

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie « Houari Boumediene »
Faculté de Chimie.



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En : **Chimie**

Spécialité: **Physique Chimie Théorique Chimie Informatique**

Par : **BEN MESBAH Zahia**

Sujet :

**ETUDE THEORIQUE DE
H(Se₂N₂)_nH(n=1,2,3,4 et 5) MODELISATION
DU POLYMERE SUPRACONDUCTEUR
(SeN)_x**

Soutenu publiquement, le : 14/03/2013, devant le jury composé de :

Mr A. BENABOURA	Professeur	USTHB	Président
Mr M. REKHIS	Maître de conférences	USTHB	Directeur de Mémoire
M^{me} N. OUDDAI	Professeur	UHL/BATNA	Examinatrice
Mr Y.MOUSSAOUI	Maître de conférences	USTHB	Examinateur

DEDICACES

A mes très chers parents Ouiza et Mohand tahar pour votre amour,

Vos sacrifices, votre dévouement et votre patience

Inconditionnels,

Que dieu vous garde, Je vous aime de tout mon cœur.

A mes très chère frères Nacer et Abdelkader,

Vous ensoleillez ma vie, je vous adore.

A mon oncle Rezak et sa femme Roza,

A mes cousines Chabha, Smina, Tassadit et Kahina,

A mon cousin Djamel, sa femme Sonia et sa fille Roza,

A mes copines de chambre Souhila et Nouara,

A tous mes amis,

A tous ceux que j'aime,

Je dédie ce mémoire.

Zahia B.

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire de Magister a été réalisé dans le laboratoire de Chimie Théorique Computationnelle et Photonique, à la Faculté de Chimie de l'USTHB, sous la direction de Monsieur Maâmmar REKHIS, Maître de conférences à l'USTHB.

Je remercie chaleureusement Monsieur Maâmmar REKHIS, qui a dirigé ce travail par son savoir et sa disponibilité permanente. Je lui suis reconnaissante pour son aide précieuse, ses conseils avisés et les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

Je suis très honorée que Monsieur Ahmed BENABOURA, professeur à l'USHTB, ait accepté de présider mon jury et juger ce travail, je le remercie très sincèrement.

Madame Nadia OUDDAI, professeur à l'Université El-Hadj Lakhdar de Batna, a bien voulu faire partie de ce jury et examiner ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sincères remerciements.

J'exprime mes vifs et chaleureux remerciements à Monsieur Yahia MOUSSAOUI, Maître de Conférences à la faculté de chimie (USTHB), d'avoir accepté de faire partie du jury de ce mémoire et d'examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont à la directrice de l'Ecole Doctorale de Physique Chimie Théorique Chimie Informatique, Mademoiselle Ourida OUAMERALI, Professeur à l'USTHB, de m'avoir acceptée au sein de l'école et me permettre de poursuivre ma recherche de magister dans son laboratoire de chimie théorique computationnelle et photonique.

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

Je remercie par ailleurs mes collègues de laboratoire : A.SAAL, D. KHEFFACHE, M. HADJ BEN ALI, S. MOUSSI, A. DEKHIRA, A. SADI, S. BOUARAB, K. ZELLAGUI, N. MASSOUT, S. MEDANE, H. BENSIRADJ, S. REZZOUK et A. BOUROUINA pour m'avoir apporté leur soutien et pour leurs encouragements.

J'exprime ma profonde et respectueuse reconnaissance à Monsieur MEDDANE Ali de m'avoir accueilli avec toujours beaucoup de gentillesse dans sa maison, ainsi que les conseils qu'il m'a apportés.

Mes remerciements les plus profonds vont à toute ma famille et en particulier à mes parents et à mes deux frères de m'avoir aidée et encouragée.

Sommaire

Introduction Générale.....	4
Références.....	9
<i>Chapitre I</i>	10
I. Méthodes de calcul	11
Introduction.....	11
I.1 Méthodes ab-initio : méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock	13
I.1.1 La méthode Hartree-Fock	13
I.1.1.1 L'approximation orbitalaire	13
I.1.1.2 Le déterminant de Slater	14
I.1.1.3 L'énergie HF	14
Bases usuelles	16
<i>a) Les orbitales de type Slater</i>	16
<i>b) Les orbitales de type gaussiennes</i>	17
<i>c) Nomenclature usuelle des fonctions de base</i>	17
<i>d) Bases à corrélations consistantes</i>	19
I.1.1.4 La corrélation électronique	20
I.1.2 Méthodes post-Hartree-Fock	21
I.1.2.1 Correction perturbative Möller-Plesset	21
I.1.2.2 Méthode Coupled-Cluster (CC)	23
I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT	26
I.2.1 Théorème premier de HK ou théorème d'existence	27
I.2.2 Théorème second de HK ou théorème variationnel	27
I.2.3 Approximation du potentiel d'échange et corrélation	30
Local Density Approximation (LDA).....	30
Generalized Gradient Approximation (GGA)	31
Fonctionnelles hybrides	32

<i>Références</i>	34
<i>Chapitre II</i>	36
Résultats et Discussions	37
II.1 Introduction	37
II.2 Détails calculatoires	38
II.3 Résultats et Discussions	39
II.3.1 Etude des monomères HNSe et HSeN	39
A. Monomères neutres	39
a) Stabilité	39
b) Géométrie	40
i- Etat singulet	40
ii- Etat triplet	42
B. Etude des mono cations HNSe⁺ et HSeN⁺	43
C. Etude des mono anions HNSe⁻ et HSeN⁻	44
II.3.1.1 Potentiel d'ionisation PI et Affinité électronique AE des systèmes HNSe et HSeN	45
II.3.1.2 Charges atomiques de Mulliken	46
II.3.2 Etude des polymères H(Se₂N₂)_nH (n=1, 2, 3, 4 et 5)	47
A. Géométries	47
B. Charges atomiques de Mulliken	52
C. Valeurs moyennes des longueurs de liaisons, angles de liaisons et des charges de Mulliken de pseudo symétrie dans H(Se₂N₂)_nH	55
D. Différence d'énergie Singulet-Triplet ΔE_{ST}, Potentiel d'ionisation PI, Affinité électronique AE et l'Energie de dismutation E_D	57
E. Les énergies des orbitales moléculaires	59
F. Le modèle de l'intégrale d'échange effective	61
G. Le modèle de la valence mixte	61

H. Mobilité de charge	62
I. Distorsion de Peierls	62
II.4. Conclusion	62
<i>Références</i>	64
<i>Chapitre III</i>	66
Conclusion Générale et perspectives.....	67

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Depuis la découverte des propriétés supraconductrices du polynitrure de soufre (SN)_x [1], la substitution de l'atome de soufre par les atomes plus lourds de la série (le sélénium ou le tellure) a constitué des arguments incitatifs pour la recherche de nouvelles stratégies de synthèse, comme celle proposée par Kelly et al. [2] pour les composés dérivés du sélénium, et celle des études théoriques approfondies de Tuononen et al. [3].

Le polymère inorganique ou encore le polythiazyle (SN)_x est un polymère métallique qui devient supraconducteur à 0,26 K [4]. Considéré comme le premier polymère métallique [5], (SN)_x a fait l'objet de nombreux travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux.

Le polymère (SN)_x appartient à cette classe de matériaux de polymères de quatrième génération offrant une combinaison unique de propriétés non disponibles dans les autres matériaux connus [6].

En dépit de nombreux travaux de recherches menés ces dernières décades par aussi bien des chimistes, des physiciens et des théoriciens, la structure électronique de (SN)_x continue de susciter de nombreuses questions quant à son caractère métallique qu'à son état supraconducteur à basse température.

La chimie des composés N-Se et N-Te [7] a progressé plus lentement, mais de nombreux développements dans ce domaine ont été réalisés ces dix dernières années, et notamment grâce à la contribution de la synthèse organique et inorganique. Des différences significatives sont apparues dans la structure, la réactivité et les propriétés de ces composés de chalcogène lourds, en particulier dans le cas du tellure.

Bien que la préparation des polynitrides de Sélénium ou de Tellure n'a pas été rapportée dans la littérature. Kelly et al ont décrit une approche synthétique de la préparation du polynitrure de sélénium (SeN)_x en utilisant des complexes métalliques de Se₂N₂[8] exemple le sel de tétrabutylammonium de (μ -N,N' diselenium dinitride) bis [tribromopalladate(II)] [9] à partir de laquelle Se₂N₂ libre pourrait être libéré par des réactions d'échange de ligand.

La préparation récente de 1,5- Se₂S₂N₄ [10,11] pourrait fournir une voie vers le mélange du chalcogène-azote polymère (SeNSN)_x. Bien que ce composé soit explosif sous l'influence de la chaleur, il est suffisamment volatil pour subir la thermolyse en présence de laine d'argent. La formation du cycle à quatre chaînons SeSN₂ comme un adduit TiCl₄ a déjà

été signalée par Haas et al. [12]. SeSN_2 a également été proposé pour être un intermédiaire dans la production de 1,5- $\text{Se}_2\text{S}_2\text{N}_4$ de $\text{Se}(\text{NSO})_2$ [13] et dans les réactions de $(\text{Me}_3\text{SiNSN})_2\text{E}$ avec ECl_2 ($\text{E}=\text{S}, \text{Se}$) [11]. Dans toutes les préparations proposées pour les polymère $(\text{SeN})_x$ et $(\text{SeNSN})_x$, les systèmes cycliques Se_2N_2 et SeSN_2 sont considérés comme des intermédiaires de réactions [14].

La supraconductivité (ou supraconduction) est un phénomène caractérisé par l'absence de résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique — l'effet Meissner — à l'intérieur de certains matériaux dits supraconducteurs [15]. A très basses températures, les propriétés électriques et magnétiques de certains matériaux tels le plomb, le mercure ou certains oxydes changent radicalement. Ces matériaux deviennent supraconducteurs : ils n'opposent plus aucune résistance au passage du courant électrique et expulsent les champs magnétiques. Dans les supraconducteurs conventionnels, des interactions complexes se produisent entre les atomes et les électrons libres et conduisent à l'apparition de paires liées d'électrons, appelées paires de Cooper. L'explication de la supraconductivité est intimement liée aux caractéristiques quantiques de la matière. Alors que les électrons sont des fermions, ces paires d'électrons se comportent comme des bosons, de spin égal à 0, et sont « cantonnés » dans un seul état quantique, sous la forme d'un condensat de Bose-Einstein.

Bien que ce sujet soit, depuis le début des années 1990, un des sujets les plus étudiés de la physique du solide, à ce jour aucune théorie ne décrit de façon satisfaisante le phénomène de la supraconductivité à haute température critique.

Aujourd'hui la supraconductivité est un domaine de recherche extrêmement actif, qu'il s'agisse d'élucider les mécanismes qui en sont à l'origine, de concevoir de nouveaux matériaux supraconducteurs ou d'étendre le champ des applications déjà nombreuses. Elle permet aussi de réaliser des lévitations spectaculaires.

R. C. Mawhinney et J. D. Goddard [16] ont examiné théoriquement la conductivité et la supraconductivité du polymère $(\text{SN})_x$ en prenant comme modèle le polymère $\text{H}(\text{S}_2\text{N}_2)_x\text{H}$ où $x=1, 2, 3, 4$ et 5 au moyen des deux théories récentes, basées sur le modèle de la valence mixte [17] et celui de l'intégrale d'échange effective [18].

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques, électriques et structurales du polymère $H(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$ ($n=1, 2, 3, 4$ et 5) et des monomères HNSe et HSeN , afin de prévoir la conductivité, la supraconductivité du polymère de sélénium $(\text{SeN})_x$, et d'examiner les deux modèles récents de la valence mixte et celui de l'intégrale d'échange, la distorsion de Peierls [16] et la mobilité des charges quatre états électroniques sont examinés, le singulet et le triplet des espèces neutres, ainsi que le cation et l'anion pour ces polymères. Les systèmes monomères seront étudiés au moyen de différentes approches post Hartree-Fock, telles que les méthodes, Coupled Cluster CCSD et CCSD(T), la théorie des perturbations Moller-Plesset au deuxième ordre MP2 et celle de la fonctionnelle de la densité, DFT, en utilisant les bases, 6-31G*, 6-311G*, *cc-pVDZ* et *cc-pVTZ*

Les polymères $H(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$ ($n=1, 2, 3, 4$ et 5), seront étudiés seulement avec la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT au moyen de 6-31G*, 6-311G*. La conductivité et la supraconductivité seront examinées au moyen des deux modèles théoriques développés récemment pour définir la conductivité et la supraconductivité d'un matériau, le modèle de valence mixte et celui de l'intégrale d'échange effective.

Ce mémoire est composé de trois chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à la description des méthodes de calcul ab initio et DFT utilisées, ainsi que les ensembles de fonctions de bases.

- Le deuxième chapitre présente en deux parties :

- ✓ La première partie est consacrée sur l'étude des monomères HNSe et HSeN et de leurs ions, nous avons choisi de nous focaliser particulièrement sur les différentes approches post Hartree-Fock, les méthodes Coupled Cluster (CC) CCSD et CCSD(T), la théorie de la perturbation Moller-Plesset au deuxième ordre MP2 et celle de la fonctionnelle densité (DFT).
- ✓ La deuxième partie est basée sur l'étude des polymères $H(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$ ($n=1, 2, 3, 4$ et 5) et leurs ions, en utilisant la méthode B3LYP avec les bases 6-31G* et 6-311G* et l'examen de leur conductivité et leur supraconductivité.

-Le troisième chapitre, nous présenterons la conclusion générale et nous terminerons par quelques perspectives.

References

- [1]-R.L. Greene, G.B. Street, and L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 577.
- [2]-S.M. Aucott, S.H. Dale, M.R.J. Elsegood, K.E. Holmes, S.L.M. James, and P.F. Kelly, *Acta Crystallogr. C60* (2004) m643.
- [3]-H.K. Tounonen, R. Suontamo, J. Valkonen, R.S. Laitinen, and T. Chivers, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 6309.
- [4]-M.M.Labes, P.love et L.F.Nicholes, *chemicalreview*, vol.97,n°1, 1(1979)15.
- [5]-A. J. Banister, I. B. Gorrell, *Adv. Mater.* 10 (1998) 1415.
- [6]-A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. B* 105(2001)8475.
- [7]-T. Chivers, « *A guide to Chalcogen-nitride chemistry* », (2005) Ed. World Scientific Publishing Co.Pte.Ltd. 5 Toh Tuck Link, Singapore 596224.
- [8]-Kelly, P. F.; Slawin, A. M. Z. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1758.
- [9]-Aucott, S. M.; Dale, S. H.; Elsegood, M. R. J.; Holmes, K. E.; James, S. L. M.; Kelly, P. F. *Acta Crystallogr., C60* (2004) m643.
- [10]-Maaninen, A.; Laitinen, R. S.; Chivers, T.; Pakkanen, T. A. *Inorg.Chem.*, 38 (1999)3450.
- [11]-Konu, J.; Maaninen, A.; Paananen, K.; Ingman, P.; Laitinen, R.S.; Chivers, T.; Valkonen, J. *Inorg. Chem.*, 41(2002)1430.
- [12]-Haas, A.; Kasproski, J.; Angermund, K.; Betz, P.; Kru"ger, C.;Tsay, Y.-H.; Werner, S. *Chem. Ber.124* (1991)1895.
- [13]-Haas, A.; Pryka, M. *Chem. Ber.128* (1995) 11.
- [14]- H. M. Tuononen, R. Suantamo, J. Valkonen, R. S. Laitinen and T. Chivers, *J. Phys. Chem. A*, 109 (2005) 6309-6317.
- [15]-Dirk Van Delft, Peter Kes, *Physics Today*, Sept.38 (2010) 43.
- [16]-R. C. Mawhinney, J. D. Goddard, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 856(2008)16-29.
- [17]-S. Larsson, *Int. J. Quantum Chem.* 90 (2002) 1457.
- [18]-K. Yamaguchi, Y. Kitagawa, T. Onishi, H. Isobe, T. Kawakami, H. Nagao, S. Takamizawa, *Coord. Chem. Rev.* 226 (2002) 235.

CHAPITRE I
LES MÉTHODES DE CALCUL

I. Méthodes de calcul

Introduction

La démarche théorique et plus généralement calculatoire fait de plus en plus partie intégrante de la recherche en chimie. Longtemps cantonnée dans un rôle d'explication a posteriori des résultats de l'expérience, la théorie en devient partenaire, en lui fournissant des outils d'exploitation des données.

Cette évolution est sans aucun doute à mettre au crédit du perfectionnement continu des méthodes théoriques, mais elle résulte également de l'accroissement fulgurant des possibilités du calcul numérique. L'évolution va donc dans le sens de calculs de plus en plus précis, sur des molécules de tailles de plus en plus importantes et des systèmes de plus en plus complexes. Les méthodes modernes de la chimie quantique rendent désormais possibles des modélisations réalistes des processus chimiques, et des quantifications précises de grandeurs de réactions (énergies et enthalpie libre, barrière de réaction, géométrie moléculaire, etc ...).

Le défi de la chimie quantique est de trouver les solutions de l'équation de Schrödinger pour des systèmes chimiques. Devant la complexité de l'hamiltonien, un certain nombre de simplifications dues à des approximations couramment utilisées et dont nous nous sommes servies dans cette thèse, ont été proposées.

Dans ce chapitre nous rappelons brièvement les formalismes des différentes méthodes de calcul ab initio dont certaines ont été utilisées dans ce travail.

I.1 Méthodes ab-initio : méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock

L'équation de Schrödinger indépendante du temps :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N noyaux et n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1] :

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

Où, \hat{H} représente l'opérateur hamiltonien du système, il représente la somme d'un terme d'énergie cinétique et d'un terme d'énergie potentielle :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad \text{soit en unité de masse atomique:}$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n h(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J < I}}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + \sum_{I=1}^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (\text{I-2})$$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (\text{I-3})$$

Ψ , la fonction d'onde d'un état stationnaire du système,

\hat{H} , l'opérateur hamiltonien peut être décomposé ainsi :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (\text{I-4})$$

Où

$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$ et $\hat{T}_n = \sum_{I=1}^N -\frac{1}{2M_I} \nabla_I^2$, représentent respectivement les opérateurs de l'énergie

cinétique des électrons et celle des noyaux,

$\hat{V}_{ne} = \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N -\frac{Z_I}{r_{iI}}$, opérateur de l'énergie d'interaction entre les noyaux et les électrons.

