



République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieure Et De La Recherche
Scientifique

Université Abbès Laghrour-Khenchela
Faculté Des Sciences Et De La Technologie
Département Des Sciences De Matière

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de
Master Académique
FILIERE : Chimie
OPTION: Chimie Analytique Et Environnement

Thème

Etude Théorique De La Structure Electronique
Des Composés nido-Boranes et leurs dérivés
carboranes et azaboranes

Présenté par:

Dehane Nour Elhouda

MeddourHiba

Encadré :

Dr. Benyza Nabil

Membres du jury :

Présidente : Dr. Hamadi Fouzia

MCB Univ. Abbès Laghrour Khenchela

Promoteur : Dr. Benyza Nabil

MCB Univ. Abbès Laghrour Khenchela

Examineur: Dr. Allouch Fatima

MCB Univ. Abbès Laghrour Khenchela

Promotion : 2022/2021



Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné la force et la volonté, la santé et la patience durant nos années d'études et surtout pendant la réalisation de ce mémoire.

Mes sincères remerciements s'adressent à monsieur **BEN YZA Nabil** Maître de Conférences à l'Université d'Abbés laghrour, pour avoir dirigé ce travail ainsi que Pour sa patience, ses conseils et ses encouragements durant sa réalisation.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres de jury : **Aichi Mohamed** et **Allouch Fatima** Maîtres de conférences à l'Université d'Abbés Laghrour, pour avoir accepté de participer au jury de ce mémoire et pour le temps qu'ils nous ont accordé.

Je tiens à remercier également tous mes collègues et amis
Enfin je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée de loin ou de près.

Dédicaces

Nous dédions ce travail à : nos chers parents pour leurs soutien, leur amour, leurs sacrifices... Aucune dédicace ne saurait exprimer nos sentiments d'amour et de respect envers vous. Que Dieu vous procure bonne santé et très longue vie.

Nos très chers frères

Nos chères sœurs.

Nos belles sœurs.

Nos oncles et tantes.

Nos cousins et cousines.

Tous nos collègues et nos amis (es)

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	3
DEDICACE.....	4
TABLE DE MATIERES.....	5
Abreviation.....	8
INTRODUCTIONS GENERALES.....	10
Chapitre 01: GENERALITES SUR LES METHODES DE CALCULS QUANTIQUES.....	12
<u>I. Introduction.....</u>	13
I.1.Principes et approximations des méthodes de calculs quantiques :	14
I.1.1. Approximation relativiste	14
I.1.2.Approximation de Born –Oppenheimer.....	14
I.1.3 Approximation orbitélaï.....	15
I.2.La théorie de Hartree-Fock (HF) et les méthodes post-HF :.....	16
I.3.Bases de fonctions atomiques utilisées	19
I.3.1.Les fonctions de Slater [6] :	19
I.3.2.Les fonctions gaussiennes :.....	19
I.3.3.Les fonctions de polarisation :	20
I.3.4.Les fonctions diffuses :	21
I.3.5.La méthode post Hartree Fock :	22
I.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	24
I.4.1 Introduction:	24
I.4.2 Les équations de Kohn-Sham (KS) :	24
I.5.Générations des fonctionnelles :.....	19
I.5.1.L’approximation de densité locale (LDA et LSD) :.....	19

I.5.2.L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides	19
I.6.Succès et limites de la DFT :	20
I.6.1Méthode de Huckel étendue.....	20
I.6.2 Les Méthodes semi-empirique	20
Bibliographies	29
CHAPITRE 02 :.Les clusters boranes et leurs derivees	30
II .Les clusters boranes et carboranes	32
II .1.Les clusters	32
II .1. Les boranes et carbones:	32
II .1.1. Les Boranes	32
II . 1.2 Les carboranes:.....	34
II .2.Géométries des clusters boranes.....	34
II .2.1. Les clusters boranes closos B_nH_{n-2} :.....	35
II .2.2. Les clusters nido B_nH_{n+4} :.....	35
II .2.3les clusters arachno B_nH_{n+6} :.....	36
II .2.4.les cuistres hypo B_nH_{n+8} :	37
III. LA THEORIE (PSEP) :	37
III.1.Extension de la théorie PSEP:	38
III.2. Limites d'extension de la méthode PSEP :.....	38
IV.général des règles de comptage électronique:.....	39
IV.1.Les règles de comptage d'électrons des systèmes délocalisés:.....	40
IV.2. les règle de comptage électronique des modèles localisés :.....	41
Bibliographies	42

CHAPITRE III: ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES CLUSTERS CLOSO BORANES ET LEUR DERIVES APPRENTES CARBORANES ET AZABORANES	45
III.1. Etude de la stabilité des clusters de type $B_nH_n^{-2}$ / n= 4, 5, 6 et 7	46
III.1.1. La géométrie optimisée	46
III.1.2. Fréquences des modes de vibration.....	48
III.1.3. L'analyse des charges de Mulliken	51
III.2. Etude des clusters de type $EB_{n-1}H_n^{-3}$ / E=C et N et n=5	53
III.2.1. étude de la stabilité du cluster $CB_4H_5^{-3}$	53
III.2.2. Les géométries optimisées	54
III.2.3. Fréquences des modes de vibration.....	55
III.2.4. L'analyse des charges de Mulliken	57
III.2.5. L'analyse orbitale	58
III.3. étude de la stabilité du cluster $CB_6H_7^{-3}$.....	60
III.3.1 . Les géométries optimisées	60
III.3.2 . Fréquences des modes de vibration.....	62
III.3.3. L'analyse des charges de Mulliken	65
III.4. étude de la stabilité du cluster $NB_4H_5^{-2}$	66
III.4.1. Les géométries optimisées.....	66
III.4.2. Fréquences des modes de vibration.....	67
III.4.3. L'analyse des charges de Mulliken	69
III.4.4. L'analyse orbitale	70
Conclusion générale	72

Abréviations

ABREVIATIONS

- DFT** Théorie de la **fonctionnelle** de la densité (en anglais Density Functional Théorie).
- HF** Hartree-Fock.
- B3LYP** Trois Paramètres Hydrides de Becke (de l'anglais Becke Three Paramètre Hybrid).
- HOMO** Orbitale la plus Haute Occupée (en anglais the High est Occupiez d Moléculaire Orbital).
- LUMO** Orbitale la plus Basse Vacante (en anglais the Lowe st Unoccupied Moléculaire Orbital).
- PESP** Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres (en anglais Polyhedral Skeletal Electrons Pair Théorie).
- PES** Théorie des Paires d'électrons de Squelette.
- EVC** Electrons de Valence du Cluster.
- OM** Orbitale Moléculaire.
- OA** Orbitale Atomique.
- OF** Orbitale Frontière.
- CTC** Charge totale du cluster (de l'anglais Cluster-Only Total Charge).
- NEV** Nombre d'électrons de valence.
- DO** Degré d'oxydation



INTRODUCTION GENERALES

Introductions générales :

Les hétéroboranes dont les arrangements sont basés sur la topologie des deltaèdres, sont considérés comme des clusters dans le sens défini par Cotton [1,2]. Les premières tentatives pour étudier les composés contenant l'élément de bore ont été réalisées par Stock [3] entre 1910 et 1930. Cet auteur s'est intéressé par l'étude de la nature des liaisons dans le diborane B_2H_6 et Longuet-Higgins [4], a montré en 1949, qu'une grande variété des composés de bore sont caractérisés par des liaisons à 2 électrons et à trois centres. Il a aussi prouvé que l'atome de bore peut former des systèmes tridimensionnels délocalisés possédant un caractère pseudo-aromatique [5]. Les structures des hétéroboranes, qui sont généralement des espèces stables, adoptent la géométrie des polyèdres et peuvent exister aussi comme ligands avec différentes tailles et formes [6].

Certains clusters hétéroboranes sont stables et sont solubles dans les solvants organiques [7, 8]. Ces propriétés leur permettent d'être utilisés dans plusieurs domaines :

- en chimie dans la catalyse [9] et dans les synthèses des systèmes polyclusters [10].
- en médecine pour leur activité anticancéreuse [11]. La substitution de l'atome de bore, dans la cage du cluster borane, par un ou plusieurs éléments du groupe principal, conduit à une grande variété d'hétéroboranes [12-14].

L'élément qui forme une vaste série de composés avec les atomes de bore est l'atome de carbone, engendrant les carboranes, très étudiés expérimentalement et théoriquement [15-18]. D'autres éléments du groupe principal, tels les atomes d'azote, de phosphore et de silicium, peuvent être incorporés dans la cage des clusters boranes, en se basant sur le principe de l'analogie isolobale [19]. Les clusters représentent des systèmes à liaisons délocalisées et cette situation résulte de la grande connectivité qui caractérise ces composés. La compréhension des géométries moléculaires et en particulier la nature des liaisons dans les boranes, qui ont un caractère déficient en électrons [20, 21] et surtout une capacité remarquable à former des liaisons multiples, revêt un grand intérêt pour les chimistes. La structure des clusters a depuis longtemps fasciné les chimistes.

A cet effet, des règles et principes ont été établis pour trouver une relation entre la structure d'un cluster et son compte d'électrons. Wade et Mingos [22, 23] ont établi un ensemble de règles, connues comme la théorie des paires d'électrons de squelette dans les polyèdres (PSEP). Ces règles ont été appliquées dans un premier temps aux clusters boranes, puis ont été généralisées aux clusters d'éléments du groupe principal et aux clusters organométalliques et mixtes. D'autres principes et règles sont venus améliorer la description

des structures des clusters. Notons, en particulier la règle récente mno [24], le principe du chapeau et le principe de condensation [25]. Toutefois ces principes et règles échouent dans la compréhension du comportement de certains clusters comme la prédiction des stabilités relatives des différentes géométries possibles. En effet, des calculs basés sur des méthodes de la chimie quantique sont donc nécessaires. Ainsi, dans le cas des hétéroboranes, plusieurs calculs ont été réalisés, en méthodes semi-empiriques de type MNDO [26-30], en méthode ab initio [31-36] et utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [37, 38]. L'utilisation de toutes ces méthodes permet d'obtenir des informations sur la stabilité relative des différentes géométries possibles des clusters et de déterminer certains états de ces géométries comme l'état de transition que l'expérience ne peut mettre en évidence.

Notre travail constitue une contribution quantique à l'étude de la stabilité des géométries de squelette des clusters de bore et leurs dérivés carboranes et azaboranes

Cette étude nous permettra de dégager la position la plus stable des substituant sur la cage du cluster de chaque isomère. L'examen des résultats de l'optimisation de géométrie de chaque isomère nous renseigne sur la catégorie des substituant utilisés. Par la suite, une analyse détaillée est envisagée afin de déterminer les états stationnaires par une spectrale. Les charges nettes de Mulliken identifient les sites favorables des différentes attaques.

Chapitre I

GENERALITES SUR
LES METHODES DE CALCULS
QUANTIQUES

I.Introduction

L'évolution des outils informatiques dans les dernières années, à augmenter largement les études théoriques des différents systèmes chimiques. En effet, les méthodes de la chimie quantiques sont des techniques fiables et utiles pour l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. Ces méthodes fondées sur les principes de la mécanique quantique, pointent sur L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système, à plusieurs noyaux (de masse M) et électrons (de masse m), est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925. Appelée depuis équation de Schrödinger, elle s'écrit pour des états stationnaires [1]

$$H\Psi = E\Psi \quad \text{I.1.}$$

Où : H : hamiltonien moléculaire. Il est l'opérateur associé à l'énergie E du système considéré,

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons. Elle contient

Toutes les informations du système moléculaire étudié.

E : l'énergie de l'état stationnaire

Rappelons que cette équation ne peut être résolue exactement que dans le cas des systèmes très simples et ce, à cause de la présence du terme de répulsions électroniques figurant dans l'hamiltonien. Dans le cas général, on doit donc se contenter de solutions approchées, lesquelles doivent cependant être suffisamment précises pour être utilisables et permettre l'interprétation des phénomènes étudiés.

Donc avec l'utilisation des calculs quantiques, on peut déterminer les propriétés moléculaires suivantes :

L'énergie totale d'un système moléculaire, son énergie d'ionisation et son affinité électronique.

Longueurs et angles de liaison, conformations.

Spectres UV-visible, IR et micro-onde

Moments dipolaires, multipolaires, les polarisabilités et hyper polarisabilités

Déplacements chimiques et constantes de couplage de RMN

La réactivité chimique.etc.

La résolution de l'équation (I.1) s'effectue soit dans le cadre dit de la théorie de Hartree-Fock (HF) basé sur un modèle à particules indépendantes [2], soit de manière plus précise en tenant compte de la corrélation instantanée existant entre les mouvements des électrons

(calculs post-HF notamment). Dans ce cadre, on se heurte souvent à des problèmes d'ordre technique, le temps de calcul pouvant être prohibitif.

Les théoriciens préfèrent alors se tourner vers des méthodes moins lourdes et donc moins onéreuses telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.1.Principes et approximations des méthodes de calculs quantiques :

L'équation (I.1) ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

I.1.1. Approximation relativiste

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

I.1.2.Approximation de Born –Oppenheimer

L'objectif est de simplifier l'équation de Schrödinger correspondent à un problème moléculaire par la séparation des mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born – Oppenheimer [3]. Stipule que les noyaux possèdent une masse beaucoup plus importante que celle des électrons ;Ainsi, leur mouvement est considéré comme étant très lent par rapport à celui des électrons. Ainsi, seul le comportement des électrons dans une molécule est pris en compte en supposant que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace (positions qui ne sont pas forcément les positions d'équilibre). Cette hypothèse implique que : l'énergie cinétique des noyaux est négligée et le terme d'interaction entre noyaux est constante. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$\mathbf{H}_{el} \Psi_{el} = \mathbf{E}_{el} \Psi_{el} \quad \text{I.2.}$$

Ou \mathbf{H}_{el} : L'hamiltonien électronique

Ψ_{el} : La fonction d'onde

\mathbf{E}_{el} : L'énergie effective qui dépend des Coordonnées des noyaux, R l'hamiltonien défini dans l'équation (I.3) est pour une molécule contenant n électrons, ayant une masse m_e et N noyaux avec les indices i et α respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

$$\mathbf{H}^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{8\pi^2 m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{I \langle J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{IJ}} \quad \text{I.3.}$$

Energie cinétique Attraction électrons Répulsion électrons

Electrons noyaux électrons C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation (I.1) en n équations à un électron qui seraient plus simples à résoudre. L'équation (I.3) peut s'exprimer d'une façon simple en introduisant les unités atomiques.

$$\mathbf{H}^{\text{el}} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I < J} \frac{1}{r_{ij}} \tag{I.4}$$

I.1.3 Approximation orbitélire

L'approximation orbitale est valable pour un système de particules indépendantes. Elle consiste à écrire la fonction d'onde multiélectronique Ψ sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes mono électroniques $\psi_i(i)$ (associées aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (OM).

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{1})\psi_2(\mathbf{2})\psi_3(\mathbf{3}) \dots \dots \psi_n(\mathbf{n}) \tag{I.5}$$

Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique) $\Phi(r)$ et de la fonction d'onde de spin α (ξ) ou β (ζ) est appelée Spin orbitale avec la notation $\chi(r, \xi)$. Pour un système ayant n électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitales [4]. Ici $\chi_i(i) = \psi(i)\eta(i)$ représente le spin orbital de l'électron i . La fonction d'onde représentée par l'équation (I.5) n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (I.2) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spin orbitales pour un atome à couche fermée sont écrites sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi_{\text{Déterminant}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_n(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \dots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \tag{I.6}$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est : $\frac{1}{\sqrt{n!}}$, n 'étant le nombre d'électrons.

I.2. La théorie de Hartree-Fock (HF) et les méthodes post-HF :

Parmi la principale propriété de l'hamiltonien électronique, l'équation (I.4) est de contenir un terme bioélectronique (terme représentant l'interaction de chaque électron avec les autres électrons) et de la norme de la fonction d'onde (6), on peut déterminer l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. L'utilisation de cette idée, par Fock et Slater ont permis de développer de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree Fock. Si on se limite à des systèmes à couche fermée en anglais (closed Shell), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ .

La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales où nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité)

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad \text{I.6.}$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donnée par

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j - K_j(1)] \quad \text{I.7.}$$

Dans l'équation (I.8) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron :

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad \text{I.8.}$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux le terme J_j est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1)\Phi_j(2) d\tau_{12} \quad \text{I.9.}$$

Où K_{ij} qui l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante.

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2)\Phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{I.10.}$$

L'intégrale de coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétrie la fonction d'onde. Les intégrales de coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. L'énergie électronique totale est obtenue par les sommations sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches Fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{I.11.}$$

Où

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{I.12.}$$

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce que veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans (I.8) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_i . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (I.7) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent en anglais (SCF= Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. L'équation (I.7) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique. Pour les molécules qui ont des degrés de symétrie plus bas on utilise une méthode proposée par Roothaan et Hall.

Hall et indépendamment Roothaan ont démontrés qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues l'équation intégral-différentielles peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires, $\Psi(r)$ seront exprimées comme une combinaison linéaire de N fonctions mono électronique atomiques, lesquelles seront elles-mêmes exprimées en une combinaison linéaire de m fonctions atomiques appelées f « les fonctions de bases ».

