



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
UNIVERSITE ABBES LAGHROUR



KHENCHELA

FACULTE : des sciences et de la technologie

DEPARTEMENT : sciences de la matière

FILIERE : chimie

OPTION : master chimie analytique

**ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE  
ELECTRONIQUE DES CLUSTERES  
NID- OBORANES DE LEURS DERIVES  
(CARBORANES-SILABORANES-AZABORANE)**

*Présenté Par :*

*-SEKROUF HADJER*

*-MELIEH RANYA*

*D'érigé par :*

*Dr: BENYZA NABIL*

*Membres de jury :*

Aichi Mohamed	MCB	U.A.L. Khenchela	Président
Benzya Nabil	MCB	U.A.L. Khenchela	Rapporteur
Allouch Fatima	MCB	U.A.L. Khenchela	Examineur

**Année Universitaire : 2020/2021**

## *Remerciements*

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant et philanthrope, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.*

*Nous tenons à remercier notre encadreur Dr. BENYZA NABIL, pour ses précieux conseils et ses directives. Son aide était essentiel afin de réaliser ce travail*

*Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements aux membres de jury,*

*Dr. AICHI MOHAMED et Dr. ALLOUCHE FATIMA pour l'intérêt*

*Qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de le rapporter.*

*Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à...*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, qui n'a pas cessé de m'encourager de prier pour moi ;*

*Maman que j'adore.*

*A mon père, mon exemple éternel, mon soutien moral et matériel, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma*

*Formation :*

*A mes sœurs : « IKRAM, AHLEM ».*

*A mes frères : « FOUAD .YOUSAF ».*

*Je vous dédie ce travail avec tous vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

*A toute la famille : « Melieh »*

*A toute mes amis et collègues de promotion.*

*A mon amie, et mon binôme : « Hadjer ».*

*A tous ceux ou celles qui me sont chers et qui j'ai omis involontairement de citer. A tous qui aime Ranya et tous que Ranya aime.*

*Ranya*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à...*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon coeur, ma vie et mon bonheur, qui n'a pas cessé de m'encourager de prier pour moi ;*

*Maman que j'adore.*

*A mon père, mon exemple éternel, mon soutien moral et matériel, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma*

*Formation :*

*A mes sœurs à mes frères*

*Je vous dédie ce travail avec tous vœux de bonheur, de santé et de réussite.*

*A toute la famille : «Sekrouf».*

*A toute mes amis et collègues de promotion.*

*A mon amie, et mon binôme : «Ranya».*

*A tous ceux ou celles qui me sont chers et qui j'ai omis involontairement de citer. A tous qui aiment Hadjer et tous que Hadjer aime*

**Hadjer**

## Sommaire

### Sommaire

<i>Introduction</i>	<i>0</i>
<i>générale</i> .....	<i>2</i>
<i>Chapitre I : Les méthodes quantiques et les clusters boranes et carboranes</i> .....	<i>0</i> <i>5</i>
<i>Première partie : Méthode de calculs quantiques</i> .....	<i>0</i> <i>5</i>
I.1-Introduction.....	0 5
I.2-principe et approximation des méthodes de calculs quantiques.....	0 6
I.2.1-Approximation relativiste.....	0 6
I.2.2 – Approximation de Born-Oppenheimer.....	0 6
I.2.3- Approximation orbitélaire.....	0 7
I.3- la théorie de Hartree –Fock(HF) et méthode post-HF.....	0 8
I.4-Bases de fonction atomique utilisée.....	1 1
I.4.1- les fonctions de Slater.....	1 1
I.4.2– les fonctions gaussiennes.....	1 1
I.4.3- les fonctions de polarisation.....	1 2
I.4.4- les fonctions de diffuses.....	1 3
I.4.5-les method post- Hartree –Fock .....	1 4
I.5- la théorie de la fonctionnelles de la densité(DFT).....	1

## Sommaire

	6
I.5.1-Introduction.....	1
	6
I.5.2- Les équations de Kohn-Sham (KS).....	1
	6
I.6-Génération des fonctionnelles.....	1
	8
I.6.1- L'approximation de densité locale (LDA et LSD).....	1
	8
I.6.2-L'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides... .....	1
	9
I.7-Succès et limites de la DFT.....	1
	9
I.8-Méthode de Huckel étendue.....	1
	9
I.9 – les méthodes semi – empirique.....	2
	0
<i>Bibliographies</i> .....	2
.....	1
<b><i>Chapitre II : Clusters boranes et carboranes.....</i></b>	<b>2</b>
	<b>1</b>
II - les clusters.....	2
	4
II.1- les boranes et carboranes.....	2
	4
II. 1.1- les boranes.....	2
	4
II.1. 2- les carboranes.....	2
	4
II .2- Géométries des clusters boranes.....	2
	6
II 2.1-les clusters boranes $B_nH_{n-2}$ .....	2
	6

## Sommaire

II.2 .2- les clusters nido $B_nH_{n+4}$ .....	2 7
II.2. 3- les clusters arachno $B_nH_{n+6}$ et hypho $B_nH_{n+8}$ .....	2 7
II .4- la théorie <i>PSEP</i> .....	2 9
II .4.1- Extension de cette théorie aux clusters mixtes et organométallique.....	2 9
II.4.2- limites et extensions de la théorie <i>PESP</i> .....	3 0
II .5- générale des règles de comptage électronique.....	3 0
II.5.1 – la règle de comptage électronique des modèles délocalisés .....	3 1
II.5.2 – la règle de comptage électronique des modèles localisés .....	3 3
<i>Bibliographies</i> .....	<b>3</b> <b>5</b>
<b><i>Chapitre III: Etude de la structure électronique des clusters nido borane et leurs dérivés carboranes</i></b> .....	<b>3</b> 7
.....	
<i>III.1.1- Etude de la stabilité du cluster-nido-<math>B_nH_{n+4}</math>/<math>n=4,5,6</math> et 7</i> .....	3 8
<i>III.1.2- la géométrie optimisée</i> .....	3 8
<i>III.1.3- fréquence des modes de vibration</i> .....	4 0
<i>III.1.4- analyse de charges de Mulliken</i> .....	4 4
<i>III.1.5- localisation et diagrammes des orbitales moléculaire</i> .....	4 5
<i>III.2.- étude des cluster de type <math>EB_{n-1}H_{n-1}^3/E=Cet</math> N</i> .....	4 7

## Sommaire

<i>III.2.1-etude de stabilité du cluster CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	4
3 .....	7
<i>III.2.2 - la géométrie optimisée CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	4
3... ..	8
<i>III.2.3-fréquence des modes de vibration CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	4
3 .....	8
<i>III.2.4-l'analyse de charges de Mulliken CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	5
3 .....	0
<i>III.2.5-localisation et diagrammes des orbitales moléculaire CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	5
3 .....	2
<i>III.3-etude de la stabilité du cluster NB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	5
2... ..	3
<i>III.3.1-étude de la stabilité du cluster NB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	5
2 .....	3
<i>III.3-2-la géométrie optimisée NB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	5
2 .....	3
<i>III.3.3-fréquence des modes de vibration NB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	5
2.....	4
<i>III.3.4-l'analyse de charges de Mulliken NB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup></i>	5
2... ..	5
<i>III.3.5-localisation et diagrammes des orbitales moléculaire NB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-2</sup></i>	5
.....	6
<i>Conclusion</i>	5
<i>générale.....</i>	9



## *Abréviations*

# Abréviation

---

## ABRÉVIATIONS

- 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 Hybrida).
- HOMO** Orbitale la plus Haute Occupée (en anglais the High est Occupied 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 GÉNÉRALES***

## Introductions générales

La chimie des clusters boranes et leurs dérivés a connu une expansion très importante durant ces 30 dernières années, grâce à l'amélioration des instruments disponibles (spectrométrie de masse, RMN, la cristallographie aux rayons X, et en particulier les calculs théoriques) qui ont facilité la caractérisation et l'interprétation des structures moléculaires complexes. Hormis les structures fascinantes qu'ils adoptent, ces clusters possèdent des propriétés qui en font d'excellents candidats à de nombreuses applications: Boranes (carburants pour fusées) et Carboranes (thérapie par capture de neutrons de bore). La méthode de la densité fonctionnelle (DFT) a été utilisée pour l'étude de la stabilité des différentes géométries des clusters *nido*-boranes de formule générale déprotonée  $B_nH_n^{4-}$  et leurs dérivés carboranes et azaboranes qui s'inscrivent dans des deltaèdres adoptant des géométries plus ouvertes que leurs congénères *closo*-boranes. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux espèces  $B_nH_n^{4-}$  ( $n = 4, 5, 6, 7$ ) et les carboranes de type  $CB_{n-1}H_n^{-q}$  ( $n = 4, 5, 6, 7$ )

\* Le premier chapitre expose les différentes méthodes de calcul quantique.

\* Dans le seconde chapitre, nous présenterons une introduction à la chimie des clusters d'une manière générale, en particulier les clusters boranes et carboranes, la règle PESP en anglais (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory) et les règles de contage électroniques qui permettent d'établir des relations entre les arrangements structuraux et les nombres d'électrons de valence associés.

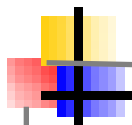
\* Le troisième chapitre est consacré à étude de la structure électronique pour les clusters de formule générale  $B_nH_n^{4-}$  ( $n = 4, 5, 6, 7$ ) et leurs dérivés  $CB_{n-1}H_n^{-q}$  ( $n = 4, 5, 6, 7$ )

Ainsi que, les différentes propriétés électroniques, vibrationnels et les charges nettes de Mulliken de ces clusters à étude de la structure électronique pour les clusters.

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 états stationnaires par une spectrale. Les charges nettes de Mulliken identifient les sites favorables des différentes attaques.

**Références**

- [1] Baerends E. J. D. E. Ellis, P. Ros. *Chem. phys.* 1973, 2, 41.
- [2] Y- Nie, H-Pritzkow, W-Siebert, *Inorg. Chem.*, 2004, 2425-2433
- [3] M.J. Frisch et al., GAUSSIAN 98, Revision A.7, GAUSSIAN Inc, Pittsburgh, PA, 1998.
- [4] ADF2006.01; SCM: Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The <http://www.scm.com>
- [5] A. StockT. Dodgeydrides of boron and silicon, comell university press, new york 1933
- [6] B. Stibr, *chem. Rev*, 1992, 92, 225-250
- [7] T.Dodge, M. ACurtis, J. M. Russell, M. Sabat, M.G. Finn, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc*, 122, 2000, 10573 [8] R. N. Grimes, *Collect. Czech. Chem. Commun*, 67, 2000, 728.
- [9] I. H. Hall, E. E. Tolmie, B.J.Barnes, M. A. curtis, j. M. Russell, M. G. Finn, R. N. Girmes, *Appl, Orgametal. Chem*, 14, 2000,108
- [10] Y. Nie, H. Pritzkow, H. Wadeohl, W. Siebert, *j. Orgaom. Chem*, 690, 2005, 4531-4536
- [11] Y. Nie, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Inorg. Chem* 2004, 2425-2433
- [12] Y. Nie, H. Pritzkow, c. Hu, T. Oeser, Be. Bach, T. Muller W. Siebert, *Angew. Chem* 2005, 117, 638-640 ; *angew. Chem. Int. Ed*, 2005, 44, 632-634.
- [13] Y. Nie, S. Schwiegk, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Inorg. Chem* 2004, 1630



# *Chapitre I*

## **GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES DE CALCULS QUANTIQUES**

# I Les méthodes quantiques et Les méthodes de cluster boranes et carboranes

## I.1 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,

$\Psi$  : 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.2 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.2.1 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.2.2 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

$\Psi_{el}$ : La fonction d'onde

$E_{el}$  : 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  $\alpha$  respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

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

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.

$$H^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I < J} \frac{1}{r_{IJ}}$$

### I.2.3 Approximation orbitélaire

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

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

Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique)  $\Phi(\mathbf{r})$  et de la fonction d'onde de spin  $\alpha$  ( $\xi$ ) ou  $\beta$  ( $\xi$ ) est appelée Spin orbitale avec la notation  $\chi(\mathbf{r}, \xi)$ . 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  $\chi_i(\mathbf{i}) = \psi(\mathbf{i})\eta(\mathbf{i})$  représente le spin orbital de l'électron. 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.