$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^n \frac{1}{r_{ij}}$ et $\hat{V}_{nn} = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J < I}}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$, les opérateurs des énergies de répulsion électroniques et

nucléaires respectives.

Les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, les mouvements des électrons et des noyaux peuvent être découplés et les propriétés électroniques du système calculées à positions des noyaux fixées. Dans le cadre de cette approximation dite de Born Oppenheimer [2], le terme correspondant à l'énergie cinétique des noyaux peuvent être négligé et celui des répulsions entre noyaux peut être considéré constant (noyaux fixes). Les trois termes restant constituent l'hamiltonien électronique. L'équation (1) se réduit alors à sa partie électronique:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (\text{I-5})$$

Avec \hat{H}_{el} , tel que :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N -\frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j < i}}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-6})$$

Ainsi, Ψ_{el} dépend à la fois des variables q_i coordonnées électroniques et q_I coordonnées nucléaires.

L'équation (I-1) étant une équation aux valeurs propres dont les solutions donnent la fonction d'onde électronique Ψ_{el} et l'énergie électronique E_{el} du système, peut se reformuler comme la somme d'opérateurs mono- et biélectroniques :

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n \hat{h}_1(i) + \sum_{i=1}^n \hat{h}_{12}(i, j) \quad (I-7)$$

L'énergie totale du système, s'exprime alors comme la somme d'une énergie électronique et d'une répulsion nucléaire :

$$E = E_{el} + E_{nn} \quad \text{avec} \quad E_{nn} = \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{J=1 \\ J>I}}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}$$

A cause du terme biélectronique \hat{h}_{12} , l'équation de Schrödinger ne peut être résolue analytiquement que pour un système à un seul électron.

I.1.1 La méthode Hartree-Fock

I.1.1.1 L'approximation orbitale

Si l'on se place dans l'approximation des particules indépendantes, les interactions entre électrons sont supposées nulles.

D'après l'équation (I-7) \hat{H}_{el} se décompose en une somme d'opérateurs mono-électronique $\hat{h}_1(i)$ et l'équation (I-5) s'écrit alors :

$$\hat{h}_1(i)\varphi(r_i) = e_i\varphi(r_i) \quad (I-8)$$

Où r_i est le vecteur position de l'électron i , puisque la fonction d'onde multiélectronique s'écrit comme le produit de n fonctions φ_i mono-électroniques appelées orbitales [3,4] :

$$\Psi_{el} = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\dots\varphi_n(r_n) \quad (I-9)$$

Dans ce cadre l'énergie électronique du système est la somme des énergies orbitales :

$$E_{el} = \sum_{i=1}^n e_i \quad (I-10)$$

Si l'interaction entre électrons est maintenant prise en compte, l'équation (I-9) n'est plus valable et la fonction d'onde multiélectronique du système est alors exprimée en fonction de spin-orbitales ϕ_i puisque H est non relativiste les coordonnées d'espace et de spin sont indépendantes et les spin-orbitales se décomposent alors en un produit d'une fonction d'espace et d'une fonction de spin σ_i , le spin caractérisant le moment angulaire intrinsèque

d'un électron. Dans le cadre de cette approximation orbitale un électron est donc représenté par un spin orbitale $\phi_i(q_i)$ telle que :

$$\phi_i(q_i) = \phi_i(r_i, s_i) = \Psi_i(r_i)\sigma_i(s_i) \quad (\text{I-11})$$

I.1.1.2 Le déterminant de Slater

Cependant, les électrons étant des fermions, la fonction d'onde multiélectronique doit satisfaire le principe de Pauli. En d'autres termes, la fonction d'onde doit être antisymétrique lors de la permutation de deux électrons.

Le produit antisymétrique de n spin-orbitales est un déterminant de Slater [5], qui correspond à une configuration électronique K, donnée :

$$\Psi_K(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_{n-1}(1) & \phi_n(1) \\ & & & & \\ & & & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & & & \\ \phi_1(n) & \phi_2(n) & \dots & \phi_{n-1}(n) & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (\text{I-12})$$

I.1.1.3 L'énergie HF

L'énergie HF peut être déterminée en utilisant le théorème variationnel :

$$E_0^{HF} = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle \geq E_0^{exacte} \quad (\text{I-13})$$

A configuration électronique donnée, afin d'obtenir une énergie minimale, les fonctions d'espace sont variées sous contrainte d'orthonormalité, jusqu'à obtention d'un déterminant de Slater Ψ_0 associé à une énergie minimale E_0 . Ainsi l'énergie électronique du système est minimisée pour les orbitales calculées et le déterminant de Slater Ψ_0 formé à partir des spin-orbitales représentant la meilleure approximation possible de l'état fondamental du système il s'agit du principe variationnel donné par :

$$\frac{\partial E_{el}(\Psi)}{\partial \Psi} = 0 \quad (\text{I-14})$$

Pour un système à couches fermées, dans lequel tous les électrons sont appariés et où l'on a donc n/2 orbitales doublement occupées l'énergie HF se décompose en une somme d'intégrales biélectroniques :

$$E_0^{HF} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_{el} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_i^{n/2} h_{ii} + \sum_i^{n/2} \sum_i^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I-15})$$

Où :

$$h_{ii} = \int \Psi_i^*(1) \hat{h}_1 \Psi_i(1) dr_1 = \langle i | \hat{h}_1 | i \rangle \quad (\text{I-16})$$

$$J_{ij} = \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \hat{h}_{12} \Psi_i(1) \Psi_j(2) dr_1 dr_2 = \langle ii | jj \rangle \quad (\text{I-17})$$

$$K_{ij} = \iint \Psi_i^*(1) \Psi_j^*(2) \hat{h}_{12} \Psi_i(2) \Psi_j(1) dr_1 dr_2 = \langle ij | ij \rangle \quad (\text{I-18})$$

J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées intégrales de Coulomb et d'échange. Afin de déterminer les $n/2$ orbitales moléculaires OM Ψ_i tout en incluant l'interaction de chaque électron avec les noyaux et les autres électrons, l'approximation du champ moyen (ou effectif) est utilisée. Dans celle-ci chaque électron ressent un potentiel engendré par les noyaux et le champ moyen produit par tous les autres électrons. Chaque orbitale moléculaire est alors fonction propre d'un opérateur effectif appelé opérateur de Fock F .

Les équations correspondantes sont appelées équations de Hartree-Fock :

$$\hat{F}(1) \Psi_i = e_i \Psi_i \quad (\text{I-19})$$

où les e_i , sont les énergies d'ionisation du système selon Koopmans [8].

La minimisation de l'énergie associée à Ψ_0 conduit donc à un problème aux valeurs propres pour chacune des $n/2$ OM du système. L'expression de cet opérateur est donnée par la relation suivante :

$$\hat{F}(1) = \hat{h}(1) + \sum_j [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)] \quad (\text{I-20})$$

Où :

$$\hat{J}_j(1) \Psi_i(1) = \int \Psi_j^*(2) \hat{h}_{12} \Psi_j(2) dr_2 \Psi_i(1) \quad (\text{I-21})$$

$$K_j(1) \Psi_i(1) = \int \Psi_j^*(2) \hat{h}_{12} \Psi_i(2) dr_2 \Psi_i(1) \quad (\text{I-22})$$

et pour une orbitale donnée l'opérateur biélectronique correspond à la relation suivante :

$$\hat{v}_i^{HF} = \sum_j^{n/2} [2\hat{J}_j - \hat{K}_j] \quad (\text{I-23})$$

La résolution numérique directe des équations de Hartree-Fock étant impossible pour les molécules, il est donc nécessaire d'introduire une base et de résoudre un jeu d'équations matricielles. Roothaan [6] proposa un développement des OM Ψ_i sur des fonctions de base $\{\chi_\mu\}$ centrées sur les atomes, appelées orbitales atomiques par simplification. Cette approche

est l'approximation combinaison linéaire d'orbitales atomiques dite LCAO (linear combination of atomic orbitals) :

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^m C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (\text{I-24})$$

Les coefficients $C_{\mu i}$ sont les coefficients de développement des OM sur les fonctions de base $\{\chi_{\mu}\}$. Ainsi l'équation intégral-différentielle (I-5), est convertie en un jeu d'équations algébriques solubles par des techniques d'algèbre matricielle standard.

Bases usuelles

La plupart du temps, les orbitales atomiques du système sont utilisées comme fonctions de base. Cette approximation, appelée *méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)*, est largement utilisée en chimie quantique, notamment par la plupart des logiciels de calcul. Deux types d'orbitales atomiques sont généralement employées : les orbitales atomiques de type Slater [7] ou de type gaussiennes [8]. Nous allons décrire brièvement ces deux types d'orbitales.

a) Les orbitales de type Slater

Pour traiter le cas d'un système multiélectronique, une approche idéale serait d'utiliser une combinaison linéaire de fonctions hydrogénoïdes. Cependant, les orbitales de type Slater (*STO* ou *Slater-Type Orbitals*) sont plus adaptées pour les calculs numériques. En coordonnées sphériques, leur formule générale est la suivante :

$$\phi^{STO} = \frac{[2\xi]^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]} r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Où n , l et m sont, respectivement, le nombre quantique principal (effectif), angulaire et azimutal de l'orbitale ϕ ; les termes $Y_l^m(\theta, \varphi)$ représentent les harmoniques sphériques correspondantes et ξ est un coefficient indiquant la "taille" de l'orbitale (étendue radiale). Les orbitales STO fournissent une représentation raisonnable des orbitales atomiques avec les valeurs standards de l'exposant ξ fournies par Slater. Cependant, bien que plus faciles à utiliser que des orbitales atomiques hydrogénoïdes, elles présentent tout de même des inconvénients pour le calcul numérique (intégrations multicentriques délicates) et leur usage n'est pas très répandu.

b) Les orbitales de type gaussiennes

Les orbitales de type *gaussiennes* (*GTO* ou *Gaussian-Type Orbitals*) sont beaucoup plus répandues (logiciels Gaussian 94, Gamess US, Molpro etc...) et leur formule générale est la suivante (coordonnées cartésiennes) :

$$\phi^{GTO} = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} x^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2)$$

Où i, j, k, N, x, y et z les coordonnées cartésiennes et α la largeur de la gaussienne. Ces fonctions gaussiennes facilitent le calcul des intégrales. Sans rentrer dans les détails, le produit de deux gaussiennes est une gaussienne, les calculs d'intégrales à plusieurs centres se trouvent fortement simplifiés. Cependant, bien que ces fonctions permettent désormais la résolution des équations (I-16, I-17 et I-18), elles miment mal le comportement des orbitales atomiques de l'hydrogène au voisinage du noyau, à cause de leur décroissance exponentielle en r^2 .

Pour résoudre ces problèmes et en particulier pour reproduire la discontinuité de la fonction d'onde au noyau, l'idée consiste à construire des combinaisons linéaires de GTO, afin de mimer le comportement des STO. Les gaussiennes utilisées dans la combinaison linéaire sont alors dites *primitives*. La gaussienne résultante est une gaussienne contractée ou plus simplement *contraction* :

$$\phi^{CGTO} = \sum_{\mu} d_{\mu} \phi_{\mu}^{GTO}$$

avec d_{μ} , coefficients de développement de la contraction sur les gaussiennes primitives. Au sein d'une même contraction, ces dernières sont centrées sur un même atome, ont les mêmes i, j et k mais diffèrent par la valeur de leur exposant α .

c) Nomenclature usuelle des fonctions de base

Considérons, tout d'abord, une base d'orbitales atomiques de Slater. La base la plus simple est appelée *base minimale*. Elle est composée par les orbitales atomiques qui peuvent être occupées dans les atomes libres. Par exemple, les orbitales 1s, 2s, 2px, 2py et 2pz seront utilisées pour décrire l'atome de fluor.

Une approche plus fine consiste à remplacer chaque OA de la base minimale par une paire d'OA d'exposants différents. Celle de plus grand exposant est dite "contractée", tandis que celle de plus faible exposant est dite "diffuse". On parlera alors de base *double-zêta* (DZ). De manière similaire, il est possible de construire des bases *triples* ou *quadruple-zêta* (il existe même des bases *sextuple-zêta*) en triplant ou quadruplant le nombre d'orbitales atomiques. En

pratique, ceci n'est véritablement utile que dans le cadre d'études énergétiques précises sur de petits systèmes moléculaires mais n'apportera généralement pas de précision supplémentaire lors d'une simple optimisation de géométrie.

Les *bases polarisées* contiennent des *OA de polarisation*, qui, comme leur nom l'indique, permettent une description fine des systèmes polarisés (notamment les systèmes ioniques).

En pratique, il s'agit d'OA ayant un nombre quantique angulaire l supérieur à ceux des OA d'une base minimale. Par exemple, toujours dans le cas du fluor, des orbitales 3d seront tout d'abord choisies. Il est bien entendu possible d'ajouter des fonctions de polarisation supplémentaires, comme par exemple des orbitales f.

Les *orbitales diffuses* constituent des orbitales dont l'exposant est très petit. Lors de l'étude de systèmes ioniques, elles sont utilisées pour décrire finement les nuages électroniques de valence des anions du système. A noter que l'étude de radicaux nécessite en principe l'utilisation de fonctions très diffuses appelées *orbitales de Rydberg*.

En pratique, nous utiliserons des bases de gaussiennes contractées. La nomenclature usuelle est celle qui a été définie par Pople [9]:

- Bases *minimales* : STO-NG où N est le nombre de gaussiennes par OA.

- L'évidence dans un système moléculaire, que les orbitales de valence sont plus impliquées dans les liaisons chimiques que les orbitales de cœur, a conduit à une stratégie qui consiste à utiliser plus de contractions des fonctions de valence que pour les autres. Ce type de développement est appelé *Split-Valence* (SV).

- La nomenclature des bases selon Pople et ses collaborateurs [10,11] : n-ijG ou n-ijkGB, signifie n primitives sur les couches internes, ij ou ijk nombre de contractions des couches de valence ; ij est la notation pour les ensembles de bases de qualité double-zêta, alors que ijk correspond à la qualité triple-zêta.

- Les bases *polarisées* sont désignées par un signe * (ou ** si la molécule possède des atomes d'hydrogène ou d'hélium). Il est cependant préférable d'utiliser des notations plus explicites, indiquant les types d'orbitales utilisés. Par exemple, les bases 6-31G(d) ou 6-31G (d, p) sont équivalentes à, respectivement, des bases 6-31G* ou 6-31G**.

- Les bases *diffuses*, enfin, sont désignées par un signe + (ou ++ si la molécule possède des atomes d'hydrogène ou d'hélium).

La nomenclature de Pople peut être étendue à une nomenclature généralisée. Dans cette nomenclature, deux séries de nombres sont séparées par un signe "/". La première série, entre parenthèses, indique le nombre de gaussiennes primitives tandis que le second, entre crochets, indique le nombre de gaussiennes contractées. Par exemple, une base minimale STO-3G pour les atomes de la seconde ligne du tableau périodique (habituellement désignés comme les atomes de la "première ligne" en chimie quantique) peut être désignée par la notation suivante : (6s3p)/[2s1p]. Dans le cas d'un système moléculaire, cette nomenclature peut être utilisée pour décrire les différentes OA avec une notation unique. Il suffit alors d'ajouter des signes "/" permettant de séparer les fonctions de base des atomes de différentes lignes du tableau périodique (en commençant par les atomes les plus lourds). Par exemple, la base minimale STO-3G d'une molécule constituée d'atomes d'hydrogène et d'atomes de la seconde ligne du tableau périodique peut être décrite de la manière suivante :

(6s3p/3s)/[2s1p/1s]. Cependant, pour des raisons de clarté, il est préférable de limiter l'usage de cette notation aux OA d'un même type d'atome.

d) Bases à corrélations consistantes

Plus récemment, les bases à corrélation consistantes polarisées (*correlation consistent polarized basis sets*) ou encore bases de Dunning [12,13], sont devenues largement utilisées et ceci dans le cadre des calculs corrélés ou post Hartree-Fock. Le nom de ces bases commencent par cc-p, pour *correlation consistent polarized*. Elles sont double, triple, ou quadruple zêta ξ , pour les orbitales de valence seulement (le V est pour valence) et incluent successivement des couches de fonctions de polarisation (corrélées) de plus en plus grandes (d, f, g, etc..) qui peuvent permettre la convergence de l'énergie électronique vers la limite de la base complète. On pourra citer par exemple :

- cc-pVDZ Double ξ

- cc-pVTZ Triple ξ

- cc-pVQZ quadruple ξ

- aug-cc-pVnZ [14], versions « *augmentées* » des bases précédentes auxquelles on a ajouté des fonctions diffuses.

I.1.1.4 La corrélation électronique

La corrélation électronique est due à la corrélation entre les mouvements des électrons. L'énergie d'interaction électronique est donnée par :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I-25})$$

Dans le cas où les électrons sont indépendants et indissociables, nous obtenons la densité de paire d'électrons suivante :

$$\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N-1}{N} \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) \quad (\text{I-26})$$

Puisque les électrons sont corrélés, la densité de paire fait intervenir le trou d'échange-corrélation h_{xc} et nous pouvons réécrire l'énergie d'interaction électronique ainsi :

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) h_{xc}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{I-27})$$

Le premier terme correspond à l'interaction électrostatique d'une densité de charge avec elle-même, et le second terme correspond à l'interaction d'une densité de charge avec le trou d'échange corrélation, qui peut être partagé en deux parties : le trou de Fermi $h_x^{\sigma_1=\sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ et le trou de Coulomb $h_c^{\sigma_1, \sigma_2}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$.

Le trou de Fermi est la conséquence de l'antisymétrisation de la fonction d'onde. Le principe d'exclusion de Pauli interdit à deux électrons de même spin de se trouver au même endroit de l'espace. Ce trou existe dans la théorie Hartree-Fock. Les électrons de même spin sont donc corrélés.

Le trou de Coulomb représente la probabilité de trouver deux électrons de spin antiparallèles au même endroit de l'espace nulle. Ce trou n'existe pas dans la théorie de Hartree-Fock. Les électrons de spin opposés ne sont pas corrélés.