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad \text{I.13.}$$

Avec $M = \sum_{i=1}^N m$ si il y a N atomes

Ici $c_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base Φ . Le problème pour trouver une orbitale a été réduit à la détermination seulement un jeu de coefficients d'un système linéaire fini pour chaque orbitale moléculaire au lieu de la description complète de la fonction

tridimensionnelle Ψ_i . Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO : linear combination of atomic orbital). Si l'on substitue l'équation (I.14) dans l'équation. (I.7), en multipliant de chaque côté par Φ_v et en intégrant on obtient les équations de Hall –Roothan.

$$FC = SC\varepsilon \quad \text{I.14.}$$

Ici F est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_\mu F \Phi_\nu d\tau \quad \text{I.15.}$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_\mu \Phi_\nu d\tau \quad \text{I.16.}$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et ε est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (I.15) est résolue d'une manière identique à celle utilisée pour les équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en prenant a priori une valeur pour les Coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

I.3. Bases de fonctions atomiques utilisées

Il existe deux types de fonctions de bases :

I.3.1. Les fonctions de Slater [6] :

L'expression générale d'une fonction de Slater [7] est donnée par la relation suivante :

$$\chi_{n',l,m}^s(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y_l^m(\theta, \varphi) \quad \text{I.17.}$$

Dans laquelle ζ est l'exposant de Slater ; c'est un nombre positif qui dépend du numéro atomique et qui peut être déterminé à l'aide des règles empiriques de Slater ou par optimisation. n, l, m Sont respectivement les nombres quantiques principal, secondaire et magnétique. r_A, θ_A, φ_A sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron par rapport au centre A portant la STO et $Y_l^m(\theta_A, \varphi_A)$ représente une harmonique sphérique. En coordonnées cartésiennes.

I.3.2. Les fonctions gaussiennes :

L'utilisation des fonctions gaussiennes dans les calculs quantiques ont été proposées pour la première fois par Boys [8]. Leur forme générale normalisée est la suivante :

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \exp(-ar^2) \quad \text{I.18.}$$

Les bases gaussiennes, par contre ont une représentation des orbitales atomique assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul SCF les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al.

- La base plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.
- Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s. Trois gaussiennes pour une fonctions représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre. pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation.

La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G* ; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). La base 6-31 G* ou 6-31G (d) signifie qu'un jeu de fonction d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G (p, d) signifie qu' un jeu de fonctions P a été ajouté aux hydrogénés et que des fonctions d ont été ajoutés aux Autres atomes.

- Pour démultiplier la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la doubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période, deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2P. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « CC-PVTZ », quadruple zêta « CC-PVQZ » [9].

I.3.3. Les fonctions de polarisation :

Elles correspondent à des orbitales inoccupées dans l'atome à l'état fondamental. Elles seront donc de type p, d pour l'atome d'hydrogène, et de type d, f et g pour les atomes de la seconde période. Elles doivent augmenter la flexibilité de la base utilisée et prendre en compte les déformations des orbitales atomiques de valence lors de la formation de la molécule. Leur rôle dans la base est déterminant.

Ainsi, l'introduction de F.P dans la base est nécessaire pour la détermination de la géométrie de molécules particulières, comme par exemple la structure non plane [10] de H_3O^+ ou des structures contenant des atomes hypervalents tels que des phosphates. De même, de nombreuses propriétés ne sauraient être décrites correctement sans la présence de F.P dans la base : grandeurs énergétiques telles que les barrières d'inversion, les barrières de rotation, les grandeurs électriques, les grandeurs spectroscopiques.... Il existe dans la littérature [11] de nombreuses propositions pour les valeurs des exposants de ces F.P. La présence de ce type de fonctions dans une base est généralement signalée par la lettre «P» hormis dans la nomenclature de Pople où les F.P sont représentées par un astérisque (*) si, seule la base des atomes autres que l'hydrogène comporte des F.P ou de deux astérisques (***) si l'ensemble des atomes est concerné par cette extension de la base.

Par exemple utiliser une base 6-31G** pour un calcul moléculaire signifie que les électrons de cœur des atomes sont décrits à l'aide d'une fonction combinaison linéaire de six gaussiennes, les électrons de valence par deux fonctions, l'une combinaison linéaire de trois gaussiennes et l'autre constituée d'une gaussienne, et que, de plus, il y a un jeu de fonctions de polarisation sur tous les atomes de la molécule (fonctions de type p sur l'hydrogène et fonctions de type d, ou f ou g sur les autres atomes selon leur nature).

Un autre type de fonctions doit obligatoirement étoffer la base atomique utilisée chaque fois que le phénomène physique correspondant à la propriété étudiée nécessite une

bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence : ce sont les fonctions diffuses.

I.3.4. Les fonctions diffuses :

Ces fonctions sont généralement non contractées et dotées d'un faible exposant qui leur permet de recouvrir l'espace diffus situé à grande distance du noyau. Elles possèdent le même nombre quantique l que les orbitales de valence des atomes considérés. Leur rôle est déterminant dans l'étude des propriétés d'espèces anioniques ou de tout phénomène impliquant ces dernières, comme la détermination de l'affinité électronique, par exemple. Elles sont également nécessaires pour le traitement des molécules comportant des liaisons fortement ioniques, pour la détermination des grandeurs spectroscopiques, pour l'étude d'états de valence excités, d'états Rydberg atomiques ou moléculaires et aussi pour l'étude d'interactions moléculaires.

Plusieurs méthodes de détermination des exposants des fonctions diffuses ont été proposées, notamment la minimisation de l'énergie des anions, ou par extrapolation en utilisant la propriété des exposants des fonctions d'une symétrie donnée, lesquels constituent une progression géométrique [12]. Il est communément admis que l'exposant d'une diffuse est généralement quatre fois plus petit que le plus petit exposant d'une fonction de valence.

Dans la nomenclature de Pople, une fonction diffuse est représentée par le signe + alors que dans les bases de Dunning, elles sont indiquées par le préfixe «aug».

Ainsi, utiliser une base 6-31+G** signifie que les électrons de cœur sont décrits à l'aide d'une combinaison linéaire de 6 gaussiennes, les électrons de valence l'aide de deux fonctions, l'une combinaison linéaire de trois gaussiennes et l'autre constituée d'une seule gaussienne ; de plus, chaque atome porte une fonction de polarisation, les atomes lourds portant également une fonction diffuse.

I.3.5. La méthode post Hartree Fock :

La méthode post Hartree Fock a été proposée pour améliorer la représentations du système électronique [13] elle est Basée sur un modèle à particules indépendantes, donc approché, la méthode HF conduit à une fonction d'onde et une énergie qui ne sont pas totalement satisfaisantes. Comme indiqué plus haut (principe variationnel) l'énergie de HF est toujours supérieure à l'énergie exacte du système. On appelle énergie de corrélation la différence entre l'énergie exacte E et l'énergie HF.

L'origine de cet écart réside dans la structure de la fonction d'onde totale, qui ne s'annule pas lorsque deux électrons de spins opposés sont situés au même point de l'espace. La théorie d HF souffre de l'absence d'un «trou» de Coulomb. De ce fait, les répulsions électroniques sont surestimées.

Dans la théorie d HF on ne tient pas compte des répulsions instantanées existant entre les électrons, du fait que leurs mouvements des électrons sont corrélés, dans leurs déplacements ils s'évitent. Considérons l'exemple simple de l'atome d'hélium. L'énergie, à la limite HF, de ce système à deux électrons est de $-2,86168$ u.a ($1 \text{ u.a} = 27,21 \text{ eV}$) alors que l'énergie exacte est de $-2,90372$ u.a. L'énergie de corrélation, différence de ces deux énergies, est égale à $0,04204$ u.a. ($\sim 26 \text{ Kcal mol}^{-1}$). Bien que cette énergie de corrélation ne représente au maximum que quelques pourcents de l'énergie totale d'un système, sa prise en compte est nécessaire pour l'étude des réactions chimiques et d'autres phénomènes physicochimiques. En effet, la variation de l'énergie de corrélation dans une réaction chimique peut être du même ordre de grandeur que l'énergie de la réaction. Par exemple, pour la réaction de dissociation du diazote $\text{N}_2 \rightarrow 2 \text{ N}$, la variation de l'énergie de corrélation est de $0,1660 \text{ Ua} = 4,62 \text{ eV}$, alors que l'enthalpie de la réaction vaut $9,8 \text{ eV}$. La théorie d HF ne peut donc être appliquée pour étudier ce type de processus. Il est clair de plus que l'énergie de corrélation sera de plus en plus importante à mesure que la taille des systèmes étudiés croît.

Différents types de méthodes, qualifiées de méthodes **post-HF**, permettent la prise en compte de la corrélation électronique :

- La méthode d'interaction de configuration (**CI**) qui consiste à décrire le système étudié à l'aide d'une fonction d'onde Ψ combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental (fonction de référence) et différents états excités obtenus en excitant des électrons des orbitales occupées vers des orbitales virtuelles:

$$\Psi = \sum_K c_K \Phi_K \quad \text{I.19.}$$

Ce développement de la fonction d'onde exacte est rigoureux si le nombre de déterminants K est infini. Dans la pratique, le nombre d'excitations considéré est souvent limité (CISD, simples et doubles excitations incluses dans le développement, CISDT(Q) ...).

- La méthode Multi-Configuration SCF (**MCSCF**) qui consiste aussi à décrire le système par une fonction analogue à celle utilisée dans le cas d'une interaction de

configuration. Cependant, dans ce type de méthode, on optimise non seulement les coefficients apparaissant dans le développement de la fonction Ψ mais aussi les orbitales moléculaires elles-mêmes.

- La méthode MCSCF la plus utilisée est la méthode **CASSCF** (Complete Active Space SCF) dans laquelle les OM entrant dans l'écriture des déterminants de Slater sont séparées en deux catégories : les OM inactives qui restent doublement occupées ou vacantes dans toutes les configurations, les autres OM définissant l'espace actif. La fonction est alors une C.L de tous les déterminants des configurations obtenues en excitant les électrons appartenant à l'espace actif de toutes les manières possibles ; on effectue donc une IC complète dans cet espace. Les OM constituant l'espace actif proviennent généralement des combinaisons des orbitales atomiques de valence des atomes constituant le système étudié. Pour des molécules de grande taille, le nombre de configurations considérées est très élevé ; un tel calcul devient rapidement prohibitif.
- La méthode Many Body Perturbation Théorie (**MBPT**) basée sur la théorie des perturbations utilisant le formalisme de Moller-Plesset [14], généralement noté **MP n** , n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6. Cette méthode consiste à écrire l'hamiltonien, la fonction et l'énergie du système étudié sous la forme d'une somme de termes d'ordre zéro et de termes de perturbation de différents ordres.

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i) \quad \text{I.20.}$$

H étant l'hamiltonien du système à N électrons, l'opérateur de perturbation V s'écrit :

$$V = H - H^0 \quad \text{I.21.}$$

Les méthodes MP2 (perturbation à l'ordre 2) et MP4 (perturbation à l'ordre 4) sont les plus fréquemment utilisées.

1.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

1.4.1 Introduction :

La prise en compte de la corrélation électronique nécessite la mise en œuvre de calculs post-HF élaborés. Lorsque les systèmes étudiés sont de très grande taille, ceci devient

quasiment impossible. Une alternative à toutes ces méthodes est la théorie de la fonctionnelle de la densité. En plus la précision des résultats obtenus ainsi que les performances calculatoires de la méthode DFT en font actuellement un outil incontournable pour le calcul des propriétés moléculaires. Elle est basée sur deux théorèmes établis par Hohenberg et Kohn (1964). [15]

- Le premier s'énonce comme suit : Pour un état fondamental non dégénéré, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ détermine le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Ce théorème indique donc que toute observable moléculaire découle de la connaissance de la densité électronique car elle détermine l'hamiltonien du système.
- Le deuxième théorème indique que toute densité électronique approchée d'un état fondamental non dégénéré conduit à une borne supérieure de l'énergie exacte du système. Le principe variationnel (minimisation de l'énergie totale du système) peut être appliqué relativement à $\rho(\vec{r})$ tout comme il l'est pour la fonction d'onde Ψ dans le cadre des méthodes de type ab initio, semi-empiriques ou empiriques.

1.4.2 Les équations de Kohn-Sham (KS) :

En 1964, Hoenberg et Kohn [16] considèrent un système fictif des électrons non interagissant dont la densité électronique est égal à celle exacte du système réel. La fonction d'onde exacte d'un tel système fictif est un produit antisymétriques (déterminant de Slater) de spin orbitales. Par hypothèse, les fonctions d'espace étant notées ϕ_k , on a :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\vec{r})|^2 \quad \text{I.22.}$$

Dans ces conditions, Kohn et Sham ont montré que l'énergie électronique de l'état fondamental du système réel prend la forme suivante :

$$E = -\frac{1}{2} \sum_k \int \phi_k(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_i \int \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad \text{I.23.}$$

Dans cette expression, le premier terme représente l'énergie cinétique du système fictif, souvent notée $T_s[\rho]$, le second est l'énergie d'attraction électrons-noyaux, $V_{en}[\rho]$, le troisième est l'énergie de répulsion coulombienne inter électronique classique $J[\rho]$, et le dernier terme E_{xc} est l'énergie d'échange et de corrélation qui regroupe toutes les interactions électroniques non classiques:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{I.24.}$$

Les énergies d'échange E_x et de corrélation E_c ont déjà été définies précédemment :

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad \text{I.25.}$$

L'énergie du système étant donnée par l'expression (I.24), l'application du principe variationnel par rapport aux fonctions ϕ_k conduit aux équations de Kohn-Sham (KS) :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] \right) \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad \text{I.26.}$$

Soit :

$$H_{KS}(\vec{r}) \cdot \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad \text{I.27.}$$

On notera que les équations KS ne diffèrent des équations HF (I.7) et (I.8) que par le potentiel d'échange-corrélation v_{xc} qui remplace le potentiel d'échange $-\sum_l K_l$.

Dans la mesure où le potentiel d'échange-corrélation $v_{xc}[\rho]$, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$, est exact, la résolution de ces équations permet d'obtenir la densité électronique exacte et donc l'énergie exacte du système. Cette résolution s'effectue de manière itérative selon un processus self consistant (SCF) analogue à celui utilisé dans la théorie d HF. En général, les fonctions mono électroniques (OM ϕ_k de KS) sont exprimées sous la forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'énergie du système poly électronique (I.24 - I.25) est la somme de plusieurs termes s'exprimant eux aussi comme des fonctionnelles de la densité ρ . Les expressions analytiques de plusieurs de ces termes en fonction de ρ , et notamment E_{xc} , sont malheureusement inconnues et sans doute inaccessibles. Dans la théorie de KS, $E_{xc}[\rho]$ est donc définie de la façon suivante :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad \text{I.28.}$$

$T[\rho]$ Étant respectivement l'énergie cinétique du système réel et $V_{ee}[\rho]$ l'énergie de répulsion inter électronique totale. On constate que $E_{xc}[\rho]$ contient une contribution cinétique et ne peut donc être comparée directement à la somme des énergies d'échange et de corrélation des théories de HF et post-HF.

I.5 Générations des fonctionnelles :

I.5.1.L'approximation de densité locale (LDA et LSD) :

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme des électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation des LDA (local Density Approximation) [17], la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange - corrélation est de la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad \text{I.29.}$$

son extension aux systèmes sans contrainte de spin unrestricted prend le nom de nom de LSD en anglais (local spin density). la fonctionnelle d'échange -corrélation distingue les densité α et β sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad \text{I.30.}$$

Les mots – clés correspondant dans gaussian est SVWN (échange, Slater, corrélation, Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5, ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie. fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que énergies de la liaison etc.

I.5.2.L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides

Les fonctionnelles (GGA) corrigent les défauts des fonctionnelles locales. Elles permettent de représenter les régions de grande fluctuation et, de ce fait, elles prennent en compte, en plus, le gradient de la densité électronique.

La GGA considère des fonctions d'échange-corrélation de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\nu \quad \text{I.31.}$$

la partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yong et Parr (LYP) ou celle de Perdew- Wang (PW) avec Les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91.

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange,

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie de la GGA. Le fonctionnel hybride la plus populaire est connu sous le nom de B3LYP [18-19]. Elle est proposée par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par **B3** et fait appel à l'approximation B88 pour l'échange et celle de Lee, Yang et Parr (**LYP**) pour la corrélation. Elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires organiques et aussi de métaux de transition

I.6.Succès et limites de la DFT :

Les travaux qui ont été effectués ces dernières années, à l'aide de la méthode DFT donnent de bons résultats sur le différent type de systèmes chimiques, cela par la prise en compte des effets de corrélation électronique. De nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, ...) sont bien reproduites. Toutefois, la méthode DFT souffre encore de quelque défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [20-21].

I.6.1.Méthode de Huckel étendue

La méthode de Huckel est un calcul d'orbitale moléculaire, a été publiée pour la première fois en 1930 pour l'étude de l'éthylène et en 1931 pour le calcul des OM du benzène.