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

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

### I.3 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 (close 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  $\Phi$ .

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)

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad \text{I.7.}$$

Ici  $\varepsilon_i$  est l'énergie de l'orbitale  $i$  et  $F_i$  est l'opérateur de Fock donnée par

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j - K_j(1)] \quad \text{I.8.}$$

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

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad \text{I.9.}$$

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.

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

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

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2)\Phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{I.11.}$$

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

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{I.12.}$$

Où

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{I.13.}$$

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intégrro-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 orbitale  $\Phi_i$  et  $\Phi_j$ . Ce que veut dire que pour déterminer  $F_i(1)$  dans (I.8) on a besoin de connaître le résultat pour les autres d'orbitales  $\Phi_i$ . Pour résoudre les équation 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 Fiel), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électrons (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 qu'ont des de grèse 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 intégrro- 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 ».

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad \text{I.14.}$$

Avec  $M = \sum^N m$  si il y a  $N$  atomes

Ici  $c_{\mu i}$  sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base  $\Phi$ . 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  $\Psi_i$ . 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  $\Phi_v$  en intégrant on obtient les équations de Hall –Roothan.

$$FC = SC\varepsilon \quad \text{I.15.}$$

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

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

$S$  est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\tau \quad \text{I.17.}$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et  $\varepsilon$  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.4 Bases de fonctions atomiques utilisées

Il existe deux types de fonctions de bases :

### I.4.1 Les fonctions de Slater [6] :

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

$$\chi_{n',l,m}^s(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y(\theta, \varphi) \quad \text{I.18.}$$

Dans laquelle  $\zeta$  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.  $r_A, \theta_A, \varphi_A$  sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron par rapport au centre A portant la STO et  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  représente une harmonique sphérique. En coordonnées cartésiennes.

### I.4.2 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 :

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \exp(-ar^2) \quad \text{I.19.}$$

Les bases gaussiennes, par contre ont une représentation des orbitales atomiques 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 ou 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 fonction représentant l'orbitale 2s et une 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 hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

- Pour les démultiplications de 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].

### **1.4.3 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  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.

#### **1.4.4 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.

#### 1.4.5 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  $\Psi$  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:

$$\Psi = \sum_K c_K \Phi_K \quad \text{I.20.}$$

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  $\Psi$  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.

$$H^0 = \sum_{i=1}^N F(i) \quad \text{I.21.}$$

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

$$V = H - H^0 \quad \text{I.22.}$$

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

## I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

### I.5.1 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  $\Psi$  dans le cadre des méthodes de type ab initio, semi-empiriques ou empiriques.

### I.5.2 Les équations de Kohn-Sham (KS) :

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

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N |\phi_k(\vec{r})|^2 \quad \text{I.23.}$$

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

$$E = -\frac{1}{2} \sum_k \int \phi_k(\vec{r}) \nabla^2 \phi_k(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_i \int \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] \quad \text{I.24.}$$

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:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{en}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{I.25.}$$

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

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad \text{I.26.}$$

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

$$\left( -\frac{1}{2} \Delta + \sum_i \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}|} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + v_{xc}[\rho] \right) \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad \text{I.27.}$$

Soit :

$$H_{KS}(\vec{r}) \cdot \phi_k(\vec{r}) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}) \quad \text{I.28.}$$

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  $\phi_k$  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  $\rho$ . Les expressions analytiques de plusieurs de ces termes en fonction de  $\rho$ , 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 :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] \quad \text{I.29.}$$

$T[\rho]$  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.6 -Génération des fonctionnelles :

### I.6.1 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 :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad \text{I.30.}$$

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  $\alpha$  et  $\beta$  sous la forme :

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad \text{I.31.}$$

Les mots - clés correspondant dans gaussien 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.

## 1.6.2 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 :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dV \quad \text{I.32.}$$

la partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yong et Parre (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

## 1.7 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].

## 1.8 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

$$\sum_{i=1}^n [H_{ij} - ES_{ij}] C_{iJ} = 0 \quad j = 1, 2, \dots, n \quad \text{I.33.}$$

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.

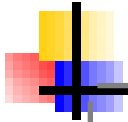
## I.9 Les Méthodes semi-empirique

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] Raffanetti, 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 CARBORANES**

## 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 éclaircie 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 métallique 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 Composées 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 apprendre ici dans son sens le plus général de substituant quelconque, lié de quelque façon soit aux atomes constituant la cage polyédrique.

### II .2- Les boranes et carbones:

#### II .2.1-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 résultant de la substitution d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du Borane le plus simple BH<sub>3</sub>. 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 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). Le plus connus de ces composées sont :

Le diborane ou diborane  $B_2H_6$  Le penta borane ou penta borane  $B_5H_9$  Et le décarburent ou décarburent  $B_{10}H_{12}$



**Figure 1** : 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 (déborene). 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. Ce ratine sol vents organiques les dissolvent, notamment les hydrocarbures.

Les boranes sont des produits peu stables, très réactifs, donnent avec l'eau de l'acide briquet 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 polytetrafluorethylène et le polychlorotrifluoroéthylène) [4].

## II.2.2. 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 États-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-closododecaborane  $C_2B_{10}H_{12}$ . Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et des hétéroboranes [7]. Le premier monocarborane a été synthétisé dans l'ancienne Tchécoslovaquie en 1980 [8]. L'isomère du cluster dicarba-closododecaborane, se présente sous forme de trois types "o-", "m-", et "p-": c.-à-d. « 1.2-, 1.7- et 1.12 » dicarba-closododecaborane.

Les trois isomères correspondants sont montrés sur la figure 2

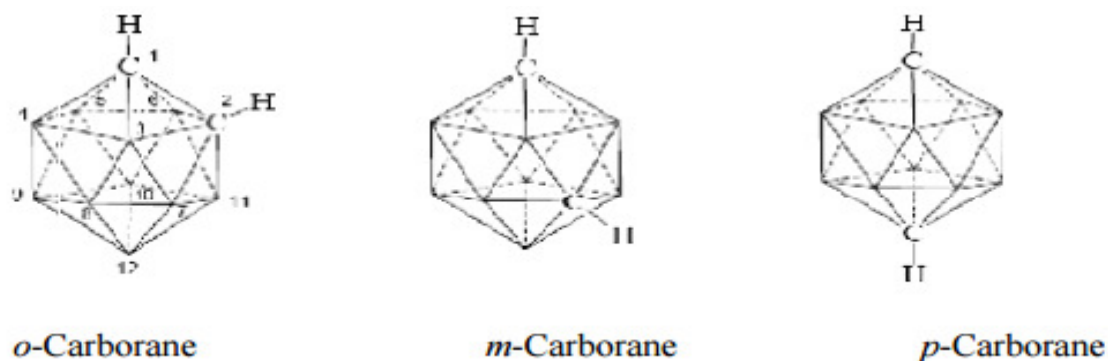


Figure 2. les trois isomères du cluster dicarba-closododecaborane

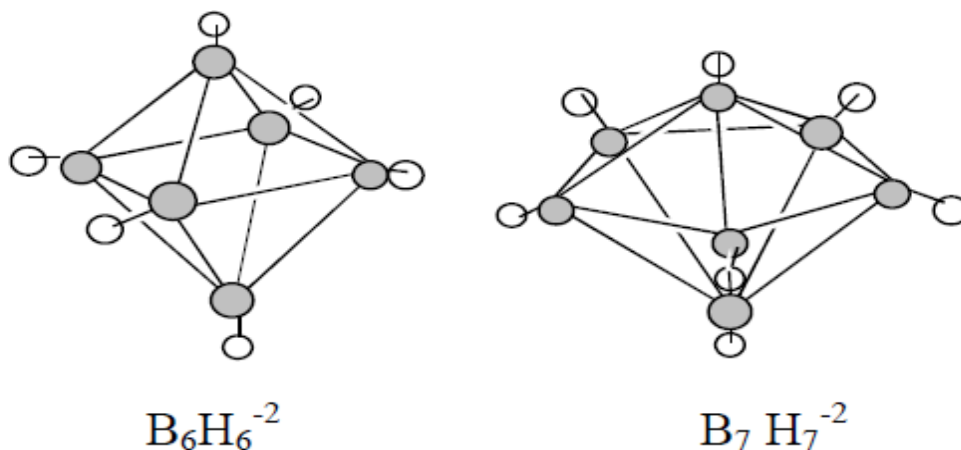
## II.3. Géométries des clusters boranes :

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 de cluster [9].

### II .3.1. Les clusters boranes closo $B_nH_{n-2}$ :

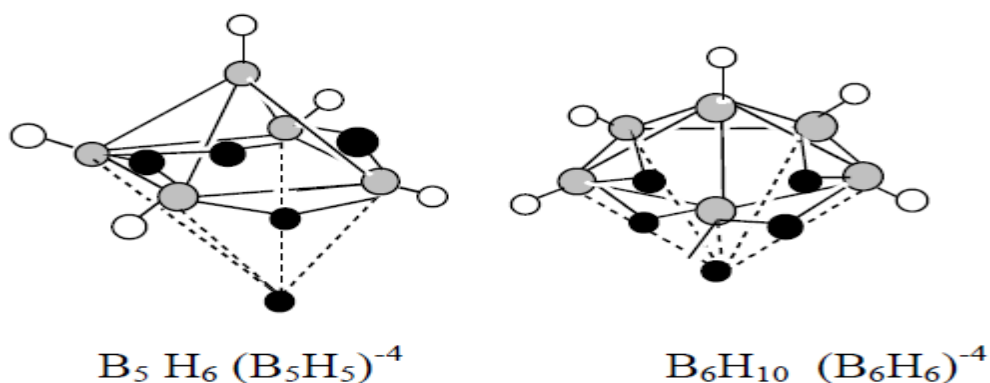
La série la plus simple des boranes est celle des cluster *closo* de formule  $B_nH_{n-2}$  où chaque sommet du polyèdre est occupé par un fragment B-H. L'axe de la liaison B-H pointe vers le centre du polyèdre (voir **Figure 3**) dans ce cas, la cage cluster se confond avec le polyèdre. Le cluster prend donc la forme d'une cage fermée d'où son appellation *Closo*.



