



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABBES LAGHROUR DE KHENCHELA
CULTURE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Département Sciences de la matière

N° de série : 4

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Spécialité : Chimie

Option : chimie des matériaux

*Etude de la Structure Electronique des
Composés de formule générale
 $E_n B_{13-n} H_{13}^{2n-2} / E=N \text{ et } n=1 \text{ et } 3$*

Réalisé par:

Hout Fares

Benhamada Rabia

Dirigé par :

Dr: Benyza Nabil

Membre de jury :

DJEBAILI KENZA

Président

ALLOUCHE FATIMA

MCB Examineur

Présenté le : 26/06/2022



REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie physique de l'Université Hadj Lekhdher (Batna), dirigé par Mr. Dr. Nabil benyza, Maître de conférences à l'Université de Khenchela

Je tiens à le remercier vivement de m'avoir proposé le sujet de ce mémoire et d'avoir suivi ce travail avec beaucoup de rigueur et d'efficacité, pour ses conseils avisés, et son attention constante à mon travail. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier Monsieur Dr T. Benlechéheb, Maître de conférences à l'Université de Khenchela, qui me fait l'honneur de présider le jury d'examen de mon mémoire.

Je remercie Dr. Allouche. Fatima, Maître de conférences à l'Université de Khenchela de m'avoir honoré par sa présence à ce jury d'examen pour juger le travail réalisé.

Abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (de l'anglais Density Functional Theory)

HF :Hartree-Fock

B3LYP : Trois Paramètres Hybrides de Becke (de l'anglais Becke's Three Parameter Hybrid)

HOMO : Orbitale la plus Haute Occupée (de l'anglais the Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO : Orbitale la plus Basse Vacante (de l'anglais the Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

PESP : Théorie des Paires d'électrons de Squelette dans les Polyèdres (de l'anglais Polyhedral Skeletal Electrons Pair Theory)

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)

Table de matière

Liste des figures.....	I
listes des tableaux.....	III
Introduction générale	1

Chapitre I: Les méthodes quantiques

I. Les méthodes quantiques	3
I.1 Les méthodes ab-initio.....	3
I.1.1 Approximation relativiste	4
I.1.2 Approximation de Born –Oppenheimer.....	4
I.2 La Méthode Hartree-Fock	5
I.3 Les fonctions de bases.....	8
I.4 l'analyse de population de Mulliken	9
I.5 La méthode post Hartree Fock.....	10
I.6 Méthode du pseudo potentiel de cœur	11
I.7 Méthode de la fonctionnelle de la densité.....	11
I.7.1 Générations des fonctionnelles	12
I.7.1.1 l'approximation de densité locale (LDA et LSD)	12
I.7.1.2 l'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides	13
I.7.1.3 Succès et limites de la DFT :.....	13
I.8 Méthode de Huckel étendue.....	13
I.9 Les Méthodes semi-empirique	14

Chapitre II : Clusters boranes et carboranes

II. les clusters.....	15
II.1 Les boranes et carboranes	15
II.1.1 Les boranes	15
II.1.2 Les carboranes.....	17
II.2 Géométrie des clusters boranes	17
II.2.1 Les clusters boranes closo $B_nH_n^{-2}$	18

III.2.2 Les clusters nido B_nH_{n+4}	18
II.2.3 Les clusters arachno B_nH_{n+6} et hypho B_nH_{n+8}	19
II.4 La théorie PESP.....	19
II.4.1. Extension de la théorie PSEP aux clusters mixtes et organométallique.....	21
II.4.2 Limites et extensions de la théorie PESP.....	22
II.5 Notions générales des règles de comptage électronique.....	22
II.5.1 La règle de comptage électronique des modèles localisés.....	23
II.5.2 La règle de comptage électronique des modèles délocalisés.....	24
II.5.3 Etude des isomères du cluster $NB_{12}H_{13}$:.....	25

Chapitre III : Etude de la structure électronique des clusters

azaboranes

III.1. Etude théorique des carboranes de type closo- $N_nB_{13-n}H_{13}^{2-n}/n=1$ et 3..	25
Fig III.1 : la numérotation du system Docosaédrique.....	25
III.1.1 Etude des isomères du cluster $NB_{12}H_{13}$:.....	25
III.1.1.1 Etude de la stabilité des isomères du cluster $NB_{12}H_{13}$:.....	25
III.1.1.2 Les géométries Optimisées :.....	26
III.1.1.3 Les fréquences de vibration :.....	27
III.1.1.4 L'analyse des charges de Mulliken.....	30
III.1.1.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires : ...	31
III.1.2 Etude des isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13+4}$:.....	32
III.1.2.1 Etude de la stabilité des isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13+4}$:.....	32
III.1.2.3 Les fréquences de vibration.....	36
III.1.2.4 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires.....	40
<i>Conclusion générale</i>	43

Références bibliographiques

Résumé

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure II.1	Les sept dérivés boranes préparés par Alfred Stock	16
Figure II.2	Les isomères du dicarba-closo-do de caborane présentant la position (ortho, metha et para) du carbone et la température de réarrangement.	17
Figure II.3	Deltaèdres dans les quels s'inscrivent des clusters du bore	18
Figure II.4	Exemples de clusters closo-boranes	18
Figure II.5	Exemples de clusters boranes nido (un sommet vacant).	19
Figure II.6	Exemples de clusters boranes arachno	19
Figure II.7	Analogie isolable entre B-H et Fe (CO) ₃	20
Figure II.8	le métallo-carborane C ₂ B ₃ H ₇ Fe (CO) ₃ et son analogie borane	21
Figure II.9	Diagramme simplifié d'une molécule stable	22
Figure II.10	Diagramme d'interaction orbitalaire pour un fragment ML _n .	32
Figure III.1	La numérotation du system Docosaédrique	25
Figure III.2	Les structures moléculaires optimisées des isomères du carboranes N ₁ B ₁₂ H ₁₃	26
Figure III.3	Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster NB ₁₂ H ₁₃	29
Figure III.4	Diagrammes des orbitales moléculaires des isomères du cluster N ₁ B ₁₂ H ₁₃ obtenus à l'aide de la méthode DFT/6-31G(d,p)	31
Figure III.5	localisation des orbitales HOMO- LUMO pour les différents isomères du cluster NB ₁₂ H ₁₃ obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G(d,p).	32
Figure III.6	Les structures moléculaires optimisées des isomères du carboranes N 3B10H13+4	34

Figure III.7	Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13}$	38
Figure III.8	Diagrammes des orbitales moléculaires des isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13}+4$ obtenus à l'aide de la méthode DFT/6-31G (d,p).	40
Figure III.9	localisation des orbitales HOMO- LUMO pour les différents isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13}+4$ obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G (d,P)	42

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
Tab II.1	Résumé des règles de la théorie PSEP	21
Tab II.1	Energie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol) et CTC pour les isomères du cluster $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}^-$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p)	25
Tab II.2	Distances inter atomiques en Å des isomères du cluster $\text{C}_1\text{B}_{12}\text{H}_{13}^-$ Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p).	26
Tab II.3	Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm^{-1}) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p) pour 1-NB ₁₂ H ₁₃ .	27
Tab II.4	Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm^{-1}) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G(d,p) pour 3-NB ₁₂ H ₁₃ .	28
Tab II.5	Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm^{-1}) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G(d,p) pour 4-NB ₁₂ H ₁₃	28
Tab II.6	Charges nettes de Mulliken des clusters 1-NB ₁₂ H ₁₃ , 3-NB ₁₂ H ₁₃ et 4-NB ₁₂ H ₁₃ obtenues en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*.	30
Tab II.7	énergie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol) et CTC pour les isomères du cluster $\text{N}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}^{+4}$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).	33
Tab II.8	Distances inter atomiques en Å des isomères du cluster $\text{N}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}^{+4}$ Calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).	35
Tab II.9	Les fréquences de vibration (W_i en cm^{-1}) et l'intensité IR en (Km/mol) pour les isomères du cluster $\text{N}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}^{+4}$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p)	37

Introduction générale

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations mentales qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner de la réalité invisible une image de plus en plus riche [1]. Ainsi en a-t-il été de la structure hexagonale du benzène de Kekulé ou du carbone tétraédrique de Le Bel et van'tHoff, par exemple.

La chimie assistée par ordinateur (« Computational Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [1]. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire. La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger.

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « Modélisation Moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années : des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible

L'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussés [2].

* Le premier chapitre expose les différentes méthodes de calcul quantique. Dans le second chapitre, nous présenterons une introduction à la chimie des clusters d'une manière générale, en particulier les clusters boranes, azaboranes, carboranes, la règle PESP en anglais (Polyhedral Skeletal Electron Pair Theory) et les règles de comptage électroniques

Introduction générale

qui permettent d'établir des relations entre les arrangements structuraux et les nombres d'électrons de valence associés .

* * Le troisième chapitre concerne l'étude de la structure électronique pour les clusters de formule générale $E_n B_{13-n} H_{13-2n-2}$ / $E=N$ et $n=1$ et 3

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.

*Chapitre I : Les méthodes
quantiques*

I. Les méthodes quantiques

Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

- Les méthodes issues du cadre Hartree-Fock (HF), dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.

- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière approche, tient compte de la corrélation électronique, s'est imposée ces dernières années, comme outil de modélisation en chimie.

I.1 Les méthodes ab-initio

La chimie quantique consiste en la détermination des différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique.

L'équation principale dans la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger, qui s'écrit pour les états stationnaires.

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \dots\dots\dots 1$$

Où \mathbf{H} est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons. Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de \mathbf{H} sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc la stabilité relative (études des conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadrupolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois compte tenu de la remarque qui suit, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable avec la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

Dans les méthodes ab-initio [3] l'hamiltonien est défini et on choisit une forme (avec des paramètres variables) pour la fonction d'onde. A partir de ce point, la méthode variationnelle est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie.

I. 1.1 Approximation relativiste

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

I. 1.2 Approximation de Born –Oppenheimer

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de Born – Oppenheimer [4].

Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent leurs positions. Cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes.

L'équation (1) devient.

$$H_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{eff}(R) \Psi_{el}(r, R) \dots \dots \dots 2$$

Où H_{el} est l'hamiltonien électronique, $\Psi_{el}(r, R)$ la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons r aussi bien que des coordonnées des noyaux R et $E_{eff}(R)$ est l'énergie effective qui dépend des Coordonnées des noyaux, R l'hamiltonien défini dans l'équation (3) est pour une molécule contenant n électrons, ayant une masse m_e et N noyaux avec les indices i et α respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

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

Energie cinétique Attraction électrons Répulsion électrons
Electrons noyaux électrons

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

$$H^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I < J} \frac{1}{r_{IJ}} \dots \dots \dots 4$$

On va se limiter à des systèmes à couche fermée en anglais (closed-shell); c'est à dire n'ayant pas d'électrons célibataires est l'approche la plus courante utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger. On va approximer la fonction d'onde Ψ qui est une fonction avec n coordonnées d'électrons (les noyaux étant gelés) par n fonctions mono-électronique avec les symboles suivants χ , Φ ou Ψ suivant les circonstances de la discussion. Pour le moment, nous restreindrons notre discussion aux terme du carré de la fonction d'onde, pour une configuration donnée (fonction des orbitales occupées) est interprétée comme la densité électronique en ce point de l'espace. La fonction d'onde n'a pas un terme décrivant le spin, car ce terme est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ξ doit être introduite. La coordonnée de spin ξ prend les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. La fonction d'onde de spin aligné le long de l'axe (+)z est $\alpha(\xi)$ et celle pour le spin aligné le long de (-)z est $\beta(\xi)$. Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique) $\Phi(r)$ et de la fonction d'onde de spin $\alpha(\xi)$ ou $\beta(\xi)$ est appelée Spin orbitale avec la notation $\chi(r, \xi)$. Pour un système ayant n électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitales[5].

$$\Psi_{\text{Produit}} = \chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \cdot \chi_3(3) \cdot \chi_4(4) \dots \dots \dots 5$$

Ici $\chi_i(i) = \chi_i(x_i, y_i, z_i, \zeta_i)$ représente le spin orbital de l'électroni. La fonction d'onde représentée par l'équation (5) n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (2) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spin orbitales pour un atome à couche fermée sont écrites sous la forme d'un déterminant de Slater.

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

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

I.2 La Méthode Hartree-Fock

A partir de l'hamiltonien électronique, l'équation (4) et de la norme de la fonction d'onde (6), on peut déterminer l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés 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 (closedshell), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ .

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

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \dots\dots\dots 7$$

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

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j - K_j(1)] \dots\dots\dots 8$$

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

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}}$$

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.

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

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

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

L'intégrale de coulomb a un analogue classique alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser 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.

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

Où

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

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

Hall et indépendamment **Roothaan** ont démontrés qu'en introduisant un Jeu de fonctions spatiales connues l'équation intégrale-différentielle peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices. Donc, les orbitales moléculaires, $\Psi(\mathbf{r})$ 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 »**.

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \dots \dots \dots 9 \quad \text{Avec } M = \sum m \text{ si il y a } N \text{ atomes}$$

Ici $c_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base Φ . Le problème pour trouver une orbitale a été réduit à la détermination seulement un jeu de coefficients d'un système linéaire fini pour chaque orbitale moléculaire au lieu de la description complète de la fonction tridimensionnelle Ψ_i . Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomique (**LCAO : linear combination of atomic orbital**). Si l'on substitue l'équation (9) dans l'équation (7), en multipliant de chaque côté par Φ_{ν} et en intégrant on obtient les équations de **Hall –Roothaan**.

$$FC = SC\varepsilon \dots\dots\dots 10$$

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

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\tau$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\tau$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et ε est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (10) est résolue d'une manière identique à celle utilisée pour les équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en prenant a priori une valeur pour les Coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

I.3 Les fonctions de bases

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

* Le premier type de bases est formé d'orbitales de type Slater (STO)[6] n, l et m qui sont des nombres quantiques principale effectif, secondaire et magnétique r, θ et φ sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électrons, $Y(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et ξ est l'exposant des Slater, s'inscrivent dans leur forme générale.

$$\chi_{n,l,m}^s(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi r} \cdot Y(\theta, \varphi)$$

* Le second type de bases est formé de gaussiennes (GTO), ont été proposées par Boys [7]. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques, elles sont de la forme .

