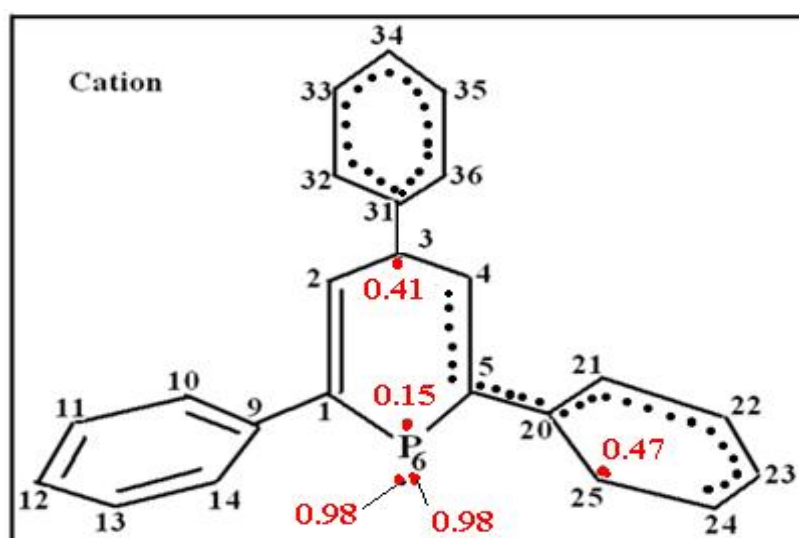


Figure 1 : Schéma de Lewis du cation.

Le calcul des orbitales NBO pour le cation a été effectué à couche ouverte. Ce résultat est difficilement explicable, en raison, de l'occupation en population des paires libres LP qui est voisine de 1.

Par ailleurs, les trois paires libres sur les carbones notées LP* résultent d'une rétro-donation. Le schéma de Lewis construit à partir des orbitales NBO (Figure 1) montre bien une délocalisation cohérente entre les électrons π et les paires libres.

III.2.2.b) Système neutre :

Tableau.2: Orbitales NBO du système neutre

NBO		Occupation
1. BD (1)	C1 - C2	1.97819
2. BD (2)	C1 - C2	1.68312
3. BD (1)	C1 - P6	1.96064
4. BD (1)	C1 - C20	1.97479
5. BD (1)	C2 - C3	1.97363
6. BD (1)	C2 - H7	1.97413
7. BD (1)	C3 - C4	1.97369
8. BD (2)	C3 - C4	1.60673
9. BD (1)	C3 - C31	1.97225
10. BD (1)	C4 - C5	1.97812
11. BD (1)	C4 - H8	1.97414
12. BD (1)	C5 - P6	1.96080
13. BD (2)	C5 - P6	1.62980
85. LP (1)	P6	1.96185

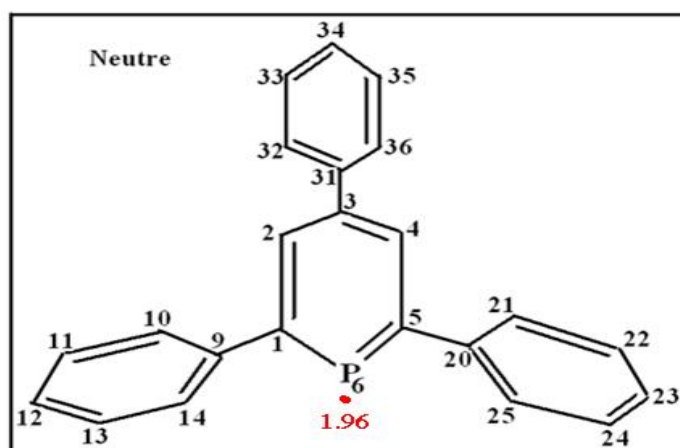


Figure 2 : Schéma de Lewis de la phosphinine neutre.

Le calcul NBO a été réalisé en utilisant le formalisme à couche fermée, par conséquent, le schéma de Lewis de ce système est bien reproduit ; aucune lacune n'apparaît au niveau de la structure électronique :

Le schéma montre une délocalisation électronique parfaite sur toute la molécule. L'occupation en population de la LP sur le phosphore est presque idéale : elle est de 1,96.

III.2.2.c) Système monoanionique :

Tableau.3: Orbitales NBO du système monoanionique

Spin alpha			Spin beta		
O. NBO		Occupation	O. NBO		Occupation
1. BD (1)	C1 - C2	0.98936	1. BD (1)	C1 - C2	0.98903
2. BD (2)	C1 - C2	0.91964	2. BD (2)	C1 - C2	0.84873
3. BD (1)	C1 - P6	0.98091	3. BD (1)	C1 - P6	0.98056
4. BD (1)	C1 - C20	0.98735	4. BD (1)	C1 - C20	0.98710
5. BD (1)	C2 - C3	0.98635	5. BD (1)	C2 - C3	0.98617
6. BD (1)	C2 - H7	0.98643	6. BD (1)	C2 - H7	0.98656
7. BD (1)	C3 - C4	0.98635	7. BD (1)	C3 - C4	0.98617
8. BD (1)	C3 - C31	0.98616	8. BD (2)	C3 - C4	0.79887
9. BD (2)	C3 - C31	0.79991	9. BD (1)	C3 - C31	0.98586
10. BD (1)	C4 - C5	0.98936	10. BD (1)	C4 - C5	0.98902
11. BD (2)	C4 - C5	0.91965	11. BD (1)	C4 - H8	0.98655
12. BD (1)	C4 - H8	0.98643	12. BD (1)	C5 - P6	0.98069
13. BD (1)	C5 - P6	0.98091	13. BD (2)	C5 - P6	0.76459
14. BD (1)	C5 - C9	0.98735	14. BD (1)	C5 - C9	0.98710
84. LP (1)	P6	0.98619	15. BD (1)	C9 - C10	0.98662
85. LP (2)	P6	0.89988	16. BD (2)	C9 - C10	0.80625
86. LP (1)	C36	0.54150	85. LP (1)	P6	0.98483