En part de l'équation de Schrödinger et on lui applique les approximations suivantes :

L'approximation Born-Oppenheimer, l'approximation du champ moyen, l'approximation LCAO (combinaison linéaire d'orbitales atomiques), Cela conduit au jeu d'équations de Hückel

$$\sum_{i=1}^n [H_{ij} - ES_{ij}] C_{ij} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n \quad \text{I.32.}$$

La caractéristique essentielle de la méthode Hückel étendue [22] est choix des éléments H_{ij} comme paramètre de calcul .Les éléments H_{ij} sont choisis comme les potentiels d'ionisation des électrons de valence.

I.6.2.Les Méthodes semi-empirique

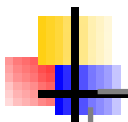
Les méthode semi-empirique [23] sont des méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés références) En générale toutes ces méthodes sont très précisés pour la familles

Des produits donnés voisines de celles utilisées pour la para métrisation
(AM1,PM3,NDDO.....

Bibliographies

- [1] Schrödinger, E., the non-relativistic equation of the de Broglie waves, *Ann. Physic.* 1926, 79, 361.
- [2] Roothaan, C.C.J. *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69.
- [3] David Feller and Ernest. R. Davidson, *Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions*, 1990, 1-43.
- [4] (a) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, 1950, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, *Molec. Phys.* 1970, 19, 553.
- [5] R. N. Grimes, *J. Organomet. Chem*, 1999, 1, 581.
- [6] (a) Slater. J. C. *Phys. Rev*, 1930, 36, 57; (b) *Ibid*, 1930, 42, 33.
- [7] Slater, J. C., Atomic shielding constants, *Physical Review*, 1930, 36, 57, Analytic Atomic Wave Functions, *Phys. Rev.* 1932, 42, 33.
- [8] Boys, S. F. *Proc. Roy. Soc. [London]*, 1950, 200, 542
- [9] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Amer. Chem. Sec.*, 1963, 85, 1202
- [10] Lischka, H.; Dyczmons, V. *Chem. Phys. Letters.* 1973, 23, 167, Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Mol. Phys.* 1974, 27, 209.
- [11] Hariharan , P. C.; Pople, J. A. 1973, 28, 213.; Francl, M. M.; Pietro, W. J.; Hehre, W. J.; Binkley, J. S.; Gordon, M. S.; DE Frees, D. J.; Pople, J. A. *Chem. Phys.* 1982, 77, 3654.
- [12] Raffenetti, R. C.J. *Chem. Phys.* 1973, 58, 4452.
- [13] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, *Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial*, 1994, 65-169.
- [14] Moller, C.; Plesset, M. S., Note on the approximation treatment for many-electron systems, *Phys. Rev.*, 1934, 46, 618.
- [15] Hohenberg, P.; Kohn W. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [16] Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys. Rev.* 1965, 140, 1133.
- [17] Steven. Bachrach, *Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics*, 1994, 171-227.

- [18] (a) A. D. Becke, Phys. Rev, 1988, A38, 3098; (b) A. D. Becke, J. Chem. Phys., 1997, 107, 8554; (c) H. L. Schnider, A. D. Becke, J. Chem.Phys.,1998, 108 9624.
- [19] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, 1988, B37, 785.
- [20] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, 2000.
- [21] D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, 2003.
- [22] B. James, Anderson, Quantum Monte Carlo : Atomes, Molécules, Clusters, Liquides and Solides, 1999, 132- 182
- [23] J. P. James, Stewart, Semi- empirical Moléculaire Orbital Méthodes, 1990, 45-81.



Chapitre II

LES CLUSTERS BORANE ET LEURS DERIVEES

II. Les clusters boranes et carboranes

II. 1. Les clusters:

Un cluster peut être décrit comme une association d'un groupe de deux atomes ou plus liés entre eux par deux liaisons directes métal-métal [1a]. Jusqu'au 1960, peu de clusters ont été connus par manque de moyens et de technique de synthèses sophistiquées. C'est qu'après 1960 que la synthèse et les caractéristiques des clusters ont été éclaircies après des travaux entrepris par le cristallographe tel que DAHL [1b]. Première définition du terme « cluster » en chimie de coordination (on emploie également mot agrégat en français) semble avoir été faite par Cotton au début des années 60 [2a]. S'appliquait plus particulièrement aux clusters dont le squelette était formé d'atomes métalliques et mettait l'accent sur la grande connectivité des atomes le constituant. Plus récemment, le même auteur a proposé une définition plus générale : les clusters sont des composés dans lesquels un groupe d'atomes forme un arrangement polygonal ou polyédrique et auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur [2b]. Le terme ligand est à entendre ici dans son sens le plus général de substituant quelconque, lié de quelque façon soit aux atomes constituant la cage polyédrique.

II. 1. Les boranes et carbones :

II. 1.1. Les Boranes:

Les boranes n'existent pas à l'état naturel, et doivent être fabriqués en laboratoire. Le mot de borane désigne des hydrures de bore, ainsi que des composés organiques de formule générale $R-BH_n$ résultant de la substitution d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du borane le plus simple BH_3 . Le premier qui réussit à préparer ces composés insolites fut l'Allemand Alfred Stock. Il connaissait leur composition centésimale, mais leur aspect structural lui échappait complètement, et il les décrivait comme des substances renfermant deux atomes de bore pour six d'hydrogène. Le problème de leur structure ne fut véritablement abordé qu'en 1945 par le célèbre théoricien anglais Longuet Higgins [3], qui les décrivit comme des composés accusant un défaut en électrons du point de vue de la théorie de la résonance. En revanche, du point de vue de la théorie des orbitales moléculaires, il les considéra comme des molécules présentant des liaisons à trois centres, autrement dit comportant deux électrons qui assurent la liaison entre trois atomes (deux de bore et un d'hydrogène). Les plus connus de ces composés sont :

Le diborane ou diborane B_2H_6

Le penta borane ou penta borane B_5H_9

Et le décarburant ou décarburant $B_{10}H_{12}$

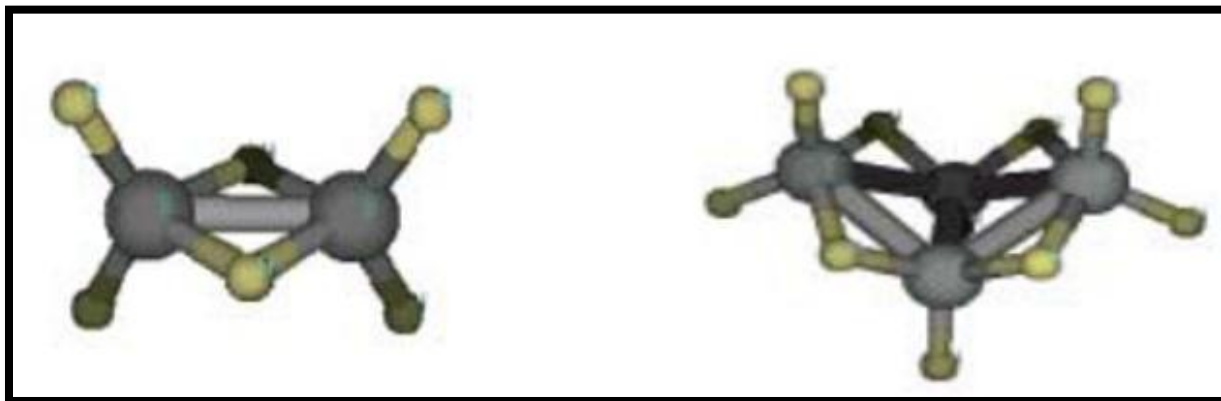


Figure 1-3 : la structure de B_2H_6 et B_5H_9

Les boranes peuvent être utilisés pour la production de carburants à haute énergie, leurs applications industrielles sont restées limitées : ils peuvent servir notamment de gaz dopant dans l'industrie électronique (diborane). De vulcanisant pour caoutchouc (détraborane). De catalyseur de polymérisation et d'agent en synthèse organique [4]. Dans les conditions normales, le diborane est un gaz incolore d'odeur caractéristique nauséuse, détectable dans les limites de 2 à 4 ppm.

Les boranes ne sont pas solubles dans l'eau au contact de laquelle ils s'hydrolysent. Certains solvants organiques les dissolvent, notamment les hydrocarbures.

Les boranes sont des produits peu stables, très réactifs, donnent avec l'eau de l'acide borique et un dégagement d'hydrogène. Ils sont des agents réducteurs puissants, ils peuvent réagir violemment avec les produits oxydants et les halogènes, avec l'air ou l'oxygène. Les boranes peuvent s'enflammer spontanément. Ils brûlent avec formation d'oxyde de bore B_2O_3 et d'eau.

Le mélange des boranes avec les solvants halogènes ou oxygènes peut exploser spontanément. Ou sous l'effet d'un choc avec les métaux réactifs tels que l'aluminium et le lithium, le diborane donne des hydrures qui peuvent s'enflammer spontanément.

Les boranes n'exercent pas d'action corrosive sur les métaux usuels mais attaquent la plupart des caoutchoucs et matières plastiques (excepté certaines formes telles que polytétrafluoroéthylène et le polychlorotrifluoroéthylène) [4].

II.1.2. Les carboranes:

Les carboranes, sont connus depuis les années 60, ce sont des composés dérivés des clusters du bore où un ou plusieurs sommets polyédriques du bore sont remplacés par autant d'atomes de carbone [5]. Les premiers carboranes qui ont été découverts aux Etats-Unis et en URSS $C_2B_4H_6$ et $tC_2B_5H_7$ [6]. L'année 1963 a connu la synthèse des trois isomères du dicarba-closo dodecaborane $C_2B_{10}H_{12}$. Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et des hétéroboranes [7]. Le premier mono-carborane a été synthétisé dans l'ancienne Tchécoslovaquie en 1980 [8]. L'isomère du cluster dicarba-closo dodecaborane, se présente sous forme de trois types "o-", "m-", et "p-": c.-à-d. « 1.2-, 1.7- et 1.12 » dicarba-closo-dodecaborane. Les trois isomères correspondants sont montrés sur la figure 4

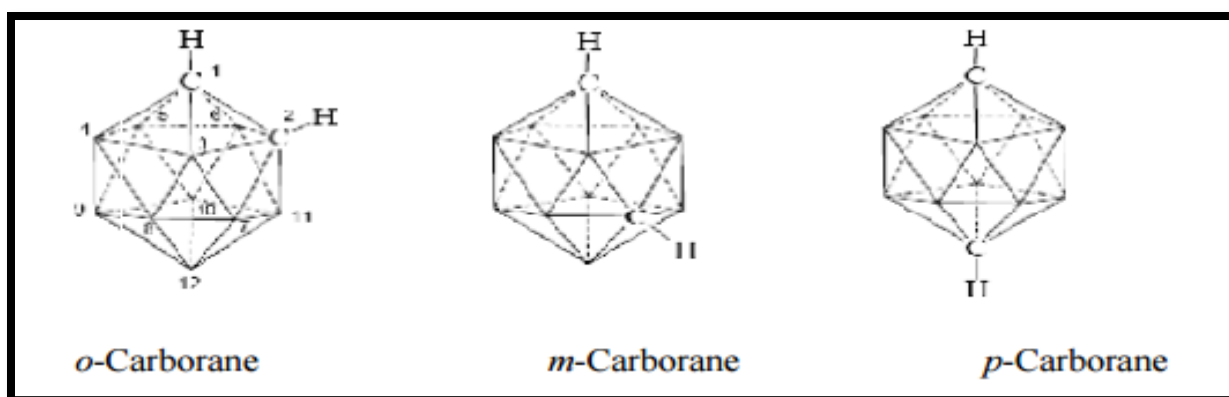


figure 1-4 : les trois isomères du cluster dicarba-closo

II.2. Géométries des clusters boranes :

Pour décrire les différentes géométries des clusters nous allons prendre l'exemple des clusters du bore ; les clusters boranes

Ces clusters se divisent en quatre catégories principales appelées : colos ; nido ; arachno ; hypo

Mais ces quatre catégories présentent une caractéristique commune : elles s'inscrivent dans des polyèdres convexes dont toutes les faces sont triangulaires ; appelées déformées nous donnons par la suite une définition avec des exemples pour chaque catégorie du cluster [9]

II .2.1. Les clusters boranes closo B_nH_n-2 :

La série la plus simple des boranes est celle des clusters *closo* de formule B_nH_n-2 où chaque sommet du décaédre est occupé par un fragment B-H. L'axe de la liaison B-H pointe vers le centre du polyèdre (voir Figure 4) dans ce cas, la cage cluster se confond avec le décaédre.

Le cluster prend donc la forme d'une cage fermée d'où son appellation *Closo*.

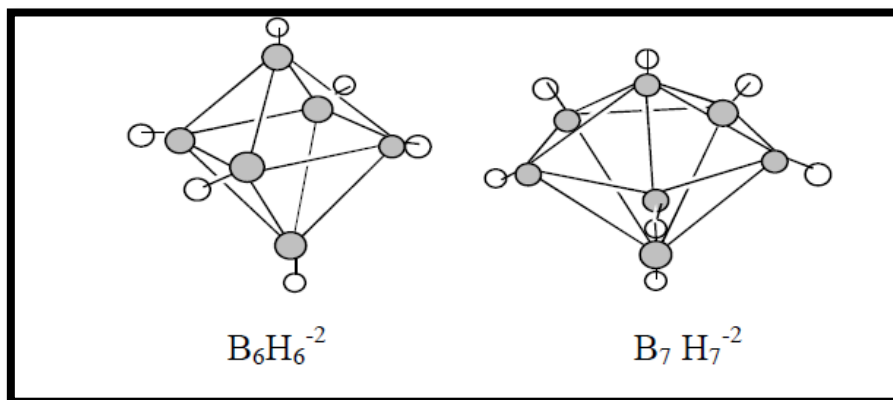


figure4 ; exemples de clusters closo boranes

II .2.2. Les clusters nido B_nH_{n+4} :

Il existe d'autres séries de clusters boranes adoptant des géométries plus ouvertes. Les clusters de formule générale B_nH_{n+4} s'inscrivent dans des décaédres dont tous sommets sont occupés par un fragment B-H sauf un seul qui reste vacant la géométrie est notée nido en raison de sa forme de nid. Les atomes d'hydrogène en sus, (c'est-à-dire ceux qui n'appartiennent pas en propre à un groupement B-H), souvent pointeurs, peuvent être considérés en approximation comme des protons. La formule des boranes nido est donc B_nH_{n+4}

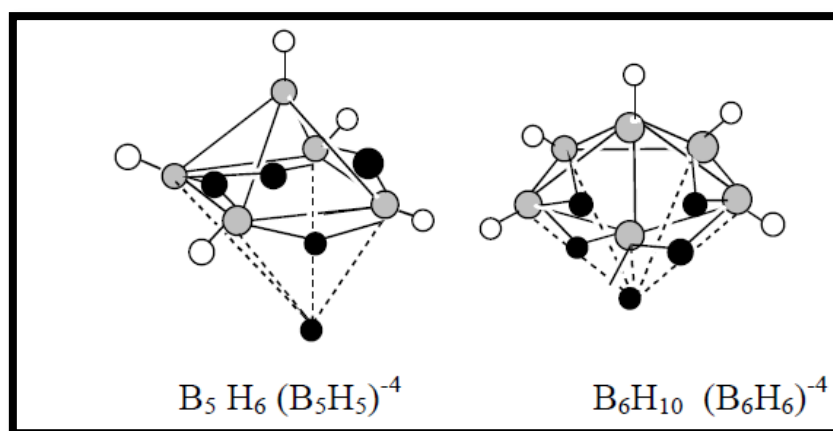
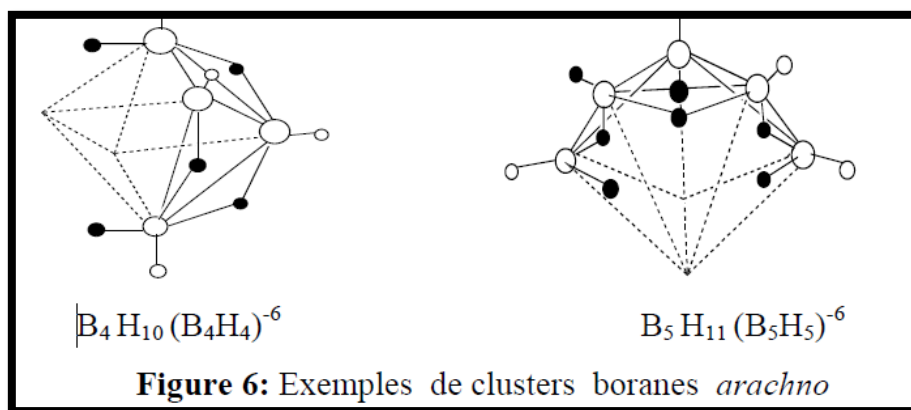


Figure 5 : Exemples de clusters boranes nido (un sommet vacant).