**figure 3** ; exemples de clusters closo boranes

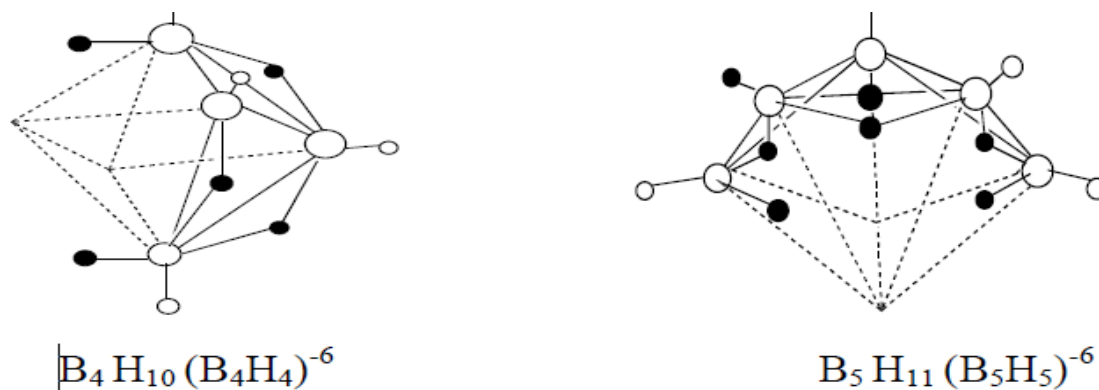
### II .3.2. Les clusters nido $B_nH_{n+4}$ :

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 polyèdres 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 4** : Exemples de clusters boranes nido (un sommet vacant).

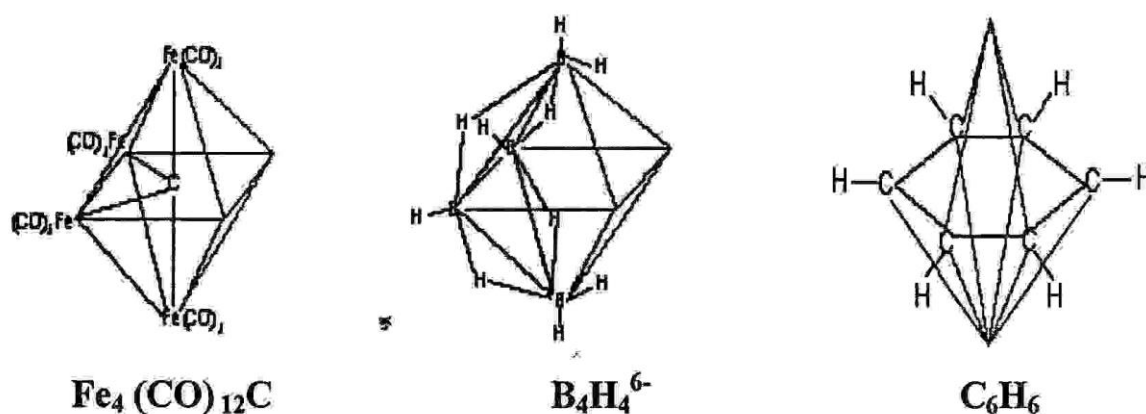
Une généralisation similaire peut être faite sur les deux catégories restantes, le borane arachno  $B_nH_{n+6}$  ( $B_nH_{n-6}$  formule déprotonée) en forme d'araignée et le cluster hypho  $B_nH_{n+8}$ . Les polyèdres correspondants présentent respectivement deux et trois sommets vacants (voir Figure 5)



**Figure 5 :** exemples de clusters boranes arachno

### II .3.3.les clusters arachno $B_nH_{n+6}$ :

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



**figure 6 :** clusters de géométrie arachno

### II .3.4.les cuistres 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 ; Arcachon ; hypo....) peut conduire a plusieurs isomères l'isomère observe est généralement le plus compact

### II .4. 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 possèdent 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 structure polyédriques clos ; ,nido ; arachno et hypo borane respectivement :

Géométrie	série	Exemples	Remarque	Nombre de PES
Closo (cage)	$B_nH_n^{2-}$	n=6-12	Cage polyèdre clos	n+1
Nido(nid)	$B_nH_{n+4}$	$B_2H_6$ , $B_5H_9$ , $B_6H_{10}$ , $B_{10}H_{14}$	Enlèvement d'un sommet de clos	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 $B_nH_{n+4}$	

	$B_nH_{n+2}^{2-}$	$B_{10}H_{12}^{2-} \cdot B_{11}H_{13}^{2-}$	Enlèvement de 2H de $B_nH_{n+4}$	
Arachno (toile d'araignée)	$B_nH_{n+6}$	$B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, B_8H_{14}$	Enlèvement d'un sommet de nido	n+3
	$B_nH_{n+5}^{1-}$	$B_2H_7^{1-}, B_3H_8^{1-} \cdot B_5H_{10}^{1-}, B_9H_{12}^{2-}$		
	$B_nH_{n+4}^{2-}$	$B_{10}H_{12}^{2-}$		
Hypo(filet)	$B_nH_{n+8}$		Enlèvement d'un sommet d'arachno	n+4
	$B_nH_{n+7}^{1-}$			
	$B_nH_{n+6}^{2-}$			

Les nombres d'électrons de valence d'un cluster, closo, nido, arachno et hypso 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 .4.1.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 .4.2. 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  $ML_4$  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] Notions que ce cluster adopte la géométrie d'une pyramide à base hexagonale

## **II .5-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 Ets 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 liante occupées et toutes ses OM antillaises vacantes, celle-ci est stable thermodynamiquement et cinétiquement [16].

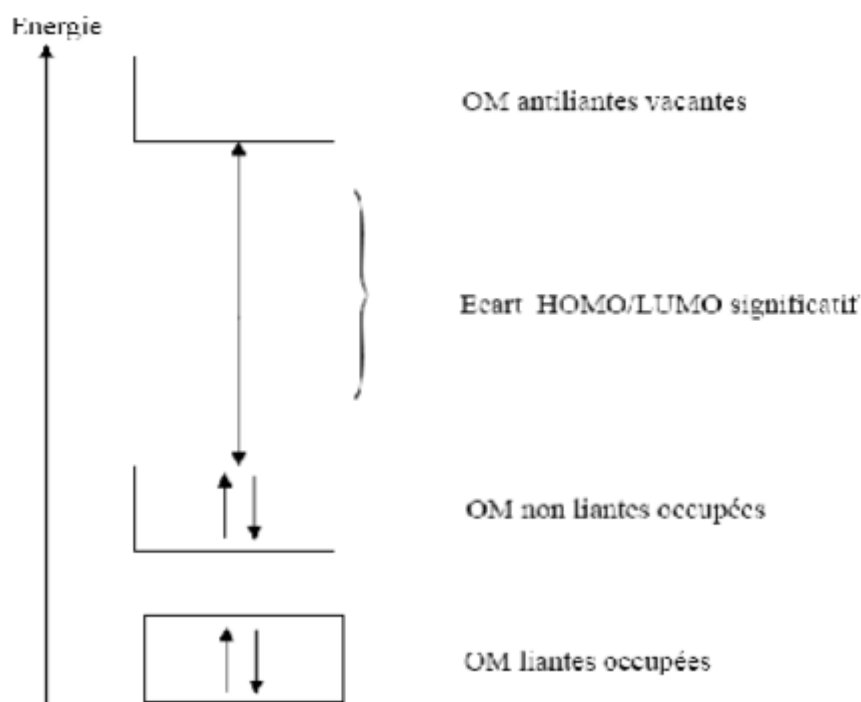
Une telle situation est schématisée sur la figure. Elle correspond à un grand écart énergétique HOMO/LUMO comprend aisément, sur le plan de la stabilité thermodynamique, la nécessité de peupler.

Les OM liantes et l'interdiction d'occuper les OM antillaises. L'occupation ou non des OM Non-liante apparaît à première vue plutôt neutre sur le plan thermodynamique. Il existe en effet des exemples de molécules stables présentant des OM non-liante 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 un 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.



**Figure7** : structure électronique d'une entité moléculaire diamagnétique stable

### II .5.1. 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:  $E = V + F - 2$  où 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 :

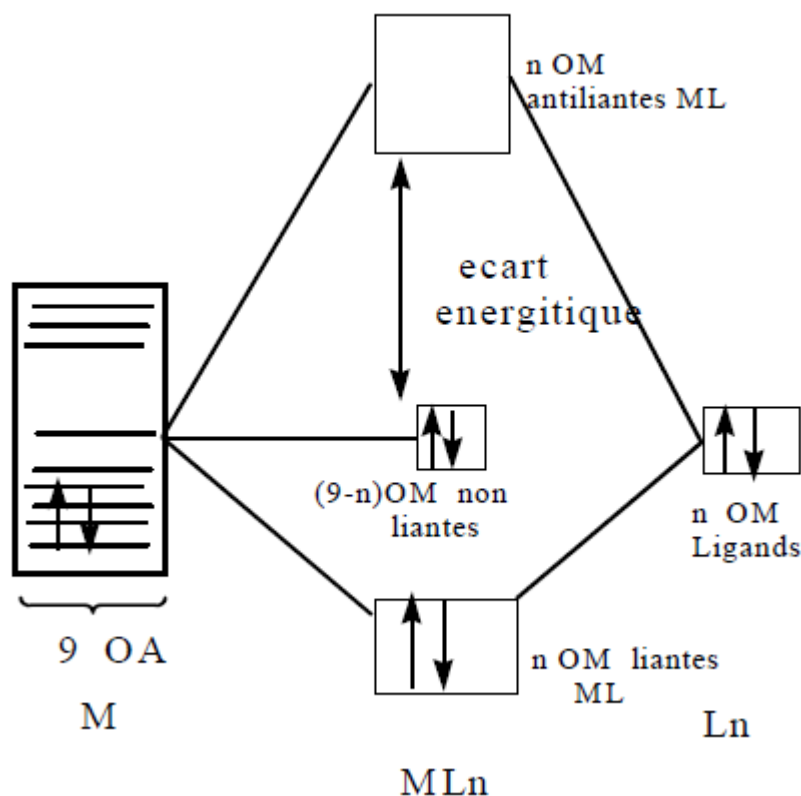
$EVM / 2 = (8 \times V) F + 2 + X$ ,  $X$  représente ici le nombre des paires d'électrons en excès. La valeur de  $X$  dépend de la nature et la taille de cluster. La signification de  $X$  a été interprétée par Teo comme étant le nombre d'OM de squelette antillaises manquantes par rapport à un système localisé. En d'autres termes  $X = E - A$ , où  $A$  est le nombre d'OM anti liantes 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:  $EVM / 2 = (3 \times Ve) + (8 \times Vm) - F + \varepsilon + X$  où  $EVC$  est le

Nombre d'électrons de valence du cluster,  $Ve$  et  $Vm$  sont respectivement les nombres de centres occupés par les éléments du groupe principal et les métaux de transition et  $\varepsilon = 1$  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 :  $T = (3 \times Ve) + (6 \times Vm) + B$ .

## II . 5.2.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 non 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 orbitaire d'un complexe  $M L_n$  représenté sur la figure 10 [23].  $M$  est un métal de transition possédant 9 orbitales atomiques de valence.



**Figure 8 :** Diagramme d'interaction orbitale pour un fragment  $ML_n$ .

L est un ligand de type  $\sigma$  donneur deux électrons et possède une orbitale frontière  $\sigma$  (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.