Les limites de la théorie de Hartree-Fock ont servi de support à Löwdin qui définit l'énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_0^{HF, complète} < 0 \quad (\text{I-28})$$

Où E_{exacte} est l'énergie exacte du système et $E_0^{HF, complète}$ l'énergie approchée calculée au niveau HF, en supposant une base complète. L'énergie de corrélation est E_{corr} est négative d'après le théorème variationnel.

La corrélation est souvent formellement divisée en deux parties : une statique et une dynamique. L'absence de corrélation statique est due à la définition mono-déterminantale du

système qui devrait être décrit par plusieurs états quantiques. La corrélation dynamique peut encore être répartie en corrélation radiale et angulaire. La corrélation radiale définit le fait qu'un électron préfère se déplacer vers une orbitale de même nombre quantique l mais de nombre quantique n différent de son homologue de spin opposé. Tandis que la corrélation angulaire permet une excitation vers une orbitale de même n mais de l supérieur. Si nous prenons l'exemple de la molécule H_2 , la corrélation dynamique est importante pour décrire correctement le système à l'équilibre, alors que la corrélation statique est importante pour décrire correctement le système lorsque l'on s'éloigne de la surface d'énergie potentielle.

Un des terrains d'échec de la méthode Hartree-Fock est la dissociation de la liaison covalente. Prenons l'exemple de deux fragments identiques qui s'éloignent : la proportion des formes ioniques devrait diminuer progressivement, mais dans le formalisme RHF (Restricted HF), les poids des formes covalentes et ioniques sont fixés. Si l'on utilise un formalisme non restreint (Unrestricted HF), on autorise les spins orbitales α à différer des spin-orbitales β . Lors de la dissociation, les orbitales se localisent chacune sur un centre. On gagne donc la corrélation «gauche-droite ». Cette méthode est également requise lorsque les molécules ont des électrons célibataires. Cependant cela peut entraîner une contamination de spin. Si elle devient trop importante, cela signifie que nous sommes en présence d'états quasi-dégénérés et cela requiert une méthode plus poussée.

I.1.2 Méthodes post-Hartree-Fock

I.1.2.1 Correction perturbative Möller-Plesset

La théorie de la perturbation est basée sur une expression de l'hamiltonien constitué de deux parties :

$$H = H_0 + \lambda V \quad (\text{I-29})$$

Où H_0 est un hamiltonien dont les valeurs propres $E_i^{(0)}$ et les fonctions propres $\Psi_i^{(0)}$ sont connues:

$$H_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (\text{I-30})$$

et λV correspond à une perturbation de l'hamiltonien H_0 . Puisque V représente une faible perturbation, il devient possible de résoudre l'équation générale:

$$H |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \Leftrightarrow (H_0 + \lambda V) |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad (\text{I-31})$$

En exprimant les fonctions et les valeurs propres en développements en série sous la forme:

$$\begin{aligned} E_i &= E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \\ \Psi_i &= \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots \end{aligned} \quad (\text{I-32})$$

Où λ est un paramètre formel [15]. En reportant les expressions (I-32) dans l'équation (I-31) et en développant chaque côté, une série de relations peut ainsi être obtenue. Ces résultats font intervenir successivement des niveaux plus élevés de corrections perturbatives. Ces équations peuvent s'écrire sous la forme:

$$\begin{aligned} (H_0 - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(0)}\rangle &= 0 \\ (H_0 - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(1)}\rangle &= (E_i^{(0)} - V)|\Psi_i^{(0)}\rangle \\ (H_0 - E_i^{(0)})|\Psi_i^{(2)}\rangle &= (E_i^{(0)} - V)|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (\text{I-33})$$

La théorie perturbative de Möller-Plesset [16] consiste à choisir l'hamiltonien H_0 sous la forme:

$$H_0 = 2 \sum_{i=1}^{n/2} f(i) \quad (\text{I-34})$$

Où $f(i)$ est défini d'après l'équation (I-20). Les différentes corrections à l'énergie sont obtenues à partir du système d'équations (I-33). Au degré zéro, l'expression de $E^{(0)}$ apparaît sous la forme:

$$E_i^{(0)} = \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | H_0 | \Psi_i^{(0)} \rangle}{\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle} \quad (\text{I-35})$$

A partir de la définition de H_0 donnée par l'équation (I-34), l'énergie $E^{(0)}$ correspond donc à la somme des énergies orbitales :

$$E^{(0)} = \sum_i \varepsilon_i \quad (\text{I-36})$$

La correction au premier ordre, donc l'expression de $E^{(1)}$, s'obtient à partir de la deuxième relation du système d'équations (I-33). L'hamiltonien H_0 étant un opérateur hermitien $H_0 \Psi_0 = \Psi_0 H_0$ et sachant que $H_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$, l'expression de $E^{(1)}$ prend la forme:

$$E_i^{(1)} = \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_i^{(0)} \rangle}{\langle \Psi_i^{(0)} | \Psi_i^{(0)} \rangle} \quad (\text{I-37})$$

Où $V = H - H_0$

L'énergie totale obtenue en s'arrêtant au premier ordre de la perturbation aboutit donc à la somme $E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$, c'est-à-dire à l'énergie Hartree-Fock E^{HF} définie par l'équation (I-15), sachant que $H_0 + V$ représente l'hamiltonien total H .

La correction au deuxième ordre $E_i^{(2)}$ se déduit de la troisième relation du système (I-33) :

$$E_i^{(2)} = \sum_{j \neq i} \frac{\left| \langle \Psi_i^{(0)} | V | \Psi_j^{(0)} \rangle \right|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (\text{I-38})$$

L'énergie corrigée à l'ordre 2 est donc donnée par la somme:

$$E_i = E^{HF} - E_i^{(2)} \quad (\text{I-39})$$

Il est possible d'écrire cette équation, pour l'énergie E_0 , d'une manière plus pratique pour une utilisation numérique sous la forme:

$$E_0 = 2 \sum_i^{n/2} h_{ii} + \sum_{ij}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{ij,rs}^{n/2} \frac{2(ir|js)(ri|sj) - (ir|js)(rj|si)}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_r - \varepsilon_s} \quad (\text{I-40})$$

Les indices i et j représentent les orbitales occupées qui constituent la fonction d'onde Ψ_{HF} alors que les indices r et s représentent les orbitales vides. Du fait de la définition de $E_i^{(2)}$, il est intéressant de noter que l'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie Hartree-Fock.

La méthode s'arrêtant au terme du deuxième ordre est notée MP2, mais il est possible de prendre en compte des corrections perturbatives d'ordre supérieur, aboutissant ainsi à un formalisme Möller-Plesset d'ordre 3, 4, 5, (MP3, MP4, MP5, ...). Ces méthodes MPn prennent en compte la corrélation dynamique. Pour les aspects de corrélation statique, une description multiconfigurationnelle doit être introduite.

I.1.2.2 Méthode Coupled-Cluster CC

La théorie coupled cluster (CC) a été développée en physique atomique et moléculaire à partir des années 60 suite aux travaux de J. Cizek et J. Paldus [17-18].

L'idée originale de cette théorie c'était de prendre la corrélation en compte par cluster, c'est-à-dire corréler le mouvement de n'importe quelle paire d'électrons dans une paire d'orbitales occupées, en utilisant une fonction à deux particules que l'on appellera fonction cluster.

Dans cette théorie, la fonction d'onde est écrite sous une forme exponentielle à partir d'un état de référence $|0\rangle$:

$$|\Psi_{cc}\rangle = \exp(T)|0\rangle \quad (\text{I-41})$$

Le déterminant de référence $|0\rangle$ est choisi suivant le contexte physique ; dans les calculs de chimie quantique on prend souvent l'état Hartree-Fock. T est un opérateur d'excitation qui s'exprime ainsi :

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots \quad (\text{I-42})$$

Où les T_i sont des opérateurs d'excitations d'ordre i :

$$T_1 = \sum_{i,\mu} t_i^\mu a_\mu^+ a_i, \quad T_2 = \sum_{i,j>i} \sum_{\mu\nu} t_{ij}^{\mu\nu} a_\mu^+ a_j a_\nu^+ a_i, \dots$$

en notation trous particule avec les opérateurs de création a_μ^+ d'un électron dans l'orbitale μ et de destruction a_i d'un électron dans l'orbitale i .

L'exponentielle peut être développée en série de Taylor :

$$\exp(T) = 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \dots \quad (\text{I-43})$$

La fonction d'onde aura donc l'expression suivante :

$$|\Psi_{cc}\rangle = \left\{ 1 + (T_1 + T_2 + T_3 + \dots) + \frac{1}{2!} (T_1 + T_2 + T_3 + \dots)^2 + \dots \right\} |0\rangle \quad (\text{I-44})$$

$$|\Psi_{cc}\rangle = \left\{ 1 + (T_1) + (T_2 + \frac{1}{2!} T_1^2) + (T_3 + T_2 T_1 + \frac{1}{3!} T_1^3) + (T_4 + T_3 T_1 + \frac{1}{2!} T_2^2 + \frac{1}{2!} T_2 T_1^2 + \frac{1}{4!} T_1^4) + \dots \right\} |0\rangle$$

Les différents termes peuvent être identifier avec ceux de la fonction d'onde issue d'un « Full CI », écrite en normalisation intermédiaire :

$$|\Psi_{FCI}\rangle = \Psi_0 + \sum_{i,\mu} d_i^\mu \Psi_i^\mu + \sum_{i,j>i} \sum_{\mu,\nu>\mu} d_{i,j}^{\mu,\nu} \Psi_{i,j}^{\mu,\nu} + \dots \quad (\text{I-45})$$

$$|\Psi_{FCI}\rangle = |0\rangle + (D_1 + D_2 + D_3 + \dots) |0\rangle \quad (\text{I-46})$$

Où D_i est l'opérateur d'excitation d'ordre i .

Notons qu'en normalisation intermédiaire la fonction d'onde Ψ_{FCI} n'est pas normée. En revanche, $\langle \Psi_{FCI} | 0 \rangle = 1$.

Les termes correspondant au même ordre d'excitation sont égaux :

$$D_1 = T_1$$

$$D_2 = T_2 + \frac{1}{2!} T_1^2 \quad (\text{I-47})$$

$$D_4 = T_4 + T_3 T_1 + \frac{1}{2!} T_2^2 + \frac{1}{2!} T_2 T_1^2 + \frac{1}{4!} T_1^4$$

Une interaction de configurations (IC) donne la probabilité d'obtenir une configuration donnée, tandis que la méthode couplé cluster (CC) donne plus le chemin suivi pour avoir cette configuration.

Les méthodes CC ont l'avantage par rapport aux méthodes d'IC d'être size-extensive, et ce quelque soit la troncature sur l'opérateur T. En revanche l'énergie ne peut pas être obtenue par un principe variationnel. En pratique elle est calculée en projetant l'équation de Schrödinger.

$$(H - E_{cc})|\Psi\rangle = 0 \quad (I-48)$$

Sur tous les déterminants dans le calcul [C4]. On obtient des équations couplées non linéaires où les inconnues sont les amplitudes $t_i^\mu, t_{i,j}^{\mu,\nu}, \dots$ et l'énergie E_{cc} .

Considérons le cas où l'opérateur T est tronqué aux opérateurs de simples et doubles excitations (méthode CCSD).

La fonction d'onde s'écrit :

$$|\Psi_{CCSD}\rangle = \exp(T_1 + T_2)|0\rangle \quad (I-49)$$

L'équation (I-48) est projetée sur l'état de référence $|0\rangle$, toutes les mono-excitations sur $\langle\Psi_i^\mu|$ et sur toutes les di-excitations $\langle\Psi_{i,j}^{\mu,\nu}|$. On obtient ainsi les équations couplées suivantes :

$$\begin{aligned} \langle 0|(H - E_{CCSD})|\Psi_{CCSD}\rangle &= 0 \\ \langle\Psi_i^\mu|(H - E_{CCSD})|\Psi_{CCSD}\rangle &= 0 \quad \forall i, \mu \\ \langle\Psi_{i,j}^{\mu,\nu}|(H - E_{CCSD})|\Psi_{CCSD}\rangle &= 0 \quad \forall i, j, \mu, \nu \end{aligned} \quad (I-50)$$

Du fait que H ne contient que des opérateurs mono- et bi-électroniques, ces équations deviennent :

$$\begin{aligned} \left\langle 0 \left| (H - E_{CCSD}) \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2!} T_1^2 \right) \right| \Psi_{CCSD} \right\rangle &= 0 \\ \left\langle \Psi_i^\mu \left| (H - E_{CCSD}) \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 + \frac{1}{3!} T_1^3 \right) \right| \Psi_{CCSD} \right\rangle &= 0 \\ \left\langle \Psi_{i,j}^{\mu,\nu} \left| (H - E_{CCSD}) \left(1 + T_1 + T_2 + \frac{1}{2} T_1^2 + T_1 T_2 + \frac{1}{2} T_2^2 + \frac{1}{2} T_1^2 T_2 + \frac{1}{3!} T_1^3 \right) \right| \Psi_{CCSD} \right\rangle &= 0 \end{aligned} \quad (I-51)$$

Remarquons que les équations font intervenir non seulement des mono- et des di-excitations mais aussi des tri- et des quadri-excitations pouvant s'écrire comme un produit de mono- ou de di-excitations. C'est cette particularité due à la forme exponentielle de la fonction d'onde, qui permet à la méthode CC d'être size-extensive. Les équations sont résolues de manière

itérative à partir d'un jeu initial de coefficients t_i^μ , $t_{i,j}^{\mu,\nu}$. Elles sont en n^6 par itération où n est le nombre d'orbitales.

Les plus courantes sont CCSD(T) [19] et CCSDT- n [20,21]. Dans la méthode CCSD(T), on fait d'abord un calcul CCSD ($T = T_1 + T_2$) puis le terme T_3 est pris en compte par un traitement perturbatif MP4. Et dans les autres méthodes comme CCSDT-1, CCSDT-2 et CCSDT-3, les équations couplées sont résolues en négligeant certains termes sans affecter la size-extensivité.

La méthode Coupled-Cluster, même limitée à CCSD(T), donne généralement des résultats plus satisfaisants que les méthodes abordées précédemment, mais elle souffre tout de même de quelques défauts. Tout d'abord, les calculs sont très coûteux en temps, et par conséquent la méthode est difficilement utilisable sur de grands systèmes. D'autre part, la méthode est basée sur un développement mono-référenciel de la fonction d'onde. Par conséquent, les états construits à partir de plusieurs références ne sont pas correctement traités. Pour palier à cette lacune, plusieurs approches multi-références (MRCC) ont été développées ces dernières années [22-23].

I.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité : DFT

Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode HF (tout comme les méthodes post-HF) est basée sur une variable mathématique sans signification physique : la fonction d'onde.

La DFT, quant à elle, se base sur une observable, la densité électronique, $\rho(\vec{r})$ liée à la fonction d'onde Ψ par la relation suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = |\Psi^2(\vec{r})| \quad (\text{I-52})$$

Où $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$

L'idée de base de la DFT est que l'énergie de l'état fondamental d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique [24] c.-a-d. : $E_0 = E[\rho]$. L'intégration de ρ sur tout l'espace donne le nombre total d'électrons n :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-53})$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'expression de l'hamiltonien électronique du système H_{el} se réduit à :

$$H_{el} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-54})$$

soit:
$$H_{el} = -\sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{I-55})$$

avec:
$$V_{Ne} = v_{ext} = -\sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{iI}} \quad (\text{I-56})$$

Au cœur de la DFT sont les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) [25], qui démontrent que la densité électronique peut être utilisée pour décrire le système étudié et même, a priori, pour obtenir la solution exacte de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

I.2.1 Théorème premier de HK ou théorème d'existence

Ce théorème démontre que n'importe quelle observable d'un état quantique stationnaire peut être calculée à partir de la seule densité électronique de l'état fondamental. Ainsi, toute observable - en particulier l'énergie - peut s'écrire comme une fonctionnelle de la seule densité électronique. L'énergie totale $E[\rho]$ s'exprime alors comme suit :

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-57})$$

avec :
$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{I-58})$$

La fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle universelle de ρ , c.-a-d. qu'elle est définie indépendamment de v_{ext} . $T[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie cinétique du système alors que $V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle de l'énergie potentielle de répulsion électron-électron.

Remarquons que, puisque $F_{HK}[\rho]$ est universelle, ce premier théorème implique que cette théorie est générale et peut être appliquée à n'importe quel type de systèmes quantiques (solides, molécules, gaz d'électrons).

I.2.2 Théorème second de HK ou théorème variationnel

Dans ce second théorème, Hohenberg et Kohn démontrent que la densité électronique de l'état fondamental peut être calculée au moyen d'une méthode variationnelle. La valeur moyenne de l'énergie est telle que :

$$E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | H | \Psi[\rho] \rangle \geq E_0 \quad (\text{I-59})$$

C.-a.-d. qu'elle est, par analogie avec le principe variationnel présenté précédemment pour les méthodes basées sur l'approximation orbitale, supérieure ou égale à l'énergie exacte du système dans son état fondamental.

Bien que la détermination de la densité minimale ρ_0 à partir de la fonction d'onde correspondante Ψ_0 soit évidente, l'inverse n'est pas vrai. La méthode de recherche sous contrainte de Levy [26-27] (méthode de double minimisation) permet de différencier, parmi le jeu infini de fonctions d'onde Ψ_{ρ_0} donnant la même densité ρ_0 , celle (Ψ_0) correspondant à l'état fondamental. La procédure de minimisation conduit alors à :

$$E_0 = \min_{\rho} (\min_{\Psi \rightarrow \rho} (F[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ne}(\vec{r}) d\vec{r})) \quad (\text{I-60})$$

Si les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent une correspondance unique entre une densité v - représentable $\rho[\vec{r}]$ et la fonction d'onde Ψ . Au final, nous sommes donc confrontés au même problème que dans les méthodes basées sur l'approximation orbitale, C.-a.-d. la résolution de l'équation de Schrödinger rendue impossible directement à cause de la présence du terme V_{ee} dans l'expression de l'Hamiltonien électronique.

Afin de résoudre ce problème, Kohn et Sham [28] substituèrent au Hamiltonien réel décrivant un système de n particules en interaction, un Hamiltonien de référence décrivant un système de n particules sans interaction mais ayant même densité que le système réel. En d'autres termes, ils introduisirent *un système de référence sans interaction*. L'opérateur mono-électronique de Kohn-Sham est tel que :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \int \frac{\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] + v_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{I-61})$$

Soit :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{KS}(\vec{r}) \quad (\text{I-62})$$

avec $v_{xc}[\rho]$, potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$v_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I-63})$$

et $v_{KS}(\vec{r})$ potentiel de Kohn-Sham tel que :

$$v_{KS}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] + v_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{I-64})$$

Le terme $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et corrélation qui sera détaillé par la suite.