Une généralisation similaire peut être faite sur les deux catégories restantes, le borane sarachno B_nH_{n+6} (B_nH_{n-6} formule déprotonée) en forme d'araignée et le cluster hypo B_nH_{n+8} . Les polyèdres correspondants présentent respectivement deux et trois sommets vacants (voir Figure 6)



II .2.3.les clusters arachno B_nH_{n+6} :

une généralisation similaire qu'avec les clusters nido peut être faite sur les clusters boranes dits arachons B_nH_{n+6} (B_nH_{n-6} sous sa forme déprotégée) qui adoptent une forme d'araignée le polyèdre correspondant présent deux sommets vacants (figure7)

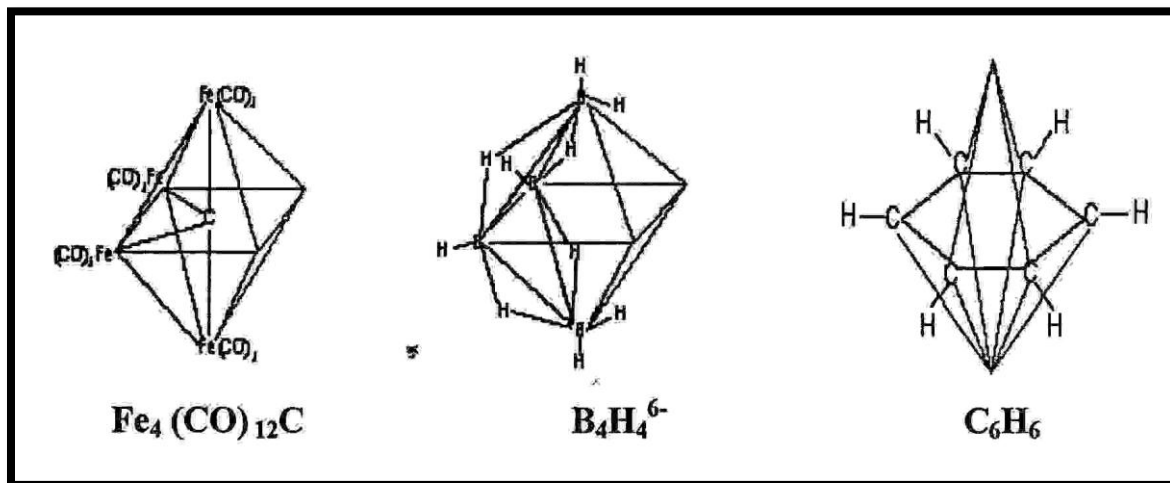


figure7 :clusters de géométrie arachno

II .2.4.les clusters hypo B_nH_{n+8} :

la dernière catégorie de clusters est celle des clusters boranes dits hypo de formule B_nH_{n+8} (B_nH_{n-8} sous sa forme de protonée) et qui a une forme de filet le polyèdre correspondant présente trois sommets vacants

Remarque générale : le choix d'un ou des sites vacants dans les géométries ouvertes (nido ; Archon ; hypo...) peut conduire à plusieurs isomères l'isomère observé est généralement le plus compact

II.3. La théorie (PSEP) :

Le terme des paires électroniques de squelette dans les polyèdres (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory) a été introduit pour la première fois par Méson et collaborateurs [10]. Mais les règles de cette théorie ont été développées par Wade et collaborateurs. Ces règles ont été établies initialement pour décrire la corrélation entre le nombre d'électrons de valence d'un cluster borane et sa géométrie, et ont été étendues par la suite aux clusters d'éléments de métaux de transitions, aux clusters organométalliques et aux clusters mixtes. Selon cette théorie les électrons sont délocalisés sur l'ensemble de la cage cluster au lieu de les considérer comme associés à des liaisons à deux centres et à deux électrons. Ces liaisons ne peuvent pas être rationalisées par la règle de l'octet ou la règle des 18 électrons. Pour un cluster polyédrique donné, la détermination du nombre d'électrons de squelette ou bien des paires électroniques de squelette permet la prévision de la structure de ce cluster. La différence entre le nombre d'électrons de valence et le nombre d'électrons de squelette est donné par le nombre d'électrons engagés pour faire des liens covalents et des électrons non liants. Selon le formalisme de la règle PSEP, un cluster clos à n atomes de squelette possède $n+1$ orbitales de squelette liantes (ou non liantes) occupées par $n+1$ paires électroniques de Squelette Représenté dans le tableau 1-Tableau 1: différentes structures polyédriques clos ; nido ; arachno et hypo borane respectivement :

Géométrie	Série	Exemples	Remarque	Nombre de PES
<i>Closo</i> « cage »	$B_nH_n^{2-}$	$n = 6-12$	Cage polyèdre <i>closo</i>	$n + 1$
<i>Nido</i> « nid »	B_nH_{n+4}	$B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10}, B_{10}H_{14}$	Enlèvement d'un sommet de <i>closo</i>	$n + 2$
	$B_nH_{n+3}^{1-}$	$B_4H_7^{1-}, B_5H_8^{1-}, B_9H_{12}^{1-},$ $B_{10}H_{13}^{1-}$	Enlèvement d'un H de B_nH_{n+4}	
	$B_nH_{n+2}^{2-}$	$B_{10}H_{12}^{2-}, B_{11}H_{13}^{2-}$	Enlèvement de 2 H de B_nH_{n+4}	
<i>Arachno</i> « toile d'araignée »	B_nH_{n+6}	$B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, B_8H_{14}$	Enlèvement d'un sommet de <i>nido</i>	$n + 3$
	$B_nH_{n+5}^{1-}$	$B_2H_7^{1-}, B_3H_8^{1-}, B_5H_{10}^{1-},$ $B_9H_{14}^{1-}$		
	$B_nH_{n+4}^{2-}$	$B_{10}H_{11}^{2-}$		
<i>Hypo</i> « filet »	B_nH_{n+8}		Enlèvement d'un sommet d' <i>arachno</i>	$n + 4$
	$B_nH_{n+7}^{1-}$			
	$B_nH_{n+6}^{2-}$	$B_5H_{11}^{2-}$		

Les nombres d'électrons de valence d'un cluster, *closo*, *nido*, *arachno* et *hypo* sont, Respectivement :

- $4n + 2$, $4n + 4$, $4n + 6$ et $4n + 8$ pour les clusters d'éléments du bloc p. $14n + 2$, $14n + 4$, $14n + 6$ et $14n + 8$ pour les clusters d'éléments du bloc d.

II .3.1.Extension de la théorie PSEP:

L'analogie entre les boranes qui sont des espèces déficientes en électrons et les clusters de métaux de transitions qui sont riches en électrons est la base des travaux de Hoffmann et collaborateurs [11] qui ont permis d'étendre la règle PSEP aux grandes variétés des clusters

II .3.2. Limites d'extension de la méthode PSEP :

Généralement dans les clusters de platine, de palladium et d'or, le comptage électronique n'est pas établi par la théorie des paires d'électrons de squelette, comme dans le cas des clusters boranes, carboranes et clusters d'éléments de métaux de transitions [12]. Ces clusters possèdent un nombre d'électrons de valence différent de celui prévu par cette théorie [12]. Citons à titre d'exemple, le cluster tétraédrique de platine $Pt_4(PR_3)_4H_8$ qui possède 56 électrons de valence tandis que la règle PSEP prévoit, pour ce composé, 58 électrons de valence. Nous avons vu que les règles de la théorie PSEP ne s'appliquent qu'aux clusters qui sont analogues aux boranes. Aussi le comptage d'électrons dans les clusters possédants des

fragments non coniques, tel que ML₄ n'obéissent pas à ces règles. La principale limitation de la théorie PSEP vient de l'analogie isolable. Tel que, les orbitales moléculaires frontières (OMF) des fragments présentent quelques différences en énergie et en étendue spatiale. En effet, la structure électronique d'un cluster organométallique et celle analogue d'un cluster borane, ne représentent pas une identité absolue. En particulier, l'écart énergétique entre la bande des OM liantes, non liantes et la bande des OM anti liantes est généralement plus faible dans le cas des clusters organométalliques. Il arrive même que certaines orbitales faiblement anti liantes, situées à basse énergie, se retrouvent peuplées, conduisant ainsi à des clusters à compte excédentaire d'électrons, c'est le cas du cluster closo P₂ (p-Toluène)₂ [Fe (CO)₃]₄, qui adopte la géométrie d'un octaèdre et possède 8 PES au lieu de 7 PES prévue par la théorie PSEP [13]. D'autres clusters de compte électronique déficitaire sont observés, tel le cluster closo V₂ (Ph)₂C₆H₆ qui possède 6 PES au lieu de 9 PES[14] Notons que ce cluster adopte la géométrie d'une pyramide à base hexagonale

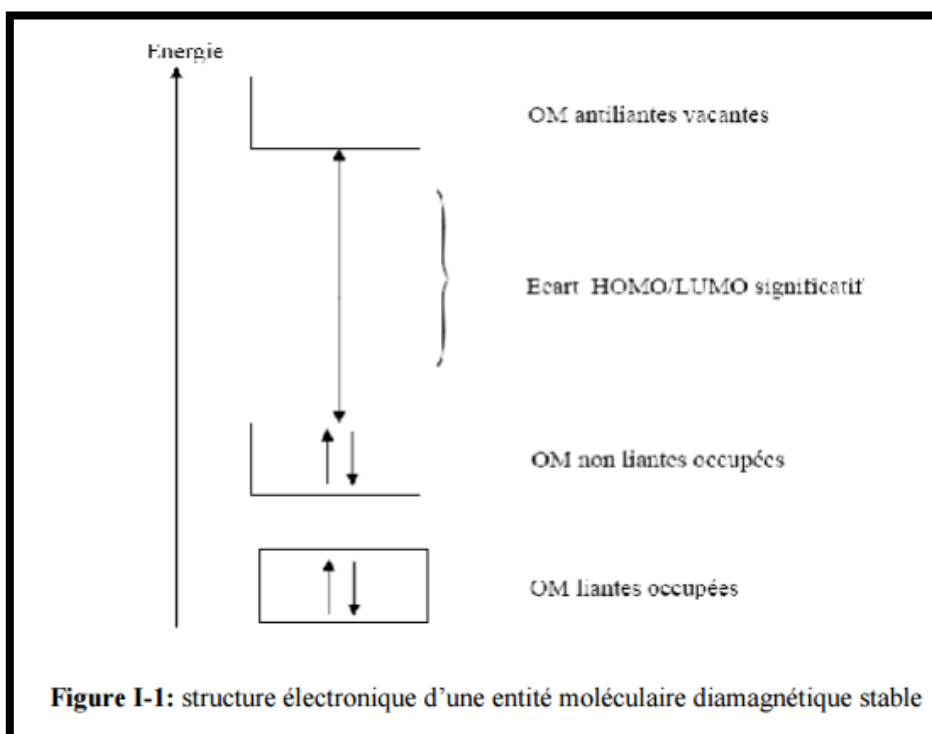
II .4.général des règles de comptage électronique:

La structure des clusters a depuis longtemps fasciné les chimistes et leur a inspiré de nombreuses théories cherchant à rationaliser leur mode de liaison [15]. La plus part de ces théories ont visé à établir une relation entre le compte électronique d'un cluster et sa géométrie. En fait, il ne faut pas perdre de vue qu'un cluster est une molécule. Or, pour toute molécule stable, il existe une relation entre son compte électronique et sa structure. Cette relation est la conséquence d'une loi très générale en chimie de coordination qui stipule que lorsqu'une entité moléculaire diamagnétique a toutes ses orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes occupées et toutes ses OM antillaises vacantes, celle-ci est stable thermodynamiquement et cinétiquement [16]. Une telle situation est schématisée sur la figure. Elle correspond à un grand écart énergétique HOMO/LUMO, ce qui comprend aisément, sur le plan de la stabilité thermodynamique, la nécessité de peupler

Les OM liantes et l'interdiction d'occuper les OM antillaises. L'occupation ou non des OM Non-liantes apparaît à première vue plutôt neutre sur le plan thermodynamique. Il existe en effet des exemples de molécules stables présentant des OM non-liantes vacantes. Ce n'est cependant généralement pas le cas, car une occupation partielle du bloc des OM non-liantes correspond souvent à un faible écart énergétique HOMO/LUMO. Cela entraîne une instabilité de type Jahn-Teller, qui n'est pas autre chose qu'une certaine forme d'instabilité thermodynamique [15]. Dans ce cas, la molécule pourra exister mais avec une structure

Différente de la structure considérée, dérive de cette dernière par distorsion. D'autre part, l'occupation non complète des OM non-liantes correspond à une situation où l'on a des Niveaux vacants à basse énergie et donc très accepteurs, ce qui confère à la molécule une Particulier par sa topologie, la relation structure/compte d'électrons apparaît donc instabilité cinétique [17].

Le nombre d'OM liantes et non-liantes étant déterminé par la structure de la molécule, et en Évidente.



II .4.1. Les règles de comptage d'électrons des systèmes délocalisés:

J.W. Lauher a proposé une approche empirique basée sur une étude en méthode Huckel étendue d'un grand nombre de clusters. Il a ainsi proposé, pour chaque arrangement structural un compte électronique favorable qui satisfait le principe de la structure à couche fermée [18]. Une autre voie basée sur une approche topologique de la structure des clusters a été développée. C'est R. B. King qui a ouvert cette voie en s'appuyant sur la théorie des graphes [19]. La théorie topologique de comptage électronique est une méthode plus récente, Teo a développé une théorie topologique basée sur la théorie d'Euler [20]. Ce théorème s'exprime par l'équation: $E = V + F - 2$ ou V, E et F sont respectivement les nombres de sommets, d'arêtes et des faces. Assumant qu'un cluster est formé d'atomes de métaux de transition, tous satisfont la règle des 18 électrons, le nombre d'électrons de valence métallique

est donné par: $EVM = (18 \times V) - (2 \times E)$. En combinant cette équation avec la relation d'Euler on obtient

$EVM / 2 = (8 \times V) F + 2$. Pour les clusters qui ne satisfont pas la règle des 18 électrons, Teo a proposé d'introduire un paramètre d'ajustement X dans l'équation finale suivante :

$EVM / 2 = (8 \times V) F + 2 + X$, X représente ici le nombre des paires d'électrons en excès. La valeur de X dépend de la nature et la taille de cluster. La signification de X a été interprétée par Teo comme étant le nombre d'OM de squelette antillaises manquantes par rapporta un système localisé. En d'autres termes $X = E - A$, ou A est le nombre d'OM antillantes du squelette. Cette théorie a été étendue par la suite aux clusters mixtes des éléments du groupe principal et des transitions et aux clusters bi- dimensionnels qui en principe obéissent tous la relation générale suivante: $EVM / 2 = (3 \times V_e) + (8 \times V_m) - F + \epsilon + X$ où EVC est le

Nombre d'électrons de valence du cluster, V_e et V_m sont respectivement les nombres décommets occupés par les éléments du groupe principal et les métaux de transition et $\epsilon = 1$ et 2 définit la dimension 2 et 3 respectivement du système. Dans cette théorie T est appelé nombre de paires d'électrons topologique, il est lié au nombre PES (B) (Paires d'Electrons Squelette) [21] par la relation suivante : $T = (3 \times V_e) + (6 \times V_m) + B$.

II .4.2. les règle de comptage électronique des modèles localisés :

Comme exprimé ci-dessus, la stabilité thermodynamique d'une molécule correspond à la L'occupation de toutes les OM liantes et nom liantes. La molécule est d'autant plus stable que L'écart énergétique HOMO/LUMO est grand. C'est cet écart HOMO/ LUMO qui confère à la molécule sa stabilité vis-à-vis d'une distorsion de Jahn-Teller. Pour un grand nombre de Molécules organométalliques, cette relation entre l'arrangement structural et le compte

D'électrons se confond avec la règle des dix-huit électrons [22]. Cette règle est basée sur un modèle qui localise la liaison chimique (liaison à deux centres / deux électrons). Elle se démontre facilement à l'aide du diagramme orbitélaire d'un complexe $M L_n$ représenté sur la figure10 [23]. M est un métal de transition possédant 9 orbitales atomique de valence.

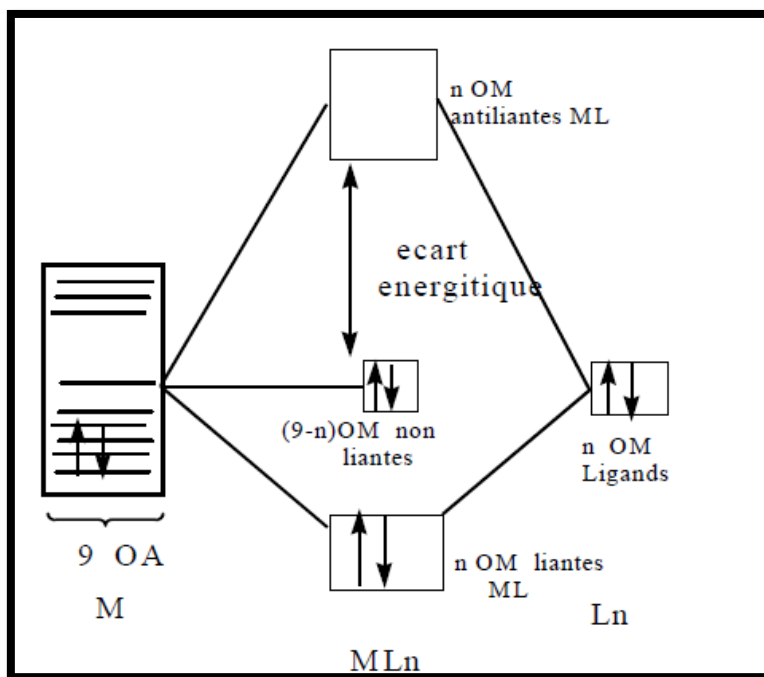


Figure 10 : Diagramme d'interaction orbitale pour un fragment ML_n .