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \exp(-\alpha r^2)$$

* Les bases gaussiennes, par contre ont une représentation des orbitales atomique assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes

distances (décroissance trop rapide avec r) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique. Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiennes possibles pour effectuer un calcul **SCF** les plus communément utilisées sont celles développées par **Pople et al.**

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

Ainsi la base **6-31G** aura six gaussiennes pour l'orbitale $1s$. Trois gaussiennes pour une 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 **6-31G*** 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 des multiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la dédoubler (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** » [8].

I.4 l'analyse de population de Mulliken

Deux quantités utiles qui peuvent être obtenues à partir des résultats d'un calcul **SCF** sont les énergies d'ionisation et les populations de Mulliken. L'analyse de population de

Mulliken [9], est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule. Mulliken divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases Φ_μ et Φ_ν .

$$\Psi^2_{\mu\nu} = C_\mu^2 \Phi_\mu^2 + C_\nu^2 \Phi_\nu^2 + 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \dots\dots\dots 11$$

$$Q_{\mu\nu} = 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu}$$

Les termes c_μ et c_ν sont les coefficients des orbitales moléculaires calculés par méthode SCF. La population totale pour la fonction de base Φ_μ est

$$P_\mu = C_\mu^2 + \sum_{\nu \neq \mu} C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \dots\dots\dots 12$$

La somme de toutes les populations associés à chaque fonction de base sur un atome particulier est définie comme la population atomique totale «Gross Atomic Population».

$$P_A = \sum_{\mu}^a P_\mu$$

A partir de cette valeur, on peut définir la charge atomique totale sur l'atome A comme $q_A = Z_A - P_A$ ou Z_A est le numéro atomique pour A.

L'information qualitative sur la liaison entre l'atome A et B est fournie par la population totale de recouvrement des orbitales.

$$P_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu}$$

En utilisant ces définitions, des concepts comme ceux de «électron Withdrawing » ou de facilité à la donation, les caractères liants ou antiliants peuvent être étudiés. Un des points faibles de l'analyse de Population de Mulliken est sa dépendance par rapport aux bases utilisées.

I.5 La méthode post Hartree Fock

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree Fock plusieurs méthodes post Hartree Fock [10] ont été proposées. Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons, qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant. Les deux familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (CI) et la théorie des perturbations (Moller-Plesset). L'interaction de configuration est la combinaison linéaire du déterminant de Slater dans lesquels quelques orbitales occupées

sont remplacées par les orbitales les orbitales inoccupées. Générant ainsi des configurations électroniques qui sont prises en compte lors du calcul. D'autre part dans la théorie de perturbation de **Moller-Plesset** partitionne l'hamiltonien total en deux, une partie H_0 qui a les fonctions propres du déterminant Hartree Fock et les valeurs propres et une partie perturbée V . L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Ces deux méthodes post-Hartree Fock corrigent les énergies Hartree Fock. On peut noter cependant que l'interaction de configuration est une méthode variationnelle contrairement à la méthode de Moller-Plesset. Ce qui implique que les énergie obtenues par interaction de configuration ne peuvent pas être inférieures à l'énergie varie alors que les énergies Calculées par méthode de Moller-Plesset peuvent l'être.

I.6 Méthode du pseudo potentiel de cœur

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de coeur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que c'est les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est parfois avantageux de remplacer les électrons de coeurs par des potentiels effectifs. En ne traitant explicitement que les électrons de valence on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais l'on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudos potentiels de cœur [11] les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur mono-électronique appelé pseudo potentiel. Un avantage supplémentaire du pseudo potentiel est que les effets relativistes peuvent être introduits dans le pseudo potentiel lui-même et de ce fait, un programme moléculaire non relativiste peut être utilisé pour le calcul des molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification de Mendeleïev.

I.7 Méthode de la fonctionnelle de la densité

En 1964, **Hohenberg** et **Kohn** ont montré qu'il existe une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à N particules à partir de la densité [12]:

$$\rho(r) = \Psi^*(r)\Psi(r)$$

Pour un potentiel donné $V(\mathbf{r})$, l'énergie de l'état fondamental est

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \dots\dots\dots 13$$

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux, $V(\mathbf{r})$ correspond à l'attraction coulombienne électron-noyaux et $F[\rho]$ à la somme des contributions des énergies cinétiques, coulombienne d'échange et de corrélation électron-électron. Il est possible de réécrire cette équation sous la forme :

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \dots\dots\dots 14$$

Avec

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$T(\rho)$ est la contribution de l'énergie cinétique et $E_{xc}[\rho]$ l'énergie d'échange-corrélation. Pour une densité uniforme, on montre que

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))dr$$

Où $\epsilon_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme ρ . Si la densité présente des fluctuations on développe $\epsilon_{xc}(\rho)$ en série ce qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients de la densité. Pour un système à N électrons, Kohn et Sham ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité à partir d'orbitales [13]. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant construit sur N spin orbitales orthonormées Φ_i alors :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \Phi_i^*(r)\Phi_i(r)$$

L'application du principe variationnel à l'équation (3) conduit à un système de N équations couplées :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \varphi(r) + v_{xc}(\rho(r)) \right\} \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i$$

Similaires aux équations Hartree Fock et appelées équations de Kohn-Sham avec

$$\varphi(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \text{ et } v_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta}{\delta\rho(r)} (\rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r)))$$

Le problème crucial à résoudre est la détermination de la fonctionnelle $v_{xc}(\rho(r))$ pour laquelle il n'existe pas d'expression analytique.

I.7.1 Générations des fonctionnelles

I.7.1.1 l'approximation de densité locale (LDA et LSD)

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'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) [14], la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

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

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

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

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.

I.7.1.2 l'approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelle hybrides

Pour pallier des défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) dv$$

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

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

D'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergie avec l'énergies avec GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3); ainsi, la fonctionnelle B3LYP[15,16] utilisé la fonctionnelle LYP pour la partie GGA

Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

I.7.1.3 Succès et limites de la DFT :

Plusieurs travaux ont été effectués ces dernières années, en utilisant des calculs DFT et en donnant de bons résultats sur des systèmes chimiques de grande taille, avec 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 plusieurs défauts, dont le manque de véritables critères qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires [17, 18].

I.8 Méthode de Huckel étendue

Le développement d'une orbitale moléculaire comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques conduit au jeu d'équations de Hückel

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

La caractéristique essentielle de la méthode Hückel étendue [19] est le 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

Une méthode semi-empirique [20] est une 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 De produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation (CNDO, MINDO/3, NDDO, INDO).

*Chapitre II : Clusters boranes
et carboranes*

II. Clusters boranes et carboranes

II.1 les clusters

Le terme cluster a été proposé pour la première fois en 1960 par **F. Cotton**[21], pour désigner des complexes métalliques polynucléaires présentant plusieurs liaisons directes métal-métal. Cette association de plusieurs atomes liés entre eux en un arrangement polygonal ou polyédrique auxquels sont attachés des ligands situés à l'extérieur. Le terme ligand signifie d'une manière générale un substituant quelconque, lié aux atomes constituant la cage du polyèdre et donc situé dans la périphérie immédiate de cette cage. Depuis, l'utilisation du mot cluster a été étendue pour inclure d'autres catégories de composés tels que les polyèdres constitués du groupe principal, en particulier les boranes, les carboranes et les métaloboranes [22,23].

Jusqu'à 1960, peu de clusters étaient connus par manque de moyens et de techniques de synthèse et de caractérisation sophistiquées. Ce n'est qu'après 1960 que les méthodes de synthèse et de caractérisation des clusters furent développées par des techniques physico-chimiques modernes, en particulier grâce aux travaux du cristallographe tel que **Dahl** [24].

II.2 Les boranes et carboranes

II.2.1 Les boranes

Les boranes n'existent pas à l'état naturel, et doivent être synthétisés au laboratoire, le mot borane désigne les hydrures de bore [25]. Le premier qui a réussi à synthétiser des composés boranes ; l'allemand Alfred Stock en 1909 [26]. Son premier article sur les bore est apparu en 1912. Alfred Stock a réussi à préparer et à caractériser sept composés boranes : B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{11} , $B_{10}H_{14}$ et composé de formule probable B_6H_{12} (les sept dérivés sont présentés sur **Figure 1**). Il existe deux types de boranes : « Borane » B_nH_{n+4} et « hydroborane » B_nH_{n+6} [27]. Actuellement il est connu sous le nom de nido- et arachno-boranes, respectivement. Le carbone est le seul élément près du bore qui a une capacité d'enchaîner et former des liaisons moléculaires complexes [28]. Le borane le plus simple est le diborane B_2H_6 , qui présente la stœchiométrie de l'éthane C_2H_6 , avec deux électrons de moins. En 1954 Lipscomb et collaborateurs [29] introduisirent l'idée de la liaison à deux électrons et trois centres ($3c-2e$); une paire d'électrons peut lier trois atomes selon une géométrie triangulaire. Ainsi, les boranes sont décrits comme des éléments déficients en

Chapitre II : Clusters boranes et carboranes

électrons. En 1976, Lipscomba eu le prix Nobel en chimie pour ses études sur la structure des boranes, qui a jeté la lumière sur les problèmes de la liaison chimique[30].

La structure cristalline de CaB_6 rapportée en 1934 était le début de la connaissance des polyèdres du bore[31]. De plus, H.C. Brown, en 1979a reçu le prix Nobel pour l'utilisation des borane en chimie organique[32].

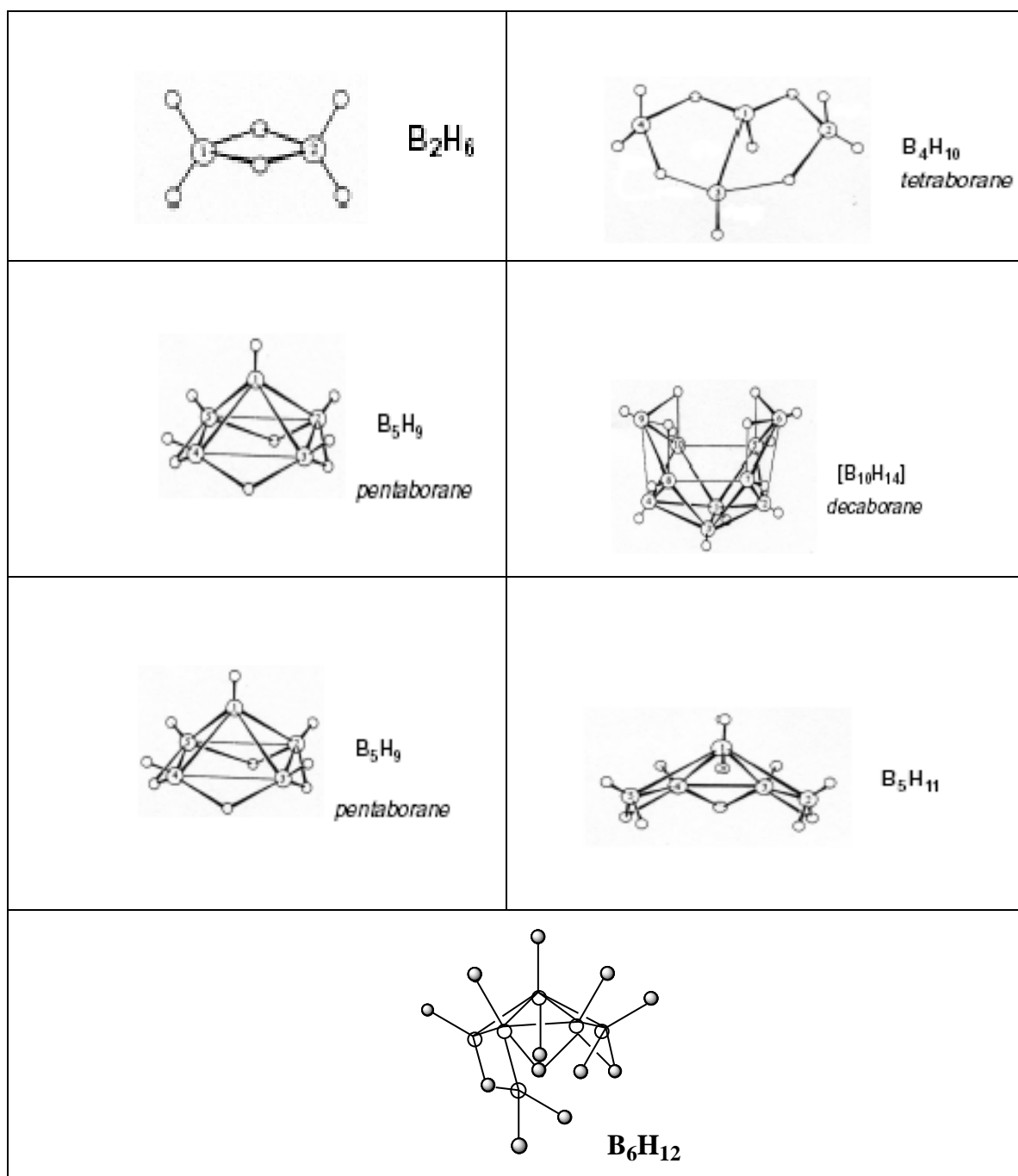


Figure.II.1 : Les sept dérivés boranes préparés par Alfred Stock

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 [33]. Les premiers carboranes qui ont été découverts aux **Etats-Unis** et en **URSS** [34] sont : $C_2B_3H_5$, $C_2B_4H_6$ et $C_2B_5H_7$ [35]. L'année 1963 a connu la synthèse des trois isomères du dicarba-closo-dodecaborane $C_2B_{10}H_{12}$. Les carboranes constituent une discipline de chimie très complète dans le domaine des boranes et des hétéroboranes [36]. Le premier mono-carborane a été synthétisé dans l'ancienne Tchécoslovaquie en 1980 [37]. L'isomère du cluster dicarba-closododecaborane, se présente sous forme de trois types " **o** -, **m**-, et **p**- " carborane: **c-à-d** « 1.2-, 1.7- et 1.12 » dicarba -closo-dodecaborane. Les trois isomères correspondants sont montrés sur la **Figure 2**.