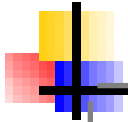
L'occupation des  $n$  OM Liantes et les  $9-n$  OM non liantes, au total 9 OM liantes occupées conduit à la règle dite des dix-huit électrons. Cette règle confère au métal une configuration électronique  $ns^2 (n-1) d^{10}np^6$ . Le même principe appliqué au groupe principal conduit à la règle de l'octet. Lorsque la connectivité entre les atomes devient importante, comme souvent dans le cas des Cette 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. Jelinek; 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. Soc.*, 1978, *100*, 6305, (b) J. W. J. Lauher, *Am. Chem. Soc.*, 1979, *101*, 2604. (c) J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, *108*, 1521. (d) J. W. Lauher, *catalysis*, 1980, *66*, 273.
- [19] (a) R. B. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, *99*, 7834, (b) R. B. King, *Chemical Application of Topology and graph theory*, Elsevier 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. Halgren, 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  
BORANE ET LEURS DÉRIVES  
CARBORANES**

### III-1.1-Etude de la stabilité du cluster-*nido*- $B_nH_n^{-4}$ / $n= 4, 5, 6$ et $7$

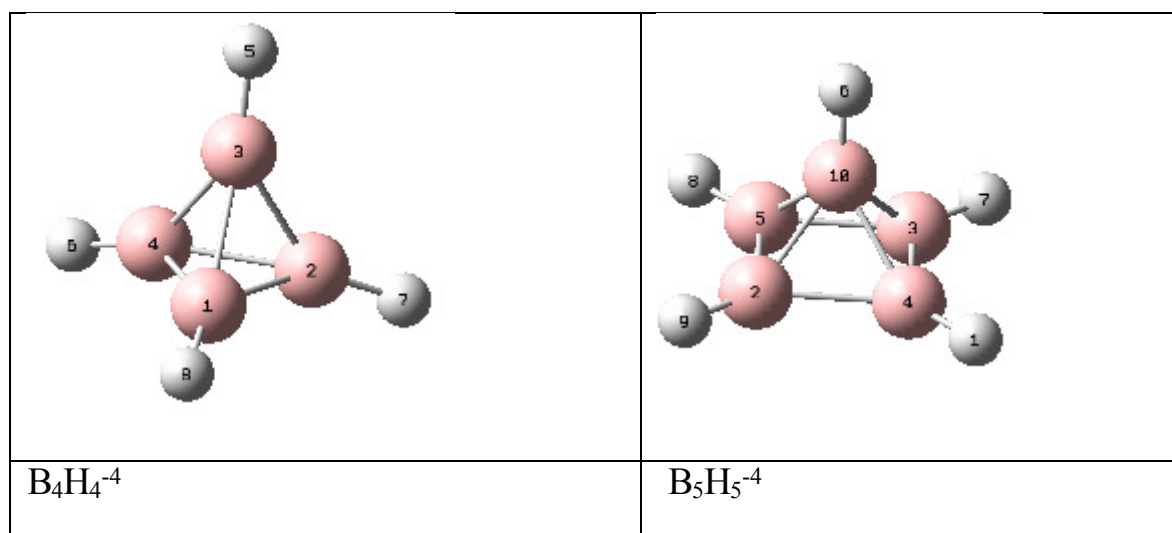
Les calculs effectués sur les différents clusters à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G. Le Tableau 1, résume les résultats concernant les gaps énergétiques HOMO/LUMO et les énergies totales des clusters *nido*-  $B_nH_n^{-4}$ /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

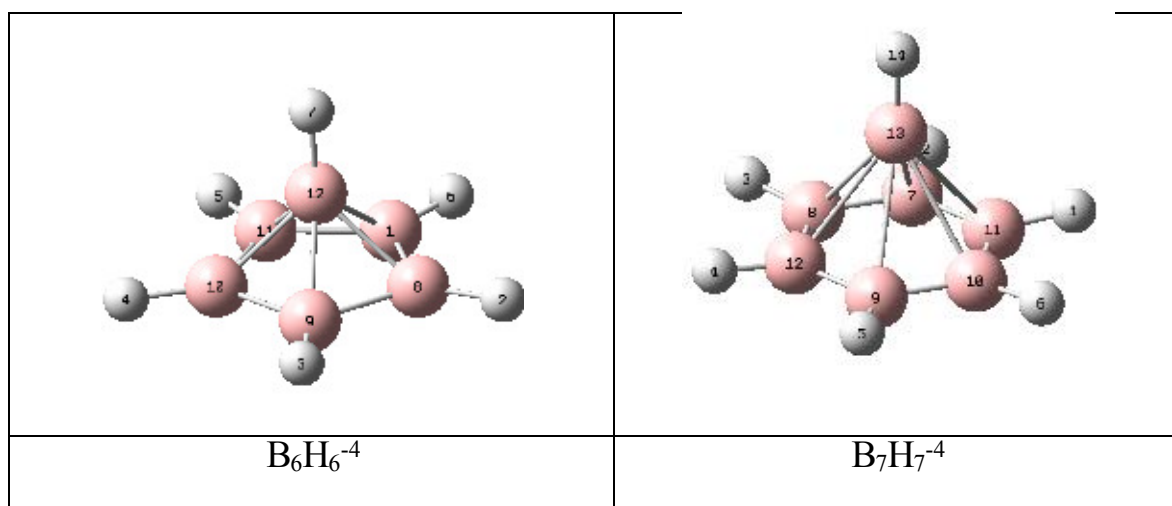
**Tableau 1:** Energie totale et  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  pour  $B_4H_4^{-4}$  et  $B_5H_5^{-4}$  et  $B_6H_6^{-4}$  et  $B_7H_7^{-4}$  calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G.

	$B_4H_4^{-4}$	$B_5H_5^{-4}$	$B_6H_6^{-4}$	$B_7H_7^{-4}$
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})(\text{ev})$	9.71	10.45	11.50	10.92
$T_{\text{ôt}}(\text{ev})$	-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.12-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 accord avec la structure expérimentale. Les distances optimisées ( $B_1$ - $B_4$ ), avec le niveau 6-31G \* sont de l'ordre de  $1.83 \text{ \AA}$ , cette valeur est proche de la valeur optimale comprise entre  $1.72 \text{ \AA}$  et  $1.85 \text{ \AA}$ . Cette situation conduit à la stabilisation de la structure de ces géométries. Les écarts énergétiques (HOMO-LUMO) sont importants pour toutes les structures

**Tableau 2** : Distances interatomiques en  $\text{\AA}$  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.1.3 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 ( $\nu_i$  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 ( $\nu_i$ en $cm^{-1}$ ) et l'intensité IR en $Km/mol$ ) B3LYP (6-31G*)						
$B_4H_4^{-4}$	-369.5569	-369.5552	458.5383	458.5384	458.5387	524.5862
	E:0.0000	E:0.0000	T2:89.3045	T2:89.3045	T2:89.3047	E:0.0000
	524.5866	616.2246	616.2248	616.2262	722.3477	722.3478
	E:0.0000	T1:0.0000	E:0.0000	T1:0.0000	T2:90.0280	T2:90.0281
	722.3480	862.0620	1733.4768	1733.4769	1733.4769	1850.6494
	T2:90.0279	A1:0.0000	T2:1416.1373	T2:1416.1373	T2:1416.1373	A1:0.0000
	9	0	3	3	6	

fréquences ( $\nu_i$ en $cm^{-1}$ ) et l'intensité IR en $Km/mol$ ) B3LYP (6-31G*)						
$B_5H_5^{-4}$	353.3250	353.3252	382.5889	482.2492	482.2492	512.6067
	E:4.1210	E:4.1210	B2:0.0000	E:193.5097	E:193.5097	A1:30.1048
	598.6412	659.6621	673.8786	673.8787	791.2342	805.7480
	B1:0.0000	B2:0.0000	E:40.6669	E:40.6668	B2:0.0000	A1:8.3244
	818.8262	853.9682	853.9683	856.6759	988.6304	1023.8470
	B1:0.0000	E:18.8332	E:18.8332	A2:0.0000	A1:78.0143	E:226.8608
	1023.8470	1677.6545	1677.6545	1680.2508	1804.9009	2045.2928
	E:226.8609	E:2251.7585	E:2251.7585	B2:0.0000	A1:8.6975	A1:895.0419

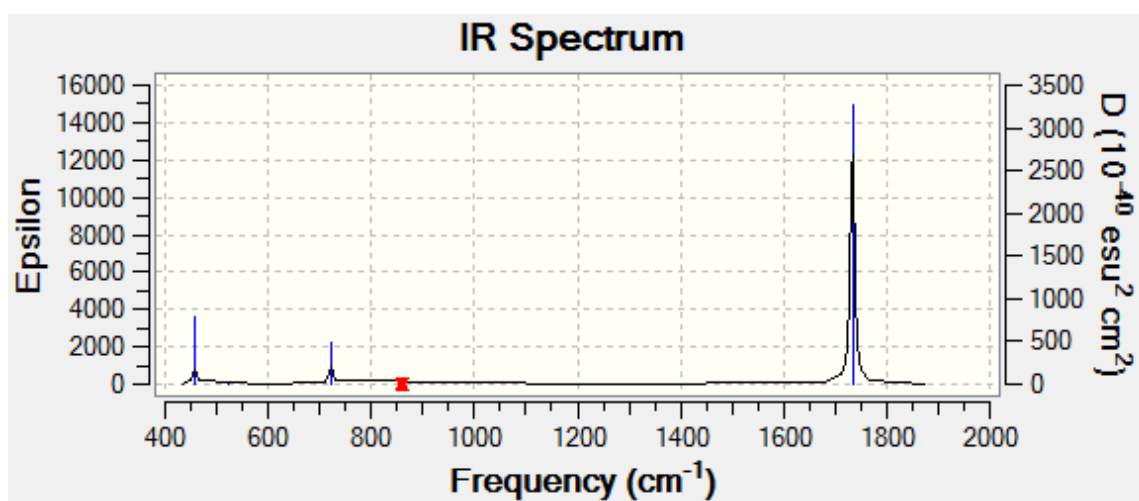
fréquences ( $\nu_i$ en $cm^{-1}$ ) et l'intensité IR en $Km/mol$ )B3LYP (6-31G*)						

B <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>-4</sup>	449.7272	499.7273	504.4127	504.4122	515.6133	584.0153
	E2 :0.0000	E2 :0.0000	E1 :2.3794	E1;2.3794	A1:0.2454	E2:0.0000
	584.0153	687.7050	687.7050	744.3540	744.3540	753.3226
	E2;0.0000	E1:8.6562	E1:8.6562	E2;0.0000	E2:0.0000	E1:58.2933
	753.3226	795.3676	815.3562	815.3562	918.9433	918.9433
	E1:58.2932	A1:11.202	E2;0.0000	E2:0.0000	E1:0.0000	E1:0.0000
952.2557	974.9736	974.9736	996.2892	1101.6968	1101.6968	
A1:119.8588	E2:0.0000	E2:0.0000	A2:0.0000	E1:221.0425	E1:221.0425	
1736.0055	1736.0055	1788.0118	1788.0118	1879.2407	2156.9519	
E2:0.0000	E2:0.0000	E1:2637.3156	E1:2637.315	A1:101.9568	A1:906.2217	