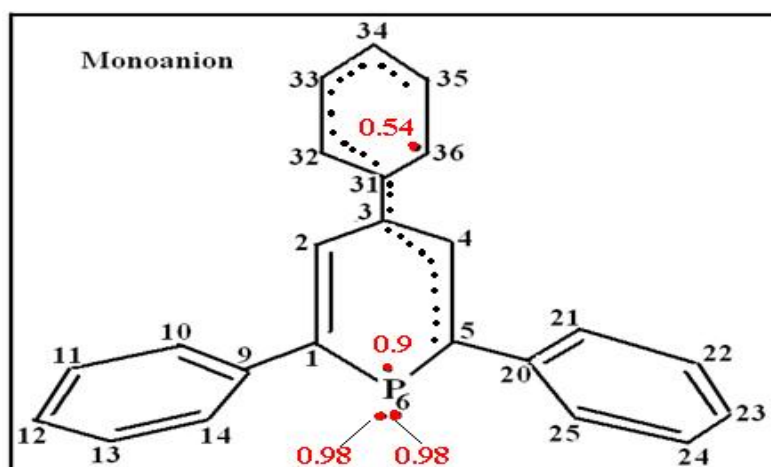


Figure 3 : Schéma de Lewis de la phosphinine monoanionique.

Le calcul effectué sur ce système est basé sur le formalisme dit à couche ouverte. Nous avons aussi, dans ce cas, des paires libres avec des populations voisines de 1.

Sur la figure.3, il y a quatre LP : trois sur le phosphore et une sur le carbone C36 occupée de 0,54. Néanmoins, une LP à spin α et une autre LP à spin β du même type sur l'atome du phosphore semble former un vrai doublet libre.

D'après le schéma de Lewis de la structure du monoanion, la délocalisation entre les électrons π et les paires libres sur ce système est cohérente.

III.2.2.d) Système dianionique :

Tableau.4: Orbitales NBO du système dianionique

NBO		Occupation
1. BD (1)	C1 - C2	1.97902
2. BD (2)	C1 - C2	1.78789
3. BD (1)	C1 - P6	1.96043
4. BD (1)	C1 - C20	1.97383
5. BD (1)	C 2 - C3	1.97257
6. BD (1)	C2 - H7	1.97317
7. BD (1)	C3 - C4	1.97257
8. BD (1)	C3 - C31	1.97339
9. BD (2)	C3 - C31	1.60711
10. BD (1)	C4 - C5	1.97902
11. BD (2)	C4 - C5	1.78789
12. BD (1)	C4 - H8	1.97317
13. BD (1)	C5 - P6	1.96043
14. BD (1)	C5 - C9	1.97383
84. LP (1)	P6	1.96286
85. LP (2)	P6	1.64439
86. LP (1)	C34	1.17934

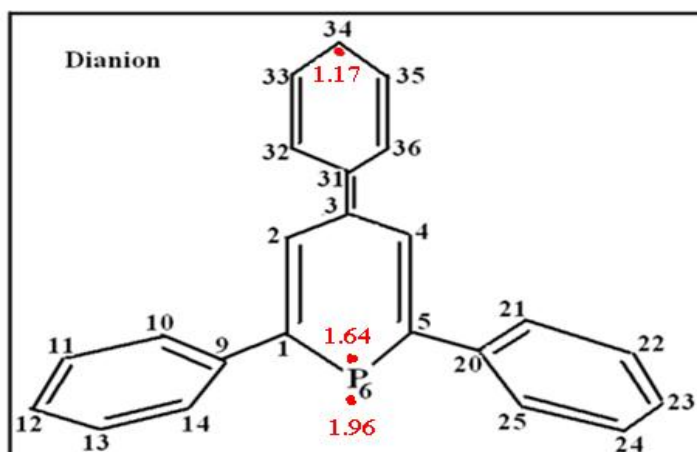


Figure 4 : Schéma de Lewis de la phosphinine dianionique.

Le calcul du système dianionique est basé sur le formalisme dit à couche fermée.

Son schéma présente trois LP situées toutes sur l'axe de symétrie C₂ :

- deux sur le phosphore avec des populations de 1,96 et de 1,64.
- une sur le carbone C34 occupée de 1,17.

La délocalisation électronique est cohérente dans ce cas aussi.