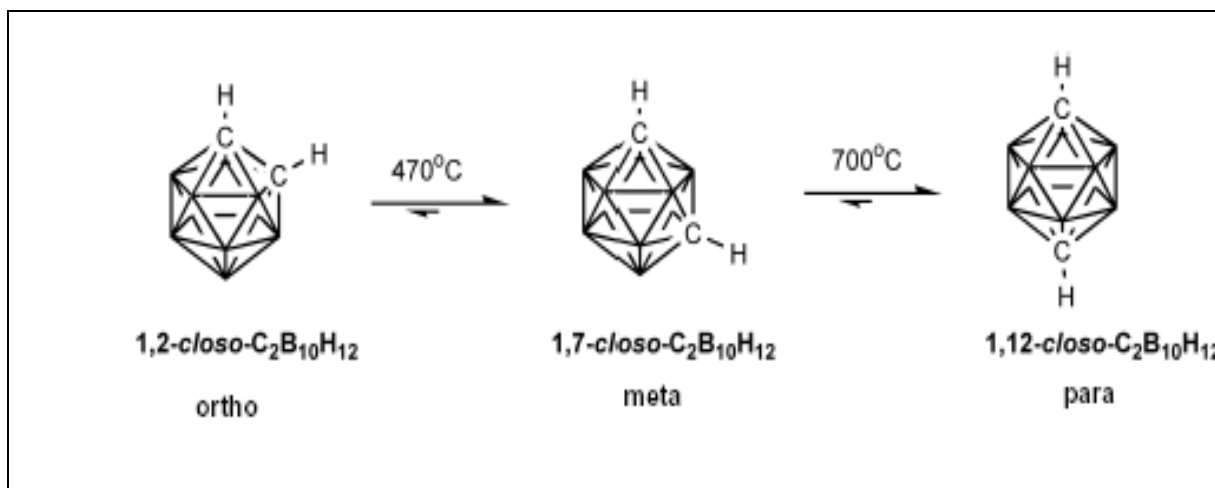


Figure.II.2 : Les isomères du dicarba-closo-dodecaborane présentant la position (ortho, metha et para) du carbone et la température de réarrangement.

II.3 Géométrie des clusters boranes

Les clusters du bore se divisent en quatre catégories principales appelées closo, nido, arachno et hypho[38]. Cependant quelle que soit leur catégorie, ces clusters présentent une caractéristique commune : ils s'inscrivent dans des polyèdres (appelés deltaèdres) dont toutes les faces sont triangulaires.

Quelques exemples de cette classe de polyèdres sont représentés sur la (**Figure 3**). Notons que les plus simples de ceux -ci sont des bipyramides à base triangulaire, carrée....).

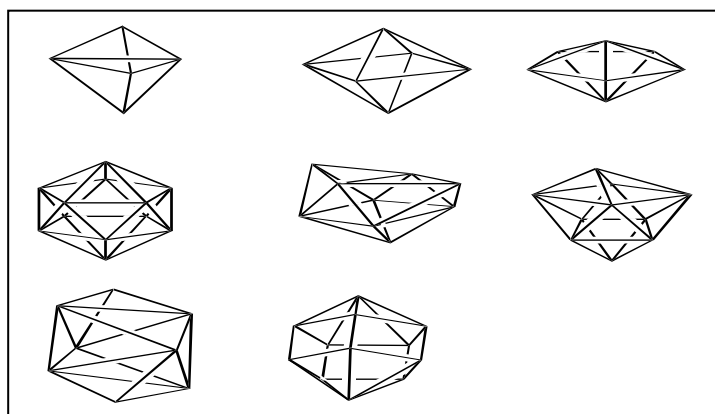


Figure.II.3 :Deltaèdres dans lesquels s'inscrivent des clusters du bore

II.3.1 Les clusters boranes closos $B_nH_n^{-2}$

La série la plus simple des boranes est celle des clusters closos de formule $B_nH_n^{-2}$ où chaque sommet du deltaèdre est occupé par un fragment B-H. L'axe de la liaison B-H pointe vers le centre du polyèdre (voir Figure 4) dans ce cas, la cage cluster se confond avec le deltaèdre. Le cluster prend donc la forme d'une cage fermée d'où son appellation closos.

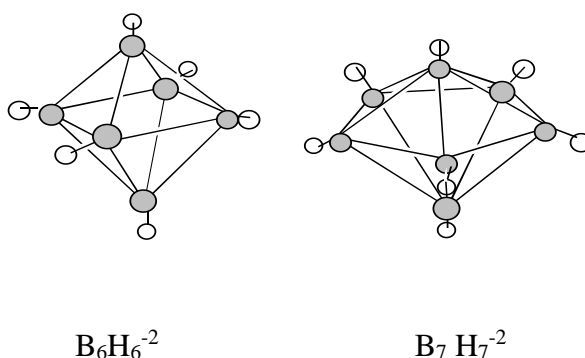


Figure.II.4 : Exemples de clusters closos-boranes

II.3.2 Les clusters nidos 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 deltaèdres dont tous les sommets sont occupés par un fragment B-H sauf un seul qui reste vacant (voir Figure 5). 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

pondeurs, peuvent être considérés en approximation comme des protons. La Formule, des boranes nido est donc $B_nH_n^{-4}$.

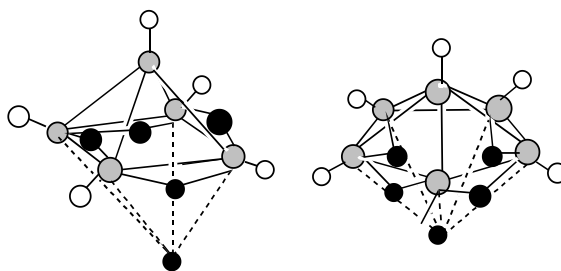


Figure.II.5 : Exemples de clusters boranes nido (un sommet vacant).

II.3.3 Les clusters arachno B_nH_{n+6} et hypho B_nH_{n+8}

Une généralisation similaire peut être faite sur les deux catégories restantes, les boranes 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 6).

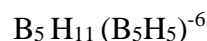
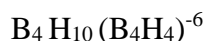
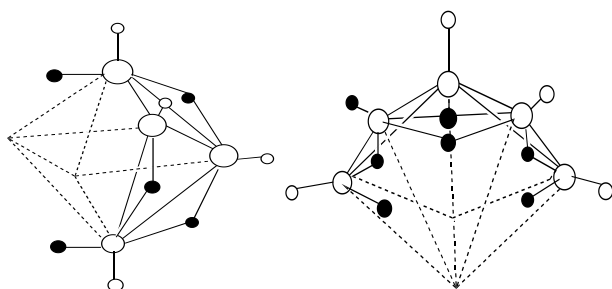


Figure.II.6 : Exemples de clusters boranes arachno

Notons enfin, qu'un problème d'isomérisie se pose pour les géométries ouvertes (nido, arachno, hypho) puisque plusieurs choix du ou des sites vacants sont souvent possibles. L'isomère le plus stable est généralement l'isomère le plus compact.

II.4 La théorie PESP

Chaque fragment B-H possède trois orbitales frontières, une de symétrie σ et deux symétrie π (voir Figure 7). Pour un cluster donné, le nombre d'orbitales moléculaire de squelette d'un fragments B-H sera donc égal à trois le nombre. Comme dans tout édifice moléculaire stable, cet ensemble d'orbitales moléculaires se subdivise en deux groupes bien

séparés énergétiquement : les orbitales anti-liantes d'une part et les orbitales liantes et non liantes d'autre part . un composé possédant un nombre fixé d'électrons adoptera une géométrie présentant un nombre de niveaux moléculaires liants ou non liants égal au nombre de paires électroniques de squelette. Ce nombre de paires électroniques est simple à déterminer. Sachant que chaque unité B-H fournit deux électrons au cluster (figure 7) et en tenant compte de la charge totale du cluster (sous sa forme déprotonée).

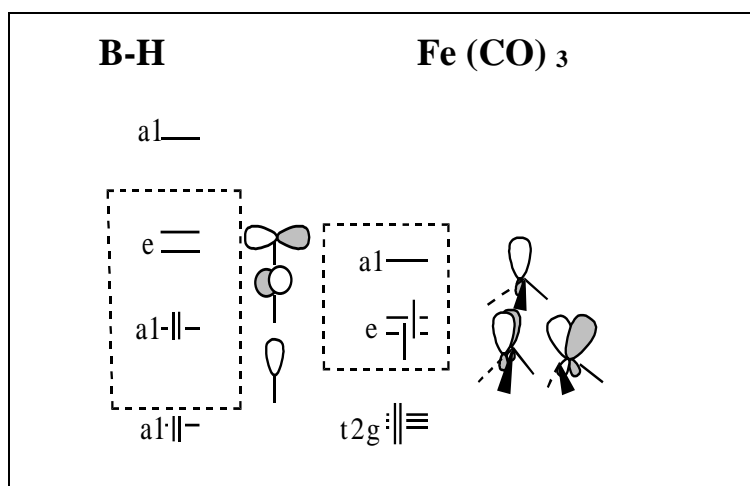


Figure.II.7 : Analogie isolable entre B-H et Fe (CO)₃

Le nombre de niveau liants (ou non liants) de squelette du cluster est directement lié à sa géométrie. Quelle que soit la géométrie adopté (closo, nido.....) un cluster qui s'inscrit dans un deltaèdre, possède un nombre d'orbitales moléculaire de squelette liants ou non liants égal au nombre de sommet du deltaèdre plus une. Par conséquent, il en résulte qu'un cluster closo à n atomes de squelette possède n+1 orbitales de squelette liantes ou non liantes et donc n+1 paires électroniques de squelette (PES).

Par exemple : le borane B₆H₆⁻² adopte une géométrie sous forme de bipyramide à base carrée avec 6+1= 7 paires électroniques de squelette.

Un cluster nido à n atomes de squelette s'inscrit dans un deltaèdre à n+1 sommets présentant n+2 orbitales de squelette, donc n+2 paires électroniques. Le borane B₅H₉, pyramide à base carrée (**voir figure 5**) possède sept paires d'électrons de squelette B₄H₁₀, cluster arachno (papillon), s'inscrit dans un octaèdre (**voir figure 5**) porte sept PES, soit n+3 paires d'électrons de squelette.

Tab.II.1 : Résumé des règles de la théorie PSEP

géométrie	Nombre de sommets vacants sur le polyèdre fondamental	Nombre de paires électroniques de squelette	Exemple
Closo	0	$n+1$	$B_6H_6^{-2}$
Nido	1	$n+2$	B_5H_9
Arachno	2	$n+3$	B_4H_{10}
Hypo	3	$n+4$	/

n représente le nombre de sommets occupés du polyèdre fondamental dans lequel s'inscrit le cluster.

II.4.1 Extension de la théorie PSEP aux clusters mixtes et organométallique

Cette approche n'est pas limitée aux boranes [39]. On peut substituer un fragment B-H par un groupement C-H ou une entité organométallique $Fe(CO)_3$ qui sont isolobaux [40]. Rappelons que deux entités isolobales présentent un jeu d'orbitales frontières identiques en nombre, symétrie, proche en énergie et de formes voisines et occupées par un même nombre d'électrons. Une telle substitution affecte peu les caractéristiques générales de la structure électronique du cluster. C'est pourquoi la structure électronique des carboranes, des métalboranes et des clusters organométalliques apparentés à leurs analogues boranes. La figure 8 illustre cette substitution isolobale.

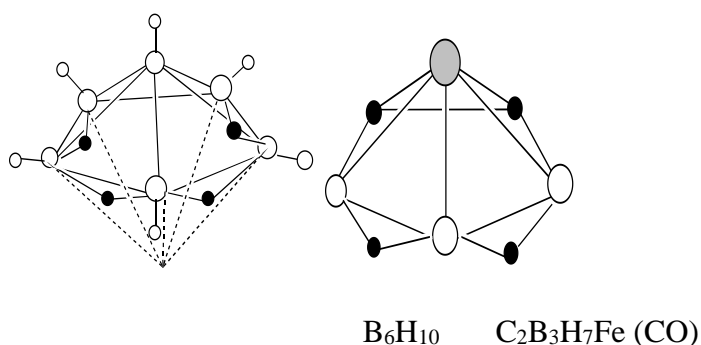


Figure.II.8 : le métallo-carborane $C_2B_3H_7Fe(CO)_3$ et son analogie borane

II.4.2 Limites et extensions de la théorie PESP

Le champ d'application de cette théorie, aussi générale soit-elle, n'est pas illimité. La théorie PESP n'échappe pas à certaines exceptions.

La principale limitation de cette théorie se confond avec celle de l'analogie isolobale. En effet, l'analogie ne signifie pas l'identité absolue. Ainsi, les orbitales frontières des fragments substitués présentent quelques différences en énergie d'autre part, les orbitales métalliques profondes des fragments ML_n peuvent jouer un certain rôle. Il en résulte que la structure électronique d'un cluster organométallique, bien que comparable, sera quelque peu différente du borane.