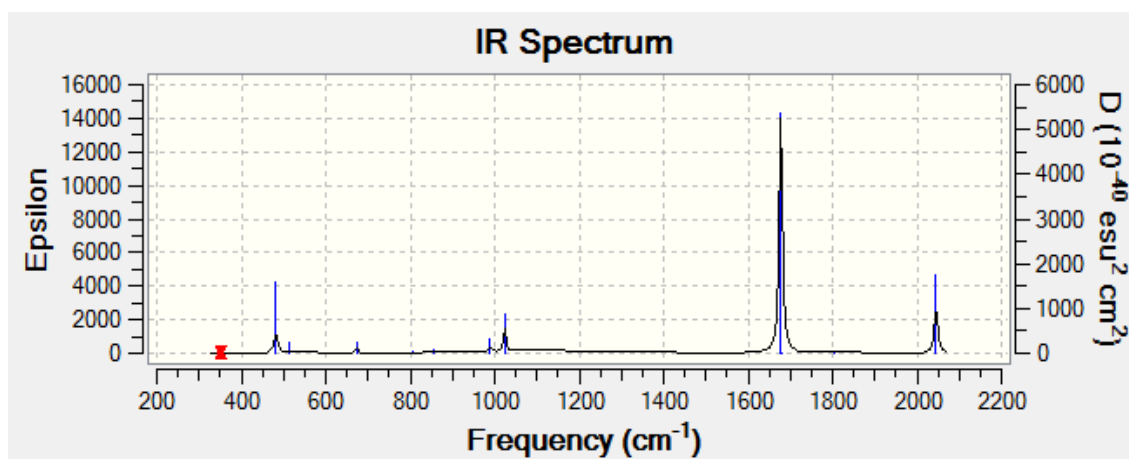
fréquences (Wi en cm-1 ) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
B <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>-4</sup>	311.7673	311.7674	357.1473	466.2051	357.1473	386.5639
	E2:0.0000	E2:0.0000	E1:0.3980	A1:4.9156	E1:0.3980	E2:0.0000
	386.5639	502.5966	690.0102	727.2625	727.2625	737.0588
	E2:0.0000	B2:0.0000	A1:5.3645	E1:0.5538	E1:0.5538	B2:0.0000
	788.5821	788.5822	842.6519	843.0027	843.8851	843.8851
	E1:16.806	E1:16.806	B2:0.0000	A1:153.1171	E2:0.0000	E2:0.0000
	867.8554	871.3102	871.3102	938.5290	938.5290	980.4351
B1:0.0000	E2:0.0000	E2:0.0000	E1:30.8768	E1:30.8768	B1:0.0000	
1076.883	1147.274	1147.2749	1149.8688	1149.8689	1768.2237	
A2:0.000	E2:0.0000	E2:0.0000	E1:189.0440	E1:189.044	B2:0.0000	
1781.9466	1781.9466	1853.4476	1853.4476	1947.0365	2282.2175	
E2:0.0000	E2:0.0000	E1:3073.0259	E1:3073.0259	A1:258.4938	A1:789.349	

Nous reportons dans le Tableau 3, les résultats des fréquences des modes normaux de vibration IR des *nido*- B<sub>n</sub>H<sub>n</sub><sup>-4/</sup> n= 4, 5, 6 et 7. L'analyse des résultats montre que les

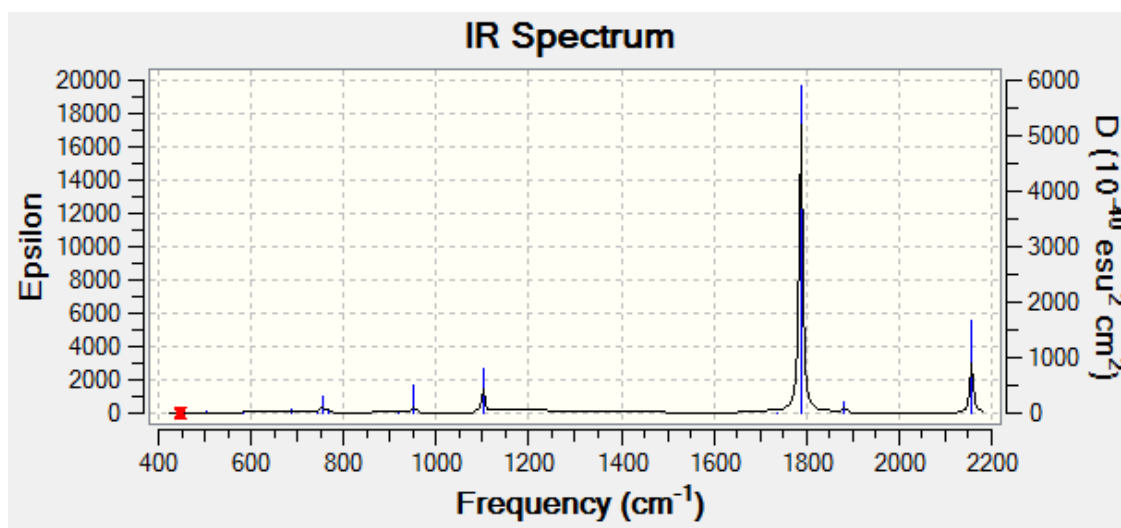
fréquences sont réelles, ce qui permet de conclure que les clusters *nido*-  $B_nH_n^{-4}$  /  $n= 4, 5, 6$  et  $7$  correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H, obtenues dans nos calculs sont situées dans les intervalles ( $1800\text{ cm}^{-1}$ - $2200\text{ cm}^{-1}$ ), tandis que, la déformation de la cage est négligeable, apparaît aux alentours de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . 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\* et 6-311G.



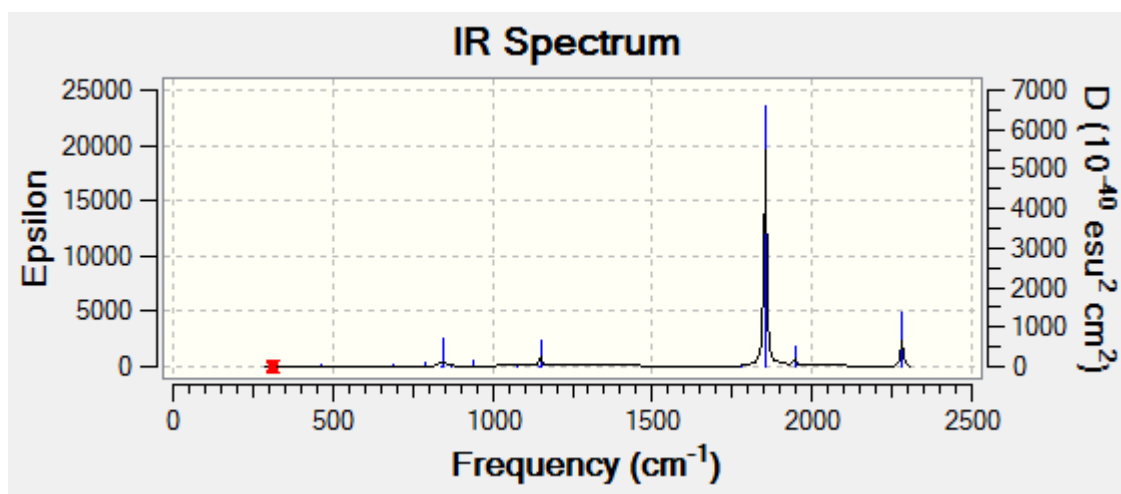
Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster  $B_4H_4^{-4}$



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

**Figure 02** : Spectre théorique 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. 1.4-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

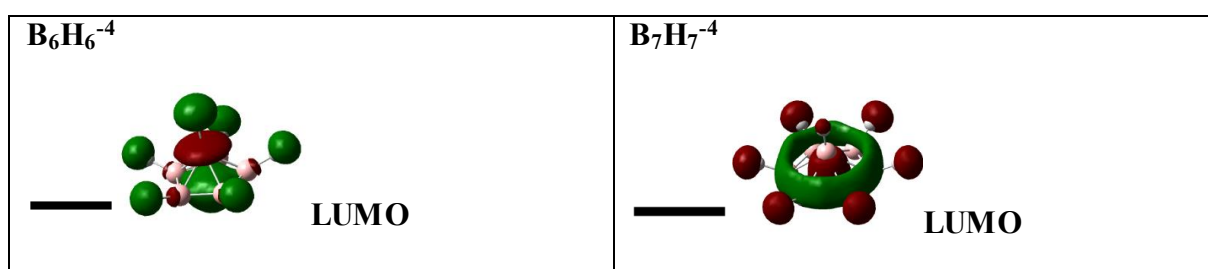
A partir des résultats du Tableau 04, nous pouvons constater que les charges des atomes du Bor sont les plus négatives. Ce résultat est en bon accord avec les prévisions de la règle de la stabilisation des charges topologiques.

### III.1.5-Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires:

Le diagramme des orbitales moléculaires des orbitales moléculaires de la HOMO<sup>-2</sup> vers la LUMO + 2 des clusters  $B_4H_4^{-4}$  et  $B_5H_5^{-4}$  et  $B_6H_6^{-4}$  et  $B_7H_7^{-4}$  obtenues en méthode DFT//B3LYP/au niveau 6-31G \* sont représentées sur les figures (03 , 04).



Figure 03: Diagramme des orbitales moléculaires des isomères du cluster  $B_4H_4^{-4}$  et  $B_5H_5^{-4}$