III.2.2.e) Système trianionique :

Tableau.5: Orbitales NBO du système trianionique

Spin alpha			Spin beta		
NBO		Occupation	NBO		Occupation
1. BD (1)	C1 - C2	0.98936	1. BD (1)	C1 - C2	0.98913
2. BD (2)	C1 - C2	0.87227	2. BD (2)	C1 - C2	0.87981
3. BD (1)	C1 - P6	0.98126	3. BD (1)	C1 - P6	0.98122
4. BD (1)	C1 - C20	0.98798	4. BD (1)	C1 - C20	0.98750
5. BD (1)	C2 - C3	0.98647	5. BD (1)	C2 - C3	0.98638
6. BD (1)	C2 - H7	0.98694	6. BD (1)	C2 - H7	0.98690
7. BD (1)	C3 - C4	0.98651	7. BD (1)	C3 - C4	0.98638
8. BD (2)	C3 - C4	0.87250	8. BD (1)	C3 - C31	0.98674
9. BD (1)	C3 - C31	0.98639	9. BD (2)	C3 - C31	0.86260
10. BD (1)	C4 - C5	0.98933	10. BD (1)	C4 - C5	0.98913
11. BD (1)	C4 - H8	0.98695	11. BD (2)	C4 - C5	0.87981
12. BD (1)	C5 - P6	0.98139	12. BD (1)	C4 - H8	0.98690
13. BD (1)	C5 - C9	0.98798	13. BD (1)	C5 - P6	0.98122
83. LP (1)	P6	0.98298	14. BD (1)	C5 - C9	0.98750
84. LP (2)	P6	0.83800	84. LP (1)	P6	0.98231
85. LP (1)	C12	0.71684	85. LP*(1)	C9	0.44547
86. LP (1)	C20	0.61396	86. LP (1)	C14	0.51208
87. LP (1)	C23	0.71684	87. LP (1)	C20	0.44547
			88. LP (1)	C23	0.52586

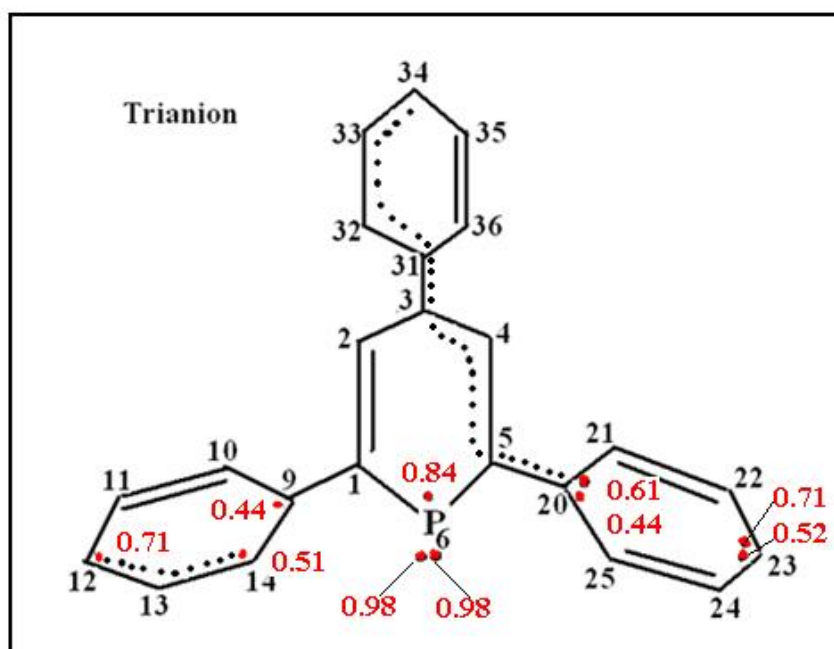


Figure 5 : Schéma de Lewis de la phosphinine trianionique.

Les résultats concernant le trianionique sont issus d'un calcul à couche ouverte. Ce calcul a donné lieu à dix LP distribuées sur l'anion d'une façon non symétrique. Toutefois, nous constatons que des couples LP à spin α et à spin β respectivement apparaissent sur un même atome tel que le phosphore et les carbones C20 et C23. Quant à la délocalisation électronique de ce système, elle est cohérente.

CONCLUSION :

Concernant les systèmes cationique, monoanionique et trianionique nous remarquons des structure de Lewis à plusieurs paires libres LP ayant des valeurs proches de 1 en outre elles sont distribuées d'une façon non symétriques. Cela est dû sûrement à l'utilisation du formalisme UB3LYP dans nos calculs pour les espèces à nombre impair d'électrons. Ces résultats ne sont peut être pas fiables.

Par contre les schémas de Lewis des systèmes neutre et dianionique, donnés par l'analyse des populations NBO, laissent voir des structures symétriques où nous pouvant facilement distinguer, une délocalisation cohérente et des paires libres LP ayant des valeurs proches de 2. La structure de la phosphinine neutre montre une alternance des liaisons simple et double autour de l'atome du phosphore.

Ainsi nous avons pu reproduire une structure de Lewis idéalisée et par conséquent l'anomalie notée au Chapitre II est corrigée.

Bibliographie :

- [1] A. E. Reed, L. A. Curtiss et F. Weinhold, *Chem. Rev.*, vol. 88, 899, 1988.
- [2] J. P. Foster et F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, 7211, 1980.
- [3] R. McWeeny et G. Del Re, *Theor. Chim. Acta.*, vol. 10, 13, 1968.
- [4] J. E. Carpenter et F. Weinhold, *J. Mol. Struct.*, vol. 169, 41, 1988.

Chapitre IV

Conclusion générale et perspectives

IV) Conclusion générale et perspectives :**IV- Conclusion générale
et
perspectives**

Les travaux réalisés dans ce mémoire de magister portent sur l'étude théorique du composé *2, 4, 6-Triphenyl- λ^3 -phosphinine*, de ses polyanions (mono, di et trianion) et de son cation.

Les calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode de la DFT /B3LYP moyennant deux bases (6-31G** et 6-31+G**), sauf pour le système neutre où quatre bases ont été utilisées.