L est un ligand de type σ donneur deux électrons et possède une orbitale frontière σ (OF) non liante. Dans un système à liaison localisées (liaison à deux centres/ deux électrons), les orbitales de ligands interagissent avec autant d'orbitales atomiques du métal pour donner lieu à orbitales moléculaires liantes et n orbitales moléculaires anti liantes. Les $9-n$ (OA) Métalliques qui n'interagissent pas restent donc non liantes. L'occupation des n OM Liantes et les $9-n$ OM non liantes, au total 9 OM liantes occupées conduit à la règle dite des dix-huit électrons. Cette règle confère au métal une configuration électronique $ns^2 (n-1) d^{10} np^6$. Le même principe appliqué au groupe principal conduit à la règle de l'octet. Lorsque la connectivité entre les atomes devient importante, comme souvent dans le cas des clusters, le modèle localisé sur lequel s'appuie la règle des dix-huit électrons ne peut plus s'appliquer correctement. Il faut alors faire appel à des modèles délocalisés pour décrire la structure électronique de ces composés.

Bibliographies

- [1] M. Born; R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457.
- [2] P. Botschwina, S. Schmatz, "The Structure, Energetics and Dynamics of Organic Ions", **1996**, John Wiley and Sons Ltd, Edited by T. Baer, C.Y. Ng and I. Powis
- [3] H. C. Languet-Higgins, *J. Chem. Phys.*, 1949, 46, 268.
- [4] diborane, fiche de données de sécurité. Paris. L'aire liquide. 1978.
- [5] (a): W. N. Lipscomb, *Science*, 1966, 153, 373. (b): L. Pauling ; Z. Weinbaum ; *Kristallogr.* 1934, 87, 181.
- [6] V. I. Bregadze. *Chem. Rev.* 1992, 92, 209.
- [7] J. Plešek; T. Jelínek; B. Štíbr ; S. Hermánek. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1988, 348.
- [8] Rudolph. R. W., *Acc. Chem. Res.* 1976, 9, 446.
- [9] <http://banzai.inc-rouen.fr/projci3/inorg/struct/differentes geometries.html>.
- [10] R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 96, 3802
- [11] Guillermo Gonzalez-Moraga, *Cluster Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [12] H. Vahrenkamp, D. Walter, *Organometallics*, 1982, 1, 874.
- [13] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H. J. Krauss, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 5479.
- [14] P. T. Chesky, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 5186. [15] K. J. Wade; *Chem., Chem. Soc. Commune.*, 1971, 792
- [16] (a): T. A. Albright; J. K. Burdett; M. H. Whangho; *Orbital interactions in chemistry*. Jhon Wiley et Sons: New York, 1985. (b) : Y. Jean ; F. Volatron. *Les orbitales moléculaires en chimie*, Ed. M.C. Graw Hill. 1990
- [17] S. Kahal, *These de l'université de Rennes I*, 1992 [18] (a) J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Sec.*, 1978, 100, 6305, (b) J. W. J. Lauher, *Am. Chem. Sec.*, 1979, 101, 2604. (c) J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Sec.*, 1986, 108, 1521. (d) J. W. Lauher, *catalysis*, 1980, 66, 273.
- [19] (a) R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. sec.*, 1977, 99, 7834, (b) R. B. King, *Chemical Application of Topology and graph theory*, Elseir Amsterdam, 1983, 99.
- [20] (a) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1251, (b) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 1257, (c) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 1627. (d) B. K. Teo, *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 4209.
- [21] (a) W. N. Lipscomb, *Science*, 1966, 153, 373. (b) T. A. Halgren, I. M. Peppermint, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1248. (c) D. A. Dixon, D. A. Klier, T. A. Halgern,

J.H. Hall, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc, 1977, 99, 6226. (d) D. A. Klier, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem, 1978, 17, 166. (e) R. N. Camp, D. S. Marynick, G. D. Graham, W.N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc, 1978, 100, 6781. (f) D. A. Kleier, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem, 1979, 18, 1312, M. L. McKee, W. N. Lipscomb, Inorg. Chem, 1985, 24, 765. [22] K. Wade, Transition Metal Clusters, B. F. G. Johnson, (Ed), John Wiley & Sons, Inc: New York, 1981, 193.

CHAPITRE III:

étude de la structure électronique des clusters NIDO boranes et leur dérivés apparentés carboranes et azaboranes

III.1. Etude de la stabilité du cluster-*nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et 7

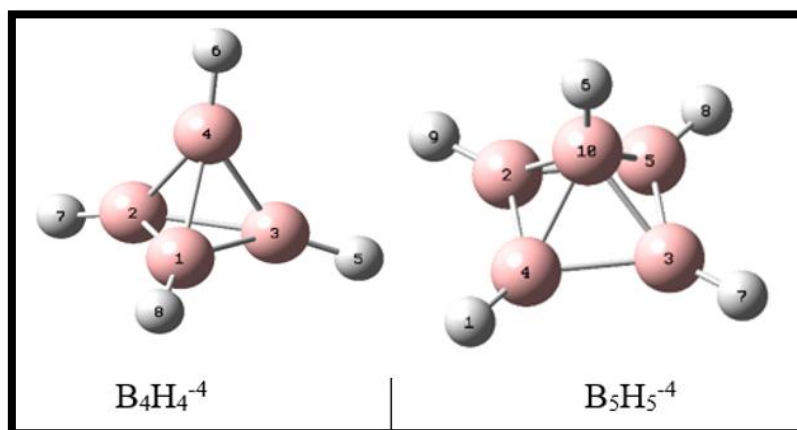
Les calculs effectués sur les différents clusters à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G. Le Tableau 1, résume les résultats concernant les gaps énergétiques HOMO/LUMO et les énergies totales des clusters *nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et 7 déterminés avec les différentes bases. Les structures moléculaires optimisées de ces clusters sont représentées sur la Figure 1.

Tableau 1: Energie totale et ΔE (HOMO-LUMO) pour $B_4H_4^{-4}$ et $B_5H_5^{-4}$ et $B_6H_6^{-4}$ et $B_7H_7^{-4}$ calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G.

	$B_4H_4^{-4}$	$B_5H_5^{-4}$	$B_6H_6^{-4}$	$B_7H_7^{-4}$
ΔE (HOMO-LUMO) (ev)	9.71	10.45	11.50	10.92
$T_{\text{ôt}}$ (ev)	-2692.84	-3381.63	-4096.67	-4755.39

Les résultats du Tableau 1, montrent que les clusters sont stable, cette stabilité justifiée par les écarts énergétiques significatifs (HOMO-LUMO).

III.1.1.La géométrie optimisée



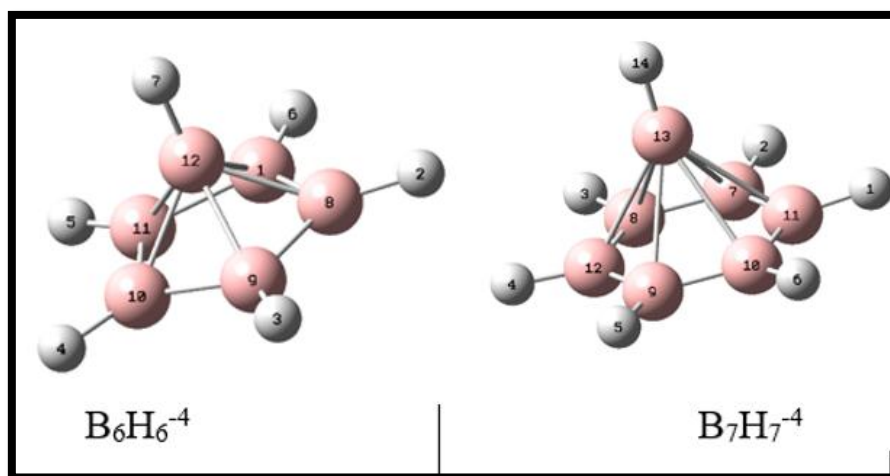


Figure 1 : Structures moléculaires optimisées des clusters $B_4H_4^{-4}$, $B_5H_5^{-4}$, $B_6H_6^{-4}$ et $B_7H_7^{-4}$

Les structures moléculaires optimisées des clusters *nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et 7 à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G * et 6-311G sont en très bon accord avec les structures expérimentales. Les distances optimisées (B-B) pour toutes les géométries, avec les différents niveaux de calcul quantique sont de l'ordre de 1.8 \AA , cette valeur est proche de la valeur optimale de la liaison Bor –Bor qui comprise entre 1.72 \AA et 1.85 \AA . Cette situation conduit à la stabilisation de la structure de ces géométries. Les écarts énergétiques (HOMO-LUMO) sont importants pour toutes les structures. Le tableau 02 résume les paramètres géométriques pour les clusters étudiés.

Tableau 2 : Distances interatomiques en \AA pour $B_4H_4^{-4}$ et $B_5H_5^{-4}$ et $B_6H_6^{-4}$ et $B_7H_7^{-4}$ Calculées avec la méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux (6-31G et 6-311G

$B_4H_4^{-4}$		$B_5H_5^{-4}$		$B_6H_6^{-4}$		$B_7H_7^{-4}$	
Distances	B3LYP	Distances	B3LYP	Distances	B3LYP	Distances	B3LYP
B_1-B_2	1.83	B_3-B_4	1.82	B_1-B_8	1.74	B_9-B_{12}	1.70
B_1-B_4	1.83	B_3-B_{10}	1.81	B_1-B_{10}	1.88	B_9-B_{13}	2.02
B_1-H_8	1.30	B_3-H_7	1.32	B_1-H_6	1.31	B_9-H_5	1.30
B_4-H_6	1.30	$B_{10}-H_6$	1.27	$B_{12}-H_7$	1.25	$B_{13}-H_{14}$	1.24

III.1.2. Fréquences des modes de vibration

Les résultats des fréquences des modes normaux de vibration infrarouge sont regroupés dans le tableau 03 pour les clusters *nido*- $B_nH_n^{-4}$ / n= 4, 5, 6 et 7.

Tableau 03 : Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en km/mol du $B_4H_4^{-4}$ et $B_5H_5^{-4}$ et $B_6H_6^{-4}$ et $B_7H_7^{-4}$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*

	fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)					
$B_4H_4^{-4}$	-369.556 E:0.000	-369.555 E:0.000	458.538 T2:89.304	458.538 T2:89.304	458.538 T2:89.304	524.586 E:0.000
	524.586 E:0.000	616.224 T1:0.000	616.224 E:0.000	616.226 T1:0.000	722.347 T2:90.028	722.347 T2:90.028
	722.348 T2:90.027	862.062 A1:0.000	1733.476 T2:1416.137	1733.476 T2:1416.137	1733.476 T2:1416.137	1850.649 A1:0.000

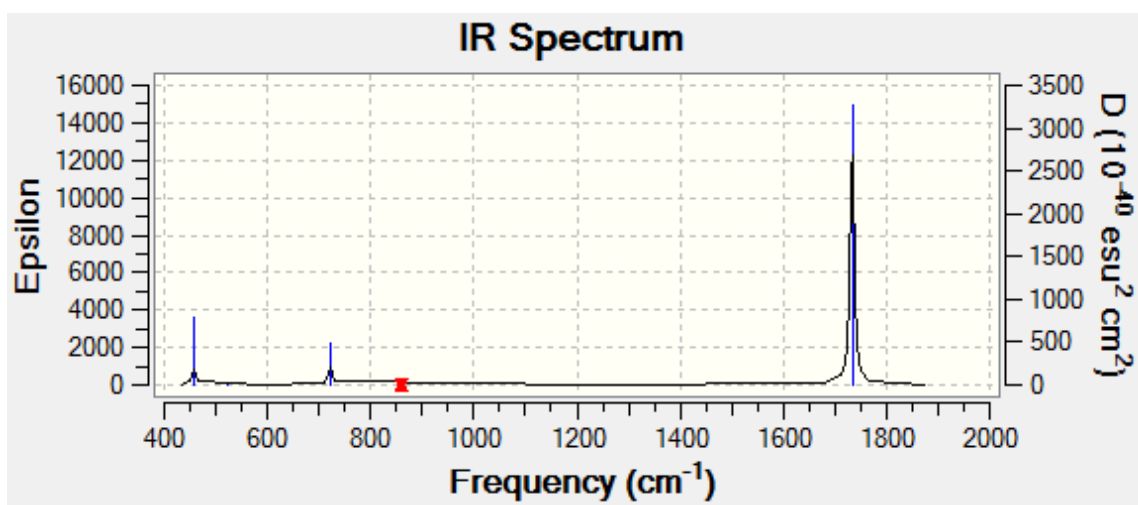
	fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)					
$B_5H_5^{-4}$	353.325 E:4.121	353.325 E:4.121	382.588 B2:0.000	482.249 E:193.509	482.249 E:193.509	512.606 A1:30.104
	598.641 B1:0.000	659.662 B2:0.000	673.878 E:40.666	673.878 E:40.666	791.234 B2:0.000	805.748 A1:8.324
	818.826 B1:0.000	853.968 E:18.833	853.968 E:18.833	856.675 A2:0.000	988.630 A1:78.014	1023.847 E:226.860
	1023.847 E:226.860	1677.654 E:2251.758	1677.654 E:2251.758	1680.250 B2:0.000	1804.900 A1:8.697	2045.292 A1:895.041

	fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)
--	--

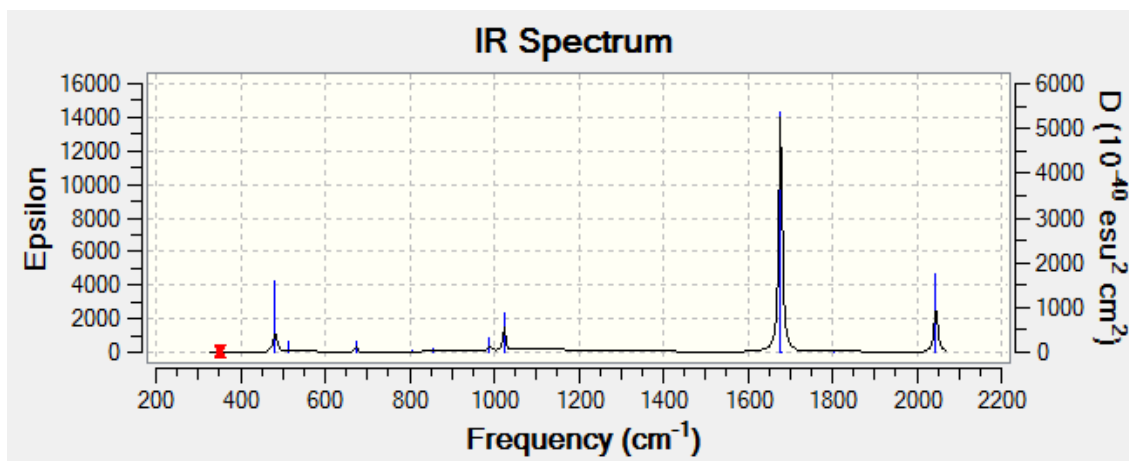
B ₆ H ₆ ⁻⁴	449.727 E2 :0.000	499.727 E2 :0.000	504.412 E1 :2.379	504.412 E1;2.379	515.613 A1:0.245	584.015 E2:0.000
	584.015 E2;0.000	687.705 E1:8.656	687.705 E1:8.656	744.354 E2;0.000	744.354 E2:0.000	753.322 E1:58.293
	753.322 E1:58.293	795.367 A1:11.202	815.356 E2;0.000	815.356 E2:0.000	918.943 E1:0.000	918.943 E1:0.000
	952.255 A1:119.858	974.973 E2:0.000	974.973 E2:0.000	996.289 A2:0.000	1101.696 E1:221.042	1101.696 E1:221.042
	1736.005 E2:0.000	1736.005 E2:0.000	1788.011 E1:2637.315	1788.011 E1:2637.315	1879.240 A1:101.956	2156.951 A1:906.221

fréquences (Wi en cm-1) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
B ₇ H ₇ ⁻⁴	311.767 E2:0.000	311.767 E2:0.000	357.147 E1:0.398	466.205 A1:4.915	357.147 E1:0.398	386.563 E2:0.000
	386.563 E2:0.000	502.596 B2:0.000	690.010 A1:5.364	727.262 E1:0.553	727.262 E1:0.553	737.058 B2:0.000
	788.582 E1:16.806	788.582 E1:16.806	842.651 B2:0.000	843.002 A1:153.117	843.885 E2:0.000	843.885 E2:0.000
	867.855 B1:0.000	871.310 E2:0.000	871.310 E2:0.000	938.529 E1:30.876	938.529 E1:30.876	980.435 B1:0.000
	1076.883 A2:0.000	1147.274 E2:0.000	1147.274 E2:0.000	1149.868 E1:189.044	1149.868 E1:189.044	1768.223 B2:0.000
	1781.946 E2:0.000	1781.946 E2:0.000	1853.447 E1:3073.025	1853.447 E1:3073.025	1947.036 A1:258.49	2282.217 A1:789.349

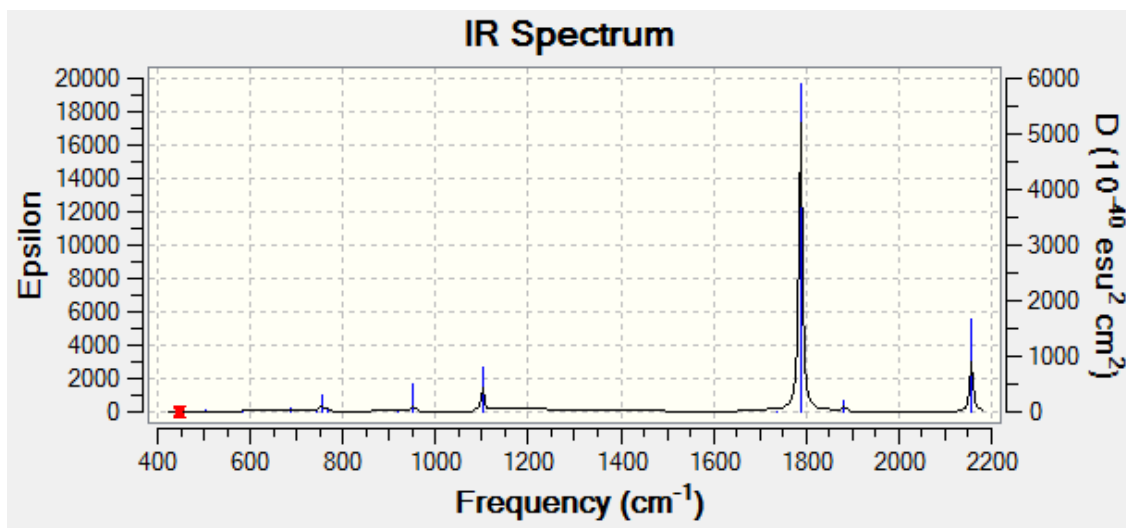
Nous reportons dans le Tableau 3, les résultats des fréquences des modes normaux de vibration IR des clusters *nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et 7 . L'analyse des résultats de ce tableau montre que les fréquences sont réelles, ce qui permet de conclure que les clusters *nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et 7 correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H, obtenues dans nos calculs sont situées dans les intervalles (1600 cm^{-1} - 2200 cm^{-1}), tandis que, la déformation de la cage est négligeable, apparaît aux alentours de 1000 cm^{-1} . La figure 2 représente les spectres de vibration pour les clusters *nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et 7 obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle B₃LYP aux niveaux 6-31G*.