II.5 Notions générales des règles de comptage électronique

Les règles de comptage électronique sont basées sur le principe des structures à couches fermées qui stipule qu'une molécule est thermodynamiquement stable si un grand écart **HOMO/LUMO** sépare les orbitales moléculaires (OM) liantes et non liantes qui occupées des OM antiliantes qui sont vacantes (**voir Figure 9**), partant de ce principe, on peut dire que la géométrie moléculaire est directement liée au nombre de niveaux liants, non liants et antiliants. Le principe de la structure à couche fermée trace donc une relation directe entre la structure moléculaire et le nombre d'électrons de valence. En générale, à une structure donnée correspond toujours un nombre d'électrons favorable qui assure sa stabilité. Une variation de ce compte entraînerait directement une modification de la structure moléculaire.

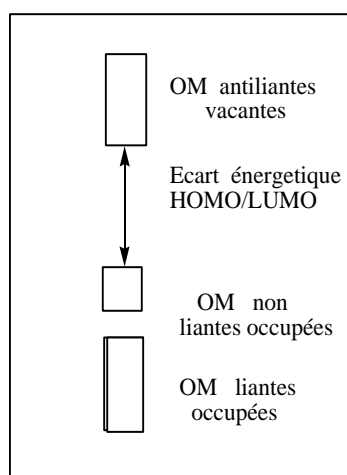


Figure.II.9 : Diagramme simplifié d'une molécule stable

II.5.1 La 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 [41]. 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 orbitalaire d'un complexe ML_n représenté sur la figure 10 [42]. M est un métal de transition possédant 9 orbitales atomiques de valence.

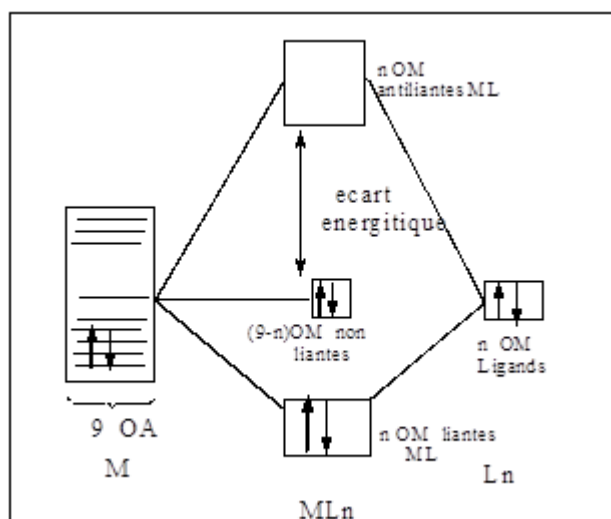


Figure II.10 : Diagramme d'interaction orbitaire pour un fragment ML_n .

L est un ligand de type σ donneur deux électrons et possède une orbitale frontière σ (OF) non liante. Dans un système à liaisons localisées (liaison à deux centres/ deux électrons), les n orbitales de ligands interagissent avec autant d'orbitales atomiques du métal pour donner lieu à n orbitales moléculaires liantes et n orbitales moléculaires antiliantes. 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 sept 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.

II.5.2 La règle de comptage électronique des modèles 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 [43]. 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 [44].

La théorie topologique de comptage électronique est une méthode plus récente, Teo a développé une théorie topologique basée sur la théorie d'Euler [45]. 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 antiliantes manquantes par rapport à un système localisé. En d'autres termes $X = E - A$, où A est le nombre d'OM antiliantes du squelette.

Cette théorie a été étendue par la suite aux clusters mixtes des éléments du groupe principal et des transitions et aux clusters bi- dimensionnels qui en principe obéissent tous la relation générale suivante :

$EVM / 2 = (3 \times V_e) + (8 \times V_m) - F + \varepsilon + X$ où EVM est le nombre d'électrons de valence du cluster, V_e et V_m sont respectivement les nombres de sommets 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) [46] par la relation suivante : $T = (3 \times V_e) + (6 \times V_m) + B$.

*Chapitre III : Etude de la structure
électronique des clusters azaboranes*

III.1. Etude théorique des carboranes de type closo- $N_nB_{13-n}H_{13}^{2-n}/n=1$ et 3

Les azaboranes n'existent pas dans la nature ils doivent être synthétisés au laboratoire. Ce sont des composés clusters à base d'azote et de bore. C'est une famille de composés chimiques préparés pour la première fois à la fin de la seconde guerre mondiale aux Etats-Unis et en Union soviétique, dans le cadre d'un projet général sensible et protégé sur les boranes (hydrures de bore), destiné à la recherche d'additifs à haute énergie.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les clusters à 13 sommets ayant 14 PES, de formule générale $N_nB_{13-n}H_{13}^{2-n}$. Ce cluster présente plusieurs isomères possibles.

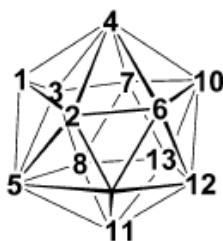


Fig III.1 : la numérotation du système Docosaédrique

III.1.1 Etude des isomères du cluster $NB_{12}H_{13}$:

III.1.1.1 Etude de la stabilité des isomères du cluster $NB_{12}H_{13}$:

Des calculs en méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) ont été effectués sur les trois isomères du cluster $NB_{12}H_{13}$, les résultats concernant les valeurs des énergies totales, l'écart énergétique (HOMO-LUMO) et l'énergie relative sont regroupés dans le tableau (II.2).

Tab III.1 : Energie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol) et CTC pour les isomères du cluster $NB_{12}H_{13}^-$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p)

Composés	Symétrie	ΔE (HO-LU)	E_{tot}	E_{rel}	CTC
3- $NB_{12}H_{13}$	C_1	5.37179	-9371.59275	0.00	0.345896
1- $NB_{12}H_{13}$	C_1	5.37125	-9371.59256	0.00438	0.345820
4- $NB_{12}H_{13}$	C_s	5.76471	-9369.66191	44.5269	0.270731

L'analyse de ce résultat indique que les isomères du cluster $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ sont stable, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques HOMO-LUMO qui sont égaux à 5.37 eV , 5.37 eV et 5.76 eV respectivement pour les isomères 3- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$, 1- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ et 4- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ ou l'isomères 3- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ est le plus stable, et la différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomères :

1- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ et 4- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ sont égales à 0.00438 Kcal/mol et 44.5269 Kcal/mol respectivement, notons que dans l'isomère 3- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ l'atome de carbone est situé dans la position équatoriale, où cette atome moins coordonné par apport à l'atome N_1 de l'isomère 1- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$.cette situation conduit a la stabilisation de la structure de cet isomère

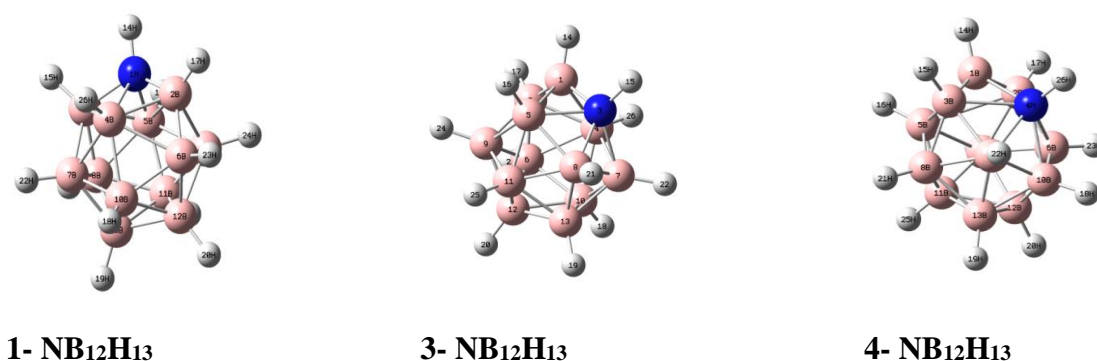


Fig III.2 : Les structures moléculaires optimisées des isomères du carboranes $\text{N}_1\text{B}_{12}\text{H}_{13}$

III.1.1.2 Les géométries Optimisées :

Les résultats concernant les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau (III.3).

Tab III.2 : Distances interatomiques en Å des isomères du cluster $\text{C}_1\text{B}_{12}\text{H}_{13}^-$ Calculées en méthode DFT/B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p).

3- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}^-$		1- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}^-$		4- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}^-$	
Distances	B3LYP/ 6-31G(d,p)	Distances	B3LYP/ 6-31G(d,p)	Distances	B3LYP/ 6-31G(d,p)
B ₄ -B ₁	1.78159	B ₄ -B ₃	1.99919	N ₄ -B ₁	1.74915
B ₄ -B ₂	1.76063	B ₄ -B ₂	2.01547	N ₄ -B ₂	1.74915
B ₄ -B ₆	1.74495	B ₄ -B ₆	1.93442	N ₄ -B ₆	2.14333
B ₄ -B ₁₀	1.75419	B ₄ -B ₁₀	1.81481	N ₄ -B ₁₀	1.75512
B ₄ -B ₇	1.93189	B ₄ -B ₇	1.92769	N ₄ -B ₇	1.75512
B₁-N₃	1.52613	B₄-N₁	1.74938	N₄-B₃	2.14333
N ₃ -H ₁₅	1.08516	N ₁ -H ₁₄	1.08522	C ₄ -H ₂₆	1.08699
B ₄ -H ₂₆	1.19387	B ₄ -H ₂₆	1.19081	B ₁ -B ₂	1.63038
				B ₇ -B ₁₃	1.78254

La géométrie optimisée du cluster NB₁₂H₁₃ à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p) sont en accord avec la structure expérimentale obtenue par la diffraction des Rayons-X [47-48-49-50].

A partir des résultats du tableau (II.3), nous pouvons constater que le facteur principal qui indique que l'isomère 4- NB₁₂H₁₃ est le moins stable est la grande distance bore-azote qui égale à 2.14333 Å et l'occupation de la position axiale de l'atome de carbone. Ce résultat suggère que le recouvrement entre les atomes de bore et celle d'azote est faible, Il apparaît que la distance bore-bore, qui est de 1.63038 Å, est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å. Cette situation conduit à une déstabilisation de la structure de cet isomère. Nous remarquons que dans l'isomère 3- N₁B₁₂H₁₃, les valeurs de distance interatomique obtenues dans notre calcul N₃-B₁est égale à 1.52613 Å. Ce résultat indique que le recouvrement entre les atomes de bore et l'atome d'azote est fort.

III.1.1.3 Les fréquences de vibration :

Un calcul vibrationnel a l'aide de méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p) a été effectué sur les trois isomères du cluster NB₁₂H₁₃, les résultats concernant Les différentes valeurs des fréquences IR ayants des intensités élevées sont consignées dans les tableaux (II.4),(II.5) et (II.6) .

Tab III.3 : Les fréquences des modes devibration (W_i en cm^{-1}) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p) pour 1-NB₁₂H₁₃.

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité I en Km/mol) B3LYP /6-31G(d,p)						
1-NB ₁₂ H ₁₃	740.2468 A/9.5360	772.2676 A/0.4274	773.6329 A/3.6522	779.7930 A/4.0640	800.2510 A/0.0024	804.9851 A/1.2712
	971.6340 A/0.0046	978.5861 A/0.0366	1001.9347 A/1.4050	1007.0999 A/1.6695	1034.5435 A/34.4560	1063.5968 A/22.7514
	1066.0075 A/38.9884	1102.5387 A/0.3503	1150.2475 A/0.7900	1191.2884 A/46.4456	1257.7183 A/5.4715	2608.0104 A/7.0459
	2608.4440 A/15.2399	2609.9264 A/8.1919	2611.6569 A/0.0911	2614.2111 A/23.3500	2618.9683 A/55.9219	2620.3035 A/254.3643
	2622.6386 A/172.417	2629.4232 A/637.3813	2638.7549 A/298.0206	2647.9098 A/352.9234	2656.8740 A/2.1473	3172.5806 A/10.9081

Tab III.4 : Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm^{-1}) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G(d,p) pour 3-NB₁₂H₁₃.

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité I Ren Km/mol B3LYP /6-31G(d,p)						
3-NB ₁₂ H ₁₃ .	948.7996	949.9254	954.6386	957.3572	958.6132	964.6380
	A/8.9539	A/3.0735	A/0.0016	A/1.0634	A/1.1173	A/0.0002
	971.9780	978.7210	1001.9774	1007.1092	1034.5950	1063.6572
	A/0.0001	A/0.0401	A/1.4097	A/1.6771	A/34.3600	A/22.8449
	1066.1797	1102.3628	1150.3175	1191.7527	1258.2674	2607.7949
	A/38.9158	A/0.3499	A/0.7544	A/46.4051	A/5.3997	A/6.8545
	2608.7684	2609.6799	2611.5501	2614.0733	2618.8881	2620.1581
	A/9.1461	A/10.7807	A/0.4432	A/22.9384	A/54.7421	A/255.6002
2622.5630	2629.3226	2638.7117	2648.0165	2656.9080	3173.2285	
A/177.2033	A/639.9674	A/295.7211	A/351.5725	A/2.4613	A/10.8364	

Tab III. 5 : Les fréquences des modes de vibration (W_i en cm^{-1}) et les intensités IR en (Km/mol) calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G(d,p) pour 4-NB₁₂H₁₃.