L'examen des résultats relatifs aux paramètres géométriques et électroniques des systèmes étudiés a mis en évidence les particularités structurales de la phosphinine en fonction de sa charge totale, (0, +1, -1, -2, -3)

1-Aspect géométrique :

- présence de l'élément de symétrie C₂.
- Le trianion tend vers la planéité
- la liaison P-C est plus longue dans les trois anions qu'elle ne l'est dans le système neutre.

2-Aspect énergétique :

- L'énergie électronique la plus basse est observée dans le monoanion.
- La distribution de charges de Mulliken est identique sur les deux phényles en position ortho dans toutes les structures.
- Le gap le plus petit est attribué au dianion pour les deux bases.
- L'ajout d'une fonction diffuse améliore certains paramètres géométriques tel que l'angle de torsion, ce qui a pu être vérifié. Cependant, cette fonction décrit mal les moments dipolaires.
- La répartition de la charge de Mulliken sur les différents atomes de la phosphinine évolue différemment suivant les différentes structures. :

-La charge sur l'atome du phosphore et sur les quatre cycles évolue graduellement d'une valeur positive à une valeur négative en passant du cation au trianion.

-Le passage du composé cationique au composé trianionique en passant par le mono et dianionique entraîne une fluctuation de la charge partielle sur les atomes C1, C2 et C3.

Par ailleurs, la somme des charges partielles portées par le cycle principal est sensiblement élevée par rapport à celles portées par les trois phényles.

L'atome du phosphore dans les trois anions porte une charge négative. Cette dernière est également observée sur les carbones C1, C5 en alpha et C2, C4 en bêta du phosphore. Cependant, une charge positive est donnée sur le carbone C3 en position gamma.

Les trois anions présentent des valeurs positives des énergies des orbitales frontières HOMO et LUMO

La méthode NBO surestime les charges sur le phosphore dans tous les systèmes, tandis qu'elle sous-estime la somme des charges portées par les atomes de l'hétérocycle dans les polyanions

Concernant la méthode de calcul utilisée, la DFT/B3LYP a donné des résultats satisfaisants comparés aux données expérimentales dont nous disposons. Toutefois, son seul défaut est d'avoir donné deux liaisons simples autour du phosphore (P6-C1 et P6-C5). Cette ambiguïté a été corrigée par la méthode NBO qui a montré une délocalisation cohérente dans l'hétérocyclique de la phosphinine.

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

Nous envisageons, en effet, d'effectuer l'étude de la λ^5 -phosphinine et d'en établir ses propriétés afin de faire la comparaison avec la λ^3 -phosphinine.

Il serait, d'autre part, intéressant d'appliquer d'autres méthodes dites de corrélation électronique sur le composé original rapporté par Märkl [1].

Par ailleurs, les phosphinines pourraient jouer, en tant que ligands, un rôle important dans la catalyse traditionnelle grâce à leur forte capacité π -accepteur.

Nous prévoyons, enfin, d'utiliser les méthodes mixtes de type mécanique quantique/mécanique moléculaire (MQ/MM) pour une étude de ces composés comme ligands –métalliques.

Bibliographie :

[1]. Märkl G (1966) *Angew Chem Int Ed Engl* 5: 846.

APPENDICE

METHODES DE CHIMIE QUANTIQUE

Introduction :

Les méthodes de la chimie quantique, associées à l'outil informatique représentent un moyen à la fois utile et puissant pour la détermination, la compréhension et la prédiction des différentes propriétés de la matière.

1. Equation de Schrödinger

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

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

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien.

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 pour des particules considérées comme des masses ponctuelles en unité atomique (**ua**):

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

L'opérateur hamiltonien du système (2) et $\Psi_{(r,R)}$ sont des fonctions des coordonnées électroniques(r) et nucléaires(R), cela rend la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger (1) pour les systèmes moléculaires, très complexe. Elle n'a de solutions exactes que pour des cas simples, tels que l'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. De ce fait, la résolution de l'équation (1) nécessite de faire appel aux approximations suivantes:

-L'approximation non relativiste qui consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

-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 $\Psi_N(R)$.

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

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (3)$$

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

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

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 .

1.1. Méthode de Hartree-Fock (HF)

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

$$\Psi_e = \left| \Phi_1 \quad \bar{\Phi}_1 \quad \Phi_2 \quad \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_m \quad \bar{\Phi}_m \right| \quad (5)$$

L'énergie électronique totale du système associée à cette fonction d'onde Ψ_e est:

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (6)$$

De plus si la fonction Ψ_e est normée, la relation (6) devient:

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle \quad (7)$$

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:

$$\hat{h}^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i^2 - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (8)$$

Nous obtenons:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}^c(i) + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (9)$$

Le développement de la relation (7) nous conduit à l'expression suivante de l'énergie:

$$E_{el} = \sum_{k=1}^m \left[2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (10)$$

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:

$$h_{kk}^c = \langle \Phi_k(i) | \hat{h}^c(i) | \Phi_k(i) \rangle \quad (11)$$

$$J_{kl} = \left\langle \Phi_k(i) \Phi_k(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_l(j) \Phi_l(j) \right\rangle \quad (12)$$

$$K_{kl} = \left\langle \Phi_k(i) \Phi_l(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_k(j) \Phi_l(j) \right\rangle \quad (13)$$

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

$$\langle \Phi_k / \Phi_l \rangle = \delta_{kl} = \begin{cases} 1 \text{ si } k = l \\ 0 \text{ si } k \neq l \end{cases} \quad (14)$$

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]:

$$\hat{F}(i)\phi_k(i) = e_k(i)\phi_k(i) \quad (15)$$

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

$$\hat{F}(i) = \hat{h}^c(i) + \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i)) \quad (16)$$

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

$$\hat{J}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_l(j) d\tau_j \right] \Phi_k(i) \quad (17)$$

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

$$\hat{K}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_k(j) d\tau_j \right] \Phi_l(i) \quad (18)$$

1.2. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan (HFR)

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

$$\Phi_k = \sum_{r=1}^N C_{rk} \varphi_r \quad (19)$$

Où N est la dimension de la base utilisée.