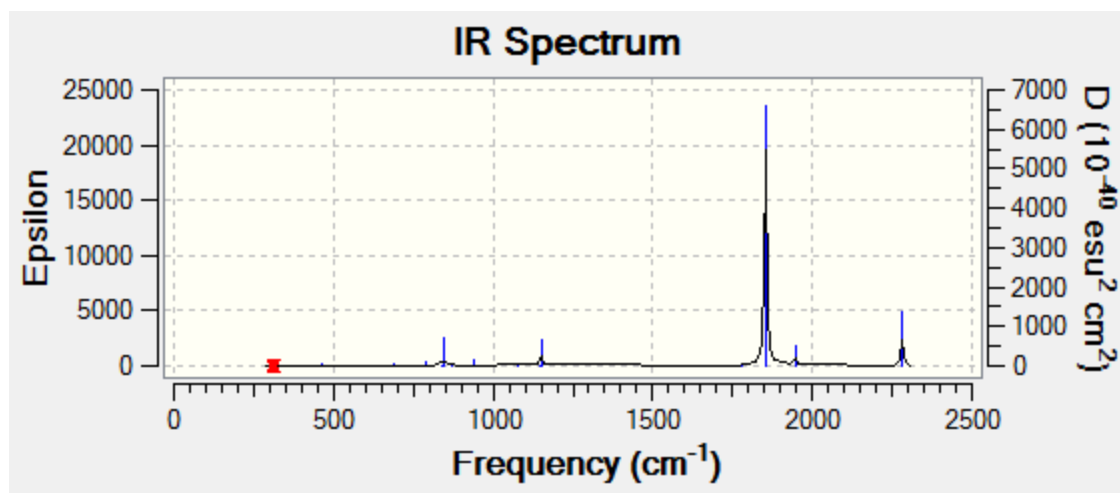
Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster $B_4H_4^{-4}$



Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster $B_5H_5^{-4}$



Spectre théorique des fréquences de vibration IR du cluster $B_6H_6^{-4}$



Spectre théoriques des fréquences de vibration IR du cluster $B_7H_7^{-4}$

Figure 02 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des clusters *nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et 7

L'analyse des spectres clusters *nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et 7 donnés sur la Figure 2, montre que les valeurs d'intensité les plus élevées correspondent aux pics relatifs aux élongations des liaisons B-H pour tous les clusters

III.1.3. L'analyse des charges de Mulliken

Dans le tableau 04 sont présentées les charges nettes de Mulliken pour les atomes des clusters *nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et 7

Tableau 4 : Charges nettes de Mulliken du $B_4H_4^{-4}$ et $B_5H_5^{-4}$ et $B_6H_6^{-4}$ et $B_7H_7^{-4}$ obtenues en méthode DFT//B3LYP/aux niveaux 6-31G * et 6-311G,

Atome	$B_4H_4^{-4}$	atome	$B_5H_5^{-4}$	atome	$B_6H_6^{-4}$	Atome	$B_7H_7^{-4}$
B1	-0.668234	B1	-0.530912	B1	-0.240463	B1	-0.196512
B2	-0.668234	B2	-0.530912	B2	-0.240463	B2	-0.196512
B3	-0.668234	B3	-0.530912	B3	-0.240463	B3	-0.196512
B4	-0.668234	B4	-0.530921	B4	-0.240463	B4	-0.196512
H5	-0.331766	B5	-0.713478	B5	-0.240463	B5	-0.196512
H6	-0.331766	H6	-0.235530	B6	-0.330617	B6	-0.196512
H7	-0.331766	H7	-0.220755	H7	-0.426610	B7	-0.168470
H8	-0.331766	H8	-0.235530	H8	-0.426610	H8	-0.394851
		H9	-0.235530	H9	-0.426610	H9	-0.394851
		H10	-0.235530	H10	-0.426610	H10	-0.394851
				H11	-0.426610	H11	-0.394851
				H12	-0.334016	H12	-0.394851
						H13	-0.394851
						H14	-0.283352

A partir des résultats du Tableau 04, nous pouvons constater que les charges des atomes du Bor sont les plus négatives. Ce résultat est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques.

III- Etude des clusters de type $EB_{n-1}H_n^{-3}$ / $E=C$ et N et $n=5$

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la substitution d'un groupement BH par un groupement CH^+ cette substitution fondée sur le concept de l'analogie isolobale.

III.2.1. étude de la stabilité du cluster $\text{CB}_4\text{H}_5^{-3}$.

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G ont été effectués sur les deux isomères du cluster $\text{CB}_4\text{H}_5^{-3}$, les résultats des paramètres énergétiques obtenus sont regroupés dans le Tableau 05.

Tableau 05 : énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des isomères . $1\text{-CB}_3\text{H}_4^{-3}$ et $2\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	$\text{CB}_4\text{H}_5^{-3}$	
	$1\text{-C B}_4\text{H}_5^{-3}$	$2\text{-C B}_4\text{H}_5^{-3}$
$\Delta E (\text{HOMO-LUMO}) (\text{ev})$	11.53	11.16
E_{TOT}	-3753.89	-3754.43
$E_{\text{rel}} (\text{Kcal/mol})$	33.82	00

Les deux isomères du cluster $\text{CB}_4\text{H}_5^{-3}$ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, L'analyse des résultats du Tableau 5 indique que l'isomère $2\text{-C B}_4\text{H}_5^{-3}$ est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et l'autre isomère $1\text{-C B}_4\text{H}_5^{-3}$, est égale à, 33.82 Kcal/mol au niveau 6-31G* notons que dans l'isomère $2\text{-C B}_4\text{H}_5^{-3}$ l'atome de carbone est situé dans la position équatoriale.

III.2.2. Les géométries optimisées

Le tableau 06 et la figure 03 présentent respectivement les paramètres géométriques et les structures moléculaires optimisées des clusters $1\text{-C B}_4\text{H}_5^{-3}$ et $2\text{-C B}_4\text{H}_5^{-3}$

Figure 03 : Structures moléculaires optimisées des clusters $1\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$ et $2\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$ au niveau 6-31G*

Tableau 06 : Distances interatomiques en Å pour les clusters **1-CB₄H₅⁻³** et **2-CB₄H₅⁻³**
Calculées avec la méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux (6-31G* et 6-311G)

1-CB ₄ H ₅ ⁻³		2-CB ₄ H ₅ ⁻³	
Distances	B3LYP/6-31G*	Distances	B3LYP/6-31G*
B ₄ -B ₃	1.69	B ₃ .B ₉	1.60
B ₄ -C ₁₀	1.60	B ₃ -C ₁₀	1.69
C ₁₀ -H ₆	1.08	C ₁₀ .H ₆	1.08
B ₄ -H ₁	1.08	B ₉ .H ₅	1.08

A partir des résultats du Tableau 06 et de la figure 03, nous pouvons constater que l'isomère le plus stable est 2-CB₄H₅⁻³ cela du a la position de l'atome du carbone (position équatoriale) cette situation conduit à la minimisation de nombre de contacte carbone -B

III.2.3. Fréquences des modes de vibration

Le tableau 07 et la figure 03 regroupent respectivement les résultats des fréquences des modes normaux de vibration infrarouge et les spectres IR pour les isomères du cluster CB₄H₅⁻³

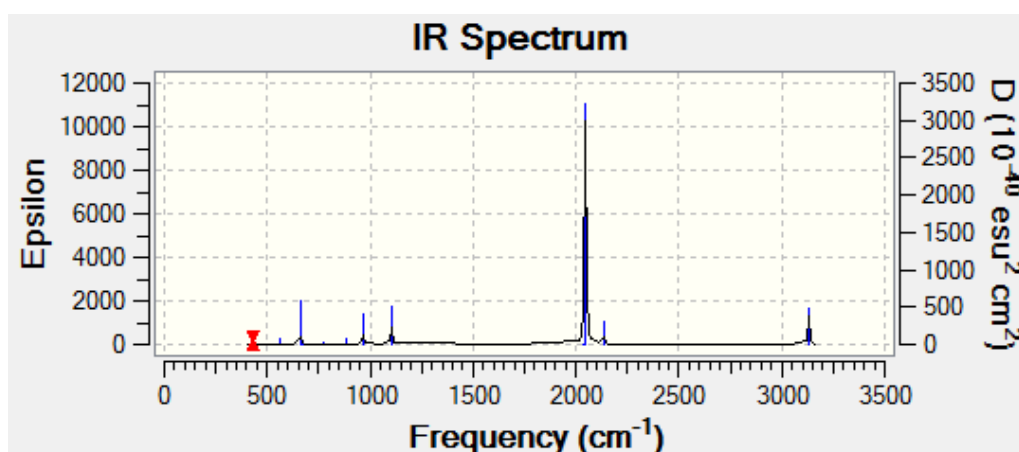
Tableau 07 : Les fréquences de vibration (Wi en cm⁻¹) et l'intensité IR en km/mol) du **1-CB₄H₅⁻³** et **2-CB₄H₅⁻³** Calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*

	fréquences (Wi en cm-1) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)					
1CB ₄ H ₅ ⁻³	433.750	433.750	453.157	560.699	658.883	658.883
	E1/9.803	E1/9.803	B2/0.000	A1/11.015	E1/96.381	E1/96.381
	668.194	689.049	777.844	777.844	842.136	855.391
	B1/0.000	B2/0.000	E1/4.075	E1/4.075	B1/0.000	B2/0.000
	884.249	900.065	963.895	963.895	1103.111	1103.111
	A1/15.421	A2/0.000	E1/97.784	E1/97.784	E1/60.676	E1/60.676
	1105.234	2037.062	2046.044	2046.044	2133.817	3131.549

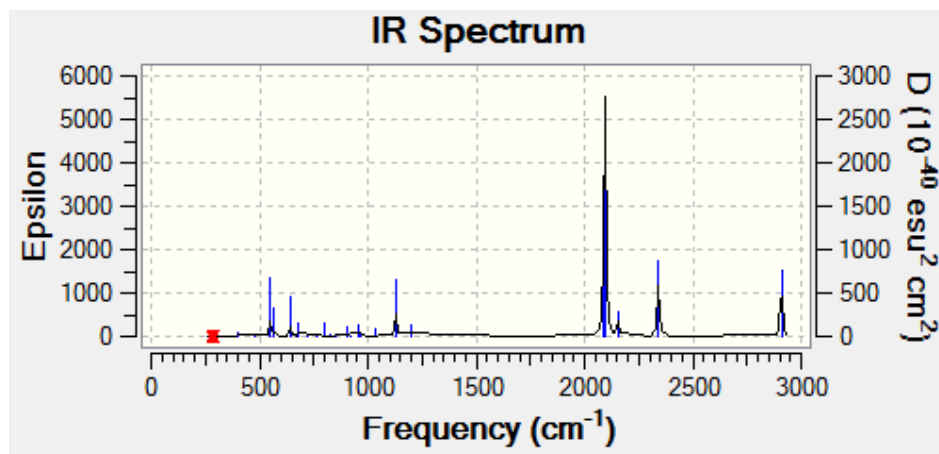
	A1/137.460	B2/0.000	E1/1645.905	E1/1645.905	A1/164.263	A1/383.560
--	------------	----------	-------------	-------------	------------	------------

	fréquences (Wi en cm ⁻¹) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)					
2-CB ₄ H ₅ ⁻³	282.830	402.050	477.190	548.376	562.674	641.550
	A/0.150	A/4.620	A/1.937	A/93.409	A/46.169	A/73.177
	678.223	725.675	766.062	796.230	823.433	855.133
	A/24.972	A/3.180	A/3.678	A/29.264	A/3.681	A/3.158
	901.211	917.614	952.931	962.856	1032.352	1128.382
A/25.859	A/1.435	A/28.756	A/10.180	A/20.517	A/185.452	
1195.852	2090.675	2096.754	2153.023	2341.996	2908.861	
A/35.861	A/630.767	A/1449.593	A/151.814	A/507.333	A/561.107	

Nous reportons dans le Tableau 3, les résultats des fréquences des modes normaux de vibration IR des isomères du clusters CB₄H₅⁻³. L'analyse des résultats de ce tableau montre que les fréquences sont réelles, ce qui permet de conclure que les clusters *nido*- B_nH_n⁻⁴/ n= 4, 5, 6 et 7 correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H, obtenues dans nos calculs sont situées dans les intervalles (1600 cm⁻¹-2200 cm⁻¹), tandis que, l'intensité des pics correspondant à la déformation de la cage est négligeable,



Spectre théorique des fréquences de vibration IR du cluster 1-CB₄H₅⁻³



Spectre théorique des fréquences de vibration IR du cluster 2-CB₄H₅⁻³

Figure04 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères du cluster CB₄H₅⁻³

Les deux isomères du cluster CB₄H₅⁻³ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G*, d'après les résultats du Tableau 5 et la figure 04 il est clair que les valeurs des fréquences sont toutes réelles ce qui permet de conclure que deux isomères du cluster CB₄H₅⁻³ correspondent à des états stationnaires. Les pics ayant les intensités les plus élevées relatives aux élongations des liaisons B-H avec une intensité moins importante liée aux élongations des liaisons C-H

III.2.4. L'analyse des charges de Mulliken

Le tableau résume les résultats des charges nettes de Mulliken pour les atomes des deux isomères du cluster CB₄H₅⁻³

Tableau 08 : Charges nettes de Mulliken des atomes des deux isomères du 1CB₄H₅⁻³ et obtenues en méthode DFT//B3LYP/aux niveaux 6-31G* et 6-311G,

Atomes	1-CB ₄ H ₅ ⁻³	Atomes	2-CB ₄ H ₅ ⁻³
B1	-0.292923	B1	-0.477345
B2	-0.292923	B2	-0.110748
B3	-0.292923	B3	-0.110748
B4	-0.292923	B4	-0.583219
H5	-0.198437	H5	-0.209837
H6	-0.087017	H6	-0.153560

H7	-0.198437	H7	-0.135434
H8	-0.198437	H8	-0.209837
H9	-0.198437	H9	-0.185154
C10	-0.947544	C10	-0.824118

A partir des résultats du Tableau 08, il est clair que les charges des atomes du carbone possèdent les valeurs les plus négatives. Ce résultat est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques ou les atomes les plus électronégatives possèdent toujours les valeurs les plus négatives

III.2.5. L'analyse orbitale :

Dans la figure ci-dessus sont regroupés les diagrammes des orbitales moléculaires frontières de la HOMO₋₂ vers la LUMO₊₂, les gaps énergétiques ΔE (HOMO-LUMO) ainsi que la localisation des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires

L'analyse des résultats de cette figure montre que les gaps énergétiques ΔE (HOMO-LUMO) sont significatifs pour les deux isomères ce qui justifie leur stabilité. Nous remarquons une similitude entre les deux diagrammes ainsi que la localisation des OA dans les OM en plus les orbitales occupées présentent un caractère liant