Un jeu d'orbitales $\{\Psi_i(\vec{r})\}$, appelées *orbitales de kohn-Sham*, est introduit, et un jeu d'équation aux valeurs propres est obtenu :

$$H_{KS} \Psi_i = e_i \Psi_i \quad (i \in N^*) \quad (I-65)$$

L'utilisation des orbitales de Kohn-Sham $\{\Psi_i(\vec{r})\}$ permet de minimiser l'énergie du système en résolvant le jeu d'équations (I-65) de façon auto cohérente, comme dans le cadre de la méthode HF.

L'énergie totale du système, donnée par :

$$E_{tot}^{KS}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (I-66)$$

Se décompose en différents termes :

- $T_S[\rho]$, énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction pris comme système de référence;
- $J[\rho]$, énergie d'interaction Coulombienne entre les différents électrons ;
- $E_{xc}[\rho]$, énergie d'échange et de corrélation,
- $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$, énergie d'interaction avec le potentiel externe.

D'après les théorèmes de Hohenberg et Kohn, $E_{tot}^{KS}[\rho]$ doit être égale à l'énergie totale du système réel, $E_{tot}^{réel}[\rho]$ définie par :

$$E_{tot}^{réel}[\rho] = T_{réel}[\rho] + V_{ee} + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (I-67)$$

Ainsi, le terme d'échange et corrélation peut être explicitement donné :

$$E_{xc}[\rho] = \underbrace{T_{réel}[\rho] - T_S[\rho]}_{\Delta T} + \underbrace{V_{ee}[\rho] - J[\rho]}_{\Delta V_{ee}} \quad (I-68)$$

Où ΔT représente la correction à l'énergie cinétique due à l'interaction entre électrons, et ΔV_{ee} comprend toutes les corrections non classiques à la répulsion électron-électron.

Le terme E_{xc} englobe donc les effets quantiques d'échange et de corrélation la correction sur l'énergie cinétique du système.

Remarquons enfin que, dans l'approche Kohn-Sham, la densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (I-69)$$

I.2.3 Approximation du potentiel d'échange et corrélation

Bien que le formalisme des approches HF et KS soit très proche, dans cette dernière, la corrélation électronique est prise en compte grâce au terme d'échange et corrélation. De plus, formellement, la DFT ne contient pas d'approximation : elle est donc *exacte* [24], dans la limite de la connaissance de la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$. Afin de déterminer l'énergie exacte d'un système dans son état fondamental, tout ce qu'il est nécessaire de connaître est alors $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Malheureusement, la forme exacte de E_{xc} est inconnue si bien que des approximations à son expression sont nécessaires. Dans la pratique, l'énergie d'échange et corrélation est calculée à l'aide de la fonctionnelle d'échange et corrélation (F_{xc}), toutes définies de la façon suivante :

$$\int F_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} = E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I-70)$$

Par convention, remarquons que la dépendance de E_{xc} en ρ est exprimée comme une interaction entre la densité électronique et une densité d'énergie e_{xc} , dépendant de la densité électronique :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})e_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (I-71)$$

L'énergie d'échange et corrélation est généralement décomposée en deux contributions distinctes : une d'échange et une de corrélation.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})] \quad (I-72)$$

Ainsi, différentes fonctionnelles ont été développées pour traiter simultanément chacune de ces contributions ou bien pour les traiter indépendamment. De façon générale, deux grands types de fonctionnelles peuvent être distingués : les fonctionnelles ajustées à des données expérimentales grâce à des paramètres empiriques dans leur expression, et des fonctionnelles non paramétrées (c.-a-d. ni calibrées ni ajustées à des systèmes de référence).

Trois grandes familles de fonctionnelles, de complexité croissante, peuvent être distinguées :

Local Density Approximation (LDA) : L'approximation locale de la densité introduit l'approximation la plus grossière. En LDA, l'énergie d'échange et corrélation est calculée en considérant que E_{xc} n'est fonction que de la seule densité électronique :

$$E_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r})e_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad (I-73)$$

La valeur de e_{xc} à une position quelconque r est calculée exclusivement à partir de la valeur de ρ à cette position. En pratique, e_{xc} décrit l'énergie d'échange et corrélation par particule pour un gaz uniforme d'électrons de densité ρ [29]. Le potentiel d'échange et corrélation correspondant est alors :

$$v_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = e_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r}) \frac{\partial e_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho} \quad (\text{I-74})$$

Même si les inhomogénéités de la densité électronique ne sont ici pas prises en compte (approximation locale), les résultats obtenus au niveau des structures électroniques et géométriques sont généralement en très bon accord avec les données expérimentales. De fait, cette approximation a été pendant longtemps très largement utilisée, en particulier pour l'état solide.

Dans le cadre de l'approche LDA, les fonctionnelles d'échange de Dirac-Slater et celle de corrélation de Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [30]. Cette fonctionnelle notée LSDA ou SVWN, sera ici tout simplement notée LDA.

Generalized Gradient Approximation (GGA) : Une approximation plus sophistiquée, prenant en compte l'inhomogénéité de la densité du système, est celle dite du gradient généralisé. En GGA, les fonctionnelles dépendent à la fois de la densité et de son gradient, c.-a-d. que : $v_{xc}^{GGA} = f(\rho, \nabla\rho)$. L'expression générale des fonctionnelles de type GGA est la suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = A_x \int \rho(\vec{r})^{5/3} F^{GGA}(s) d\vec{r}^3 \quad (\text{I-75})$$

Où s , gradient de la densité réduite est tel que :

$$s = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2K_F\rho(\vec{r})} \quad \text{avec :} \quad K_F = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3} \quad (\text{I-76})$$

Ainsi grâce à la présence de s dans (I-75), un terme quasi-local dépendant non seulement de la densité électronique mais également de son gradient au voisinage de \vec{r} est introduit.

La fonctionnelle GGA est celle d'échange et corrélation non empirique de Perdew, Burke et Ernzerhno [31], notée PBE.

Fonctionnelles hybrides : La dernière famille de fonctionnelles est celle des fonctionnelles dites *hybrides*. Dans celles-ci, grâce au formalisme de la connection adiabatique, une fraction d'échange exact Hartree-Fock est introduite dans une fonctionnelle d'échange de type GGA. De façon simplifiée, l'énergie d'échange et corrélation peut s'exprimer en fonction d'un paramètre λ qui traduit le couplage entre électrons. Si $\lambda = 0$, les électrons n'interagissent pas, l'énergie d'échange et corrélation se réduit alors à la partie d'échange HF. Si $\lambda = 1$ par contre, l'interaction est totale. Ainsi, E_{xc} peut être écrit comme suit :

$$E_{xc} = \int_0^1 E_{xc,\lambda} d\lambda \quad (\text{I-77})$$

avec :

$$E_{xc,\lambda} = \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) - \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (\text{I-78})$$

Les fonctionnelles hybrides utilisent donc une énergie d'échange donnée par la combinaison de contributions DFT type GGA et HF. L'expression de E_{xc} dans le cadre d'une telle fonctionnelle devient alors :

$$E_{xc} = (1-a)E_{xc}^{DFT} + aE_{xc}^{HF} \quad (\text{I-79})$$

Les coefficients de la combinaison donnent le rapport HF/DFT qui permet d'engendrer les différentes familles de fonctionnelles hybrides.

B3LYP [32] : est une fonctionnelle à trois paramètres basée sur les fonctionnelles GGA d'échange et de corrélation de Becke (B) [33], et Lee, Yang et Parr (LYP) [34], respectivement, telle que :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_{xc}^{LSDA} + aE_{xc}^{HF} + b\Delta E_x^B + (1-c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (\text{I-80})$$

avec a, b et c fixés respectivement à 0,20 ; 0,72 et 0,81. Il s'agit probablement de la fonctionnelle hybride la plus utilisée dans le cas moléculaire [24].

PBE0 [35] : est une fonctionnelle présentant 25% d'échange HF dans une fonctionnelle GGA de type PBE.

$$E_{xc}^{PBE0} = E_{xc}^{PBE} + \frac{1}{4}(E_x^{HF} - E_x^{PBE}) \quad (\text{I-81})$$

Il s'agit d'une fonctionnelle *non* paramétrée (car le pourcentage d'échange HF inclus n'est pas empirique mais basé sur des arguments de théorie perturbative), dont les résultats sont

très précis, non seulement en ce qui concerne le calcul de structures moléculaires, mais également pour la prédiction de leurs propriétés spectroscopiques avec une bonne constance tout au long du tableau périodique [35a].

Il y a aussi d'autres fonctionnelles, une fonctionnelle méta GGA notée TPSS [35b], cette fonctionnelle dépend à la fois de la densité, de son gradient et de sa dérivée seconde, soit $v_{xc}^{GGA} = f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho)$; et deux autres fonctionnelles hyper-GGA, B1B95 [35c] et BMK [35d], ces dernières dépendent non seulement de la densité, de son gradient et de sa dérivée seconde mais aussi des orbitales occupées.

Références

- [1]-E. Schrödinger , *Ann. Physik* 79 (1926) 361.
- [2]-D.Born et J.R.Oppenheimer, *Quantum theory of molecules*, *Ann.Phys.Rev.* 84 (1927) 457
- [3]-D.R.Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field, parts I, I", *Proc. Cambr. Phil. Phys.* 24 (1928) 89
- [4]-V.Fock, V. Z., *Ann. Physik.* 61 (1930)126.
- [5]-J. C. Slater, , *Phys. Rev.* 35 (1930) 509.
- [6]-C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69.
- [7]-J.C. Slater, *Phys. Rev.* 36 (1930) 57.
- [8]-S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)* A200 (1950) 542.
- [9]-W. J. Hehre, L. Random, P. V. R. Schleyer, et J. A. Pople, *Ab initio molecular orbital theory* (John Wiley and sons, New-York, 1986).
- [10]-S. Huzinaga, J. Andzelm, M. Klobukowski, E. Radzio-Andzelm, Y. Sakai, et H.Tatewaki, *Gaussian Basis Sets for molecular calculations* (Elsevier, Amsterdam, 1985).
- [11]-R. Poitrier, R. Kari, I. G. Csizmadia, *Handbook of Gaussian Basis sets*. (Elsevier, Amsterdam, 1985)
- [12]-N.M.Francl, W.J.Pietro, W.J.Hehre, J.S.Binkley, M.S.Gordon, D.J.Defrees and J.A.Pople, *J.Chem.Phys.* 77 (1982) 3654.
- [13]-T.H.Dunning, Jr., *J.Chem.Phys.* 90 (1989) 1007.
- [14]-R.A.Kendall, T.H.Dunning, Jr., and R.J.Harrison, *J.Chem.Phys.* 96, 6796 (1992).
- [15]-A.Szabo , N. S.Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Chap. 6, (Mac GrawHill (Ed), New-York 1982).
- [16]-C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934) 18.
- [17]-(a)- J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 45 (1966) 4256.
(b)- J. Cizek et J. Paldus, *Int. J. Quantum Chem.* 5 (1971) 359.
- [18]-J. Paldus, J. Cizek, *Adv. Quantum Chem.* 9 (1975) 105.
- [19]-R.J. Bartlett, "Modern Electronic Structure Theory", (ed. D. R. Yarkony, World Scientific, Singapore) 2 (1995) 1047-1131.
- [20]-M. Urban, J. Noga, S. J. Cole, and R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 4041.
- [21]-K. Ragavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989) 479.
- [22]-R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, and J. Noga, *Chem. Phys. Lett.* 165 (1990)

51.

- [23]-R. J. Bartlett, and M. Musial, *Rev. Mod. Phys.* 79 Jan.-Mars **2007**.
- [24]-C.J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry- Theories and models (2nd edition)*. John Wiley and Sons (**2004**).
- [25]-P. Hohenberg et W. Kohn, “*Inhomogeneous Electron Gas*”, *Phys. Rev. B* 136 (**1964**) 864.
- [26]-M. Levy, *Proc. Natl. Ac. Sci.* 76 (**1979**) 6062.
- [27]-J. P. Perdew et M. Levy, *Phys. Rev. B* 31, 6264 (**1985**).
- [28]-W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (**1965**) A1136.
- [29]-P. A. M. Dirac, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 26 (**1930**) 376.
- [30]-S. H. Vosko, L. Wilk, et M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58 (**1980**) 1200.
- [31]-J. P. Perdew, K. Burke et Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (**1996**) 3865.
- [32]-P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski et, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* 98 (**1994**) 11623.
- [33]-A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 (**1988**) 3098.
- [34]-C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (**1988**) 785.
- [35]-
(a)- C. Adamo et V. Barone, *J. Chem. Phys.* 110 (**1999**) 6158.
(b)- J. M. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* 91 (**2003**) 146401.
(c)- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 104 (**1996**) 1040.
(d)- A. D. Boese and J. M. L. Martin, *J. Chem. Phys.* 121 (**2004**) 3405.

CHAPITRE II
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Résultats et discussions

II.1.Introduction

Depuis la découverte des propriétés supraconductrices du polynitrure de soufre (SN)_x [1], la substitution de l'atome de soufre par un autre élément chalcogène (du grec ancien *chalcos* « minerais » et *gena* « naissance »), afin d'améliorer cette propriété, a suscité un engouement croissant auprès des chercheurs. La chimie des N-chalcogènes a connu un essor considérable.

Le polymère inorganique (SN)_x a fait l'objet de nombreux travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux. En dépit de tous ces travaux de recherches menés ces dernières décades par aussi bien des chimistes, des physiciens et des théoriciens, la structure électronique de (SN)_x continue de susciter de nombreuses questions quant à son caractère métallique qu'à son état supraconducteur à basse température.

La supraconductivité est un phénomène caractérisé par l'absence de résistance électrique et l'expulsion du champ magnétique — l'effet Meissner — à l'intérieur de certains matériaux dits supraconducteurs [2].

R. C. Mawhinney et J. D. Goddard [3] ont examiné théoriquement la conductivité et la supraconductivité du polymère (SN)_x au moyen des deux théories développées récemment, l'une basée sur le modèle de la valence mixte [4] et l'autre sur le modèle de l'intégrale d'échange effective [5].

Rappelons que le développement explicite de ces deux méthodes ne fait pas partie de l'objectif de ce travail.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques, électriques et structurales des polymères H(Se₂N₂)_nH (n=1, 2, 3, 4 et 5) et des monomères HNSe et HSeN. Leurs propriétés de conductivité et de supraconductivité ont été examinées au moyen des deux modèles théoriques récents, le modèle de la valence mixte et celui de l'intégrale d'échange. La distorsion de Peierls [6] et la mobilité des charges ont été également analysées dans les diverses structures électroniques, l'état singulet, triplet, cationique et anionique de ces polymères.

Plusieurs méthodes de calculs sont nécessaires pour cette catégorie de composés dont les données expérimentales font défaut. Afin d'examiner la formation de la liaison SeN central dans le monomère $\text{H}(\text{Se}_2\text{N}_2)\text{H}$, d'étudier l'effet du bout de chaîne dans notre modèle et vérifier le choix des méthodes utilisées, on étudie d'abord des systèmes triatomiques HNSE et HSeN.

Notre travail se scinde en deux parties :

La première partie porte sur une étude relativement détaillée des deux systèmes triatomiques HNSE et HSeN, dans leurs états de spin électroniques singulet et triplet, ainsi que sur leur mono cation et leur mono anion.

Tandis que la seconde partie porte sur une étude des systèmes moléculaires de type $\text{H}(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$ ($n=1, 2, 3, 4$ et 5) dans leurs états de spin électroniques singulet et triplet, ainsi que sur leur mono cation et leur mono anion.

Nous avons choisi de nous focaliser particulièrement sur les différentes approches postHartree-Fock, les méthodes Coupled Cluster (CC)[7] simples, doubles excitations et une correction perturbative et non itérative des triples excitations CCSD(T), la théorie de la perturbation Moller-Plesset au deuxième ordre MP2 [8]et celle de la théorie de la fonctionnelle densité, DFT [9]. Ces méthodes sont largement utilisées pour la précision de leurs résultats.

II.2 Détails calculatoires

Tous les calculs ont été effectués avec le programme Gauss03 [10]. Plusieurs méthodes ont été utilisées, les méthodes post Hartree-Fock telles que la méthode des perturbations Moller-Plesset au deuxième ordre PM2 et la méthode *Coupled Cluster CC* avec les simples et doubles excitations et une correction perturbatrice non itérative des triples excitations CCSD(T)et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP.Tous ces calculs ont été menés au moyen de diverses bases, 6-31G*, 6-311G*, *cc-pVDZ* et *cc-pVTZ*.

Les potentiels d'ionisation sont obtenus par simple calcul de la différence entre les énergies de l'ion optimisé et l'énergie correspondante de la molécule neutre optimisée.

II.3 Résultats et discussions

II.3.1 Etude des monomères HNSe et HSeN

A- Monomères neutres

a) Stabilité

L'énergie totale électronique (E_T) de l'état singulet et de l'état triplet des monomères HNSe et HSeN, obtenues aux niveaux CCSD, CCSD(T), MP2 et B3LYP en utilisant plusieurs bases, sont rassemblées respectivement dans les tableaux 1 et 2.

Tableau-1 : L'énergie électronique totale de l'état singulet, $E_T(S)$ en u.a. et celle de l'état triplet, $E_T(T)$ en u.a. de monomère HNSe.

Méthodes	Bases	$E_T(S)$	$E_T(T)$
CCSD(T)	6-31G*	-2452.81376030	-2452.80809030
	cc-PVTZ	-2455.29172690	-2455.28771440
CCSD	6-31G*	-2452.81397950	-2452.80810590
	cc-PVDZ	-2455.07832950	-2455.07245040
MP2	6-31G*	-2452.79994965	-2452.78021142
	6-311G*	-2455.05391736	-2455.03548287
B3LYP	6-31G*	-2454.64599569	-2454.64673668
	6-311G*	-2456.83852111	-2456.83978667
	cc-PVTZ	-2456.93281663	-2456.93463029

L'examen de ces résultats montre que pour le monomère HNSe, les méthodes CCSD(T), CCSD et MP2 donnent l'état singulet plus stable que l'état triplet, alors que la méthode B3LYP donne l'inverse.