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de **Hartree-Fock-Roothaan**, auxquelles on applique encore une fois le principe

variationnel : on minimise l'énergie totale par rapport aux coefficients du développement et on obtient les équations :

$$\sum_{r=1}^n C_{rk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad (20)$$

e_k est l'énergie de l'OM Φ_k .

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

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

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{t,u} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2}(rt/su) \right] \quad (21)$$

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

$$P_{tu} = 2 \sum_l^{occ} C_{tl} C_{ul} \quad (22)$$

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

$$(rs/tu) = \iint \varphi_r^*(i) \varphi_s^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_t(j) \varphi_u(j) d\tau_i d\tau_j \quad (23)$$

L'équation matricielle : $\mathbf{F} \mathbf{C}_k = \mathbf{e}_k \mathbf{S} \mathbf{C}_k$ peut être simplifiée dans le cas de fonctions de base orthogonales en une équation matricielle aux valeurs propres:

$$\mathbf{F} \mathbf{C}_k = \mathbf{e}_k \mathbf{C}_k \quad (24)$$

1.3. Calcul SCF (Self Consistent Field)

Bien que les équations de HFR simplifient le problème polyélectronique en une somme de problèmes monoélectronique, leur résolution n'est pas facile, à cause de l'opérateur de Fock dont dépend des solutions des équations elles-mêmes.

Pour pouvoir régler ce problème, on suppose que le système est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente.

La procédure de résolution est donc itérative et dite SCF. Ainsi, un jeu de coefficients d'essai C_{rk}^0 est choisi, permettant le calcul des éléments F_{rs} et par la suite, la résolution de l'équation (24)

L'énergie totale E s'écrit:

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{K < L}^M Z_K Z_L \quad (25)$$

2. Méthodes ab initio

Dans les méthodes de type ab initio [9], la résolution des équations HFR se fait sans aucune approximation. Les intégrales (rs/tu) sont calculées exactement sans introduire des paramètres ajustables déterminés empiriquement. Bien que tous les électrons et toutes les intégrales soient pris en compte.

3. Corrélation électronique :

La théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Elle suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres électrons. L'écart entre les résultats Hartree-Fock et ceux obtenus à partir de la solution exacte de l'équation de Schrödinger représente, par définition, ces effets de corrélation :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exacte}} - E_{\text{HF}} \quad (26)$$

Ceux-ci pouvant être d'une grande importance, l'étude de la plupart des propriétés d'un système moléculaire, en particulier contenant des ions métalliques [10] nécessite la prise en compte de ces effets.

La fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au trou de Coulomb [11] l'énergie de corrélation qui en découle est appelée « corrélation dynamique ».

Les effets de corrélation à longue distance contribuent, à l'énergie de « Corrélation statique ». A cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaisons et mal décrire le processus dissociatif entre deux atomes.

Les méthodes dites (post Hartree Fock) intègrent la corrélation électronique soit grâce à un traitement perturbatif de la fonction d'onde SCF (méthode de Möller –Plesset), soit en faisant appel à une fonction d'onde corrélée décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants (méthodes multiconfigurationnelles).

3.1. Méthodes Post-HF

a. Méthode des perturbations de Möller - Plesset (MP) [12,13]

La théorie des perturbations Möller-Plesset est une procédure systématique adaptée aux systèmes polyélectroniques pour la détermination de l'énergie de corrélation électronique. Elle est basée sur la théorie des perturbations à plusieurs corps développée par Rayleigh et Schrödinger.

Cette méthode notée MP_n : n entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie Généralement de 2 à 6.

Dans cette approche, l'hamiltonien du système polyélectroniques s'écrit comme étant la somme de l'hamiltonien d'ordre zéro \hat{H}^0 et de l'opérateur de perturbations \hat{H}^1 :

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 \quad (27)$$

Avec

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}_{elec} = \sum_{\mu=1}^n \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (28)$$

Et
$$\hat{H}^0 = \sum_{\mu}^n \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu}^n \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (29)$$

Nous aurons donc:

$$\hat{H}^1 = \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu}^n \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (30)$$

\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:

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + E_0^3 + E_0^4 + \dots \quad (31)$$

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

$$E_0^0 = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (32)$$

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 ordre.

La perturbation la plus couramment utilisée est la perturbation du deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle est très efficace et requiert dans la pratique, des temps de calculs acceptables, proportionnels à N^5 , où N est le nombre d'électrons du système étudié.

L'énergie donnée par la méthode de Møller-Plesset, peut être inférieure à l'énergie réelle du système, contrairement aux autres méthodes post-HF.

Les méthodes MPn prennent en compte que la corrélation dynamique alors que les aspects de corrélation statique nécessitent d'introduire une description multiconfigurationnelle.

b.Méthodes multiconfigurationnelles

La méthode la plus complète pour prendre en compte la corrélation électronique est l'interaction de configurations IC [14], qui se propose 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.

$$\Psi_{ci} = C_0 \Phi_0 + \sum_{ia} C_i^a \Phi_i^a + \sum_{ijab} C_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (33)$$

Où Φ_0 est la configuration Hartree-Fock, Φ_i^a et Φ_{ij}^{ab} sont les excitations simples et doubles respectivement. Les orbitales occupées i, j sont remplacées par les orbitales non occupées a, b .