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité I Ren Km/mol B3LYP /6-31G(d,p)						
4-NB ₁₂ H ₁₃	-328.2523	120.7755	222.7578	361.0563	423.6124	473.3888
	A"/5.7015	A"/0.2837	A'/0.0670	A"/0.0362	A'0.0559	A"/473.3888
	687.3544	695.8019	707.2110	718.6965	730.6399	736.5711
	A"/0.0008	A'/1.6070	A'/1.7571	A"/1.4412	A'/4.3196	A"/10.9391
	975.6659	982.1947	996.4361	1020.2011	1020.6586	1032.2114
	A"/5.7743	A"/0.8972	A'/3.1659	A"/2.3608	A'/0.0658	A'/23.7938
	1039.1455	1074.5397	1104.8162	1145.6878	1182.1172	2602.7467
	A"/9.1843	A'/63.8322	A"/16.9653	A'/5.3054	A'/0.2689	A"/20.6130
	2609.2656	2613.2835	2614.0256	2617.5576	2618.3074	2625.2669
	A'/2.3418	A'/32.7205	A"/0.0803	A'/221.2527	A"/67.1866	A'/152.9194
2627.4961	2633.0442	2638.3705	2642.9757	2656.9819	3172.0447	
A"/0.5974	A'/321.75	A'/355.057	A"/552.77	A'/36.34	A'/7.558	

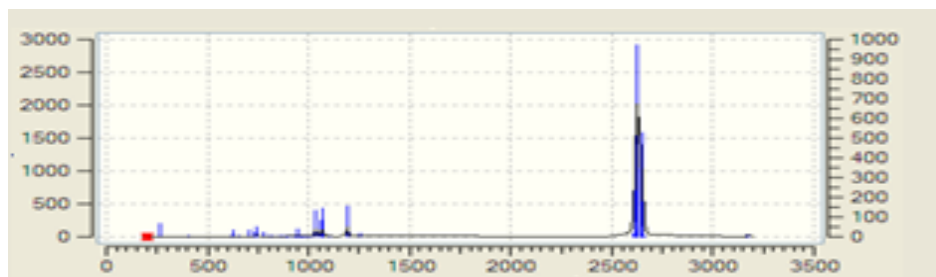
Dans les tableaux (III.4), (III.5) et (III.6), sont données les valeurs des fréquences de vibration les plus intenses relatives au spectre IR obtenues à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p). Pour l'isomère le plus stable 3-NB₁₂H₁₃ on observe que les valeurs pour les fréquences de vibration sont toutes réelles, ceci indique qu'il correspond à un état stationnaire. Ainsi pour les isomères 1-NB₁₂H₁₃ et 4-NB₁₂H₁₃.

Les modes de vibration les plus intenses correspondent à l'élongation de la liaison B-H observés aux valeurs situées dans l'intervalle 2607.79 cm^{-1} à 2656.91 cm^{-1} pour l'isomère 3- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ et 2608.44 cm^{-1} à 2656.87 cm^{-1} , 2602.75 cm^{-1} à 2656.98 cm^{-1} pour l'isomère 1- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ et 4- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ respectivement, les valeurs expérimentales qui correspondent à cette élongation sont 2432 cm^{-1} et 2448 cm^{-1} [51-52].

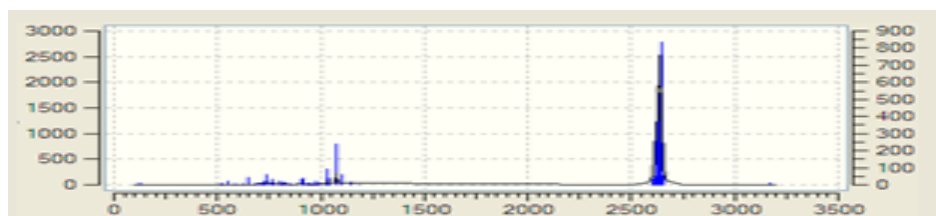
La figure (II.10) représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour les isomères 3- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$, 1- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ et 4- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ du cluster $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ obtenues au moyen de calculs en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p).



1- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$



3- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$



4- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$

Fig III.3 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$

D'après L'analyse de la figure (II.10) nous avons remarqué que les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H. Pour la déformation de la cage l'intensité des pics est moins importante, en ce qui concerne les pics correspondant aux élongations des liaisons N-H, leurs intensité est très faible. Ainsi que les spectres sont similaire dans le cas des trois isomères, le spectre le plus simple est celui qui corresponde a la symétrie la plus élevée.

III.1.1.4 L'analyse des charges de Mulliken

Tab III.6 : Charges nettes de Mulliken des clusters 1-NB₁₂H₁₃, 3-NB₁₂H₁₃ et 4-NB₁₂H₁₃ obtenues en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G*.

1-NB ₁₂ H ₁₃		3-NB ₁₂ H ₁₃		4-NB ₁₂ H ₁₃	
Atomes	B3LYP/ 6-31G*	Atomes	B3LYP/ 6-31G*	atomes	B3LYP/ 6-31G*
N₁	-0.179414	B₁	0.090992	B₁	0.086582
B₂	0.091763	B₂	0.054686	B₂	0.086582
B₃	0.090791	N₃	-0.178803	B₃	0.097464
B₄	-0.046707	B₄	0.054981	N₄	-0.388745
B₅	-0.046586	B₅	-0.046526	B₅	-0.034348
B₆	0.053496	B₆	0.039087	B₆	0.097464
B₇	0.055830	B₇	-0.046753	B₇	0.034380
B₈	0.054680	B₈	0.090880	B₈	0.083234
B₉	0.054415	B₉	0.069277	B₉	-0.034348
B₁₀	0.069526	B₁₀	0.069158	B₁₀	0.034380
B₁₁	0.069626	B₁₁	0.054643	B₁₁	0.028633
B₁₂	0.039182	B₁₂	0.039148	B₁₂	0.083234
B₁₃	0.039218	B₁₃	0.055126	B₁₃	0.096219

Nous pouvons remarquer à partir de l'examen des résultats du tableau (II.7), que l'atome d'azote possède la charge négative la plus grande. Cet atome situé dans l'emplacement réalise le principe de la règle de la stabilisation de charge topologique. Tandis que dans l'isomère 4-NB₁₂H₁₃ l'atome d'azote possède la charge négative la plus grande à cause de la position de

cette dernière, indiquant que l'isomère 4- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ est prévue d'être le moins stable à cause de la répulsion mutuelle entre l'atome d'azote et le cinquième atome du Bor.

III.1.1.5 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

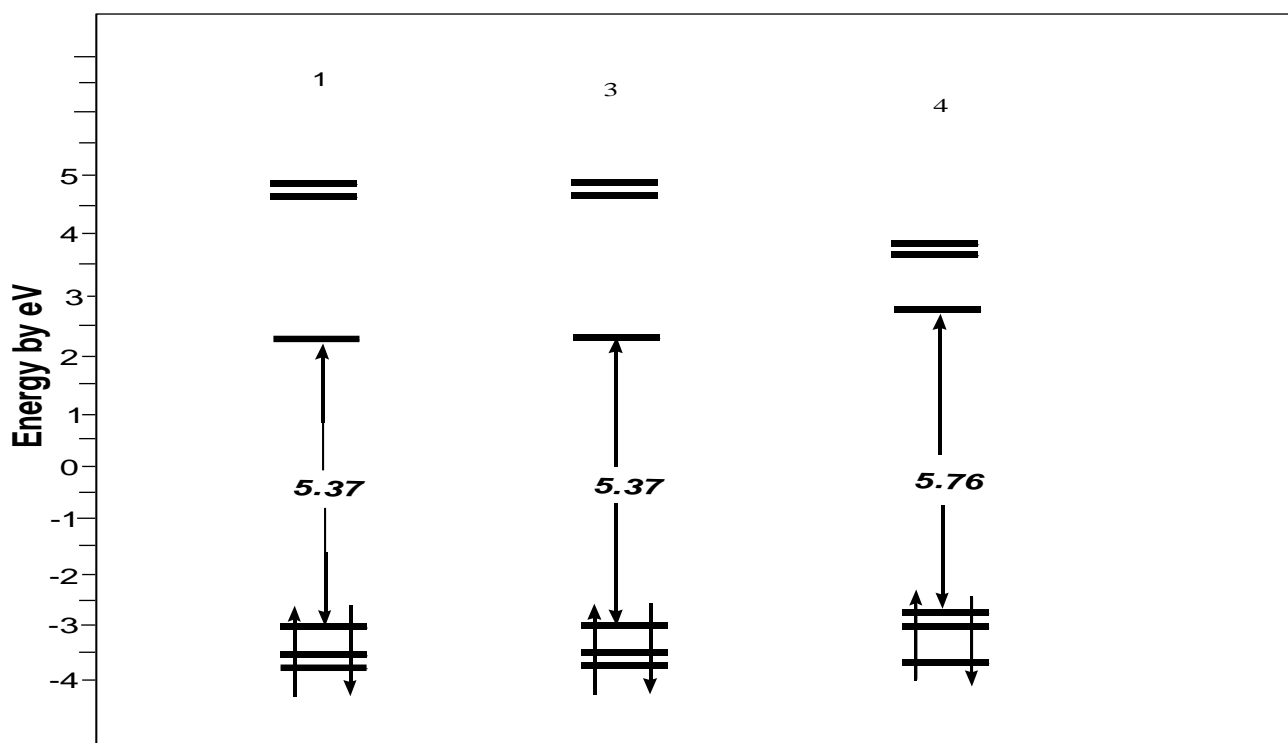


Fig III.4 : Diagrammes des orbitales moléculaires des isomères du cluster $\text{N}_1\text{B}_{12}\text{H}_{13}$ obtenus à l'aide de la méthode DFT/6-31G(d,p)

Les diagrammes des orbitales moléculaires sont obtenus à l'aide de la méthode DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31 G (d,p).

La comparaison entre les niveaux énergétiques des isomères du cluster étudié ainsi que, les écarts énergétiques HOMO-LUMO, sont aussi examinés à partir des diagrammes orbitales représentés sur la figure (II.11). Nous remarquons que l'écart énergétique HOMO-LUMO est important pour tous les isomères du cluster. Ce qui justifie la bonne stabilité thermodynamique des espèces étudiés.

D'après la figure (III.4), il est clair que les deux isomères 1- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ et 3- $\text{NB}_{12}\text{H}_{13}$ présentent une réactivité chimique et peuvent accepter un électron et restent stables ce résultat est confirmé par l'écart énergétique important entre les orbitales moléculaires LUMO et LUMO+1 pour les deux structures ou il est au voisinage de 2.5 eV. La localisation des orbitales HOMO-LUMO est montrée sur la figure (III.5), nous remarquons une contribution très

importante des orbitales atomiques dans la LUMO, en ce qui concerne la HOMO on remarque des similitudes pour les clusters étudiés.

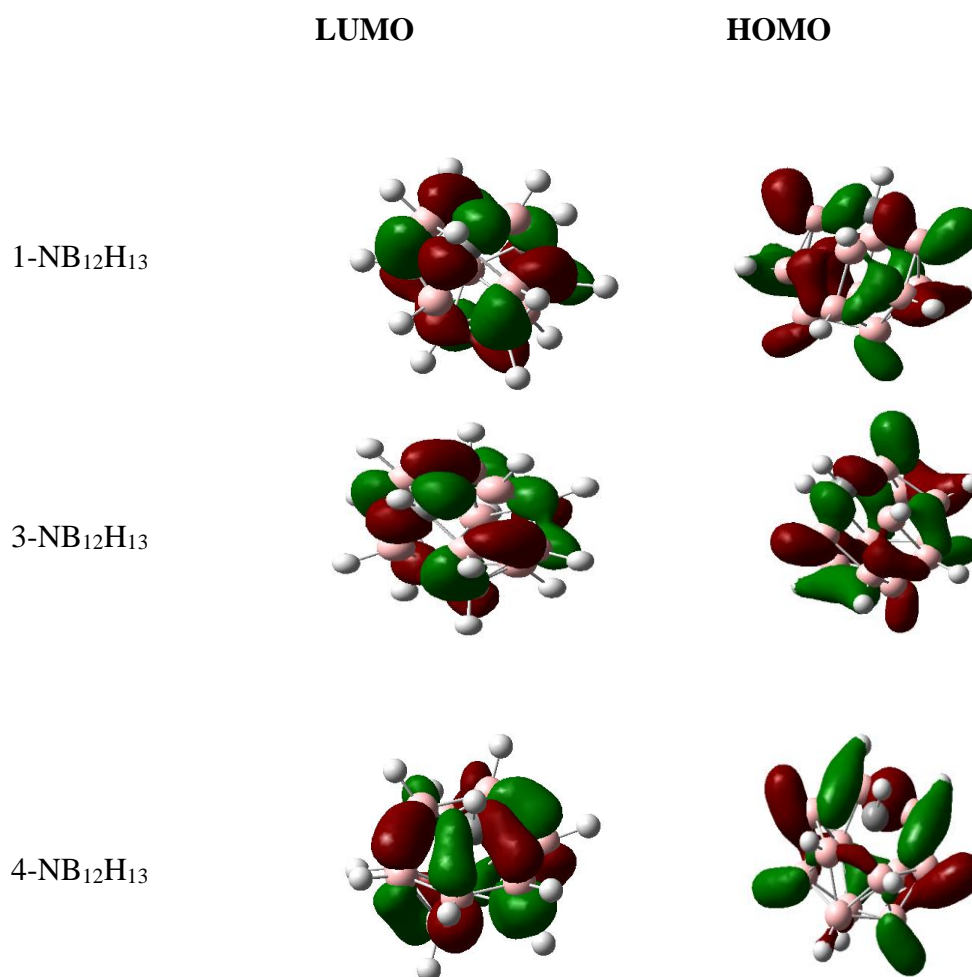


Fig.III.5 : localisation des orbitales **HOMO- LUMO** pour les différents isomères du cluster NB₁₂H₁₃ obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G(d,p).