Tableau-2 L'énergie électronique totale de l'état singulet, $E_T(S)$ en u.a. et celle de l'état triplet, $E_T(T)$ en u.a. de monomère HSeN.

<i>Méthodes</i>	<i>Bases</i>	$E_T(S)$	$E_T(T)$
CCSD(T)	6-31G*	-2452.76069550	-2452.77234970
	cc-PVTZ	-2455.23997670	-2455.24748580
CCSD	6-31G*	-2452.76083990	-2452.77235570
	cc-PVDZ	-2455.02418980	-2455.03830430
MP2	6-31G*	-2452.73204222	-2452.73712532
	6-311G*	-2454.98333913	-2454.98713475
B3LYP	6-31G*	-2454.59913671	-2454.60629909
	6-311G*	-2456.78841865	-2456.79513073
	cc-PVTZ	-2456.88238270	-2456.88821953

Toutes les méthodes attribuent une plus grande stabilité à l'état triplet pour le système HSeN. Vu l'ensemble de ces résultats, on peut conclure que le monomère HNSe serait dans un état de spin singulet plus stable et le monomère HSeN dans un état triplet plus stable.

b) Géométrie

i-Etat singulet

Les géométries des deux isomères à l'état singulet, ont été optimisées à partir d'une configuration angulaire. Les paramètres géométriques et les fréquences de vibration calculés sont reportés dans le tableau-3.

Tableau-3 : Les longueurs de liaisons R (Å), les fréquences de vibration ω (cm⁻¹) et l'angle de valence θ (°) de HNSe et HSeN à l'état singulet.

Méthodes	Bases	R_{XH}	R_{SeN}	θ	ω_1	ω_2	ω_3
HNSe							
CCSD(T)	6-31G*	1.036	1.755	106.4	786.3	1213.3	3315.6
	cc-pVTZ	1.027	1.736	106.2	823.2	1164.1	3373.4
CCSD	6-31G*	1.033	1.736	107.0	847.1	1228.0	3365.1
	cc-pVDZ	1.038	1.741	106.3	836.2	1171.7	3369.3
MP2	6-31G*	1.036	1.753	105.3	792.4	1224.2	3340.1
	6-311G*	1.030	1.749	105.9	787.2	1195.1	3366.3
B3LYP	6-31G*	1.032	1.725	106.9	876.6	1209.4	3338.4
	6-311G*	1.028	1.726	107.7	856.8	1186.3	3348.8
	cc-pVTZ	1.026	1.721	107.6	873.7	1165.0	3361.7
HSeN							
CCSD(T)	6-31G*	1.584	1.675	108.5	831.2	933.9	1812.1
	cc-pVTZ	1.534	1.661	107.9	850.6	951.4	1956.8
CCSD	6-31G*	1.567	1.668	107.6	850.4	961.6	1938.2
	cc-pVDZ	1.542	1.671	107.9	847.8	945.7	2000.1
MP2	6-31G*	1.561	1.639	109.2	857.3	1047.7	1998.1
	6-311G*	1.562	1.630	109.6	843.9	1033.9	1912.8
B3LYP	6-31G*	1.567	1.664	107.5	854.8	958.4	1973.8
	6-311G*	1.564	1.660	107.8	835.5	939.0	1916.2
	cc-pVTZ	1.550	1.657	107.4	842.5	949.9	1950.2
Exp.*			1.807				

* Référence [11]

L'examen de ces résultats montre qu'aux niveaux CCSD(T), MP2 et B3LYP, l'augmentation de la base engendre une diminution des distances Se-N et H-X (X=N, Se). Néanmoins, la longueur de la liaison N-Se calculée est sous-estimée par rapport à la valeur expérimentale et cette différence se situe dans l'intervalle (0.052-0.086) et (0.132-0.147) respectivement pour les systèmes HNSe et HSeN.

Les fréquences de vibration ω_1 , ω_2 et ω_3 obtenues avec la méthode B3LYP sont surestimées par rapport à celles calculées avec CCSD(T), CCSD et MP2 avec la base 6-31G* pour les deux monomères.

ii- L'état triplet

Les paramètres géométriques et les fréquences de vibration calculés pour les deux isomères à l'état triplet sont reportés dans le tableau-4.

Tableau-4 : Les longueurs de liaisons R (Å), les fréquences de vibration ω (cm⁻¹) et l'angle de valence θ (°) de HNSe et HSeN à l'état triplet.

<i>Méthodes</i>	<i>Bases</i>	R_{XH}	R_{SeN}	θ	ω_1	ω_2	ω_3
HNSe							
CCSD(T)	6-31G*	1.026	1.731	118.5	721.9	872.9	3475.9
	cc-pVTZ	1.017	1.709	119.5	703.4	885.3	3520.1
CCSD	6-31G*	1.024	1.728	117.9	719.2	884.5	3505.8
	cc-pVDZ	1.029	1.733	117.7	674.4	855.1	3509.1
MP2	6-31G*	1.016	1.658	131.7	549.7	1076.1	3618.2
	6-311G*	1.012	1.654	133.5	699.3	1078.5	3641.1
B3LYP	6-31G*	1.022	1.721	120.1	743.6	879.7	3486.2
	6-311G*	1.019	1.719	122.4	750.9	866.5	3496.9
	cc-pVTZ	1.017	1.713	121.6	728.7	876.0	3499.3
HSeN							
CCSD(T)	6-31G*	1.502	1.851	93.9	580.0	744.3	2317.4
	cc-pVTZ	1.467	1.813	94.5	634.9	739.5	2411.3
CCSD	6-31G*	1.498	1.846	93.9	591.4	758.2	2345.2
	cc-pVDZ	1.475	1.857	93.7	594.8	741.4	2429.2
MP2	6-31G*	1.488	1.825	93.9	654.8	783.3	2429.2
	6-311G*	1.483	1.821	93.9	654.5	775.0	2370.8
B3LYP	6-31G*	1.497	1.822	94.7	626.9	747.6	2305.5
	6-311G*	1.491	1.825	94.6	618.5	735.5	2259.6
	cc-pVTZ	1.482	1.810	95.2	642.2	736.4	2294.5

L'analyse de ce tableau montre que dans l'ensemble une augmentation de la base entraîne une diminution des distance internucléaires H-X (X=N, Se) et N-Se, dans les deux monomères à l'état triplet.

Enfin, on note que lorsque l'on passe de l'état singulet à l'état triplet, les distances internucléaires HX et NSe diminuent pour le monomère HNSe, tandis que dans HSeN, la longueur de la liaison NSe augmente. Mais on peut remarquer que la liaison H-X varie très

peu dans HNSE, lorsque la structure électronique est modifiée mais avec HSeN, on note une variation relativement élevée.

B- Etude des mono cations HNSE⁺ et HSeN⁺

Les énergies électroniques totales, les paramètres géométriques et les fréquences de vibration des mono cations, calculés sont donnés dans le tableau-5.

Tableau 5 : Les énergies électroniques totales E_T (u.a), les longueurs de liaisons R (Å), l'angle de valence θ (°) et les fréquences de vibration ω (cm⁻¹) de HNSE⁺ et HSeN⁺.

Méthodes	Bases	E_T	R_{XH}	R_{SeN}	θ	ω_1	ω_2	ω_3
<i>HNSE⁺</i>								
CCSD(T)	<i>6-31G*</i>	-2452.50550720	1.037	1.659	125.8	737.2	964.9	3383.8
	<i>cc-PVTZ</i>	-2454.97293190	1.028	1.640	127.6	721.9	1001.0	3423.0
CCSD	<i>6-31G*</i>	-2452.50566240	1.035	1.646	126.5	739.9	1015.9	3420.8
	<i>cc-PVDZ</i>	-2454.76998730	1.040	1.647	126.2	721.8	994.8	3413.4
MP2	<i>6-31G*</i>	-2452.49147863	1.033	1.623	145.6	599.5	1368.4	3460.5
	<i>6-311G*</i>	-2454.74454966	1.027	1.616	143.6	686.2	1339.9	3474.2
B3LYP	<i>6-31G*</i>	-2454.32593262	1.034	1.633	128.9	710.0	1050.5	3391.3
	<i>6-311G*</i>	-2456.51622007	1.029	1.627	130.5	747.8	1033.6	3401.2
	<i>cc-PVTZ</i>	-2456.61049990	1.029	1.625	129.9	711.5	1048.3	3380.5
<i>HSeN⁺</i>								
CCSD(T)	<i>6-31G*</i>	-2452.44884220	1.527	1.729	94.9	711.1	796.9	2173.6
	<i>cc-PVTZ</i>	-2454.91375970	1.492	1.709	94.8	714.7	827.2	2254.4
CCSD	<i>6-31G*</i>	-2452.44908470	1.523	1.709	95.3	751.6	858.6	2205.9
	<i>cc-PVDZ</i>	-2454.71398950	1.499	1.715	95.1	737.5	841.7	2288.9
MP2	<i>6-31G*</i>	-2452.41640774	1.515	1.708	95.6	735.5	944.6	2278.8
	<i>6-311G*</i>	-2454.66580976	1.512	1.703	95.5	735.3	939.0	2214.7
B3LYP	<i>6-31G*</i>	-2454.27023133	1.522	1.701	94.9	741.3	843.4	2212.9
	<i>6-311G*</i>	-2456.45703519	1.518	1.699	94.7	731.9	828.6	2154.9
	<i>cc-PVTZ</i>	-2456.54947080	1.511	1.695	95.0	719.6	838.0	2159.7

Hormis la géométrie obtenue pour HNSE⁺ avec CCSD, toutes les autres géométries calculées pour les deux cations indiquent une diminution des longueurs de liaison X-H (X=N,Se) et Se-N, lorsque la base augmente.

Toutes les méthodes prédisent une distance Se-N plus courte dans le cation que dans le système neutre. L'oxydation de la molécule HNSE, s'accompagne d'une diminution de la

distance N-Se, d'une augmentation de l'angle θ , mais elle a un effet négligeable sur la longueur de liaison H-N.

C- Etude des mono anions HNSe^- et HSeN^-

Les énergies électroniques totales, les paramètres géométriques et les fréquences de vibration calculés sont reportés sur le tableau-6.

Tableau-6 : Les énergies électroniques totales E_T (u.a), les longueurs de liaisons R (Å), l'angle de valence θ (°) et les fréquences de vibration ω (cm^{-1}) de HNSe^- et HSeN^- .

Méthodes	Bases	E	R_{XH}	R_{SeN}	θ	ω_1	ω_2	ω_3
HNSe^-								
CCSD(T)	6-31G*	-2452.84067600	1.040	1.874	101.4	610.9	1156.4	3222.5
	cc-pVTZ	-2455.33899920	1.027	1.841	101.4	661.5	1127.2	3317.1
CCSD	6-31G*	-2452.84070090	1.036	1.866	101.8	622.8	1167.5	3269.8
	cc-pVDZ	-2455.10383160	1.041	1.872	101.1	631.4	1107.3	3262.1
MP2	6-31G*	-2452.81260020	1.032	1.822	102.5	676.8	1198.9	3343.1
	6-311G*	-2455.07652506	1.025	1.827	102.8	655.4	1166.0	3380.6
B3LYP	6-31G*	-2454.69083159	1.036	1.864	101.5	627.8	1151.0	3245.5
	6-311G*	-2456.89520447	1.031	1.869	101.9	619.5	1132.4	3260.5
	cc-pVTZ	-2456.99194219	1.026	1.852	102.3	642.7	1118.9	3306.4
HSeN^-								
CCSD(T)	6-31G*	-2452.77690580	1.654	1.767	112.01	684.3	770.1	1446.3
	cc-pVTZ	-2455.27485470	1.588	1.746	111.6	705.3	786.9	1568.2
CCSD	6-31G*	-2452.77709160	1.618	1.771	111.2	664.5	795.8	1597.4
	cc-pVDZ	-2455.03947530	1.610	1.772	112.3	663.8	781.5	1564.1
MP2	6-31G*	-2452.74899564	1.601	1.756	111.2	710.7	842.0	1689.1
	6-311G*	-2455.00820680	1.619	1.746	112.0	725.3	832.4	1626.7
B3LYP	6-31G*	-2454.63169574	1.641	1.759	111.9	691.7	782.3	1483.6
	6-311G*	-2456.83156342	1.657	1.754	112.9	672.1	751.6	1373.1
	cc-pVTZ	-2456.92874316	1.612	1.750	111.8	886.3	767.3	1491.4

L'analyse des résultats portés sur le tableau-6, montre qu'à part CCSD pour HNSe^- et MP2 pour HSeN^- , toutes les autres méthodes donnent une longueur H-X qui diminue lorsque la dimension de la base augmente.

Les méthodes CCSD, MP2 et B3LYP surestiment les fréquences de vibration ω_1 , ω_2 et ω_3 par rapport à celles obtenues avec la méthode CCSD(T) pour les deux systèmes.

II.3. 1. 1 Potentiel d'ionisation PI et affinité électronique AE des systèmes HNSe et HSeN

Les potentiels de première ionisation et les affinités électroniques des monomères HNSe et HSeN calculés à partir des énergies électroniques totales des systèmes neutres et de leurs ions, sont reportés dans le tableau-7.

Tableau-7 : Potentiel d'ionisation PI, en (e.V) et Affinité électronique AE en (e.V) des espèces HNSe et HSeN.

<i>Méthodes</i>	<i>Bases</i>	<i>PI</i>	<i>AE</i>
<i>HNSe</i>			
<i>CCSD(T)</i>	<i>6-31G*</i>	<i>8.38</i>	<i>0.73</i>
	<i>cc-PVTZ</i>	<i>8.67</i>	<i>1.28</i>
<i>CCSD</i>	<i>6-31G*</i>	<i>8.38</i>	<i>0.73</i>
	<i>cc-PVDZ</i>	<i>8.38</i>	<i>0.69</i>
<i>MP2</i>	<i>6-31G*</i>	<i>8.39</i>	<i>0.34</i>
	<i>6-311G*</i>	<i>8.41</i>	<i>0.62</i>
<i>B3LYP</i>	<i>6-31G*</i>	<i>8.70</i>	<i>1.22</i>
	<i>6-311G*</i>	<i>8.76</i>	<i>1.54</i>
	<i>cc-PVTZ</i>	<i>8.77</i>	<i>1.61</i>
<i>HSeN</i>			
<i>CCSD(T)</i>	<i>6-31G*</i>	<i>8.48</i>	<i>0.44</i>
	<i>cc-PVTZ</i>	<i>8.87</i>	<i>0.95</i>
<i>CCSD</i>	<i>6-31G*</i>	<i>8.48</i>	<i>0.44</i>
	<i>cc-PVDZ</i>	<i>8.44</i>	<i>0.41</i>
<i>MP2</i>	<i>6-31G*</i>	<i>8.58</i>	<i>0.64</i>
	<i>6-311G*</i>	<i>8.64</i>	<i>0.67</i>
<i>B3LYP</i>	<i>6-31G*</i>	<i>8.95</i>	<i>0.88</i>
	<i>6-311G*</i>	<i>9.02</i>	<i>1.17</i>
	<i>cc-PVTZ</i>	<i>9.06</i>	<i>1.26</i>

Commentaires : Potentiel d'ionisation, $P.I=E(X^+)-E(X)$, affinité électronique, $A.E=E(X)-E(X^-)$.

L'examen de ces résultats indique que l'augmentation de la base n'a pratiquement pas d'effet sur les potentiels d'ionisation, tandis que les affinités électroniques subissent une légère augmentation. On remarque aussi que dans l'ensemble l'affinité électronique du système HNSe est supérieure à celle de HSeN.

II.3. 1. 2 Charges atomiques de Mulliken

Les charges atomiques calculées des monomères neutres et de leurs ions sont données dans le tableau-8.

Tableau-8 : Charges atomiques de Mulliken calculées (C) dans HNSe, HSeN et dans leurs ions.

<i>Espèces</i>	<i>HNSe</i>		<i>HSeN</i>	
	<i>CCSD(T)/cc-pVTZ</i>	<i>B3LYP/cc-pVTZ</i>	<i>CCSD(T)/cc-pVTZ</i>	<i>B3LYP/cc-pVTZ</i>
<i>Neutres</i>				
<i>N</i>	-0.315	-0.313	-0.347	-0.399
<i>Se</i>	0.121	0.146	0.362	0.433
<i>H</i>	0.194	0.167	-0.015	-0.034
<i>Cations</i>				
<i>N</i>	-0.148	-0.120	0.084	0.016
<i>Se</i>	0.869	0.857	0.739	0.805
<i>H</i>	0.279	0.263	0.176	0.179
<i>Anions</i>				
<i>N</i>	-0.449	-0.542	-0.735	-0.707
<i>Se</i>	-0.674	-0.554	-0.056	-0.048
<i>H</i>	0.123	0.096	-0.209	-0.245

Les valeurs des charges de ce tableau indiquent un accord aussi bien qualitatif que quantitatif entre les deux méthodes, B3LYP et CCSD(T). La polarité des liaisons est cohérente avec les prévisions du tableau périodique. Soulignons que, les valeurs des charges obtenues pour les ions de l'isomère HNSe, mettent en exergue le caractère métalloïde du sélénium, ainsi pour obtenir le cation c'est le sélénium qui a donné et pour l'anion c'est lui aussi qui en a gagné une charge électronique, et ceci est vérifié avec les deux méthodes. Notons aussi, que le passage de l'état neutre à l'état ionique se traduit par un transfert de charge sur le sélénium beaucoup plus important pour cet isomère.

II.3. 2 Etude des polymères $H(Se_2N_2)_nH$ ($n = 1, 2, 3, 4,$ et 5)

A- Géométries

Concernant les polymères de type $H(Se_2N_2)_nH$ ($n = 1, 2, 3, 4,$ et 5), les géométries ont été optimisées seulement au moyen de B3LYP, vu les moyens disponibles et la taille des systèmes étudiés. Cependant, les calculs ont été effectués en utilisant deux bases 6-31G* et 6-311G*, afin d'analyser l'effet de la base sur les grandeurs physicochimiques calculées.

Les paramètres géométriques calculés à partir d'une symétrie C_s , pour les systèmes neutres, à l'état singulet et à l'état triplet, les mono cations et les mono anions sont rassemblés sur le même diagramme moléculaire, représenté sur les figures 1, 2, 3 et 4. Où les valeurs notées (en lisant de haut en bas) en caractères normaux correspondent aux résultats obtenus pour l'état singulet, en **gras** pour l'état triplet, en *italiques* pour le cation et en soulignés pour l'anion.