Les méthodes couplé-cluster (CC) [15] se basent sur la fonction d'onde à n électrons comme une combinaison linéaire de déterminants de Slater. De manière analogue à la

méthode CI, la base de fonctions ainsi que la série d'opérateurs sont tronqués, ce qui conduit à différents niveaux de calculs : CCD, CCSD, CCSDT (où S, D, T signifient respectivement simple, double ou triple excitation). Les calculs de type CC très coûteux en temps et en matériel, ne sont utilisés que pour des molécules de taille moyenne.

c. Méthode de l'espace actif complet

La méthode appelée –Complete Active Space-(CAS) [16] se base sur une partition des orbitales moléculaires occupées en deux groupes correspondant à leur utilisation pour la fonction d'onde. On attribue pour chaque groupe de symétrie d'orbitales moléculaire les jeux d'orbitales suivantes :

- Orbitales inactives (nombre d'occupation égal à deux)
- Orbitales actives (nombre d'occupation variable)
- Orbitales externes (non occupées)

La fonction d'onde CAS est donc construite comme combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques obtenues par permutation des électrons actifs entre les orbitales actives choisie en respectant bien sûr la symétrie et le spin du système étudié. Pour un nombre n_i orbitales inactives, n_a d'orbitales actives, et N_a d'électrons actifs, la fonction d'onde CAS se présente comme suit :

$$(\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 \dots (\varphi_{n_i})^2 (\varphi_{n_i+1}, \dots, \varphi_{n_i+n_a})^{N_a} \quad (34)$$

La procédure variationnelle d'optimisation des coefficients CI et des orbitales moléculaires de la fonction CAS est dite méthode CASSCF. Cette dernière permet une bonne approximation de la fonction d'onde d'ordre zéro pour les systèmes avec des niveaux électroniques quasi-dégénérés. Bien qu'elle prenne en compte que la corrélation statique.

Les techniques post-HF efficaces pour retrouver l'énergie de corrélation. Cependant à l'heure actuelle, la majeure partie d'entre-elles sont trop lourdes pour être applicables à des grands systèmes. Il s'est ainsi parallèlement développé à ces techniques un modèle alternatif qui a atteint le statut de théorie à la fin des années 60 qui est La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

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

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique de la matière. Elle est basée sur une approche totalement différente du traitement de la corrélation électronique par rapport aux méthodes post-HF. On trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas –Fermi-Dirac [17-19] en 1927 et les études fondamentales de Slater [20] ; son formalisme repose sur la description d'un système non pas à l'aide de la fonction d'onde, mais plutôt par la densité électronique $\rho(r)$.

$$\rho(r) = N \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (35)$$

La forme analytique de l'énergie:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (36)$$

-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.

Ce n'est que vers 1964 que fut réellement développée la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité, grâce au théorème énoncé par Hohenberg et Kohn [21].

4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn ont démontré que toutes les propriétés d'un système, dans un état fondamental non dégénéré, peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique $\rho(r)$, On écrit alors :

$$E = E[\rho] \quad (37)$$

L'introduction de la densité électronique ρ comme variable d'état est rendue possible grâce aux deux théorèmes suivants énoncés par Hohenberg et Kohn [21].

- La densité d'électrons est suffisante pour déterminer, à une constante additive près, le

Potentiel v dans lequel ces électrons se déplacent.

- la densité ρ exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de ce système.

Tout comme la connaissance de la fonction d'onde Ψ , dans la méthodologie HF suffit pour déterminer l'énergie exacte E du système, la densité ρ suffit pour atteindre les propriétés de l'état fondamental d'un système à n électrons. En effet ρ détermine le nombre total N d'électrons et le potentiel v (celui des noyaux) dans lequel ces électrons se déplacent et par conséquent, l'hamiltonien complet du système.

Hohenberg et Kohn montrent que l'énergie totale E s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (38)$$

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

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (39)$$

et l'énergie totale $E[\rho(r)]$ est déterminée par la minimisation de $F_{HK}[\rho(r)]$ par rapport à la densité en appliquant le principe variationnel.

4.2. Formalisme de Kohn-Sham

En 1965 Kohn et Sham [22] 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:

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N n_i \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (40)$$

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:

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \sum_s |\Psi_i(r,s)|^2 \quad (41)$$

En remplaçant n_i par 1 dans (40) et (41), Kohn et Sham ont défini l'énergie cinétique et la densité électronique d'un système de N électrons sans interactions par:

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \right| \Psi_i \right\rangle \quad (42)$$

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i(r,s)|^2 \quad (43)$$

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

$$E_{KS}[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (44)$$

Avec:

$$E_{XC}[\rho(r)] = [T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]] + [V_{ee}[\rho(r)] - J[\rho(r)]] \quad (45)$$

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 $v_{XC}(r)$:

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (46)$$

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

$$\hat{h}_{eff}^{KS} \Psi_i = \left[-\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad i=1, \dots, N \quad (47)$$

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

$$\hat{h}_{eff}^{KS} = -\frac{1}{2} \Delta + v_{eff}(r) \quad (48)$$

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

$$v_{eff}(r) = v(r) + \frac{\delta J[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (49)$$

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.