L'analyse de la figure (II.12) nous donne une idée sur le caractère des orbitales moléculaires HOMO et LUMO pour les isomères du cluster étudiés, il est clair que la HOMO de caractère liant est située dans la cage, par contre la LUMO est de caractère antiliant. Ainsi il existe une similitude entre la représentation des orbitales HOMO et LUMO. Notons que la visualisation des orbitales moléculaires est obtenue à l'aide du programme GaussView 5.08 [53].

III.1.2 Etude des isomères du cluster N₃B₁₀H₁₃⁺⁴ :

III.1.2.1 Etude de la stabilité des isomères du cluster N₃B₁₀H₁₃⁺⁴ :

Le cluster N₃B₁₀H₁₃⁺⁴ présente six isomères possible. Les valeurs des énergies totales, l'écart énergétique (HOMO-LUMO), les charges totales de la cage et l'énergie relative sont regroupés dans le tableau (II.12). La stabilité relative des isomères est obtenue à l'aide de la méthode DFT avec la fonctionnelles B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

Tab III. 7 : énergie totale, ΔE (HOMO-LUMO) en (eV), énergie relative en (Kcal/mol) et CTC pour les isomères du cluster N₃B₁₀H₁₃⁺⁴ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

Composés	Symétrie	ΔE (HO-LU)	E _{tot}	E _{rel}	CTC
1,3,13- N₃B₁₀H₁₃⁺⁴	C₁	5.21642	-10081.11498	0.00	-0.301353
1,3,6-N ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺⁴	C ₁	5.21234	-10081.11495	0.0006	-0.301241
1,2,7-N ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺⁴	C ₁	4.99167	-10080.93622	4.1223	-0.294592
1,2,3-N ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺⁴	C ₁	5.44254	-10080.32631	18.1874	-0.265532
1,3,4-N ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺⁴	C ₁	5.04418	-10080.31942	18.3463	-0.278883
1,2,4- N ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺⁴	C _s	5.47165	-10078.85766	52.0558	-0.277556

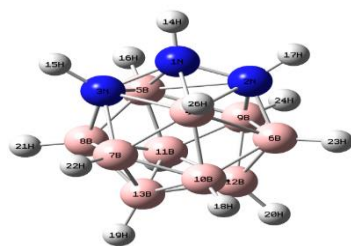
Les résultats du tableau (II.12)1, montrent que les six isomères du cluster N₃B₁₀H₁₃^{+4t} sont stables, cette stabilité est justifiée par les écarts énergétiques significatifs (HOMO-LUMO)

qui sont égal à 5.21642 eV, 5.21234 eV, 4.99167 eV, 5.44254 eV, 5.04418 eV, 5.47165 eV pour les isomères :

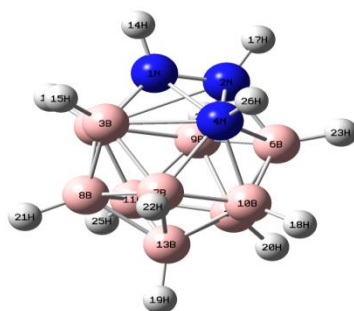
1,3,13- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$, 1,3,6- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$, 1,2,7- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$, 1,2,3- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$, 1,3,4- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$, 1,2,4- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ respectivement, notons que l'isomère 1,3,13- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ est le plus stable, avec une différence d'énergie entre ce dernier et les autres isomère qui sont égale à 0.0006 Kcal/mol, 4.1223 Kcal/mol, 18.1874 Kcal/mol, 18.3463 Kcal/mol, 52.0558 Kcal/mol (résultat calculé au niveau 6-31G (d,p)).

La figure (III.17) et le tableau (III.13) regroupent les structures moléculaires des six isomères optimisées et les paramètres géométriques du carborane $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP aux niveaux 6-31G (d,p).

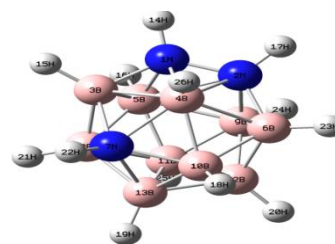
III.1.2.2 Les géométries Optimisées :



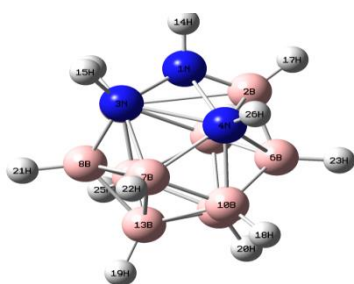
1,2,3- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ C₁



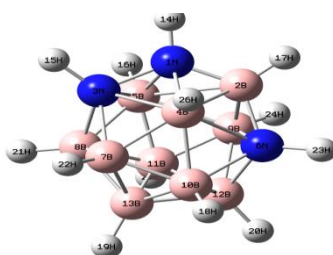
1,2,4- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ C₁



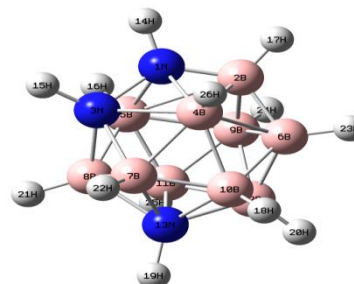
1,2,7- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ C₁



1,3,4- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ C₁



1,3,6- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ C₁



1,3,13- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ C₁

Fig.III.6 : Les structures moléculaires optimisées des isomères du carboranes $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$

Tab.II.8 : Distances interatomiques en Å des isomères du cluster N₃B₁₀H₁₃+4
Calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

1,2,3-N ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺⁴		1,2,4- N ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺⁴		1,2,7-N ₃ B ₁₀ H ₁₃ ⁺⁴	
Distances	B3LYP/ 6-31G(d,p)	Distances	B3LYP/ 6-31G(d,p)	Distances	B3LYP/ 6-31G(d,p)
B ₄ -B ₆	1.84036	N₄-N₁	1.65716	B ₄ -B ₃	1.96284
B ₄ -B ₇	1.97976	N₄-N₂	1.65716	B ₄ -B ₆	1.99388
B ₄ -B ₁₀	1.74245	N ₄ -B ₆	2.12350	B ₄ -B ₁₀	1.88516
B₄-N₁	2.48097	N ₄ -B ₁₀	1.80874	B ₄ -N ₁	1.79873
B₄-N₂	1.67417	N ₄ -B ₇	1.80874	B ₄ -N ₂	1.81234
B₄-N₃	2.59482	N₄-B₃	2.12350	B ₄ -N ₇	1.76016
N ₂ -N ₁	1.47510	N ₄ -H ₂₆	1.08564	N₂-N₁	1.42471
N ₁ -C ₃	1.52214	N₁-N₂	1.45352	N ₇ -B ₁₀	1.67011
N ₁ -H ₁₄	1.07097	B ₆ -H ₂₃	1.17800	N ₇ -B ₃	1.71719
N ₂ -H ₁₇	1.07042	B ₃ -B ₈	1.69123	N ₁ -H ₁₄	1.08621
N ₃ -H ₁₅	1.07147			B ₄ -H ₂₆	1.17509
B ₄ -H ₂₆	1.17696				

A partir des résultats du tableau (II.13) qui regroupe les différents paramètres géométriques, et la figure (II.17) qui présente les structures moléculaires optimisées. Nous pouvons constater que les facteurs principaux qui indiquent que l'isomère 1, 2,4- N₃B₁₀H₁₃⁺⁴ est le moins stable et la position des atomes d'azote où l'atome N₄ occupe la position axial et les deux autres atomes sont adjacent. Cette situation augmente la répulsion mutuelle entre les deux atomes d'azote, ce résultats est en très bon accord avec les règles de stabilité des azaboranes l'isomères le plus stable est celui qui présente le minimum de contacte azote, les atomes d'azote occupent les sites les moins coordonnées et la structure présente le maximum de contacte bore – azote]. [54]

Il apparaît que la distance bore-bore (1.69123Å) dans l'isomère le mois stable est courte par rapport à la valeur optimale qui est comprise entre 1.72 Å et 1.85 Å ce qui conduit à la déstabilisation de la structure de cet isomère. La préférence de l'isomère 1, 3,13- N₃B₁₀H₁₃⁺⁴ qui est le plus stable est les positions des atomes d'azote qui sont situées dans les positions équatoriale. Nous portons dans le tableau (II.14) les résultats concernant les fréquences des modes normaux de vibrations des deux isomères du cluster N₃B₁₀H₁₃⁺⁴.

III.1.2.3 Les fréquences de vibration

Tab III.9 : Les fréquences de vibration ($\text{W}_i \text{ en cm}^{-1}$) et l'intensité I_{Ren} (Km/mol) pour les isomères du cluster $\text{N}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}^{+4}$ calculées en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p)

fréquences ($\text{W}_i \text{ en cm}^{-1}$) et l'intensité I_{Ren} Km/mol B3LYP (6-31G (d,p))						
1,2,3- $\text{N}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}^{+4}$	145.7107 14.6424	250.5381 3.3532	331.1347 9.2639	356.9213 0.0056	410.8898 1.7500	420.9081 0.3791
	670.4025 5.7859	690.4860 12.6309	710.0122 5.4487	714.2936 1.1160	715.5521 6.9173	724.0668 15.9306
	726.2101 4.0053	759.5218 2.9036	765.3842 7.4194	766.3429 2.8375	782.7825 3.4673	783.7151 1.7887
	805.6842 0.0874	822.6482 0.0052	839.6290 3.9976	863.6943 0.8039	866.3659 7.2450	880.1418 14.6014
	1099.9188 5.6287	1237.0883 1.6567	1297.3341 31.0717	1366.0058 5.3068	1429.6080 4.0003	2696.8993 9.7467
	2697.1551 0.1314	2739.3997 3.9998	2742.3688 18.0761	2745.3089 26.9012	2745.9446 12.8822	2751.9211 47.8119
	2752.9077 2.5922	2782.2790 9.3821	2785.1395 11.9891	3192.6695 4.1933	3205.4223 27.2672	3208.6549 31.1256

fréquences ($\text{W}_i \text{ en cm}^{-1}$) et l'intensité I_{Ren} Km/mol B3LYP (6-31G (d,p))						
1,2,4- $\text{N}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}^{+4}$	567.0819 A'/4.9914	570.2943 A"/0.0202	593.3443 A'/0.0354	627.0369 A"/1.0775	636.9348 A'/7.8249	648.9266 A'/4.1300
	669.6809 A'/4.0790	681.0411 A"/1.1907	696.1842 A"/1.1429	701.7075 A'/0.8162	707.3209 A'/8.6002	727.2662 A'/7.1827
	988.8308 A"/0.0364	1016.5220 A'/3.1124	1043.7462 A'/38.5320	1047.5849 A"/0.0990	1073.8340 A"/0.0689	1080.6475 A'/2.9776
	1119.6916 A"/0.0609	1225.9424 A'/5.7296	1230.7042 A'/8.7442	1295.7180 A'/2.5334	1346.4617 A"/	2701.3161 A'/6.8794
	2724.0410 A"/12.4297	2724.4429 A'/5.4876	2732.3875 A"/6.8674	2736.7820 A'/12.3900	2745.4842 A'/30.4504	2749.8298 A"/2.8957
	2753.4858 A'/17.4279	2768.3561 A"/37.0640	2768.8441 A'/7.5813	3181.0986 A"/5.5214	3191.0105 A'/30.5460	3221.8287 A'/31.7804

fréquences ($\text{W}_i \text{ en cm}^{-1}$) et l'intensité I_{Ren} Km/mol B3LYP (6-31G (d,p))						
1,2,7- $\text{N}_3\text{B}_{10}\text{H}_{13}^{+4}$	133.8070 12.2915	326.8766 2.4830	365.4068 0.7983	393.9748 1.2040	412.7711 0.5935	460.9208 1.4157
	472.1294 472.1294	508.2163 0.3697	510.5655 0.9710	540.9050 0.5813	549.6097 0.4749	562.5489 0.4246
	998.5635 6.5354	1017.5601 9.1946	1030.1274 14.4282	1070.7702 5.6332	1089.6757 2.6778	1103.3153 3.7395
	1166.5776 5.8242	1186.2634 4.5741	1197.0813 4.5365	1360.4000 13.3144	1367.0239 8.1562	2719.9849 7.5873
	2738.5583 9.6983	2742.8238 10.9581	2748.3973 17.8634	2753.1275 16.2820	2753.5211 7.5259	2755.4828 6.9045
	2761.8193 27.4064	2766.2417 21.4173	2792.9117 13.4488	3192.4544 9.3930	3202.0717 29.5310	3203.7159 28.0109

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité I en Km/mol B3LYP (6-31G (d,p))						
1,3,4- N₃B₁₀H₁₃⁺⁴	197.8726	253.4667	295.0204	386.5830	399.8110	422.5255
	2.7659	0.2388	2.8622	0.6782	0.4635	0.9227
	984.0629	1013.2785	1045.1114	1073.6124	1083.7744	1110.1736
	3.8569	9.9117	12.1113	3.3759	3.2085	4.9353
	1121.9948	114.8079	1206.4732	1333.3937	1374.2383	2713.4336
	9.4913	76.5491	9.5233	3.9000	9.5044	3.9531
	2717.5762	2724.7291	2743.4644	2746.6455	2754.3545	2757.2604
	9.5530	11.5836	13.6267	21.9961	27.0547	9.6061
	2764.2473	2770.1093	2778.7576	3197.8885	3210.3470	3214.9003
	29.4326	12.7341	12.7341	8.7039	29.8577	32.9735