Les longueurs de liaison et les angles de valence calculés au moyen de la base 6-31G*, sont portés sur les figures 1 et 2, et ceux calculés avec 6-311G*, sont représentés sur les figures 3 et 4.

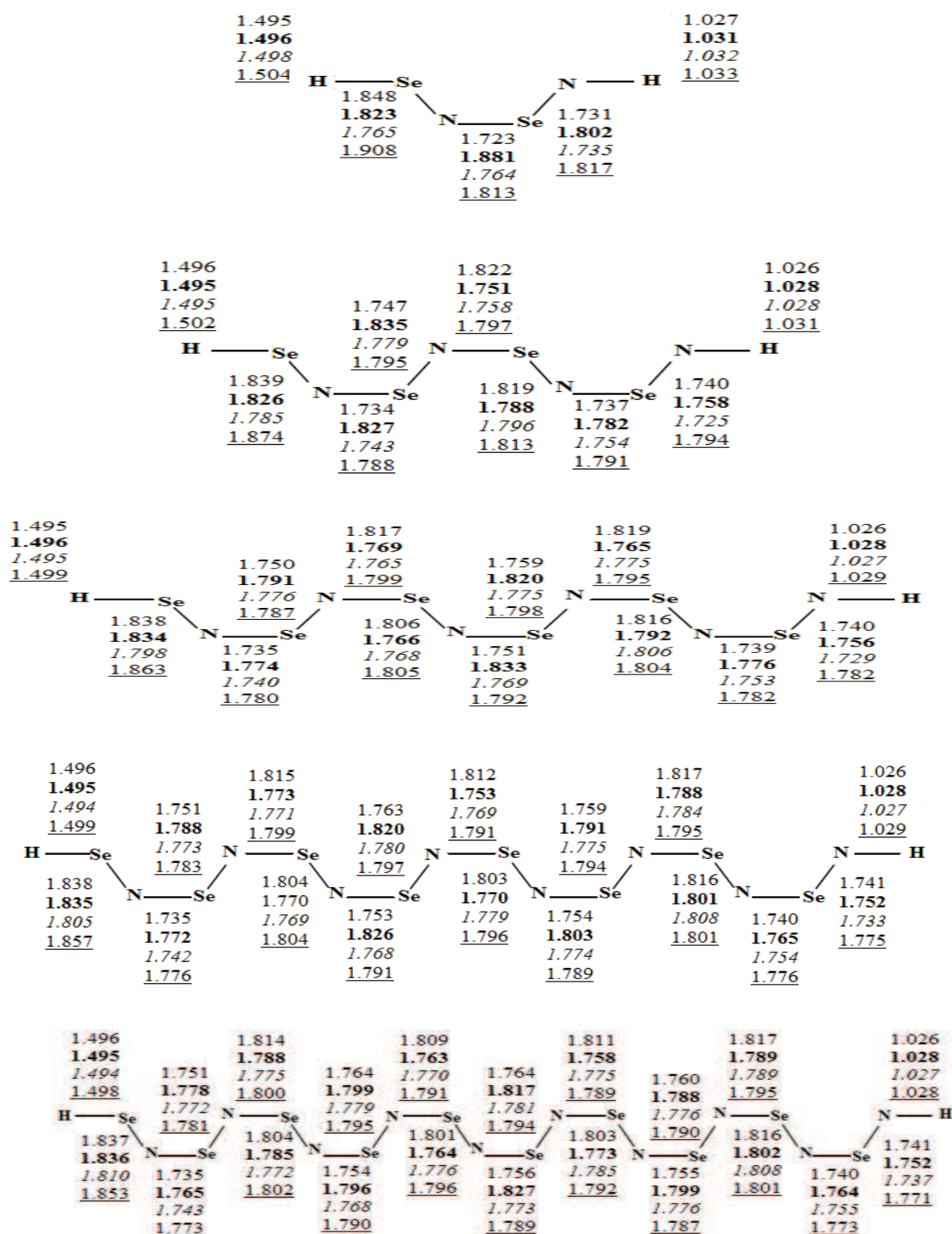


Fig. 1. Longueurs de liaisons (Å) des systèmes $H(Se_2N_2)_nH$ calculées au niveau B3LYP/6-31G*.
 (Les valeurs sont données dans l'ordre de haut en bas : singulet, triplet, cation et anion)

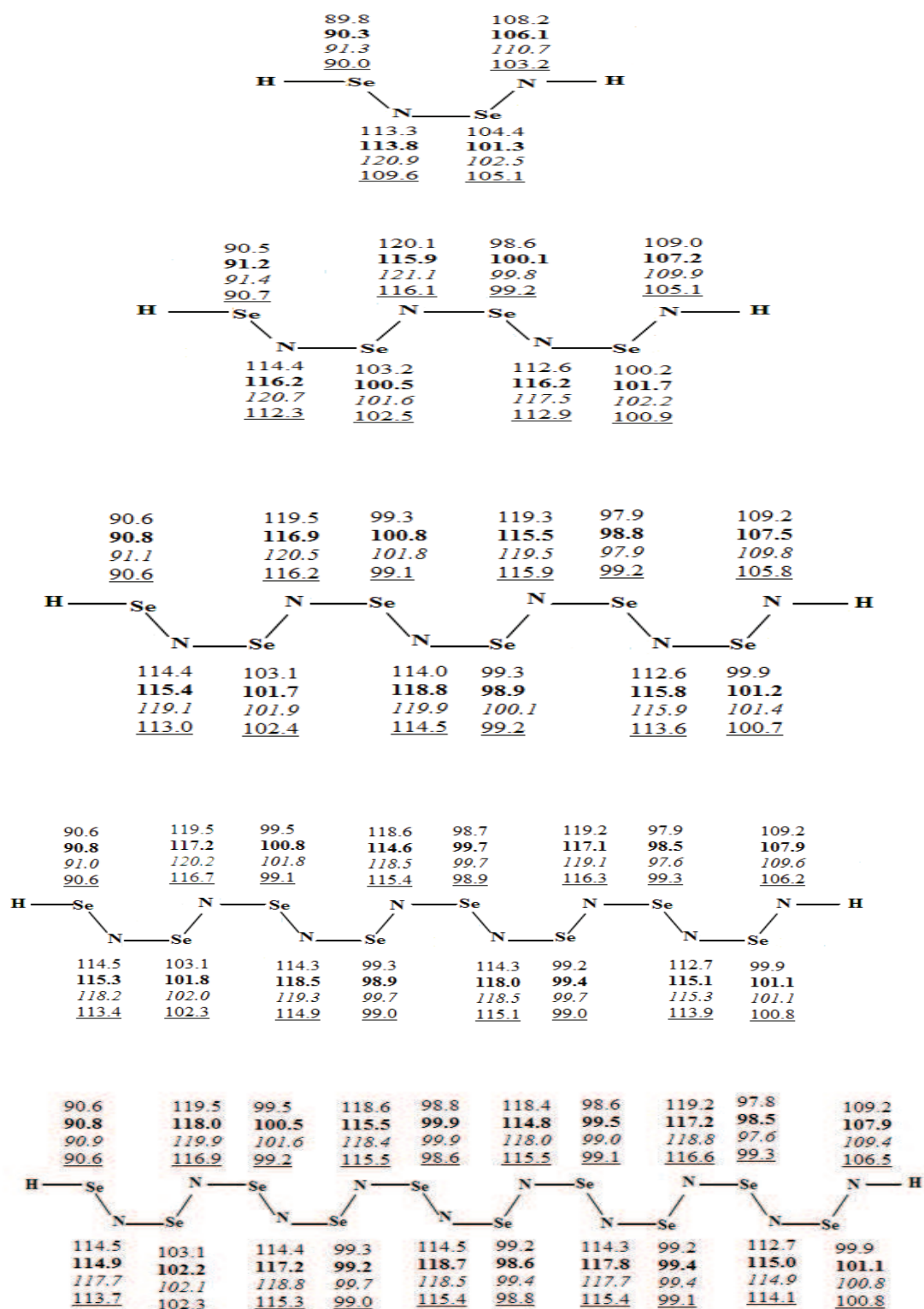


Fig. 2. Angles de liaisons ($^{\circ}$) des systèmes $H(Se_2N_2)_nH$ calculés au niveau B3LYP/6-31G*.
(Les valeurs sont données dans l'ordre de haut en bas : singulet, triplet, cation et anion)

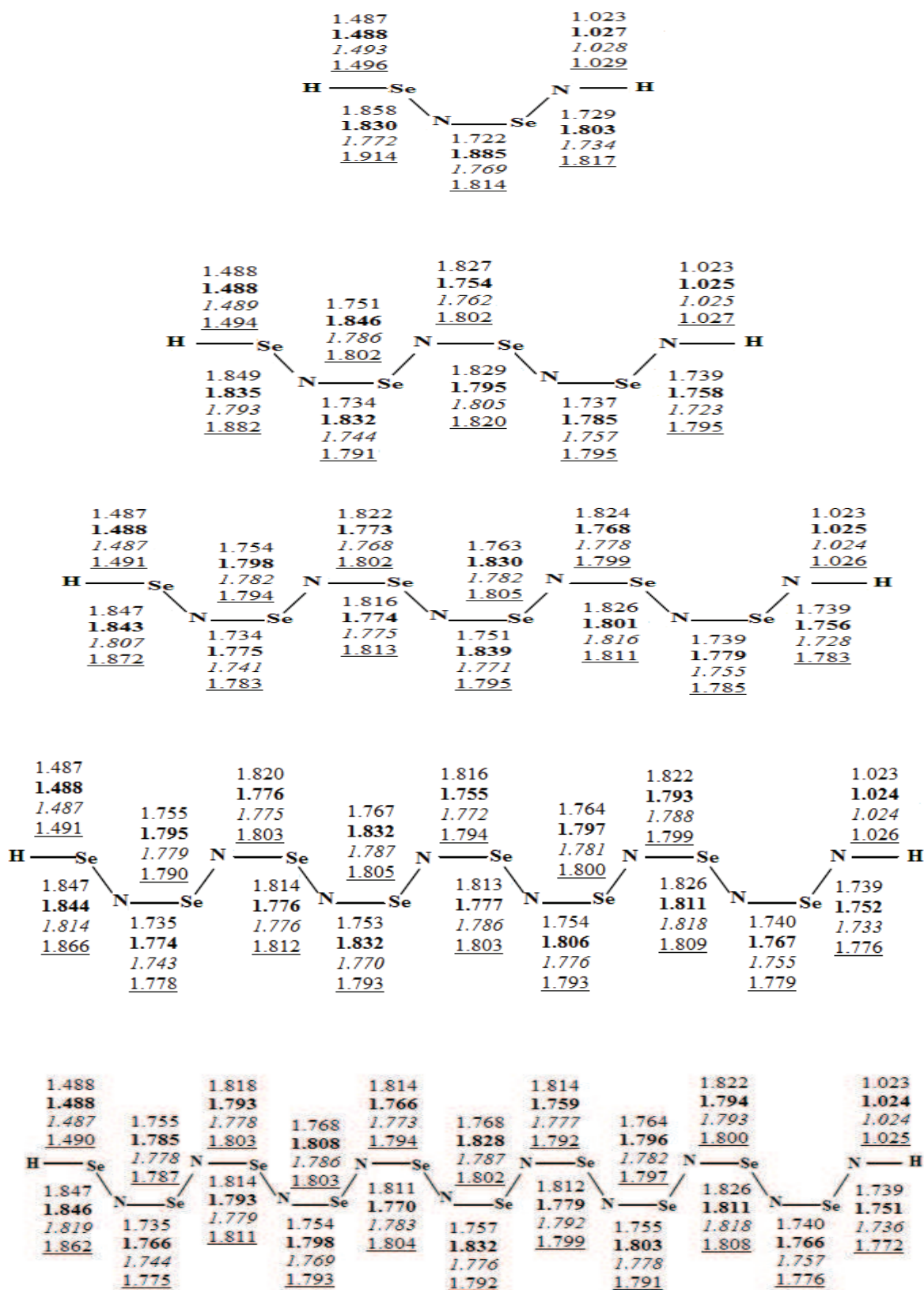


Fig. 3. Longueurs de liaisons (Å) des systèmes $H(Se_2N_2)_nH$ calculées au niveau B3LYP/6-311G*.
(Les valeurs sont données dans l'ordre de haut en bas : singulet, triplet, cation et anion)

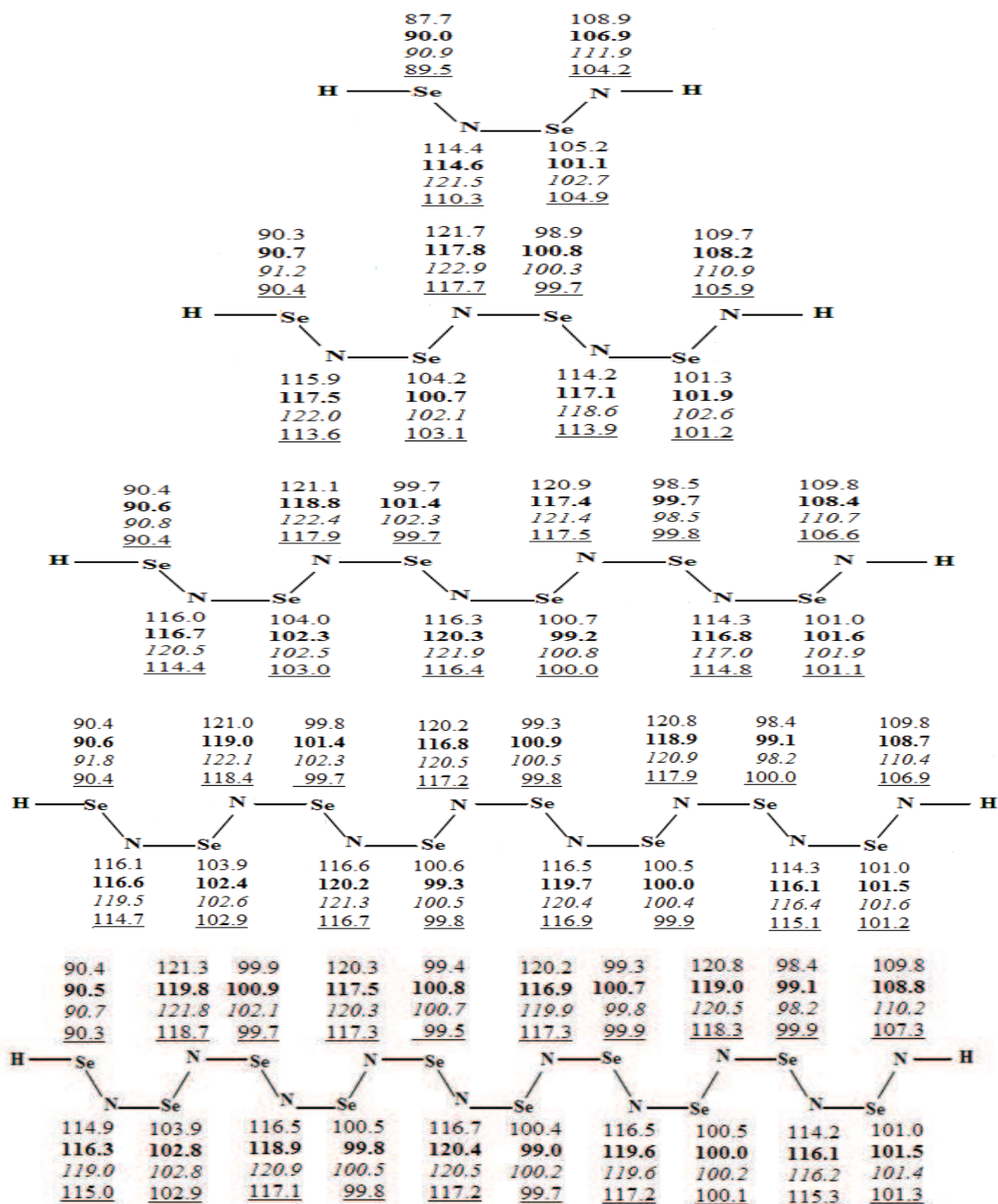


Fig. 4. Angles de liaisons (°) des systèmes $H(Se_2N_2)_nH$ calculés au niveau B3LYP/6-311G*.
(Les valeurs sont données dans l'ordre de haut en bas : singlet, triplet, cation et anion)

L'examen des résultats obtenus indique que lorsque l'on passe de la base 6-31G* à la base 6-311G* les longueurs de liaison et les angles de liaisons augmentent pour tous les systèmes étudiés.

La longueur de liaison X-H (X=N, Se) est quasiment indépendante de la valeur de n (n= le nombre de dimères dans le polymère $H(Se_2N_2)_n H$ et de la structure électronique, on peut donc conclure que les hydrogènes ont un rôle minime dans les orbitales frontières de ces polymères $H(Se_2N_2)_n H$. La liaison H(SeN) et SeN à l'intérieur de la chaîne sont différentes mais dans l'ensemble, elles varient de la même façon lorsque la structure électronique de ces systèmes varie.

B- Charges atomiques de Mulliken

Les charges atomiques de Mulliken calculées pour les systèmes $H(Se_2N_2)_n H$ (n=1,2,3 et 4) et leurs ions sont reportées sur les figures 5-6. Les résultats sont représentés en caractères : normal pour l'état singulet, **gras** pour le triplet, *italique* pour le cation et souligné pour l'anion.