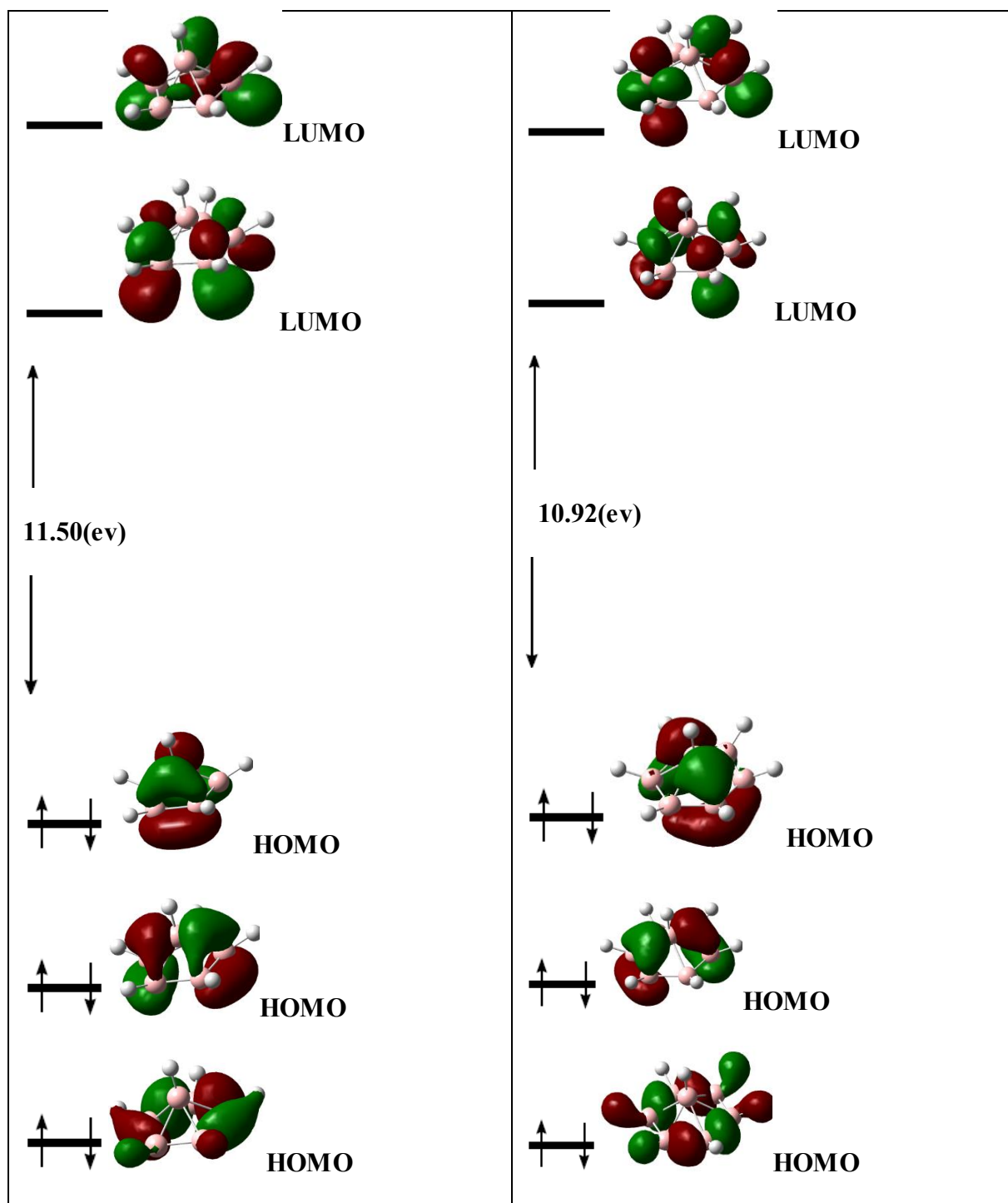


Figure 04: Diagramme des orbitales moléculaires des isomères du cluster  $B_6H_6^{-4}$  et  $B_7H_7^{-4}$

D'après l'analyse des diagrammes des orbitales moléculaires obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G\* qui sont montrés sur les figures (03. 04). Il est clair que tous les clusters étudiés dans cette partie présentent une stabilité particulière, cela dû aux écarts énergétiques HOMO/LUMO significatifs. Ainsi que les diagrammes des OM sont similaires.

### III.2.- Etude des clusters de type $EB_{n-1}H_n^{-3} / E=C$ et N

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la substitution d'un groupement BH par un  $CH^+$ .

#### III.2. 1- étude de la stabilité du cluster $CB_4H_5^{-3}$ .

Des calculs avec la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G ont été effectués sur les deux isomères du cluster  $CB_4H_5^{-3}$ , les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 05.

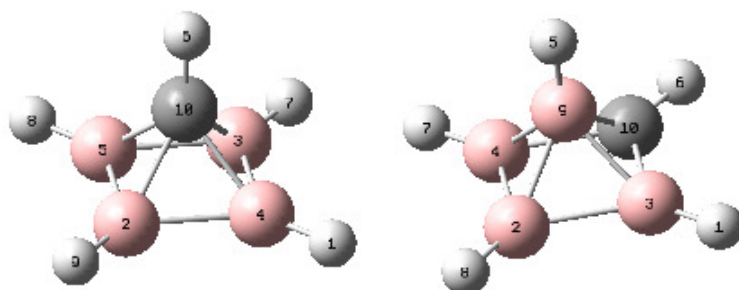
**Tableau 5** : énergie totale, relative et  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  des isomères  $1-CB_3H_4^{-3}$  et  $2-CB_4H_5^{-3}$  calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G

	$CB_4H_5^{-3}$	
	1-C $B_4H_5^{-3}$	2-C $B_4H_5^{-3}$
$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$ (ev)	11.53	11.16
$E_{\text{TOT}}$	-3753.89	-3754.43
$E_{\text{rel}}$ (Kcal/mol)	<b>33.8094</b>	<b>00</b>

Les deux isomères du cluster  $CB_4H_5^{-3}$  ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G, L'analyse des résultats du Tableau 5 indique que l'isomère 2- C  $B_4H_5^{-3}$  est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et l'autre isomère 2-C  $B_4H_5^{-3}$ , est égale à, 33.80 Kcal/mol au niveau 6-31G\* notons que dans l'isomère 2-C  $B_4H_5^{-3}$  l'atome de carbone est situé dans la position équatoriale.

#### III. 2.2- Les géométries optimisées

Le tableau 06 et la figure 05 présentent respectivement les paramètres géométriques et les structures moléculaires optimisées des clusters 1- C  $B_4H_5^{-3}$  et 2- C  $B_4H_5^{-3}$



**Figure 05** : 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 05** : Distances interatomiques en Å pour les clusters  $1\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$  et  $2\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$  Calculées avec la méthode DFT/B3LYP/ aux niveaux (6-31G\* et 6-311G)

$1\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$		$2\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$	
Distances	B3LYP/6-31G*	Distances	B3LYP/6-31G*
$\text{B}_4\text{-B}_3$	1.69	$\text{B}_3\text{-B}_9$	1.60
$\text{B}_4\text{-C}_{10}$	1.60	$\text{B}_3\text{-C}_{10}$	1.69
$\text{C}_{10}\text{-H}_6$	1.08	$\text{C}_{10}\text{-H}_6$	1.08
$\text{B}_4\text{-H}_1$	1.08	$\text{B}_9\text{-H}_5$	1.08

A partir des résultats du Tableau 05 et de la figure 03, nous pouvons constater que l'isomère le plus stable est  $2\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$  cela du a la position de l'atome du carbone (position équatoriale) ce qui minimise le nombre de contacte carbone -Bor

### III.2.3. Fréquences des modes de vibration IR

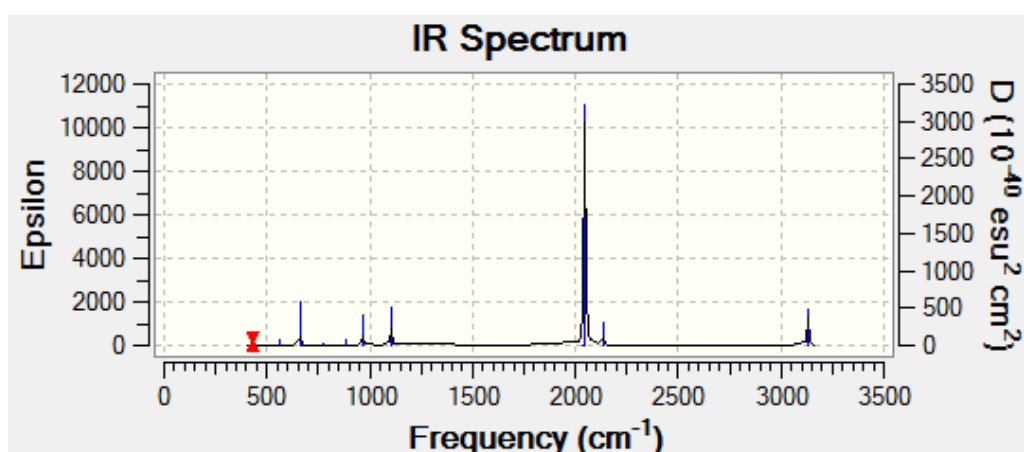
Le tableau 06 et la figure 05 regroupent respectivement les résultats des fréquences des modes normaux de vibration infrarouge et les spectres IR pour les isomères du cluster  $\text{CB}_4\text{H}_5^{-3}$

**Tableau 06** : Les fréquences de vibration ( $\text{W}_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en  $\text{km/mol}$ ) du  $1\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$  et  $2\text{-CB}_4\text{H}_5^{-3}$  Calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G\*

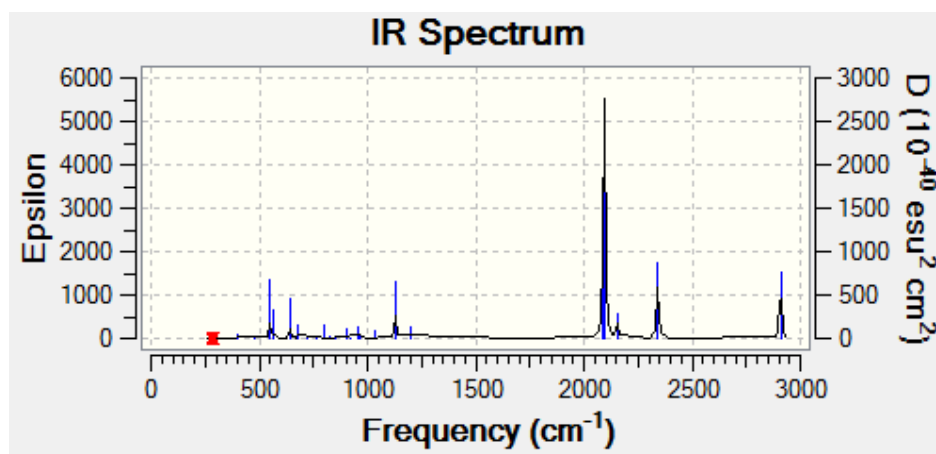
fréquences ( $\text{W}_i$ en $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en $\text{Km/mol}$ ) B3LYP (6-31G*)					
433.7505	433.7506	453.1578	560.6995	658.8834	658.8834
E1/9.8036	E1/9.8036	B2/0.0000	A1/11.0156	E1/96.3816	E1/96.3816

1CB <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>-3</sup>	668.1948	689.0492	777.8446	777.8446	842.1369	855.3918
	B1/0.0000	B2/0.0000	E1/4.0758	E1/4.0758	B1/0.0000	B2/0.0000
	884.2492	900.0657	963.8957	963.8957	1103.1118	1103.1118
	A1/15.4212	A2/0.0000	E1/97.7847	E1/97.7847	E1/60.6763	E1/60.6763
1105.2346	2037.0620	2046.0445	2046.0445	2133.8177	3131.5497	
A1/137.4607	B2/0.0000	E1/1645.9054	E1/1645.9054	A1/164.2633	A1/383.5604	

fréquences (Wi en cm <sup>-1</sup> ) et l'intensité IR en Km/mol) B3LYP (6-31G*)						
2CB <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>-3</sup>	282.8303	402.0500	477.1906	548.3764	562.6743	641.5505
	A/0.1507	A/4.6201	A/1.9378	A/93.4097	A/46.1696	A/73.1779
	678.2232	725.6756	766.0621	796.2305	823.4331	855.1332
	A/24.9725	A/3.1806	A/3.6780	A/29.2648	A/3.6814	A/3.1589
901.2117	917.6145	952.9313	962.8562	1032.3522	1128.3822	
A/25.8590	A/1.4358	A/28.7566	A/10.1803	A/20.5174	A/185.4529	
1195.8521	2090.6759	2096.7540	2153.0233	2341.9966	2908.8613	
A/35.8611	A/630.767	A/1449.5931	A/151.8144	A/507.3339	A/561.107	



Spectre théorique des fréquences de vibration IR du cluster 1-CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-3</sup>



Spectre théorique des fréquences de vibration IR du cluster 2-CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-3</sup>

**Figure06:** Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères du cluster CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-3</sup>

Les deux isomères du cluster CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-3</sup> ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G, L'analyse des résultats du Tableau 5 et de la figure 04 il est claire que les valeurs des fréquences sont toutes réels ce qui permet de conclure que les deux isomères du cluster CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-3</sup> correspondent à des états stationnaires. Les pics ayant les intensités les plus élevées relatives aux élongations des liaisons B-H avec une intensité moins importantes pour les élongations des liaisons C-H

### III.2.4. L'analyse des charges de Mulliken

Le tableau 07 sont résumé les résultats des charges nettes de Mulliken pour les atomes des deux isomères du cluster CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-3</sup>

**Tableau 07 :** Charges nettes de Mulliken des atomes des deux isomères du 1CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-3</sup>et obtenues en méthode DFT//B3LYP/aux niveaux 6-31G \* et 6-311G,

Atome	1-CB <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>-3</sup>	atome	2-CB <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>-3</sup>
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
<b>C10</b>	<b>-0.947544</b>	<b>C10</b>	<b>-0.824118</b>

A partir des résultats du Tableau 07, il est clair que les charges des atomes de 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 électronégatifs 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  $\Delta E$  (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  $\Delta E$  (HOMO-LUMO) sont significatifs pour les deux isomères ce qui justifie leur bonne stabilité. Nous remarquons une similitude entre les deux diagrammes.