4.3. Familles de fonctionnelles

a. Fonctionnelles LDA (Local Density Approximation)

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » [23] stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr \quad (50)$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule du gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$.

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [24]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder [25] pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Il existe aussi l'approximation LSD (Local Spin Density), qui permet d'introduire la densité de spin en partitionnant la densité totale en une contribution de spin α et une contribution de spin β [26].

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] = \int [\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] \varepsilon_{XC}[\rho_{\alpha}(r), \rho_{\beta}(r)] dr \quad (51)$$

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

$$E_{XC}^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] = E_X^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] + E_C^{LSD}[\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r)] \quad (52)$$

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. Les approches les plus importantes sont les méthodes du gradient généralisé.

-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:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_A, \rho_B] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (53)$$

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:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (54)$$

L'énergie d'échange avec correction de gradient est donc :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_\sigma \int F(S_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(r) dr \quad (55)$$

-Fonctionnelles d'échange GGA

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 [27], et ils ont proposé une formule simple pour la fonction F et sont arrivés à:

$$E_X^{PW86} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} F(S) dr \quad (56)$$

Avec: $F[S] = (1 + aS^2 + bS^4 + cS^6)^{1/5} \quad (57)$

$$S = \frac{|\nabla\rho|}{2K_f\rho} \quad (58)$$

$$K_f = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad (59)$$

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

En 1988, Becke [28] a aussi proposé une autre formule de F, elle s'écrit:

$$F^{B88} = \frac{bS_\sigma^2}{1 + 6bS\sigma \sinh^{-1} S_\sigma} \quad (60)$$

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 utilisée est celle de Lee, Yang et Parr (1988) LYP [29], qui n'est pas développée sur le gaz uniforme d'électron, et qui a pour forme:

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla\rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla\rho|^2 dr \quad (61)$$

où

$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-11/3} \quad (62)$$

$$\delta = C\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (63)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \quad (64)$$

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

Perdew et Wang [30-31] ont proposé une autre fonctionnelle de corrélation PW91 à partir de la fonctionnelle VWN, exprimée par:

$$E_C^{PW91} = \int \rho [\mathcal{E}_C(r_S) + H_1(t, r_S) + H_0(t, r_S)] \quad (65)$$

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

$$\text{et: } \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (66)$$

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2g\rho K_s} \quad (67)$$

$$g = \frac{[(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}]}{2} \quad (68)$$

$$K_s = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad (69)$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \text{Ln} \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (70)$$

$$H_1 = \nu g^3 t^3 [C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7] \exp \left[-100g^4 \frac{k_s^2}{k_F^2} t^2 \right] \quad (71)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \times \frac{1}{\exp(-2\alpha\varepsilon_c(r_s)/g^3\beta^2 - 1)} \quad (72)$$

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

Il faut signaler que ces fonctionnelles de corrélation introduisent la partie dynamique de la corrélation électronique.

c. Fonctionnelles hybrides

Il est reconnu que le développement de fonctionnelles d'échange de grande qualité peut améliorer considérablement la performance de l'approche DFT. De plus la méthode HF est capable de donner l'échange exact, qui peut être utilisé en DFT dans un autre contexte pour aboutir à des résultats beaucoup plus intéressants.

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 [32-33] (1993) a introduit des fonctionnelles hybrides en se référant à l'approximation de la connexion adiabatique [34-36], Cette dernière permet de relier le

système interagissant ($\lambda=1$) avec le système non interagissant ($\lambda=0$). L'expression de l'énergie d'échange et de corrélation est donnée par:

$$E_{XC} \approx \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (73)$$

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

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_X^{exacte} + \frac{1}{2} (E_X^{LSD} + E_{XC}^{LSD}) \quad (74)$$

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:

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a (E_{XC}^{\lambda=0} - E_X^{LSD}) + b E_X^B + c E_C^{PW91} \quad (75)$$

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 [30-31] par la fonctionnelle de Lee, Yang et Parr (LYP) [29], Stephens et ses collaborateurs (1994) ont abouti à une autre fonctionnelle qui est très utilisée: c'est la fonctionnelle hybride B3LYP [37]. Elle est donnée par:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a) E_X^{LSD} + a E_{XC}^{\lambda=0} + b E_X^{B88} + c E_C^{LYP} + (1-c) E_C^{LSD} \quad (76)$$

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

Parmi les développements récents, des efforts ont été faits pour mettre au point des nouvelles fonctionnelles hybrides. PBE0 [38], a été développée, qui part d'une fonctionnelle GGA, la fonctionnelle PBE [39], à laquelle on intègre 25% d'échange HF.

Le modèle PBE0 dérive maintenant du choix de $n=4$

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} - \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (77)$$

5. Le choix de la base

Le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que le temps de calculs.

Pour obtenir des résultats *ab initio* fiables, les fonctions de base doivent fournir une très bonne approche de la fonction d'onde exacte (à proximité des noyaux et à grande distance)- Nous distinguons deux types de bases habituellement utilisées dans un calcul *ab- initio*:

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

a. Bases d'orbitales de Slater (STO) : Slater Type Orbital [40]

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

$$\Phi_{n',l,m}(r,\theta,\varphi) = N r^{n'-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta,\varphi) \quad (78)$$

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

$$\zeta = \frac{Z_{\text{eff}}}{n'a_0} \quad (79)$$

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 au voisinage du noyau et à grande distance. Cependant, elles compliquent le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques.

b. Bases d'orbitales gaussiennes (GTO): Gaussian Type Orbital [41]

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

$$g_A(\alpha, u, v, w) = N(\alpha, u, v, w) x_A^u y_A^v z_A^w e^{-\alpha_A^2} \quad (80)$$

α représente l'exposant positif de la gaussienne portée par un centre A et N le facteur de normalisation.