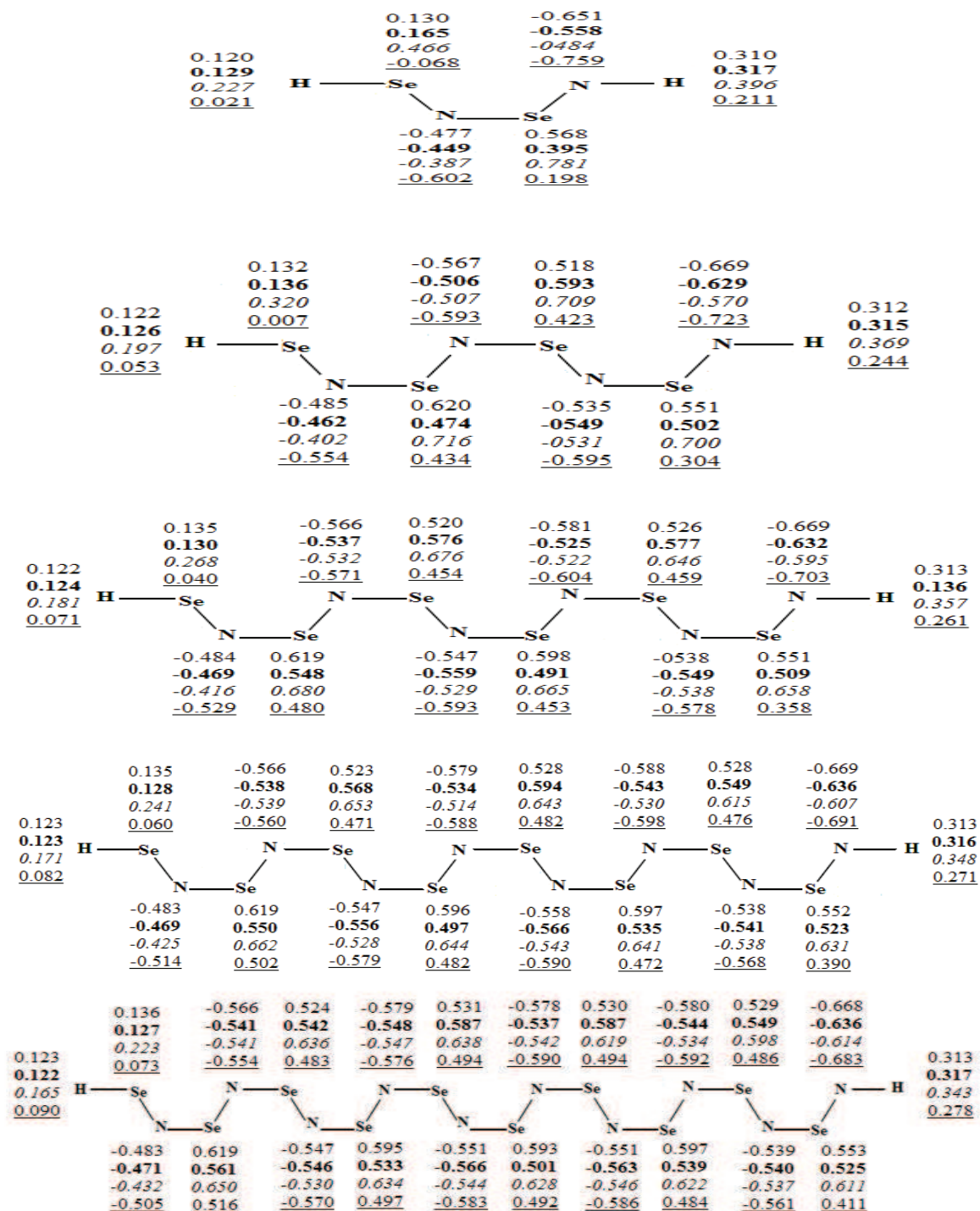


Fig. 5. Charges de Mulliken (C) obtenues au niveau 6-31G*, du système $H(Se_2N_2)_nH$.
(Les valeurs sont données dans l'ordre de haut en bas : singulet, triplet, cation et anion)

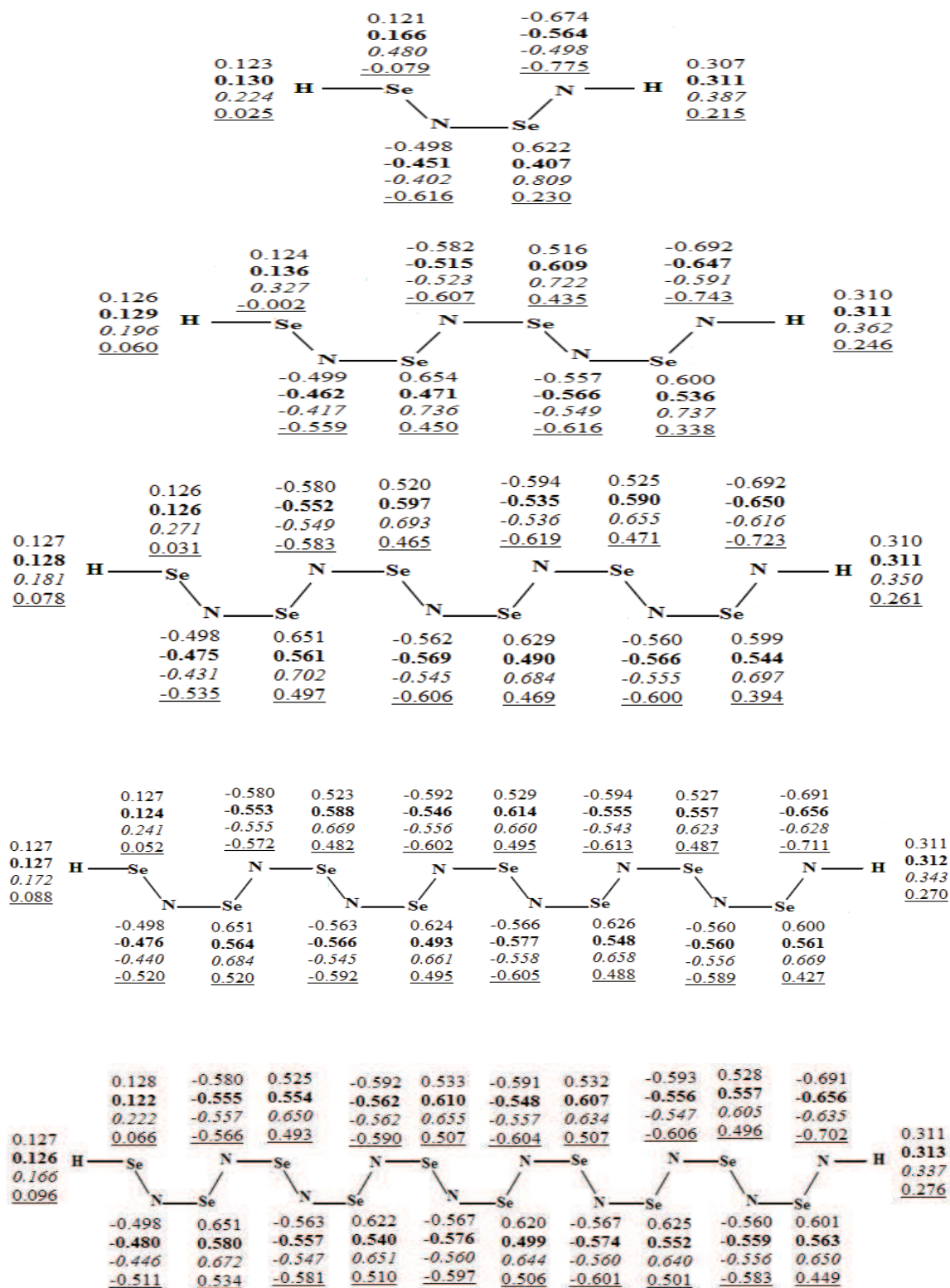


Fig. 6. Charges de Mulliken (C) obtenues au niveau 6-311G*, du système $H(Se_2N_2)_nH$.
(Les valeurs sont données dans l'ordre de haut en bas : singulet, triplet, cation et anion)

L'examen de ces charges indique que quel que soit la base, la polarité des liaisons est cohérente avec les prévisions du tableau périodique. La variation de la charge avec la structure électronique est beaucoup plus significative sur l'atome de sélénium.

C-Valeurs moyennes des longueurs de liaisons, des angles de liaisons et des charges de Mulliken de pseudo symétrie dans $H(Se_2N_2)_nH$

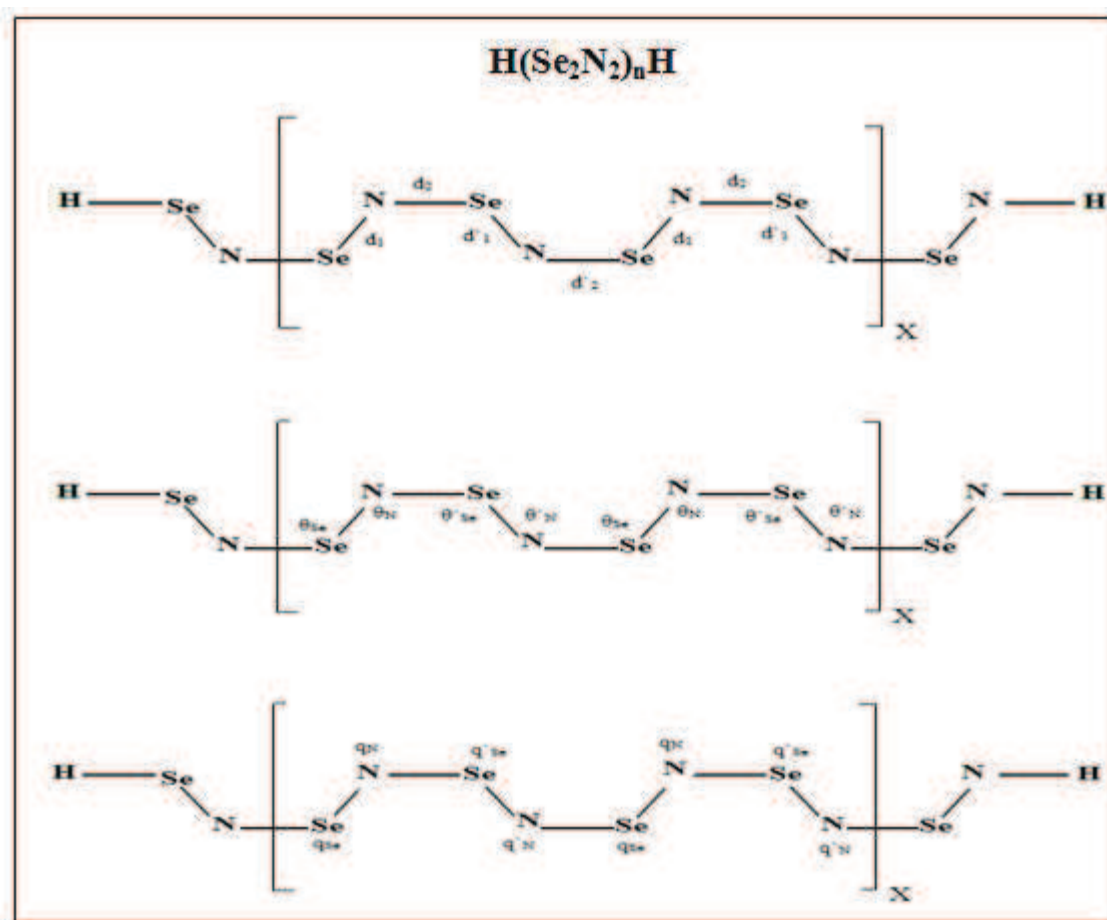


Schéma 1. Aspect de la pseudo symétrie des chaînes $(SeN)_x$.

Toutes les géométries ont été optimisées dans la symétrie C_s c'est-à-dire les chaînes sont planes. En dehors de cette symétrie, il y a un deuxième élément de symétrie qui évolue dans les chaînes plus longues. C'est le fragment représenté schématiquement avec les longueurs de liaison, les angles de liaison et les charges atomiques de Mulliken, dans le schéma1. On peut examiner donc la variation des paramètres de ce fragment lorsqu'on se déplace du centre de la chaîne vers les extrémités. Il y a un effet commun pour les longueurs

de liaisons d_1 et d_2 , elles diminuent lorsqu'on se rapproche des extrémités et l'effet inverse pour les distances d'_1 et d'_2 .

Cette tendance se maintient, non seulement pour les états singulet et triplet, mais aussi pour les systèmes cationiques et anioniques, les angles de liaison constituent aussi des paires d'angles (θ_{Se} , θ_N) et (θ'_{Se} , θ'_N) qui évoluent de façon opposée. En effet, le rapport, θ_{Se} / θ_N augmente du centre vers la fin, tandis que le rapport θ'_{Se} / θ'_N diminue. Les charges de Mulliken varient également par couples, on remarque deux tendances opposées entre les couples (q_{Se} , q'_N) et (q'_{Se} , q_N).

Tableau 9 : Valeurs moyennes des longueurs de liaisons (Å), les angles de valence (°) et charges de Mulliken (C) pour $H(Se_2N_2)_nH$. Obtenues au niveau B3LYP/6-31G*.

	<i>Singulet</i>	<i>Triplet</i>	<i>Cation</i>	<i>Anion</i>	<i>(S+T)/2</i>
<i>Distances</i>					
d_1	1.762	1.805	1.777	1.794	1.784
d_2	1.814	1.769	1.777	1.793	1.792
d'_1	1.809	1.784	1.794	1.798	1.796
d'_2	1.747	1.798	1.766	1.784	1.773
<i>Angles</i>					
θ_{Se}	99.3	99.1	99.6	99.0	99.2
θ_N	118.8	115.7	118.7	115.8	117.3
θ'_{Se}	98.2	99.2	98.6	99.1	98.7
θ'_N	113.5	116.7	116.8	114.5	115.1
<i>Charges</i>					
q_{Se}	0.596	0.516	0.639	0.480	
q_N	-0.583	-0.538	-0.532	-0.591	
q'_{Se}	0.528	0.573	0.626	0.481	
q'_N	-0.545	-0.554	-0.541	-0.577	

Les valeurs moyennes des longueurs de liaisons, les angles de liaisons et charges de Mulliken sont présentées dans le tableau 9. On a calculé la moyenne de six paramètres calculés à partir de $n=3$, 4 et 5, par exemple pour $n=3$, on a un seul paramètre d_2 , pour $n=4$ on a deux d_2 et pour $n=5$ on aura trois d_2 et on fera la moyenne de ces six valeurs pour d_2 et ça sera la même procédure pour calculer les moyennes des autres paramètres. Ces moyennes sont reportées dans le tableau 9. L'écart entre ces valeurs moyennes est beaucoup plus significatif dans $H(Se_2N_2)_nH$ pour l'état triplet.

D-Différence d'énergie singulet-triplet ΔE_{ST} , Potentiel d'ionisation PI, Affinité électronique AE et l'énergie de dismutation E_D

L'intégrale d'échange effective est donnée par la différence d'énergie entre l'état électronique de haut spin et l'état de bas spin. Dans notre cas, il s'agit de l'état triplet et l'état singulet. La différence d'énergie ΔE_{ST} , sa variation en fonction de n est représentée par la courbe sur la figure 7. Le modèle de l'intégrale d'échange effective examine la conductivité et la supraconductivité par la différence d'énergie ΔE_{ST} . Tandis que le modèle de la valence mixte examine la conductivité du point de vue d'un transfert d'électrons via la réaction de dismutation $2M \rightarrow M^+ + M^-$ et l'énergie E_D l'énergie de cette réaction sera donc égale à : $E_D = E(X^+) + E(X^-) - 2E(X)$ qui est finalement égale à $PI(X) - AE(X)$, plus cette énergie est faible et plus on a une délocalisation d'une paire d'électrons sans grande énergie et plus le polymère est conducteur et même supraconducteur à basse température.

Tableau 10 : Différences d'énergie singulet-triplet ΔE_{ST} (Kcal/mol), Potentiel d'ionisation PI (e.V), Affinité Electronique AE (e.V) et énergie de dismutation E_D (e.V) de $H(Se_2N_2)_nH$ où (n=1,2,3,4 et 5)(valeurs calculées au niveau B3LYP/6-31G*)

	ΔE_{ST}	PI	AE	E_D
n=1	19,09	7,95	0,52	7,43
n=2	9,18	6,73	1,62	5,11
n=3	4,06	6,19	2,20	3,99
n=4	1,40	5,84	2,57	3,09
n=5	0,95	5,60	2,85	2,75

Commentaires : $\Delta E_{ST} = E_{T(S)} - E_{T(T)}$ en valeur absolue et $E_D = PI(X) - AE(X)$

On a extrapolé la courbe donnant ΔE_{ST} en fonction de $1/n$ pour retrouver la valeur cette différence d'énergie entre ces deux états pour un polymère avec n élevé, on a trouvé $\Delta E_{ST} = 0,9$ Kcal/mol lorsque $1/n$ tend vers zéro. Selon Larsson, plus cette différence est faible et plus le polymère est conducteur et devient supraconducteur à basse température. Pour le polythiazyle $(SN)_x$ Larsson [12] a trouvé une valeur de 0,76 Kcal/mol au niveau PM3.

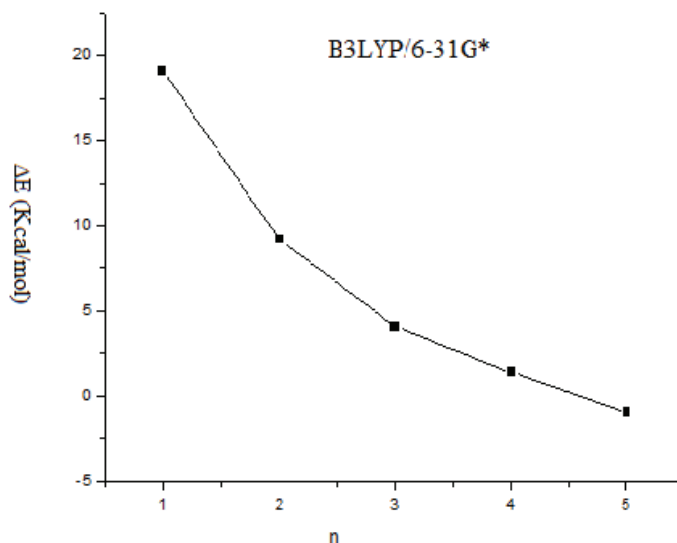


Figure7 : Différence d'énergie singulet-triplet ΔE_{ST} en fonction de longueur de chaîne (n).

Lorsque la longueur de la chaîne (n) augmente, cette différence d'énergie diminue considérablement.

Les potentiels d'ionisation et les affinités électroniques calculés sont donnés dans le tableau-9, et leurs variations en fonction de (n), la longueur de la chaîne, sont représentées par les courbes sur les figures 8a et 8b. Le potentiel d'ionisation diminue et l'affinité électronique augmente lorsque la longueur de chaîne augmente. Pour le potentiel d'ionisation (PI), la plus forte baisse est de 1.22 eV, cela est observé pour la première augmentation en longueur de chaîne $n=1-2$. Pour le plus grand système, $n=5$, on obtient PI de 5.60 eV. De même, la première augmentation, $n=1-2$ conduit à la plus forte augmentation de Affinité électronique (AE) est de 1.10 eV.