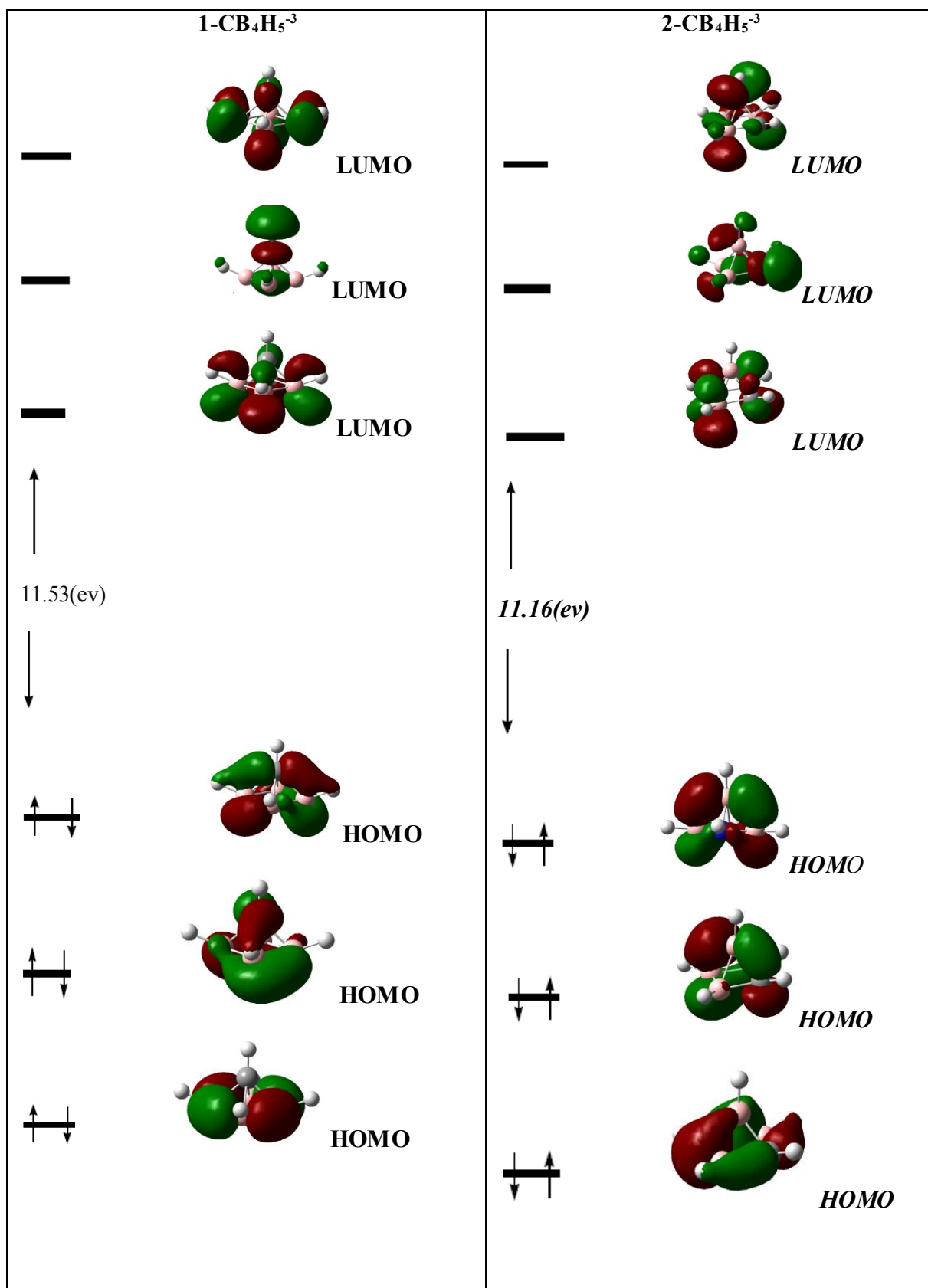


Figure 07: Diagramme des orbitales moléculaires des isomères du cluster CB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-3</sup>

### III. 3- étude de la stabilité du cluster $NB_4H_5^{-2}$ .

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la substitution d'un groupement BH par un  $NH^{2+}$ .

#### III.3. 1- étude de la stabilité du cluster $NB_4H_5^{-2}$ .

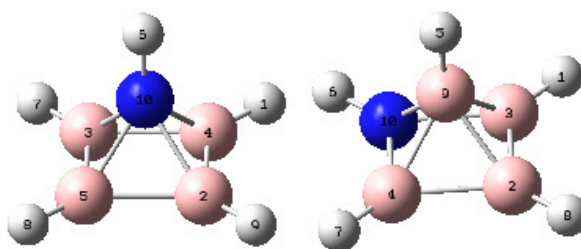
Des calculs avec la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G ont été effectués sur les deux isomères du cluster  $CB_4H_5^{-3}$ , les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 10.

**Tableau10:** énergie totale, relative et  $\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$  des isomères  $1NB_4H_5^{-2}$  et  $2NB_4H_5^{-2}$  calculées avec DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G

	$NB_4H_5^{-2}$	
	1-N $B_4H_5^{-2}$	2-N $B_4H_5^{-2}$
$\Delta E$ (HOMO-LUMO) (ev)	12.46	11.66
ETOT	-4214.66	-4215.77
Erel (Kcal/mol)	<b>69.49</b>	<b>00</b>

Les deux isomères du cluster  $NB_4H_5^{-3}$  ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G, L'analyse des résultats du Tableau 10 indique que l'isomère 2- N  $B_4H_5^{-3}$  est le plus stable et la différence d'énergie entre ce dernier et l'autre isomère 2-N  $B_4H_5^{-3}$ , est égale à 69.49 Kcal/mol au niveau 6-31G\* notons que dans l'isomère 2-N  $B_4H_5^{-3}$  l'atome de carbone est situé dans la position équatoriale.

#### III.3.2-Les géométries optimisées



**Figure 08 :** Structures moléculaires optimisées des deux isomères du cluster 1.2  $NB_3H_4^{-2}$  au niveau 6-31G\*

**Tableau 11** : Distances interatomiques en Å pour **1-NB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-2</sup>** et **2-NB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-2</sup>** Calculées avec la méthode DFT/B3LYP/ au niveau 6-31G\*

1NB <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>-2</sup>		2NB <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>-2</sup>	
Distances	B3LYP	Distances	B3LYP
B <sub>3</sub> -B <sub>5</sub>	1.69	N <sub>10</sub> -H <sub>6</sub>	1.08
B <sub>3</sub> -N <sub>10</sub>	1.60	B <sub>4</sub> -N <sub>10</sub>	1.69
B <sub>3</sub> -H <sub>7</sub>	1.08	B <sub>4</sub> -H <sub>7</sub>	1.08
N <sub>10</sub> -H <sub>6</sub>	1.08	B <sub>4</sub> -B <sub>9</sub>	1.60

A partir des résultats du Tableau 11 et de la figure 08, nous pouvons constater que l'isomère le plus stable est 2-NB<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-2</sup> cela du a la position de l'atome du carbone (position équatoriale)

### III .3.3L'analyse des charges de Mulliken

**Tableau 12** : Charges nettes de Mulliken du **1-N B<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-2</sup>** et **2-N B<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>-2</sup>** obtenues en méthode DFT//B3LYP/aux niveaux 6-31G \* et 6-311G,

atome	1-N B <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>-2</sup>	atome	2-N B <sub>4</sub> H <sub>5</sub> <sup>-2</sup>
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 Tableau 12, il est clair que les charges des atomes d'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 électronégatifs possèdent toujours les valeurs les plus négatives

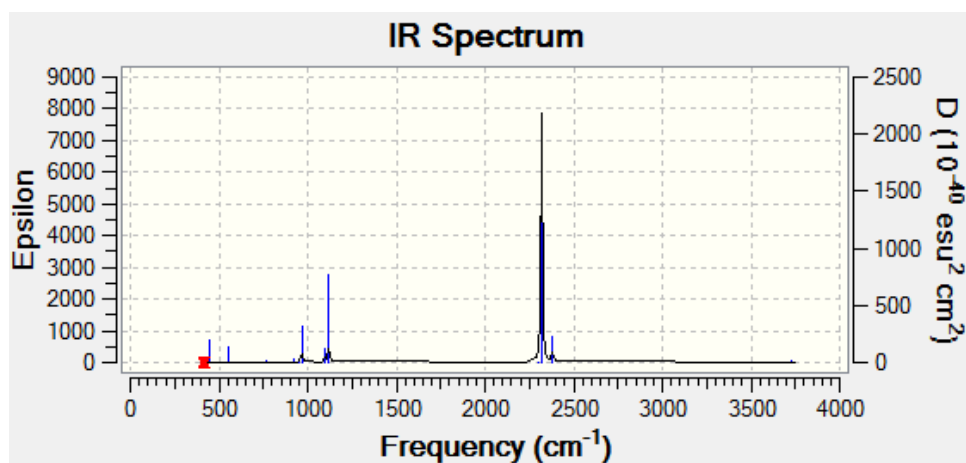
### III.3.4-Fréquences des modes de vibration IR

Le tableau 13 et la figure 09 regroupent respectivement les résultats des fréquences des modes normaux de vibration infrarouge et les spectres IR pour les isomères du cluster  $\text{NB}_4\text{H}_5^{-3}$