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité I en Km/mol B3LYP (6-31G (d,p))						
1,3,6- N₃B₁₀H₁₃⁺⁴	898.0841	906.2684	918.2456	928.0351	930.9484	933.7117
	0.4129	8.6330	10.8879	1.0249	1.5390	1.0609
	998.9508	1008.3043	1050.6266	1081.2611	1090.3960	1113.4929
	8.6870	8.6786	7.5560	2.1337	17.9553	6.8077
	1166.8867	1189.2150	1198.4120	1340.4148	1363.3734	2728.2418
	14.1458	6.8579	4.3465	3.4921	15.7621	4.7757
	2731.3999	2744.2672	2745.9377	2748.3645	2759.9304	2763.6664
	8.9016	7.9719	6.7175	22.6287	12.6154	19.8085
	2766.7496	2772.1823	2777.2638	3192.2596	3203.9953	3213.9717
	22.2736	16.6838	17.4623	10.8596	26.7951	23.4576

fréquences (W_i en cm^{-1}) et l'intensité I en Km/mol B3LYP (6-31G (d,p))						
1,3,13- N₃B₁₀H₁₃⁺⁴	171.8356	280.3956	379.4879	398.3958	407.8337	463.1774
	8.6139	3.3339	1.1627	1.9086	0.2667	0.4832
	577.4446	586.7734	613.5636	634.3581	659.0857	672.6664
	0.6731	1.7334	1.8702	634.3581	2.3388	1.7380
	937.735	952.9280	961.7134	970.4571	972.9823	984.196
	34.8080	1.0321	0.2475	1.1755	2.6343	3.5109
	998.8278	1008.3326	1050.7960	1081.3102	1090.5267	1113.4431
	8.6537	8.6851	7.5422	2.3357	17.9068	6.7034
	1166.5150	1188.9979	1198.5996	1339.6663	1363.6422	2728.1181
	14.1234	6.9432	4.3405	3.5131	15.7302	4.7813
2731.2600	2744.3476	2746.0015	2748.4325	2760.0396	2763.7274	
8.9152	7.9261	6.7061	22.7017	12.5172	20.0898	
2766.7278	2772.2200	2777.3048	3192.1873	3203.9153	3214.0994	
22.1571	16.6980	17.3784	10.8390	26.7729	23.4536	

L'analyse des résultats du tableau (II.14) montre que les fréquences des six isomères sont réelles, ceci indique qu'ils correspondent à des états stationnaires. Les valeurs d'élongation des liaisons B-H et N-H, obtenues dans nos calculs pour les isomères du cluster N₃B₁₀H₁₃⁺⁴, sont respectivement situés dans les intervalles [2600 cm^{-1} , 2800 cm^{-1}] et [3100 cm^{-1} , 3250 cm^{-1}], la déformation de la cage apparaît aux valeurs moins de 1500 cm^{-1} .

La figure (II.7) représente les spectres théoriques des fréquences de vibration pour le carborane $C_3B_{10}H_{13}^+$ avec les six isomères obtenues au moyen de calcul en méthode DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

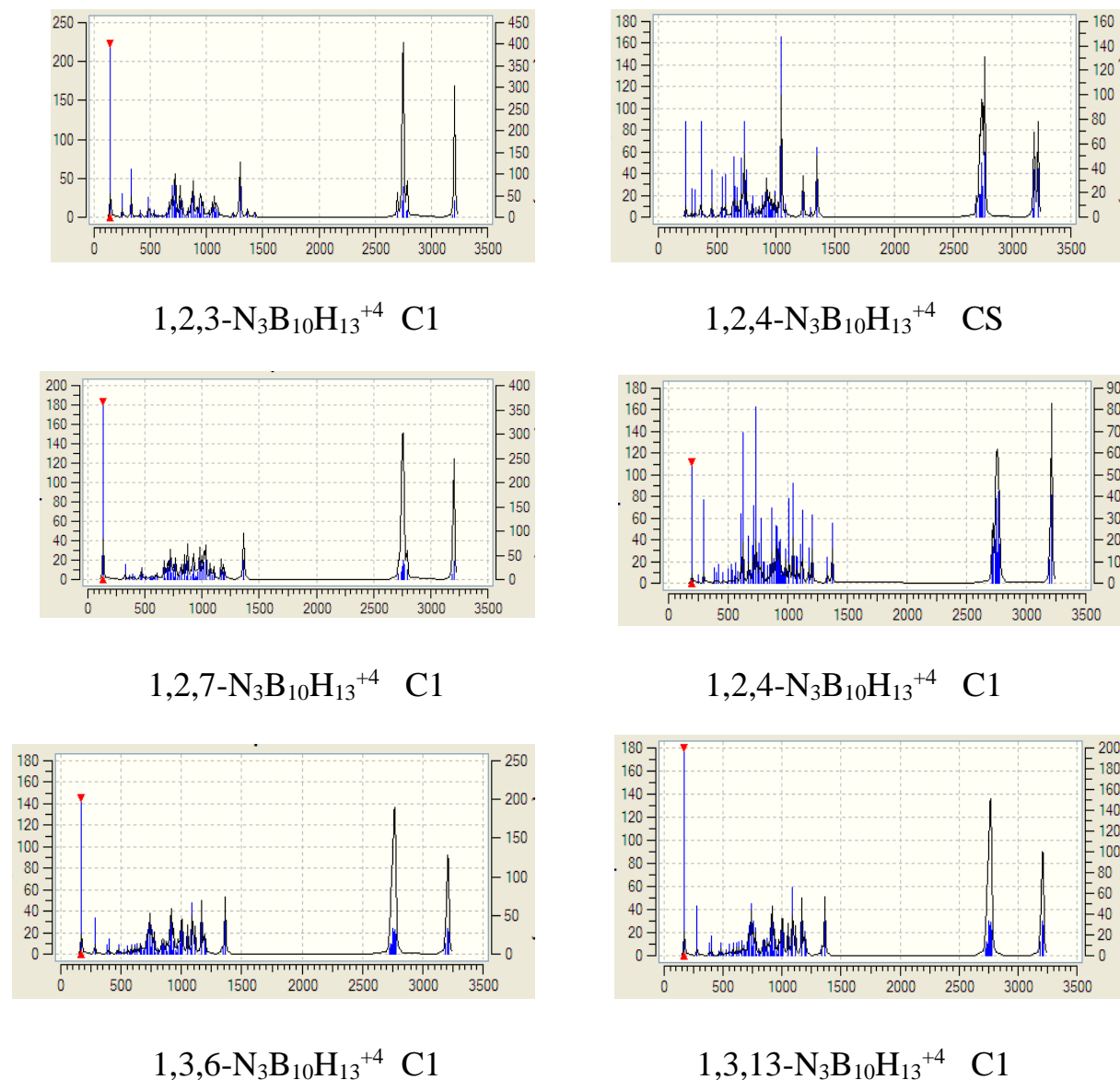


Fig III.7 : Spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13}$

D'après l'analyse de la figure (II.18), qui porte les spectres théoriques des fréquences de vibration IR des isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$, nous avons remarqué que les pics les plus intenses correspondent à la déformation de la cage et situés aux valeurs inférieures à 500 cm^{-1} pour la majorité des isomères, concernant les pics correspondant à l'élongation des liaisons B-H sont situés à la région de 2500 cm^{-1} avec une intensité importante. Les valeurs supérieures à 3000 cm^{-1} rassemblent les pics d'élongation des liaisons N-H.

L'analyse des charges de Mulliken

Charges nettes de Mulliken des isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ obtenues en méthode DFT/B3LYP au niveau 6-31G (d,p).

1,2,3-$N_3B_{10}H_{13}^{+4}$		1,2,4- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$		1,2,7- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$	
atomes	B3LYP/ 6-31(d,p)	Atomes	B3LYP/ 6-31(d,p)	Atomes	B3LYP/ 6-31(d,p)
1 N	-0.149164	1 N	-0.183836	1 N	-0.200272
2 N	-0.232072	2 N	-0.183836	2 N	-0.186957
3 N	-0.233939	3 B	0.105987	3 B	0.086882
4 B	0.069804	4 N	-0.333586	4 B	0.047505
5 B	0.067194	5 B	0.019776	5 B	0.002221
6 B	0.036335	6 B	0.105987	6 B	0.062291
7 B	0.016889	7 B	0.035910	7 N	-0.342996
8 B	0.039392	8 B	0.052356	8 B	0.087119
9 B	0.018280	9 B	0.019776	9 B	-0.019494
10 B	0.010016	10 B	0.035910	10 B	0.067879
11 B	0.009496	11 B	-0.033232	11 B	0.023304
12 B	0.041639	12 B	0.052356	12 B	0.061348
13 B	0.040598	13 B	0.028876	13 B	0.016578

1,3,4-$N_3B_{10}H_{13}^{+4}$		1,3,6- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$		1,3,13- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$	
atomes	B3LYP/ 6-31G(d,p)	Atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)	Atomes	B3LYP/ 6-31G (d,p)
1 N	-0.211244	1 N	-0.220923	1 N	-0.185963
2 B	0.079335	2 B	0.094571	2 B	0.051923
3 N	-0.162520	3 N	-0.186058	3 N	-0.221823
4 N	-0.309036	4 B	0.058218	4 B	0.016048
5 B	-0.018134	5 B	-0.011051	5 B	-0.010784
6 B	0.060636	6 N	-0.319347	6 B	0.040180
7 B	0.046461	7 B	0.016580	7 B	0.058649
8 B	0.097152	8 B	0.051186	8 B	0.094577
9 B	0.044879	9 B	0.066800	9 B	0.033750
10 B	0.047612	10 B	0.058655	10 B	0.058750
11 B	-0.006452	11 B	0.034308	11 B	0.066996
12 B	0.021437	12 B	0.015622	12 B	0.015731
13 B	0.030989	13 B	0.040198	13 N	-0.319387

A partir des résultats du tableau (II.15), il est clair que les trois atomes d'azote de l'isomère 1,3,13- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ qui est le plus stable possèdent des charges négatives les plus grandes. Ces atomes sont situés dans des emplacements réalisant le principe de la règle de la stabilisation de charge topologique [55].

Tandis que, dans le cas des autres isomères les trois atomes d'azote possèdent également des charges négatives, mais ils sont légèrement inférieures à celles des atomes d'azote de l'isomère 1,3,13- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$, concernant l'isomère 1,2,4- $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ qui est le moins stable, dans cet isomère, l'atome d'azote N_4 occupe la position axiale, cette situation augmente la répulsion entre cet atome et les autres atomes de bore qui portent des charge de même signe, ainsi que les deux atomes d'azote sont adjacents et possèdent des charges de même signe ce qui augmente la répulsion mutuelle entre eux (figure (II.8)).

III.1.2.4 Localisation et diagrammes des orbitales moléculaires :

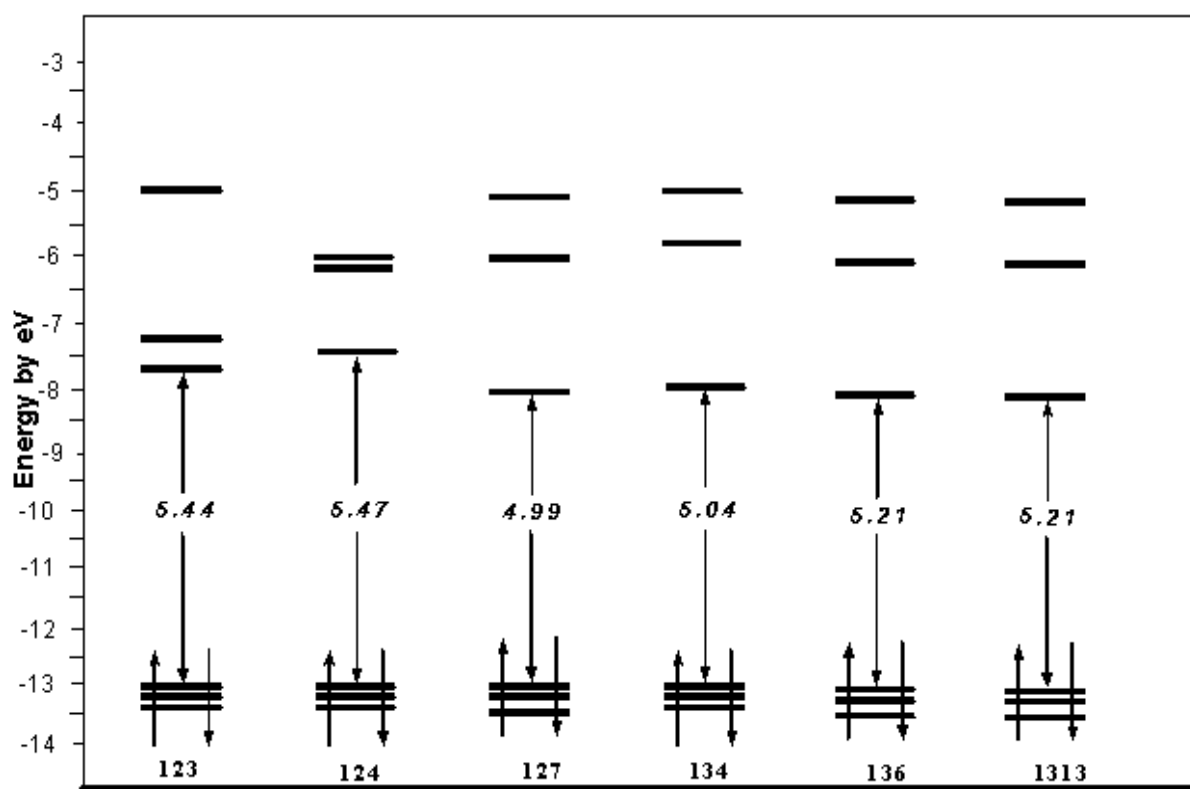


Fig III. 8 : Diagrammes des orbitales moléculaires des isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$ obtenus à l'aide de la méthode DFT/6-31G (d,p).