On extrapole de la même manière que pour ΔE_{ST} , $PI=f(1/n)$ et $AE=f(1/n)$, on trouve $PI=5,35$ eV et $AE=3,36$ eV pour $(SeN)_x$ alors que pour $(SN)_x$ R. C. Mawhinney et al.[6] ont trouvé $PI=5,61-5,17$ eV et $AE=3,4- 3,08$ eV, on prévoit donc un effet donneur et accepteur d'électrons beaucoup plus important pour $(SN)_x$ et $(SeN)_x$ qu'au niveau du poly thiophène ($PI=6,9$ eV et $AE=1,0$ eV) [13] et du trans poly acétylène ($PI=7,3$ eV et $AE=0,6$ eV)[14]. On peut donc examiner l'effet de la longueur de la chaîne du polymère sur cette énergie de dismutation E_D (Fig. 8c).

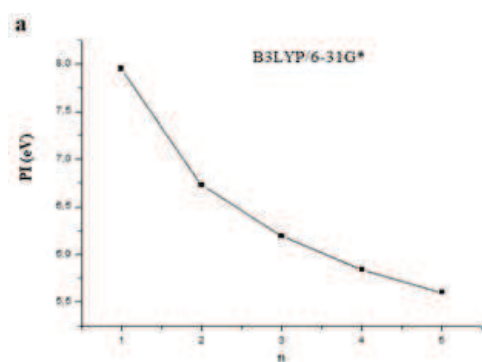


Fig. 8a : Potentiel d'ionisation $PI=f(n)$.

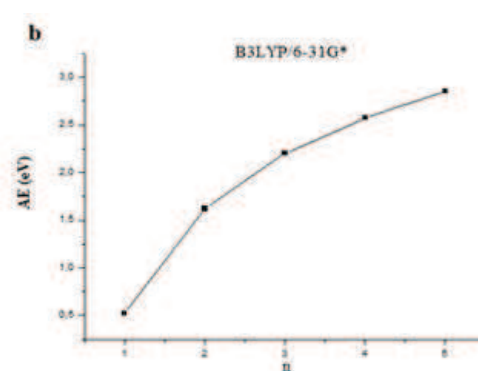


Fig.8b : Affinité électronique $AE=g(n)$.

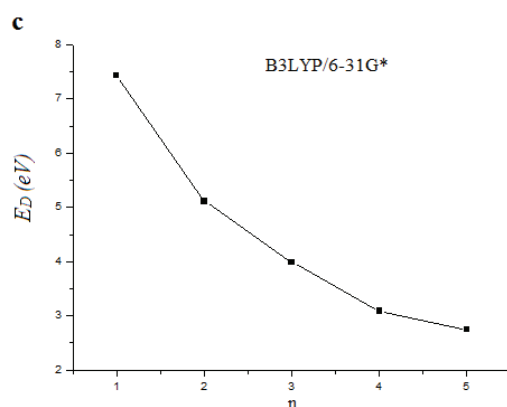


Fig. 8c : Energie de dismutation en fonction de n, $E_D=h(n)$

En extrapolant, on retrouve pour le polymère infini $(SeN)_x$ une énergie de dismutation de 2,0 eV, alors que celle de $(SN)_x$ est de 2,14 eV[3].

E-Les énergies des orbitales moléculaires

Les diagrammes énergétiques des orbitales moléculaires et leur symétrie, des cinq plus hautes orbitales moléculaires occupées et cinq plus basses orbitales moléculaires inoccupées de chacun des systèmes étudiés sont représentés sur la figure 9. La symétrie plane de la chaîne moléculaire permet d'avoir une configuration moléculaire bien distincte, chaque OM peut être clairement désignée par π ou σ . L'examen de ces diagrammes montre que dans tous les systèmes, la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) et la LUMO (la plus basse orbitale moléculaire vide) sont de type π .

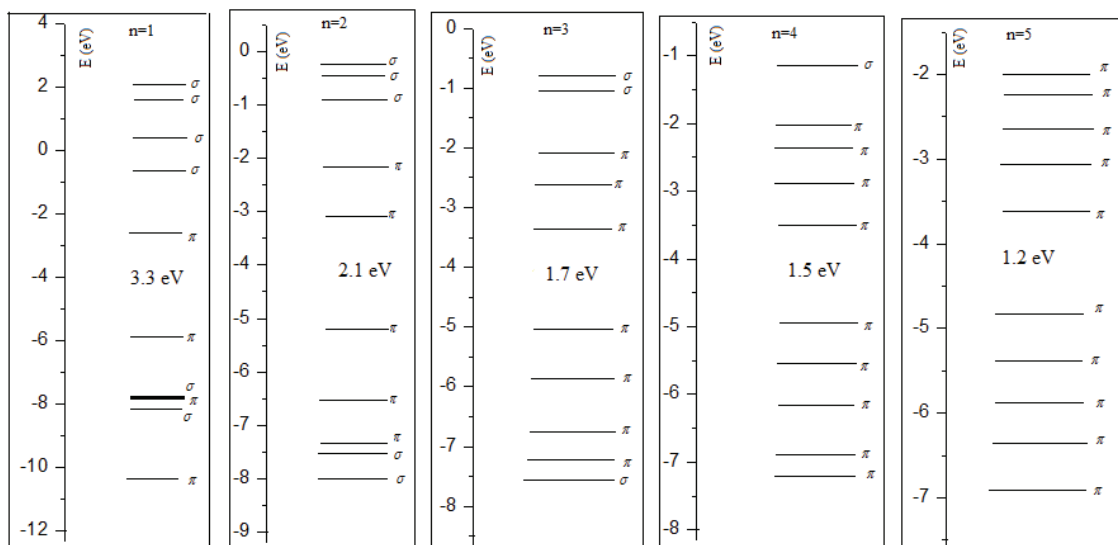


Fig.9. L'énergie (e.V) et la symétrie des cinq plus hautes OM occupées et des cinq plus basses OM inoccupées ainsi que le GAP (GAP=écart HOMO-LUMO) des systèmes étudiés.

Dans le plus petit fragment $n=1$, on retrouve six orbitales moléculaires de type σ , deux occupées et quatre virtuelles (vides). Lorsque $n=2$, une OM σ est remplacée par une OM π , par contre pour $n=3$, il ne reste que 3 OM σ , dont une est occupée. Pour $n=4$, on a seulement une OM σ vide, mais dans le système correspondant à $n=5$, les 10 OM représentées sont de type π .

L'écart énergétique HOMO-LUMO ou GAP, représenté dans cette figure (fig.9), décroît avec la longueur de la chaîne. Cela est dû à une stabilisation de la LUMO et une déstabilisation de la HOMO.

Le GAP est de 1,2 eV pour $n=5$, en extrapolant tel qu'on a déjà effectué précédemment, on trouve un GAP égal à 0,92 eV pour le polymère infini $(\text{SeN})_x$, une valeur proche de celle retrouvée pour $(\text{SN})_x$, 0,94eV [3]

F-Le Modèle de l'intégrale d'échange effective

Dans leurs travaux sur le spin induit par la supraconductivité, Yamaguchi et Coll. [5], ont utilisé les intégrales d'échange effectives (J_{ab}) du modèle de Heisenberg pour examiner la conductivité et la supraconductivité dans les cuprates, les conducteurs organiques et dans les systèmes conjugués π -d [5]. Dans cette étude, ces auteurs ont montré que B3LYP avec un ensemble de bases modestes, fournit des résultats fiables. L'idée fondamentale avancée, est que la stabilisation de l'état électronique de haut spin, est due au fait que la paire d'électrons dans l'état singulet devient non corrélée et on aura un couplage avec la configuration nucléaire, conduisant ainsi à un transfert de charge.

Dans les supraconducteurs organiques à température critique élevée, tels que $(BEDT-TTF)_2X$ ($X=Cu(NCN)_2$, $Cu[N(CN)_2]Cl$ et $Cu[N(CN)_2]Br$), la moitié organique BEDT-TTF, a un état triplet d'énergie légèrement supérieure (4Kcal/mol) à celle de l'état singulet [5]. Dans notre cas on a trouvé une énergie de 0,9Kcal/mol pour $(SeN)_x$.

G- Le modèle de la valence mixte

Le modèle de la valence mixte, basé sur le modèle de transfert d'électrons de Marcus, décrit l'échange de la paire d'électrons entre deux sites adjacents. Cela correspond à une compétition énergétique entre deux états, l'état $2M$ et l'état de transfert de charge $M^+ + M^-$, contrôlés par l'énergie de dismutation. L'écart HOMO-LUMO, ou le GAP et l'énergie de dismutation sont considérés comme deux grandeurs représentant la même propriété. Ainsi le cation et l'anion sont accessibles à partir des états électroniques singulet et triplet. L'addition et le retrait simultané d'un électron d'une seule chaîne conduit à deux états électroniques simultanément.

La valeur retrouvée pour l'énergie de dismutation de $(SeN)_x$ est de 2,0 eV.

Cependant, selon Larsson [12], les deux modèles doivent être pris en compte à la fois pour pouvoir observer la supraconductivité à basse température.

H- Mobilité des charges :

Une caractéristique fondamentale de la conductivité est le transfert d'électrons entre deux sites de géométries variables, communément noté couplage électron-phonon. Les états électroniques singulet et triplet sont quasiment dégénérés, mais des longueurs de liaison et des angles de valence différents. De même, les cations et les anions, diffèrent par la géométrie et les valeurs moyennées pour les ions sont très proches des géométries moyennées des états singulet et triplet (tableau 9). Cependant, les deux modèles, ont fondamentalement le même mécanisme des phonons.

L'examen des charges moyennes dans le tableau 9, montre que l'essentiel du transfert de charge affecte l'atome de sélénium lorsque l'on passe entre les états électroniques (cation – anion ou singulet-triplet).

On constate que le transfert de charge pour Se est de 0,043 lors $S \rightarrow C$ et de 0,116 pour $S \rightarrow A$, tandis que pour Se' on a pour les mêmes transferts une variation de charge de 0,098 et 0,045 respectivement.

Enfin pour les passages $T \rightarrow C$ et $T \rightarrow A$, pour Se on a un transfert de charge de 0,123 et 0,036, alors que pour Se', on a 0,053 et 0,092.

Lors du passage $S \rightarrow T$, on a un transfert de charge de 0.080 pour Se et 0.045 pour Se'.

I- Distorsion de Peierls

L'examen des longueurs de liaison dans le tableau 9 et les figures 1 et 3, montre que les longueurs de liaison d_1 , d_2' , d_2 et d_1' ont tendance à s'égaliser, lorsque n augmente. Cette absence de distorsion de Peierls serait due au quasi dégénérescence de l'état triplet et l'état singulet.

II.4 Conclusion

Dans ce travail, on a examiné la conductivité et la supraconductivité du polymère $(SeN)_x$, pour cela on a utilisé les deux modèles théoriques définissant de façon relativement complète ces deux aspects du solide. On a choisi le système moléculaire $H(Se_2N_2)_nH$ où ($n=1,2,3,4$ et 5).

Afin d'examiner la formation de la liaison SeN central dans le monomère $H(\text{Se}_2\text{N}_2)\text{H}$, d'étudier l'effet du bout de chaîne dans notre modèle et vérifier le choix des méthodes utilisées, on a présenté les résultats obtenus pour les systèmes triatomiques HNSe et HSeN, la stabilité des différents états électroniques singulet-triplet, la géométrie, l'effet des méthodes B3LYP, MP2, CCSD(T), et des bases 6-31G*, 6-311G*, *cc-pVDZ* et *cc-pVTZ*, sur la géométrie et les grandeurs physico chimiques (les charges atomiques, les PI, les AE,..) de ces systèmes triatomiques.

Pour les polymères $H(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$, l'étude a été menée au niveau B3LYP seulement, mais avec deux bases, 6-31G*, 6-311G*. Pour les quatre états électroniques, singulet, triplet, cation et anion, on a déterminé la géométrie, La longueur de liaison X-H (X=N, Se) est quasiment indépendante de la valeur de n (n= le nombre de dimères dans le polymère $H(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$ et de la structure électronique, on peut donc conclure que les hydrogènes ont un rôle minime dans les orbitales frontières de ces polymères $H(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$.

On a déterminé le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'écart énergétique entre le singulet et le triplet, ΔE_{ST} , et l'énergie de dismutation du polymère infini ($n \rightarrow \infty$), $(\text{SeN})_n$, par extrapolation.

En comparant toutes ces valeurs à celles obtenues pour le polynitrure de soufre $(\text{SN})_n$, et selon les deux modèles théoriques, celui de l'intégrale d'échange effective et le modèle de la valence mixte, et la mobilité des charges tout au long de la chaîne, on a conclu que ce polymère pourrait être un conducteur, voire un supraconducteur à basse température.

Malgré le manque de données expérimentales pour cette classe de composés, les résultats obtenus dans ce travail, sont fiables et il nous semble que la méthode B3LYP, est bien adaptée pour les composés constitués du sélénium et d'azote.

References

- [1] R.L. Greene, G.B. Street, and L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 577.
- [2]-Dirk Van Delft, Peter Kes, *Physics Today*, Sept., 38 (2010) 43.
- [3]-R. C. Mawhinney, J. D. Goddard, *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM* 856(2008)16-29.
- [4]-S. Larsson, *Int. J. Quantum Chem.* 90 (2002) 1457.
- [5]-K. Yamaguchi, Y. Kitagawa, T. Onishi, H. Isobe, T. Kawakami, H. Nagao, S. Takamizawa, *Coord. Chem. Rev.* 226 (2002) 235.
- [6]-R. Peierls, *In Quantum Theory of Solids*, Oxford University press, Oxford UK (1955)
- [7]-R.J.Bartlett, “*Modern Electronic Structure Theory*”, (ed. D.R. Yarkony, World Scientific, Singapore) 2, 1047 (1995) 1131.
- [8]-C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46 (1934)618.
J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 1(1976) 10.
- [9]- a)P. Hohenberg and W. Kohn.Inhomogeneous electron gas.*Phys.Rev.*, 136(1964) :B864.
-b) J.P. Perdew, A.D. Burke, M. Erzenhof, *J.Chem.Phys.*,105 (1996) 9982.
- [10]-Gaussian 03, Revision A.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [11]-H.K. Tounonen, R. Suontamo, J. Valkonen, R.S. Laitinen, and T. Chivers, *J. Phys. Chem.A* 109 (2005) 6309.

[12]- S. Larsson, *Faraday Discuss.*, 131(2006) 69.

[13]- D. Jones, M. Guerra, L. Favaretto, A. Modelli, M. Fabrizio, G. Distefano, *J. Phys. Chem.* 94(1999) 5761.

[14]- A. Modelli, M. Venuti, F. Scagnolari, M. Contento, D. Jones, *J. Phys. Chem. A* 105(2001) 219.

CHAPITRE III
CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail, nous avons examiné la conductivité et la supraconductivité du polymère $(\text{SeN})_x$, pour cela nous avons utilisé les deux modèles théoriques définissant de façon relativement complète ces deux aspects du solide. On a choisi le système moléculaire $\text{H}(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$ où $(n=1,2,3,4 \text{ et } 5)$.

Afin d'examiner la formation de la liaison SeN central dans le monomère $\text{H}(\text{Se}_2\text{N}_2)\text{H}$, d'étudier l'effet du bout de chaîne dans notre modèle et vérifier le choix des méthodes utilisées, on a présenté les résultats obtenus pour les systèmes triatomiques HNSe et HSeN, la stabilité des différents états électroniques singulet-triplet, la géométrie, l'effet des méthodes B3LYP, MP2, CCSD(T), et des bases 6-31G*, 6-311G*, *cc-pVDZ* et *cc-pVTZ*, sur la géométrie et les grandeurs physico chimiques (les charges atomiques, les PI, les AE,..) de ces systèmes triatomiques.

Pour les polymères $\text{H}(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$, l'étude a été menée au niveau B3LYP seulement, mais avec deux bases, 6-31G*, 6-311G*. Pour les quatre états électroniques, singulet, triplet, cation et anion, on a déterminé la géométrie, La longueur de liaison X-H (X=N, Se) est quasiment indépendante de la valeur de n ($n=$ le nombre de dimères dans le polymère $\text{H}(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$ et de la structure électronique, on peut donc conclure que les hydrogènes ont un rôle minime dans les orbitales frontières de ces polymères $\text{H}(\text{Se}_2\text{N}_2)_n\text{H}$.

On a déterminé le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique, l'écart énergétique entre le singulet et le triplet, ΔE_{ST} , et l'énergie de dismutation du polymère infini ($n \rightarrow \infty$), $(\text{SeN})_n$, par extrapolation.

En comparant toutes ces valeurs à celles obtenues pour le polynitride de soufre $(\text{SN})_n$, et selon les deux modèles théoriques, celui de l'intégrale d'échange effective et le modèle de la valence mixte, et la mobilité des charges tout au long de la chaîne, on a conclu que ce polymère pourrait être un conducteur, voire un supraconducteur à basse température.

Malgré le manque de données expérimentales pour cette classe de composés, les résultats obtenus dans ce travail, sont fiables par comparaison aux valeurs trouvées pour $(\text{SN})_n$

il nous semble que la méthode B3LYP, est bien adaptée pour les composés constitués du sélénium et d'azote.

En perspectives à ce travail, nous pourrions reprendre nos systèmes moléculaires, et faire des calculs au niveau de méthodes plus précises, telles que CASSCF ou MRCI, nous pourrions également augmenter la longueur de la chaîne du polymère, et tendre n jusqu'à 20 par exemple, ou étendre cette étude à d'autres polymères chalcogène azote, tels que $(\text{SeNSN})_n$.

Aujourd'hui la supraconductivité est un domaine de recherche extrêmement actif, qu'il s'agisse d'élucider les mécanismes qui en sont à l'origine, de concevoir de nouveaux matériaux supraconducteurs ou d'étendre le champ des applications déjà nombreuses. Elle permet aussi de réaliser des lévitations spectaculaires, et il est indéniable qu'une approche dans ce domaine, nous permettra d'effectuer des progrès notables.