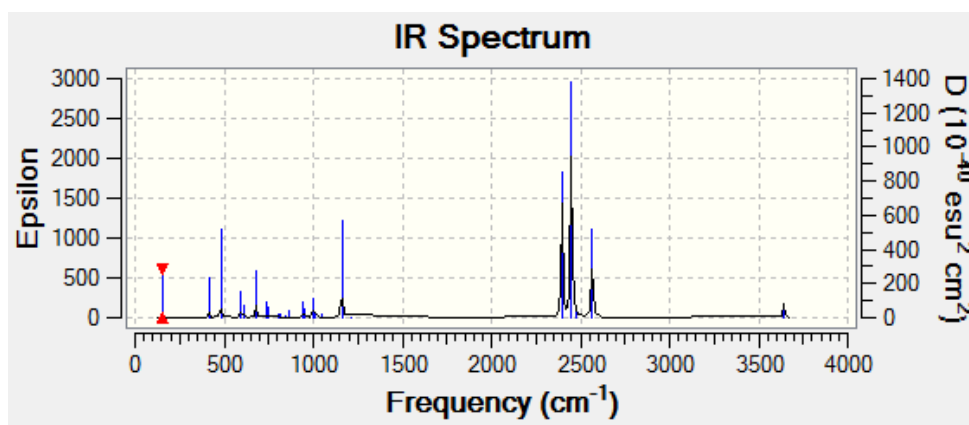
**Tableau 13** : Les fréquences de vibration ( $\text{W}_i$  en  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en  $\text{km/mol}$ ) du 1- $\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$  et 2- $\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$  Calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G\*

fréquences ( $\text{W}_i$ en $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en $\text{Km/mol}$ ) B3LYP (6-31G*)						
1- $\text{NB}_4\text{H}_5^{-3}$	418.8773 B1/0.0000	442.1317 E/22.3663	442.1317 E/22.3663	551.4139 A1/19.5154	661.2080 E/0.0040	661.2080 E/0.0040
	664.8036 B2/0.0000	730.5817 B1/0.0000	764.5897 E/3.1667	764.5897 E/3.1667	897.4724 B1/0.0000	899.0044 B2/0.0000
	924.5516 A1/5.3644	954.0689 A2/0.0000	966.70000 E/75.6629	966.7001 E/75.6629	1100.1170 E/33.3540	1100.1170 E/33.3540
	1119.7784 A1/215.4867	2305.1128 B2/0.0000	2319.6331 E/1178.8890	2319.6331 E/1178.8890	2381.7417 A1/132.5372	3726.2767 A1/17.1560

fréquences ( $\text{W}_i$ en $\text{cm}^{-1}$ ) et l'intensité IR en $\text{Km/mol}$ ) B3LYP (6-31G*)						
2- $\text{NB}_4\text{H}_5^{-3}$	150.9500 A''/10.5885	415.9314 A'/23.8254	481.3120 A'/61.9867	591.4543 A'/ 22.1122	614.5105 A''/11.1017	679.1327 A'/ 46.6305
	736.2774 A''/16.0265	751.7854 A'/12.0246	804.0923 A''/3.3444	811.5255 A'/ 3.9710	845.4580 A'/ 1.4315	867.1155 A''/ 9.3611
	938.3553 A'/21.7073	955.6436 A''/12.9618	1002.4167 A''/ 29.0990	1011.7095 A'/8.7831	1046.3207 A'/ 5.8570	1160.3649 A'/166.6753
	1215.6930 A''/ 0.6142	2396.1290 A'/508.8676	2449.3049 A''/ 849.465	2471.2832 A'/27.1206	2566.9155 A'/330.5742	3642.4893 A'/ 58.2707



Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster 1  $\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$



Spectres théoriques des fréquences de vibration IR du cluster 2  $\text{NB}_4\text{H}_5^{-2}$

**Figure09:** Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des deux isomères du cluster  $\text{NB}_4\text{H}_5^{-3}$

Les deux isomères du cluster  $\text{NB}_4\text{H}_5^{-3}$  ont été étudiés à l'aide de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G\* et 6-311G, L'analyse des résultats du Tableau 13 et de la figure 09 montre que les valeurs des fréquences sont toutes réels ce qui permet de conclure que les deux isomères du cluster  $\text{NB}_4\text{H}_5^{-3}$  correspondent à des états stationnaires. Les pics ayant les intensités les plus élevées relatives aux élongations des liaisons B-H avec une intensité moins importantes pour les élongations des liaisons N-H

### III.3.5. 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  $\Delta E$  (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  $\Delta E$  (HOMO-LUMO) sont significatifs pour les deux isomères ce qui justifier leurs bonne stabilité.

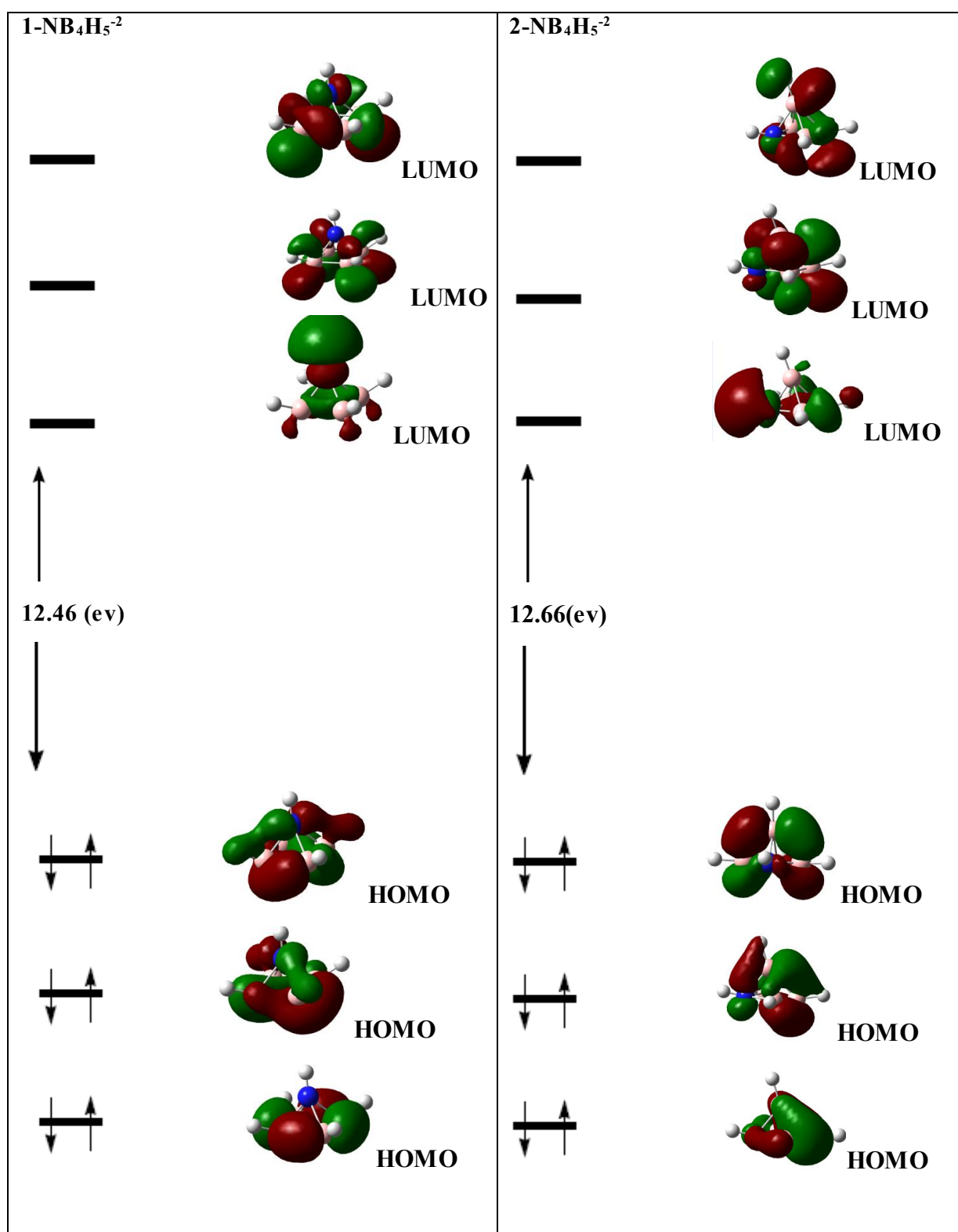


Figure 10: Diagramme des orbitales moléculaires des isomères du cluster  $\text{NB}_4\text{H}_5^{3-}$



## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons effectué une étude de la structure électronique des clusters nido-  $B_nH_n^{-4}$  /  $n= 4, 5, 6$  et  $7$  ainsi que leurs dérivés carboranes et azaboranes. L'étude des différentes propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d, p), nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les calculs concernant l'optimisation des géométries des clusters nido et leurs dérivés, ont montré l'existence d'un très bon accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux. Notons que les longueurs des liaisons et les valeurs des angles des structures optimisée sont légèrement plus grandes que celles rencontrées pour les structure expérimentales ce résultats due que les calculs théoriques sont effectués à l'état gazeux par contre les structures expérimentales déterminées à l'état solide.
- Pour les spectres des fréquences de vibration, nous avons remarqué qu'elles sont toutes réelles, ce qui indique que ces composés correspondent à des états stationnaires ayant un minimum de l'hyper surface de l'énergie potentielle.
- Les résultats concernant la stabilité des clusters étudiés est justifié par les écarts énergétiques HOMO-LUMO significatifs.
- Les diagrammes orbitales obtenus au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G\* ont montré que les tous les clusters étudiés présentent une stabilité très importante.
- La visualisation des orbitales moléculaires des clusters et le pourcentage de la contribution des orbitales atomique des atomes de la cage présenté sur les diagrammes des OM obtenus au moyen des calculs théorique confirment l'existence des liaisons ente les atomes de la cage du cluster.

## Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude de la structure électronique des composés *nido*-boranes, de leurs dérivés carboranes azaboranes de formule générale  $B_nH_{n-4}/n=4, 5, 6$  et 7. Avec différents niveaux de calculs théoriques.

Nous avons abordé en premier lieu l'étude de la structure électronique des composés *nido*  $B_nH_{n-2}(n=4, 5, 6, 7)$ . Les calculs concernant l'optimisation de géométrie ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus et les résultats expérimentaux, notons que les longueurs des liaisons sont légèrement plus grandes que celles rencontrées à cause de l'ouverture de la cage. Par la suite nous avons étudié la structure électronique des isomères des clusters *nido*- $EB_{n-1}H_{n-4} / E=C$  et  $N$  identifiés selon les différentes positions des atomes de carbone et d'azote où l'isomère le plus stable est celui qui présente le minimum de contacts carbone-carbone, aussi l'atome de carbone ou azote préfère la position équatoriale.

Une étude est effectuée sur les isomères les plus stables des clusters  $CB_4H_5^{-3}$ . Nos calculs montrés que l'isomère le plus stable correspondent à l'occupation de la position équatoriale par l'hétéro atome.

Les valeurs des fréquences théoriques de vibration, elles sont toutes réelles indiquant que ces clusters correspondent à des états stationnaires ayant un minimum de l'hyper surface de l'énergie potentielle.

## ملخص

ان الهدف من هذا البحث هو الدراسة النظرية لمركبات البوران من نوع نيدو ومنتشقاتها (الكربوران . والازابوران ) ذات الصيغة العامة  $B_nH_{n-4}/n=4, 5, 6$  et في البداية قمنا بدراسة مختلف الخصائص الالكترونية لمركبات النيدو ذات الصيغة  $B_nH_{n-4}(n=4, 5, 6, 7)$ . اين اظهرت الدراسة ان ابعاد مركبات النيدو اكثر تناضر بسبب انفتاح الهيكل ثم قمنا بدراسة مركبات الكربوران والازابوران ذات الصيغة العامة  $EB_{n-1}H_{n-4} / E=C$  et  $N$  و قد اثبتت الدراسة تحسين الهيئة ان مركب الكربوران والازابوران الاكثر استقرار هو الذى تكون فيه ذرات الكربون الاقل تجاورا و قد لا حظنا ان الموضع المستوى هو المفصل لذرة الكربون والازوت بالنسبة للخصائص الاهتزازية للمركبات المدروسة فى هذا البحث فقد اكدت ثبات هذه المركبات .