La comparaison entre les niveaux énergétiques des isomères du cluster $N_3B_{10}H_{13}^{+4}$, ainsi que, leurs écarts énergétiques HOMO-LUMO, sont aussi examinés à partir des diagrammes orbitales moléculaires représentés sur la figure (II.9).

Nous remarquons que les écarts énergétiques HOMO-LUMO sont important pour tous les isomères, ainsi qu'une similitudes est remarquable entre ces diagrammes, concernant la

réactivité chimiques, nous constatons que les isomères étudiés peuvent être des oxydants à l'exception de l'isomère 1,2,4- C₃B₁₀H₁₃⁺ qui possède un écart énergétique LUMO-LUMO+1 court par rapport au autre. localisation des orbitales HOMO- LUMO pour les différents isomères du cluster N₃B₁₀H₁₃+4 obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G (d,P).

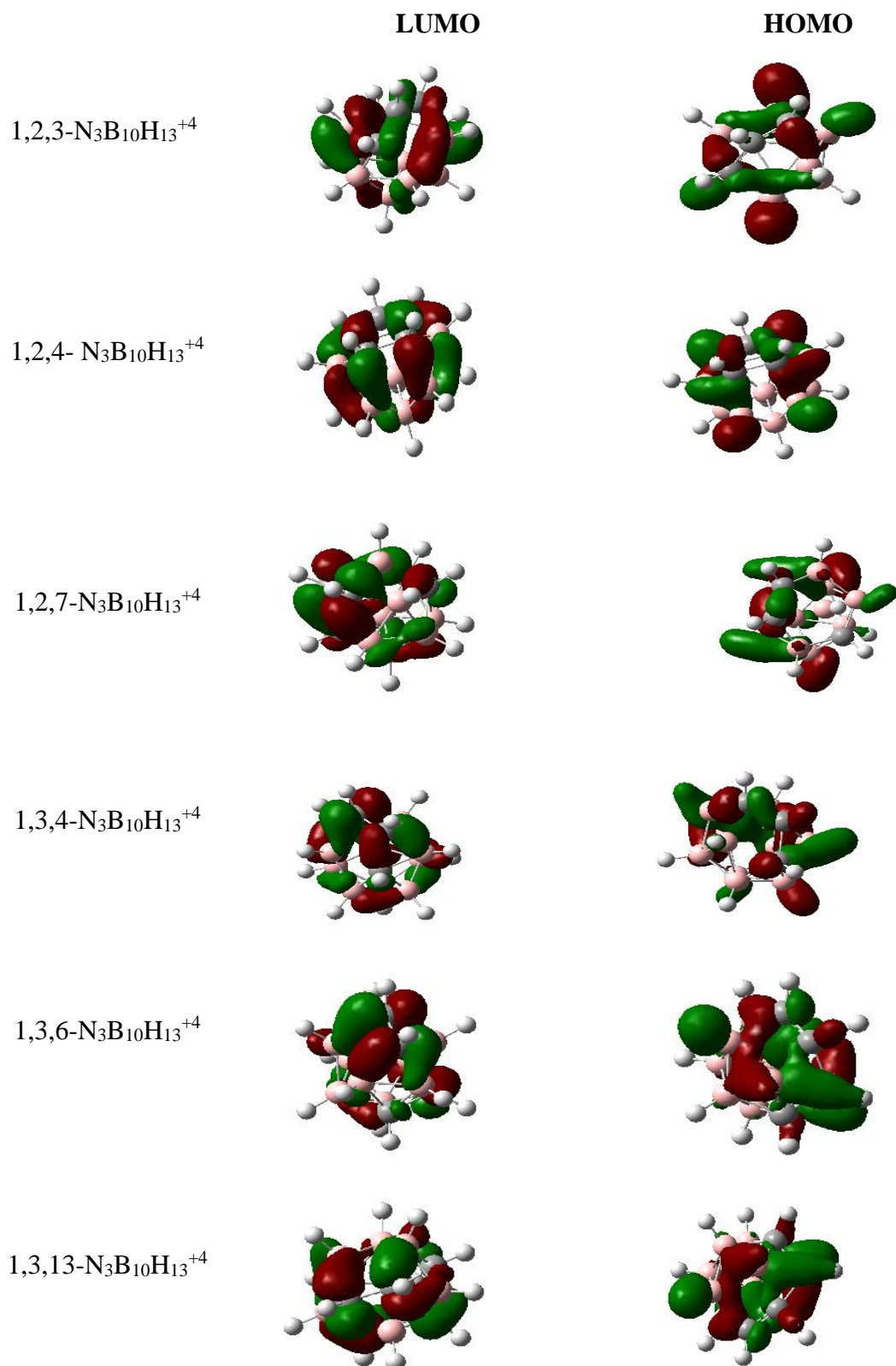


Figure III.9 : localisation des orbitales HOMO- LUMO pour les différents isomères du cluster N₃B₁₀H₁₃⁺⁴ obtenues à l'aide de la méthode DFT /B3LYP au niveau 6-31G (d,P)

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a trait à une étude de la structure électronique des clusters carboniques formule générale $\text{EnB}_{13-n}\text{H}_{13-2n-2} / E = \text{N}$, $n = 1 \text{ à } 3$. 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 résultats concernant la stabilité relative des isomères des clusters azaboranes identifiés selon les différentes positions des atomes d'azote, montrent que l'isomère le plus stable est celui qui présente le minimum de contacts azote-azote, le maximum de contact bore - azote et les atomes d'azote préfèrent les positions équatoriales. Ce résultat est en très bon accord avec les résultats expérimentaux.
- Les atomes d'azote présentent les charges les plus négatives à cause de l'électronégativité élevée de l'atome d'azote par rapport à celle du bore, ceci est en accord avec la règle de stabilité des charges topologiques.
- Pour les spectres théoriques de vibration, nous avons constaté que les pics les plus intenses correspondent aux élongations des liaisons B-H, les pics les plus intenses correspondant à la déformation de la cage. En plus le spectre le plus simple est celui qui correspond à la symétrie la plus élevée.
- Les diagrammes des orbitales moléculaires frontières obtenus au moyen de calcul DFT / B3LYP au niveau 6-31G (d,p) ont montré que l'écart énergétique HOMO-LUMO est important pour tous les isomères des clusters étudiés, tandis que la diminution de l'énergie de la HOMO et de la LUMO selon l'ordre croissant des atomes d'azote substitués.

Références bibliographiques

Références bibliographie

- [1] Doucet, J.P.; Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, **1996**, 266
- [2] Rivail, J.L. Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, **1994**
- [3] E. Donald, Williams, Net Atomic Charge and Multipole Models for the Ab initio Molecular Electric Potential, **1991**, 219-271.
- [4] David Feller and Ernest. R. Davidson, Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions, **1990**, 1-43.
- [5] (a) S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London, **1950**, A200, 542; (b) S. F. Boys, Bernardi. F, Molec. Phys. **1970**, 19, 553.
- [6] (a) Slater. J. C. Phys. Rev, **1930**, 36, 57; (b) Ibid, **1930**, 42, 33.
- [7] J. H. C. Longuet-Higgins, Proc. R. Soc. London. Ser., **1954**, A224, 336
- [8] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, J. Amer. Chem. Sec., **1963**, 85, 1202
- [9] Steven., Bachrach, Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics, **1994**, 171-227.
- [10] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial, **1994**, 65-169.
- [11] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, F. V. Sergei yboishchikov, Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds Scope and Limitations, **1996**, 63- 143.
- [12] J. Libero, Bartolotti , K. Flurchick, An Introduction to Density Functional Theory. **1995**, 187-216.
- [13] F. Matthias Bickelhaupt, E. J. Baerends, Kohn-Sham Density Functional Theory Predicting and Understanding Chemistry, **2000**, 1- 86.
- [14] Steven., Bachrach, Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics, **1994**, 171-227.
- [15] (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.

- [16] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev, **1988**, B37, 785.
- [17] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, **2000**.
- [18] D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, **2003**.
- [19] B. James, Anderson, Quantum Monte Carlo : Atoms, Molécules, Clusters, Liquids and Solides, **1999**, 132- 182
- [20] J. P. James, Stewart, Semi- empirical Molecular Orbital Methods, **1990**, 45-81.
- [21] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced inorganic Chemistry; John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1988**, 5eme Edition, 1052.
- [22] F. A. Cotton, Quart. Rev. Chem. Soc., **1966**, 20,389.
- [23] (a) Transition Metal Clusters, B. F. G. Johnson, Ed, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1980**. (b) D. M. P. angos, D. J. Walas, Introduction to clusters Chemistry, Prentice-Hall, Inc, Englewood, N. J. Cliffs, **1990**.
- [24] M.L. McKee, W. N. Lipscomb, Inorg .Chem, **1982**, 21, 2846
- [25] M.L. McKee, W. N. Lipscomb, Inorg .Chem, **1982**, 21, 2846
- [26] N. N. Greenwood, Chem. Soc. Rev, **1992**, 21, 49-57.
- [27] A. Stock, Suomen Kemistilehti, **1943**, 16A, 75-77.
- [28] R. B. King, Chem. Rev, **2001**, 101, 1119-1152.
- [29] W. H. Eberhardt, B. Jr. Crawford, W. N. Lipscomb, J. Chem. Phys, **1954**, 22, 989-1001
- [30] <http://nobelprizes.com/nobel/chemistry/chemistry.html>
- [31] C. J. Dian , A. J. Downs, G. S. Laurensen, D. W. H. Rankin , J. Chem. Soc, Dalton Trans, **1981**, 472.
- [32] B. Stíbr, Chem. Rev, **1992**, 92, 225-250.
- [33] (a)W. N. Lipscomb, Science, **1966**,153,373-378.(b) L. Pauling, S. Weinbaum, Z. Kristallogr. **1934**, 87, 181-182.
- [34] V. I. Bregadze, Chem. Rev, **1992**, 92, 209-223.
- [35] For an extensive review of carboranes other than C₂B₁₀H₁₂.
- [36] J. Plešek, T. Jelínek, B. Stíbr, S. Hermánek, J. Chem. Soc, Chem. Commun,

- 1988, 348-349.
- [37] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446-452.
- [38] (a) D. Grafstein, J. Dvorak, *Inorg. Chem.*, **1963**, 2, 1128-1133. (b) S. Papetti, T. L. Heying, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2295.
- [39] R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 446, R. N. Grimes, *Acc. Chem. Res.*, **1978**, 11, 420
- [40] M. Eliañ, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1148. R. Hoffmann, (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 711.
- [41] K. Wade, *Transition Metal Clusters*, B. F. G. Johnson, (Ed), John Wiley & Sons, Inc: New York, **1981**, 193.
- [42] T. A. Albright, J. K. Burdett and M. H. Whangbo, *Orbital Interaction in Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: New York, **1985**, 299.
- [43] (a) J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 6305, (b) J. W. 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.
- [44] (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.
- [45] (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.
- [46] M. Eliañ, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 1148. R. Hoffmann, (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, 21, 711.
- [47] (a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 60. (b) R., 1987. Fournier, S.B. Sinnott, E. Deprison, *J. Chem. Phys.*, 97, 4149, 1962. (c) K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.*, 84, 5672, 1986. (d) A. A. Shvartsburg, B. Lui, M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.*, 112, 4517, 2000.
- [48] L. Deng, Z. Xie *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 2452–2476, 2007.
- [49] First example: G. B. Dunks, M. M. McKown, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2541, 1971.
- [50] First example: K. Chui, H.-W. Li, Z. Xie. *Organometallics* 19, 5447, 2000.

- [51] First example: R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.* 112, 4962, 1990.
- [52] First example: R. Khattar, C. B. Knobler, S. E. Johnson, M. F. Hawthorne. *Inorg. Chem.* 30, 1970, 1991.
- [53] First example: Z. Xie, C. Yan, Q. Yang, T. C. W. Mak. *Angew. Chem., Int. Ed.* 38, 1761, 1999.
- [54] (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
- [55] (a) S. Nagase, M. Nakano, T. Kudo, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1987, 60.
(b) R. Fournier.

Résumé

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un mémoire de master a pour objectif d'une étude théorique de la structure électronique des clusters de formule générale $(N_nB_{13-n}H_{13}^{2n-2} / n= 1 \text{ et } 3)$, avec différents niveaux de calculs théoriques. Nous avons abordé en premier lieu une étude théorique des azaboranes $(N_nB_{13-n}H_{13}^{2n-2} / n= 1 \text{ et } 3)$. Les calculs concernant l'optimisation de la géométrie des isomères des clusters identifiés selon les différentes positions des atomes d'azote ont montré l'existence d'un accord entre les résultats obtenus théoriquement et les résultats expérimentaux. Les diagrammes des orbitales moléculaires frontières montrent la réactivité chimique de ces systèmes. Concernant l'étude vibrationnelle on a constaté que les systèmes étudiés sont des états stationnaires ceci due aux valeurs des fréquences théoriques de vibration, qui sont toutes réelles.

ملخص:

إن الهدف من هذا البحث هو الدراسة النظرية لمركبات البوران من نوع كلوزو ومشتقاتها ذات الصيغة العامة N_nB_{13} . في البداية قمنا بدراسة مختلف الخصائص الالكترونية للمركبات ذات الصيغة المذكورة سابقا $nH_{13}^{2n-2} / n=1, 3$. أظهرت الدراسة أن المركبات المدروسة مستقرة. ثم قمنا بدراسة مركبات الازابوران ذات الصيغة العامة المذكورة وقد أثبتت دراسة تحسين الهيئة أن المركب الأكثر استقرارا هو الذي تكون فيه ذرات الازوت اقل تجاورا. وقد لاحظنا أن الموضع المستوي هو المفضل لذرة الازوت بالنسبة للخصائص الاهتزازية للمركبات المدروسة في هذا البحث فقد أكدت ثبات هذه المركبات.