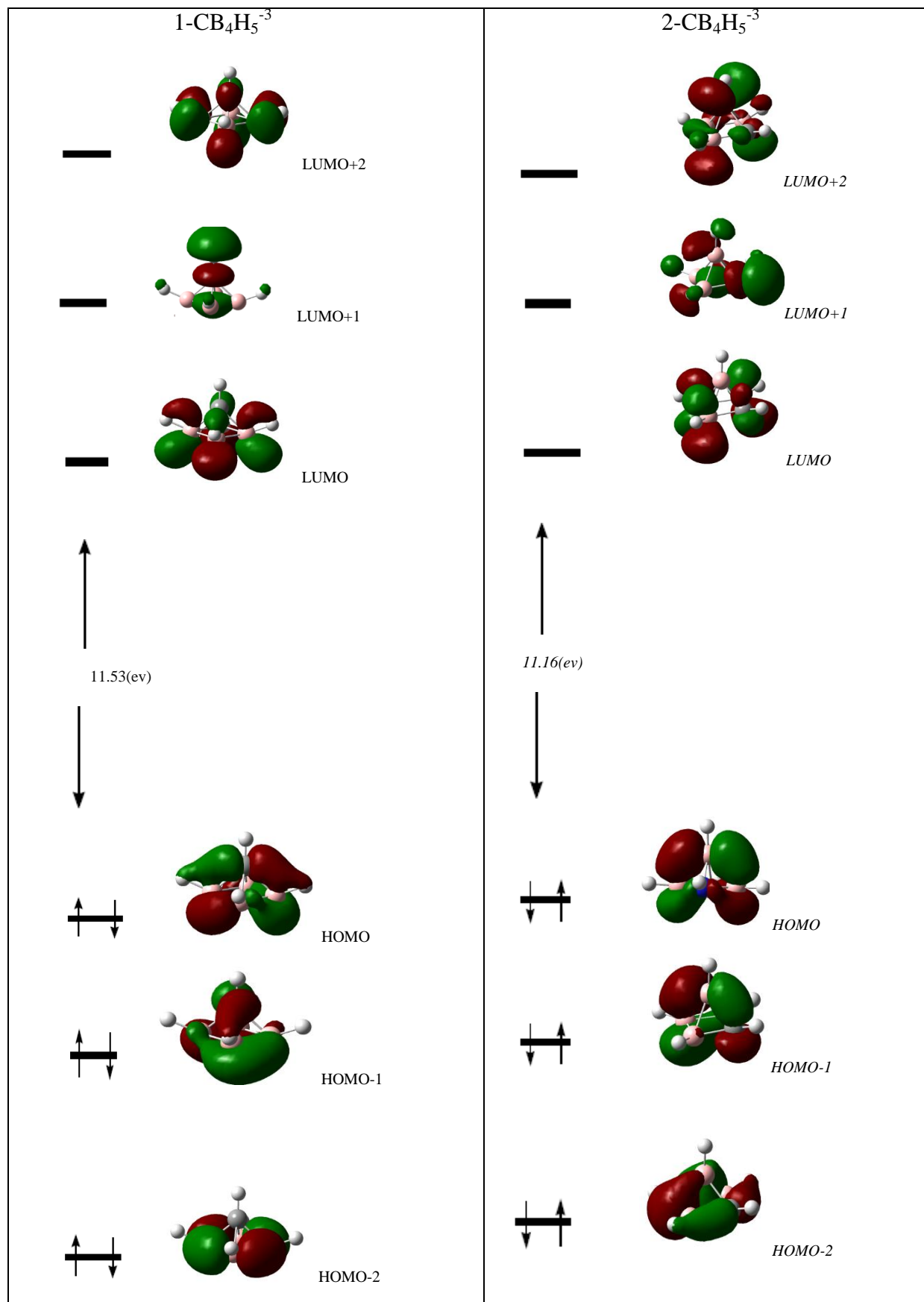


Figure 05: Diagramme des orbitales moléculaires des isomères du cluster $\text{CB}_4\text{H}_5^{-3}$

III.3. étude de la stabilité du cluster $\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$.

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G ont été effectués sur les deux isomères du cluster $\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$, les résultats des paramètres énergétiques obtenus sont regroupés dans le Tableau 05.

Tableau 09 : énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des isomères $1\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$ et $2\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	$\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$	
	$1\text{-C B}_6\text{H}_7^{-3}$	$2\text{-C B}_6\text{H}_7^{-3}$
$\Delta E (\text{HOMO-LUMO}) (\text{ev})$	12.23	11.17
ETOT	-5123.63	-5126.48
Erel (Kcal/mol)	178.49	00

Les deux isomères du cluster $\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, L'analyse des résultats du Tableau 9 indique que l'isomère $2\text{-C B}_6\text{H}_7^{-3}$ est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et l'autre isomère $1\text{-C B}_6\text{H}_7^{-3}$, est égale à, 178.49 Kcal/mol au niveau 6-31G* notons que dans l'isomère $2\text{-C B}_6\text{H}_7^{-3}$ l'atome de carbone est situé dans la position équatoriale.

Le tableau 09 et la figure 05 présentent respectivement les paramètres géométriques et les structures moléculaires optimisées des clusters $1\text{-C B}_6\text{H}_7^{-3}$ et $2\text{-C B}_6\text{H}_7^{-3}$

III.3.1 . Les géométries optimisées

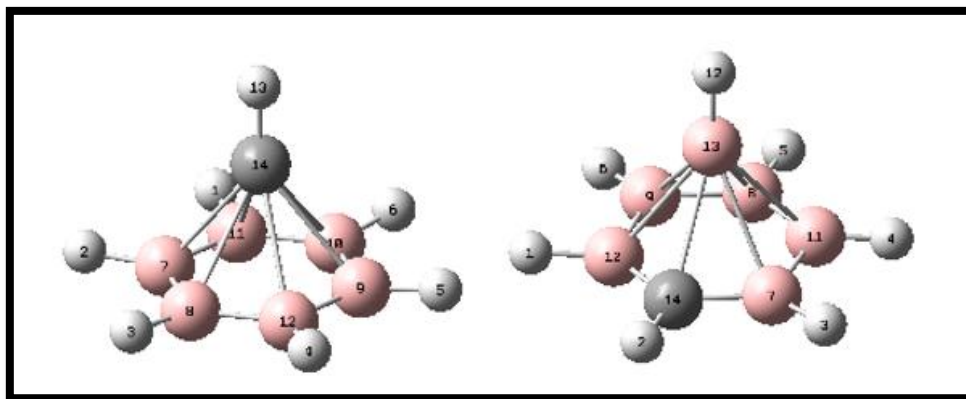


Figure 05 : Structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster $1CB_6H_7^{-3}$ et $1CB_6H_7^{-3}$ au niveau 6-31G*

Le tableau 10 et la figure 05 présentent respectivement les paramètres géométriques et les structures moléculaires optimisées des clusters 1- $CB_4H_5^{-3}$ et 2- $CB_4H_5^{-3}$

Tableau 10 : Distances interatomiques en Å pour $1CB_6H_7^{-3}$ et $2CB_6H_7^{-3}$ Calculées avec la méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux (6-31G et 6-311G

$1CB_6H_7^{-3}$		$2CB_6H_7^{-3}$	
Distances	B3LYP	Distances	B3LYP
$C_{14}-H_{13}$	1.17	B_7-C_{14}	1.36
$C_{13}-B_8$	2.19	$C_{14}-H_2$	1.09
B_8-B_{12}	1.38	$B_{13}-H_{12}$	1.17
B_8-H_4	1.13	$C_{14}-B_{13}$	2.16

A partir des résultats du Tableau 10 et de la figure 5 nous pouvons constater que l'isomère le plus stable est $2-CB_6H_7^{-3}$ cela du a la position de l'atome du carbone (position équatoriale) cette situation conduit à la minimisation de nombre de contacte carbone –Bor déstabilisante

III.3.2 . Fréquences des modes de vibration

Le tableau 11 et la figure 05 regroupent respectivement les résultats des fréquences des modes normaux de vibration infrarouge et les spectres IR pour les isomères du cluster $CB_4H_5^{-3}$

Tableau 11 : Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en km/mol du
 $1\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$ et $2\text{CB}_5\text{H}_7^{-3}$ Calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*

	fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)					
$1\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$	170.751	170.751	362.790	362.790	365.256	365.256
	E2/ 0.000	E2/ 0.000	E1/ 13.795	E1/ 13.795	E2/ 0.000	E2/ 0.000
	378.512	486.973	715.756	720.510	766.054	766.054
	B2/ 0.000	A1/ 1.418	B2/ 0.000	A1/ 2.891	E1/ 0.336	E1/ 0.336
	837.911	837.971	849.207	860.149	860.149	922.592
	E1/ 5.239	E1/ 5.239	B2/ 0.000	E2/ 0.000	E2 /0.000	B1/0.000
	933.650	933.650	943.424	1038.864	1038.864	1090.727
E2/ 0.000	E2 /0.000	A1/198.534	E1/ 32.179	E1/ 32.179	B1/0.000	
1120.575	1179.071	1179.071	1191.620	1191.620	2033.713	
B1/0.000	E2 /0.000	E2/ 0.000	E1/162.562	E1/162.562	B2/ 0.000	
2047.844	2047.844	2106.318	2106.31	2177.109	3196.671	
E2/ 0.000	E2 /0.000	E1/2117.036	E1/2117.036	A1/542.142	A1/206.236	

	fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)					
$2\text{CB}_5\text{H}_7^{-3}$	315.276	318.971	360.335 A"/	397.839	400.607	443.214
	A"/ 0.243	A'/1.357	2.0558	A'/ 0.2592	A'/ 0.891	A"/0.9844
	491.022	542.808	740.405	762.859	800.190	807.125
	A' /1.753	A'/1.213	A'/3.442	A"/ 3.539	A'/ 2.462	A'/ 4.415
812.220	826.090	851.813	863.589	879.753	882.349	
A"/ 9.636	A'/ 42.677	A'/58.066	A"/ 1.627	A'/ 3.515	A"/0.005	
920.251	935.742	945.417	1033.687	1067.570	1091.050	
A'/ 5.673	A"/17.540	A'/ 21.659	A"/0.001	A'/9.179	A"/ 1.255	

	1123.151	1167.207	1210.966	1266.977	1370.968	2060.836
	A"/42.546	A'/45.151	A"/30.269	A'/ 92.656	A"/ 5.766	A'/169.123
	2091.915	2107.506	2139.229	2180.893	2465.036	2975.860
	A"/ 1.356	A'/1382.333	A"/2215.611	A'/168.374	A'/504.895	A'/365.865

Les deux isomères du cluster $2\text{-CB}_6\text{H}_7^{-3}$ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G*, d'après les résultats du Tableau 15 et la figure 07 il est clair que les valeurs des fréquences sont toutes réelles ce qui permet de conclure que deux isomères du cluster $2\text{-CB}_6\text{H}_7^{-3}$ correspondent à des états stationnaires. Les pics ayant les intensités les plus élevées relatives aux elongations des liaisons B-H avec une intensité moins importantes liés aux elongations des liaisons C-H

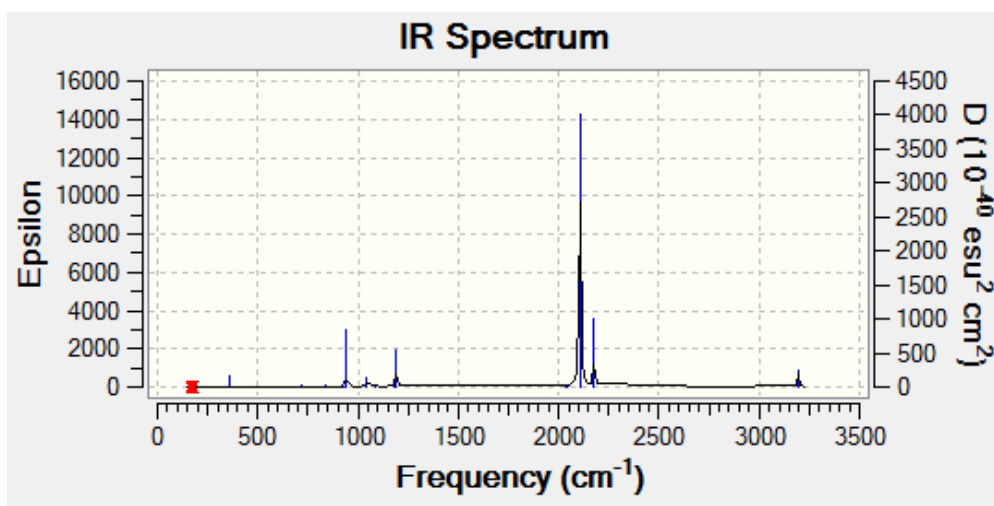


Figure 05 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster $1\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$

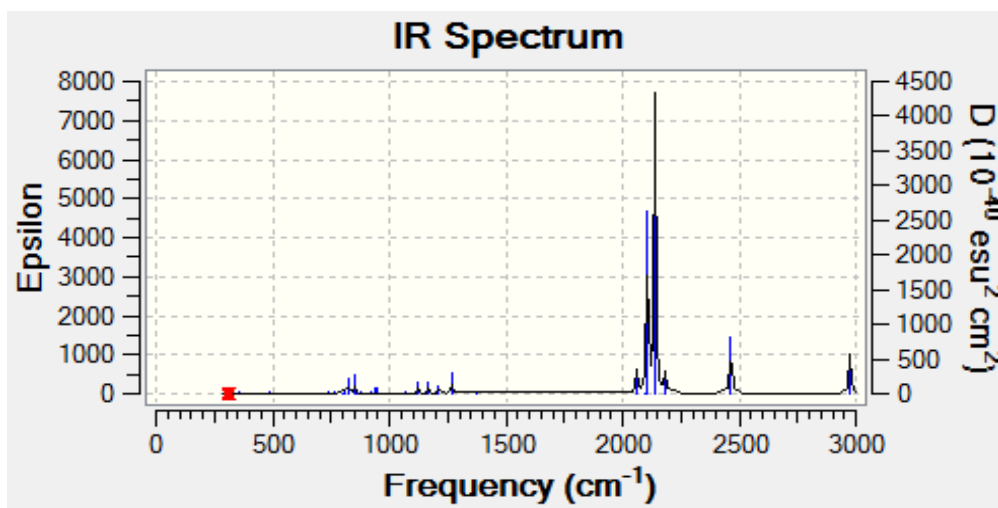


Figure 06 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster $2\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$

Les deux isomères du cluster $\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G*, d'après les résultats du Tableau 11 et la figure 06 il est clair que les valeurs des fréquences sont toutes réelles ce qui permet de conclure que deux isomères du cluster $\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$ correspondent à des états stationnaires. Les pics ayant les intensités les plus élevées relatives aux élongations des liaisons B-H avec une intensité moins importante liés aux élongations des liaisons C-H

III.3.3.L'analyse des charges de Mulliken

Le tableau 12 résume les résultats des charges nettes de Mulliken pour les atomes des deux isomères du cluster $\text{CB}_6\text{H}_7^{-3}$

Tableau 12 : Charges nettes de Mulliken du 1-C $\text{B}_6\text{H}_7^{-3}$ et 2-C $\text{B}_6\text{H}_7^{-3}$ Obtenues en méthode DFT//B3LYP/aux niveaux 6-31G * et 6-311G,

Atome	1C $\text{B}_6\text{H}_7^{-3}$	Atome	2C $\text{B}_6\text{H}_7^{-3}$
B1	-0.175422	B1	0.243582
B2	-0.175422	B2	0.052677
B3	-0.175422	B3	-0.481276
B4	-0.175422	B4	0.243582
B5	-0.175422	B5	-0.481276
B6	-0.175422	B6	-0.286557
H7	-0.211399	H7	-0.268116
H8	-0.211399	H8	-0.083803
H9	-0.211399	H9	-0.268116
H10	-0.211399	H10	-0.182627

H11	-0.211399	H11	-0.233967
H12	-0.211399	H12	-0.182627
H13	-0.023595	H13	-0.248244
C14	-0.655483	C14	-0.823231

A partir des résultats du Tableau 12 il est clair que les charges des atomes du carbone possèdent les valeurs les plus négatives. Ce résultat est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques ou les atomes les plus électronégatives possèdent toujours les valeurs les plus négatives .

III.4. étude de la stabilité du cluster $\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$.

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G ont été effectués sur les deux isomères du cluster $\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$, les résultats des paramètres énergétiques obtenus sont regroupés dans le Tableau 13.

Tableau13: énergie totale, relative et $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ des isomères $1\text{-NB}_4\text{H}_5^{-2}$ et $2\text{-NB}_4\text{H}_5^{-2}$ calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G

	$\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$	
	$1\text{-N B}_4\text{H}_5^{-2}$	$2\text{-N B}_4\text{H}_5^{-2}$
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	12.46	11.66
E_{TOT}	-4214.66	-4215.77
E_{rel} (Kcal/mol)	69.52	00

Les deux isomères du cluster $\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G* et 6-311G, L'analyse des résultats du Tableau 5 indique que l'isomère $2\text{-C B}_6\text{H}_7^{-3}$ est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et l'autre isomère $1\text{-C B}_4\text{H}_5^{-2}$, est égale à, 69.52 Kcal/mol au niveau 6-31G* notons que dans l'isomère $2\text{-NB}_6\text{H}_7^{-2}$ l'atome d'azote est situé dans la position équatoriale.