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. [42].

Huzinaga [43], a donné une impulsion déterminante aux calculs sur des bases de gaussiennes, en considérant une STO φ_t comme une combinaison linéaire de GTO g_A telle que:

$$\varphi_t = \sum_A a_A g_A(\alpha_A) \quad (81)$$

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

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 et les intégrales à quatre centres.

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, Pour remédier à ce problème, une solution judicieuse a été

introduite par Dunning [44-45] 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:

$$\varphi_k = \sum_i a_{ik} g_i \quad (82)$$

g_i étant une gaussienne primitive [46].

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 [47] 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 [47].

Les bases 3-21g, 6-31g constituent des exemples de bases split-valence

e. Bases de Pople [48]

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. Bases tenant compte de la corrélation électronique

Ces bases sont développées par Dunning et ces collaborateurs [44-45], elles sont dénotées :

Cc-pvXz (X=D, T, Q....)

cc : corrélation consistant

PVDz : valence polarisée double zêta

g. Fonctions de polarisation [49]

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 le carbone, ..., 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.

h. Fonctions diffuses [50]

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 (++) .

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Physik*, **79**, 361 (1926).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **84**, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89 (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Physik*, **61**, 126 (1930).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35**, 210 (1930)
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35** (1930) 509 ; *ibid.*, **34**, 1293 (1929).
- [7] J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory",
Mc Graw-Hill (Ed.), New York, **12**, 31 (1970).
- [8] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [9] L. C. Allen, A. M. Karro, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 275 (1960).
- [10] The challenge of d and f Electrons: theory and computation, ACS Symposium series, 394, D.R.Salahub, M.C.Zerner (EDS).
- [11] Knowles, P.J.; Schütz, M.; Werner, H.J. Ab initio methods for electron correlation in molecules in *Modern method and algorithms of Quantum Chemistry, Volume 1*, publication series of the John von Neumann Institut for Computing (NIC), (2000).
- [12] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [13] J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *Int. J. Quant. Chem. Symp*, **10**,1 (1976).
- [14] A. szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, p.231, Mac Grawhill (ED) New-York(1982).
- [15] J. A. Pople, R. Krishnan, H.B.Schlegel, and, and, and J.S Binkley, *Int. J. Quant. Chem. XIV*, **545** (1978).
- [16] B. O. Roos, *European Summerschool in Quantum Chemistry, Book II, Chap Iv*, p332,(2000) .
- [17] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 542 (1927).
- [18] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei*. **6**, 602 (1926).
- [19] P.A.M. Dirac, *proc. Camb. Phil. Soc*, **26**,376 (1930).
- [20] j.C.Slater, *Phys. Rev.*, Dirac, **81**,385 (1951).
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, 864(1964).
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, **140**, 1133 (1965).

-
- [23] J. C. Slater, «The Self Consistent Field For Molecules Solids», Vol. 4 McGraw-Hill, Book Company, New York, (1974).
- [24] S. J. Vosko, L. Wilk, Nusair, *Can. J. Phys.*, **58** (1980) 1200
- [25] D. M. Ceperly, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980) 566
- [26] R.G.Parr, W.Yang, *Density Functional Theory of Atoms in Molecules*, Oxford, University Press, New-York, (1989).
- [27] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. B*, **33**, 8800(1986).
- [28] A. D. Becke, *Phys. Rev. B*, **38**, 3098 (1988).
- [29] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [30] J. P. Perdew, Y. Wang, “Electronic structure of solid”, P. Ziesche, H. Eschrig (Ed.), *Academie Verlag*, Berlin, (1991).
- [31] K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, “Electronic Density Functional Theory”, *Recent Progress and new directions*, J.F.Dobson, G.Vignale, M.P.Das (Ed), *Plenum Press*, New-York, (1998).
- [32] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1372 (1993).
- [33] A. D. Becke, *Int.J.Quantum Chem. Symp*, **28**,625 (1994).
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1053 (1988).
- [35]- A. D. Becke, *J.Chem. Phys.* 107, 8554 (1997).
- [36]- H. L. Schmider and A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **108**, 9624(1998).
- [37] Becke, A.D. *Phys. Rev. A*, **98**, 5648 (1993).
- [38] J. P. Perdew, K.Burke, and M.Erzenhof, *Phys. Rev, Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [39] J. P. Perdew, K.Burke, and M.Erzenhof, *Phys. Rev, Lett.* **78**, 1396 (1997).
- [40] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930); **42**, 33 (1930).
- [41] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 542 (1950).
- [42] J. R. Lalanne, “Structure Electronique et Liaison Chimique”, *Masson*, Paris, (1992).
- [43] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **67**, 5973 (1977).
- [44] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2823 (1970).
- [45] T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, **90**, 3700(1989).
- [46] B.Roos, P. Siegbahn, *Theor. Chem. Acta*, **17**, 199 (1970).
- [47] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2657 (1969).

-
- [48] J. A. Pople, "Modern Theoretical Chemistry", H. F. Schaefer (Ed.), New York, Plenum Press, **4** (1977).
- [49] P. C. Hariharan, J. A. Pople, Mol. Phys., **27**, 209 (1974).
- [50] T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, J. Comp. Chem., **4**, 294 (1983).