Le tableau 13 et la figure 06 présentent respectivement les paramètres géométriques et les structures moléculaires optimisées des clusters 1- $C B_4H_5^{-3}$ et 2- $C B_4H_5^{-3}$

III.4.1. Les géométries optimisées

Le tableau 14 et la figure 07 présentent respectivement les paramètres géométriques et les structures moléculaires optimisées des clusters 1- $NB_3H_4^{-2}$ et 2- $NB_3H_4^{-2}$

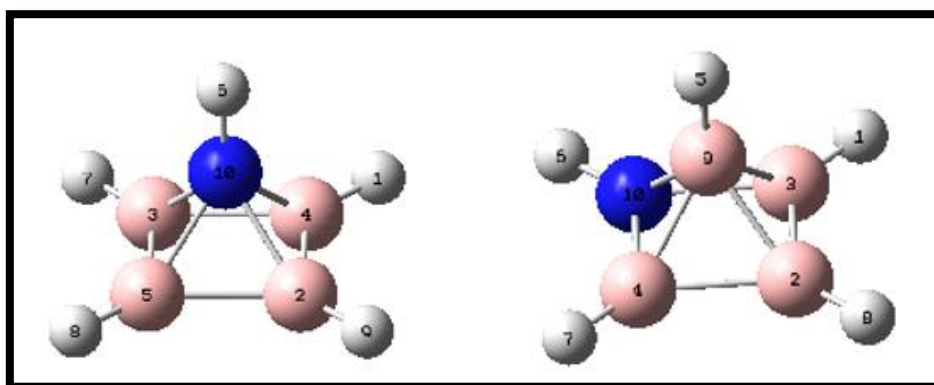


Figure 07 : Structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster 1.2 $NB_3H_4^{-2}$
au niveau 6-31G*

Tableau 14 : Distances interatomiques en Å pour $1NB_3H_4^{-2}$ et $2NB_3H_4^{-2}$ Calculées avec la méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux (6-31G et 6-311G

$1NB_3H_4^{-2}$		$2NB_3H_4^{-2}$	
Distances	B3LYP	Distances	B3LYP
B_3-B_5	1.69	$N_{10}-H_6$	1.08
B_3-N_{10}	1.60	B_4-N_{10}	1.69
B_3-H_7	1.08	B_4-H_7	1.08
$N_{10}-H_6$	1.08	B_4-B_9	1.60

III.4.2. Fréquences des modes de vibration

Le tableau 15 et la figure 07 regroupent respectivement les résultats des fréquences des modes normaux de vibration infrarouge et les spectres IR pour les isomères du cluster $NB_3H_4^{-2}$

Tableau 15: Les fréquences de vibration (ν_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en km/mol du

$1\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$ et $2\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$ Calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*

	fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)					
$1\text{NB}_4\text{H}_5^{-3}$	418.877	442.131	442.131	551.413	661.208	661.208
	B1/0.000	E/22.366	E/22.366	A1/19.515	E/0.004	E/0.004
	664.803	730.581	764.589	764.589	897.472	899.004
	B2/0.000	B1/0.000	E/3.166	E/3.166	B1/0.000	B2/0.000
	924.551	954.068	966.700	966.700	1100.117	1100.117
A1/5.364	A2/0.000	E/75.662	E/75.662	E/33.354	E/33.354	
1119.778	2305.112	2319.633	2319.633	2381.741	3726.276	
A1/215.486	B2/0.000	E/1178.889	E/1178.889	A1/132.537	A1/17.156	

	fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)					
$2\text{NB}_4\text{H}_5^{-3}$	150.950	415.931	481.312	591.454	614.510	679.132
	A"/10.588	A'/23.825	A'/61.986	A'/ 22.112	A"/11.101	A'/ 46.630
	736.274	751.785	804.092	811.525	845.458	867.115
	A"/16.026	A'/12.024	A"/3.344	A'/ 3.971	A'/ 1.431	A"/ 9.361
938.355	955.643	1002.416	1011.709	1046.320	1160.364	
A'/21.707	A"/12.961	A"/ 29.099	A'/8.783	A'/ 5.857	A'/166.675	
1215.693	2396.129	2449.304	2471.283	2566.915	3642.489	
A"/ 0.614	A'/508.867	A'/ 849.465	A'/27.120	A'/330.574	A'/ 58.270	

Les deux isomères du cluster $2\text{NB}_4\text{H}_5^{-3}$ ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G*, d'après les résultats du Tableau 15 et la figure 07 il est clair que les valeurs des fréquences sont toutes réelles ce qui permet de conclure que deux isomères du cluster $2\text{-NB}_4\text{H}_5^{-3}$ correspondent à des états stationnaires. Les pics ayant les intensités les plus élevées relatives aux élongations des liaisons B-H avec une intensité moins importante liés aux élongations des liaisons C-H

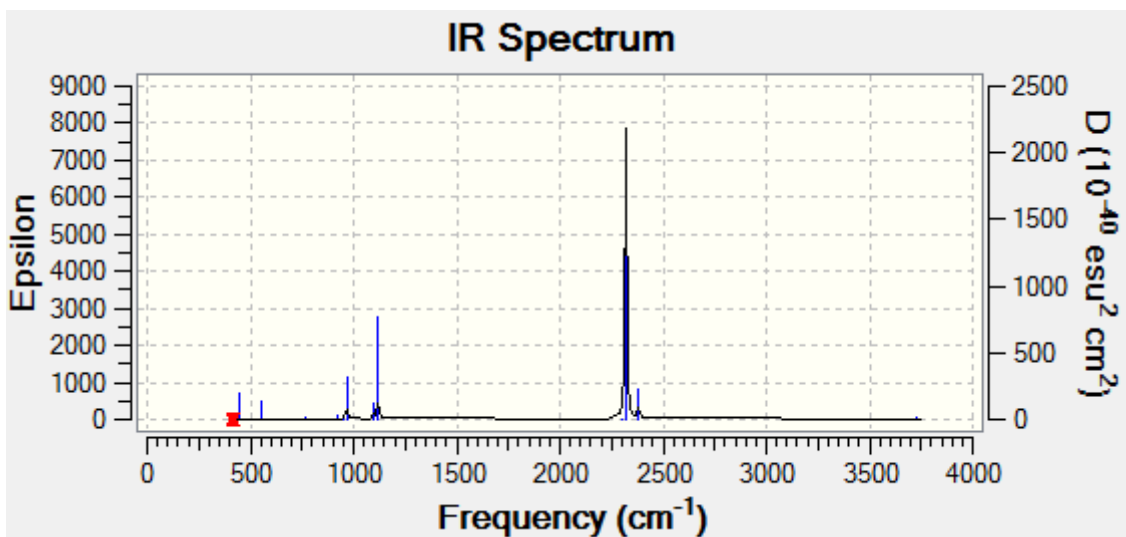


Figure 07 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster 1-NB₄H₅⁻²

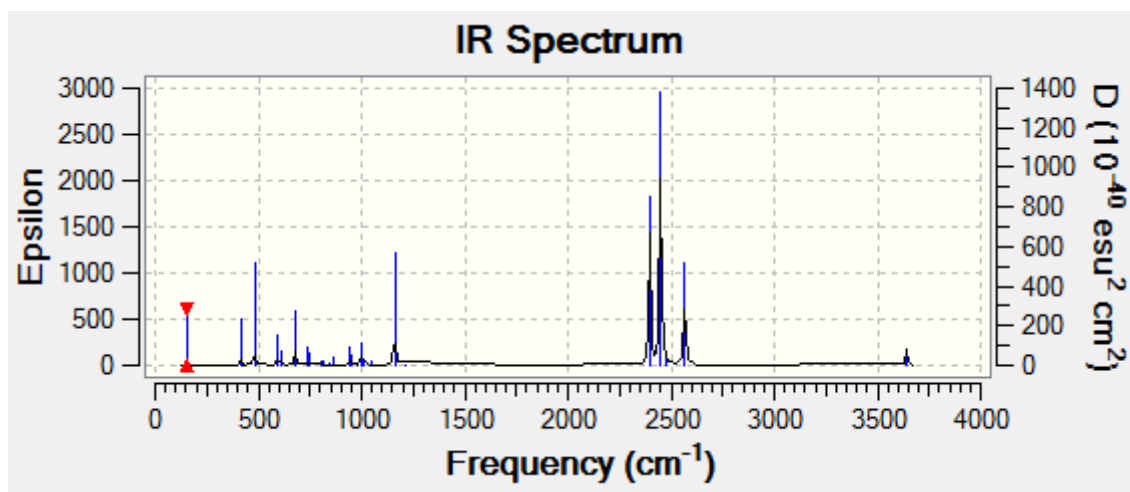


Figure 08 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster 2NB₄H₅⁻²

Les deux isomères du cluster 2-NB₄H₅⁻² ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G*, d'après les résultats du Tableau 15 et la figure 07 il est clair que les valeurs des fréquences sont toutes réelles ce qui permet de conclure que deux isomères du cluster 2-NB₄H₅⁻² correspondent à des états stationnaires. Les pics ayant les intensités les plus élevées relatives aux elongations des liaisons B-H avec une intensité moins importante liée aux elongations des liaisons C-H

III.4.3.L'analyse des charges de Mulliken

Tableau 16 : Charges nettes de Mulliken du 1N B₄H₅⁻² et 2N B₄H₅⁻² obtenues en méthode DFT//B3LYP/aux niveaux 6-31G * et 6-311G,

Atome	1N B ₄ H ₅ ⁻²	atome	2N B ₄ H ₅ ⁻²
B1	-0.134514	B1	0.040918
B2	-0.134514	B2	0.050920
B3	-0.134514	B3	0.050920
B4	-0.134514	B4	-0.375455
H5	-0.163841	H5	-0.289864
H6	-0.192122	H6	0.000000
H7	-0.163841	H7	0.000000
H8	-0.163841	H8	0.000000
H9	-0.163841	H9	0.000000
N10	-0.998699	N10	-0.613696

A partir des résultats du Tableau16, il est claire que les charges des atomes du azote possèdent les valeurs les plus négatives. Ce résultat est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques ou les atomes les plus électronégatives possèdent toujours les valeurs les plus négatives

III.4.4. L'analyse orbitalaire :

Dans la figure ci-dessus sont regroupés les diagrammes des orbitales moléculaires frontières de la HOMO₋₂ vers la LUMO₊₂, les gaps énergétiques ΔE (HOMO-LUMO) ainsi que la localisation des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires

L'analyse des résultats de cette figure montre que les gaps énergétiques ΔE (HOMO-LUMO) sont significatifs pour les deux isomères ce qui justifier leurs stabilité. Nous remarquons une similitude entre les deux diagrammes ainsi que la localisation des OA dans les OM en plus les orbitales occupes présentent un caractère liant

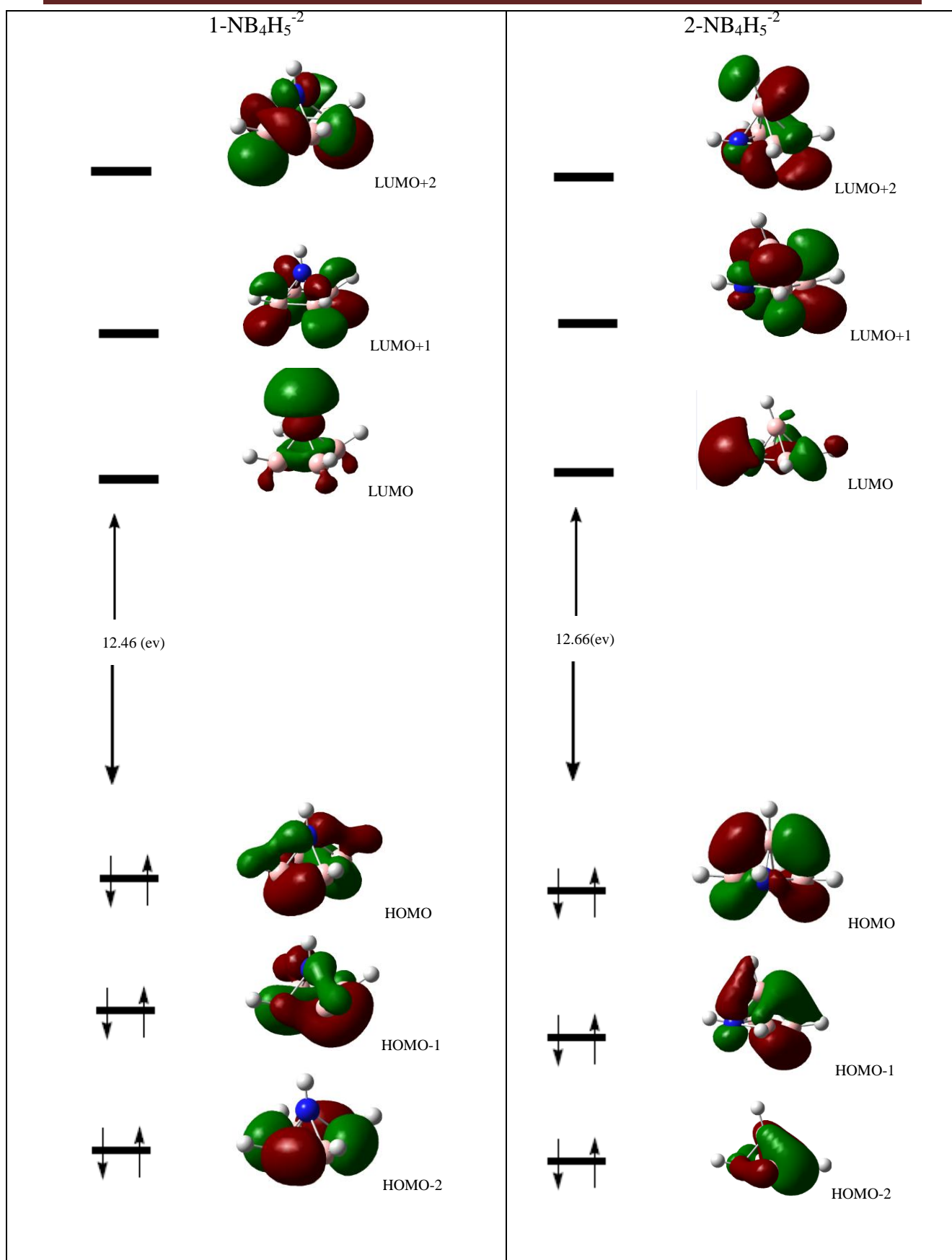


Figure 09 :Diagramme des orbitales moléculaires des clusters $1.2\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$

Conclusion :

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude théorique de la stabilité des clusters nido-boranes de leurs dérivés carboranes et azaboranes et l'étude des différentes propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles, au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/B3LYP en utilisant la base de calcul 6-31G*,

cette étude a permis de dégager les conclusions suivantes :

-Les calculs concernant l'optimisation des géométries des clusters closo et nido ont montré l'existence d'un très bon accord entre les résultats obtenus à l'aide des calculs quantiques et les résultats expérimentaux, notons que les longueurs des liaisons dans le cas des clusters nido sont légèrement plus grandes que celles rencontrées dans les clusters closo à cause de l'ouverture de la cage (1).

Les charges nettes de Mulliken sont plus négatives dans le cas des clusters nido à cause de la charge. Pour les spectres des fréquences de vibration, nous avons remarqué l'absence des fréquences imaginaires.

Les résultats concernant la stabilité relative des isomères des clusters carboranes identifiés selon les différentes positions des atomes de carbone ont montré que l'isomère le plus stable est celui qui présente le minimum de contacts carbone-carbone, aussi les atomes de carbone préfèrent les positions équatoriales. Même résultat obtenu pour le cas des azaboranes.

Les hétéro-atomes (carbone et azote) présentent les charges les plus négatives à cause de leurs électronégativités élevées par rapport à celle du bore, ceci est en accord avec la règle de stabilité des charges topologiques. Pour les spectres théoriques de vibration, nous avons obtenu des pics intenses correspondant aux élongations des liaisons B-H et le spectre le plus simple est celui qui correspond à la symétrie la plus élevée. Ainsi que les fréquences de vibration sont toutes réelles pour tous les clusters ce qui implique qu'ils sont présents des états stationnaires.

Les diagrammes orbitaux obtenus au moyen de calcul DFT / B3LYP au niveau 6-31G* ont montré que l'écart énergétique HOMO-LUMO est important pour tous les clusters, tandis que la diminution de l'énergie de la HOMO et de la LUMO selon l'ordre croissant des atomes de carbone et carbone substitués.

La position relative de l'hétéroatome inséré comme l'azote dans la cage du polyèdre et les charges délocalisées associées dans ces structures, sont essentielles pour déterminer la

Conclusion Générale

stabilité relative des isomères dans ces espèces étudiées qui dépend de la connectivité et les considérations de la stabilité des charges topologiques. Par conséquent, les atomes d'azote ($\text{NB}_3\text{H}_5^{-2}$) électronégatifs préfèrent être dans des positions totalement opposés avec la plus basse connectivité.