



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement et de la Recherche Scientifique



Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des Sciences et Technologies

Département de Chimie

Mémoire de Licence

Spécialité : Chimie

Option : Chimie physique

Thème

## Calcul théorique du moment dipolaire et polarisabilité pour des phosphazènes cycliques

Présenté par  
**ABER ACHOUR**  
**MEKKI YAKOUB**

Soutenu le : **02 / 07 /2013**

Devant le jury composé de :

Président Mr Ali RAHMOUNI  
Encadreur Mr Djebbar HADJI  
Examineurs Mr Houari BRAHIM  
Mr Berkan ARICHE  
Mr Kouider ALLAli  
Mme Safia MILOUDI  
Mme Oumria KOURAT  
Mlle Asmâa MOSTEFAI  
Mlle Fatima Yahia Cherif

Professeur, Université de Saida  
MAA, Université de Saida  
MCB, Université de Saida  
MAA, Université de Saida  
MAA, Université de Saida  
MAA, Université de Saida  
MAA, Université de Saida  
MCA, Université de Saida  
MAA, Université de Saida

Année universitaire : 2012 /2013



## *Remerciement*

Nous remercions avant tous **Allah** le tout puissant, de nous avoir guidé toutes nos années d'études et nous avoir données la volonté, la patience et le courage pour terminer notre travail.

Nombreuses sont les personnes qui nous ont aidé à franchir les obstacles et contraintes durant la préparation de ce travail, dont nous tenons à souligner les contributions. Nous voudrions adresser nos remerciements plus particulièrement :

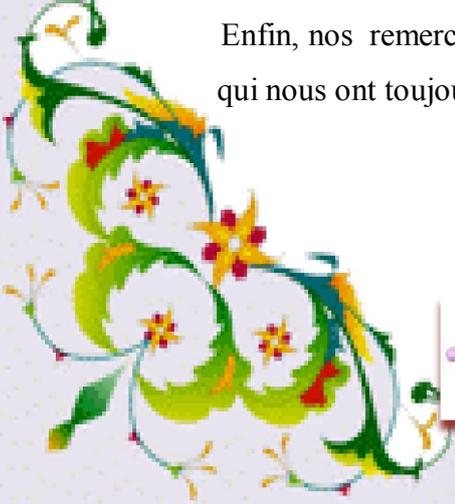
A notre promoteur monsieur **HADJI** qui nous a encadrés pour réaliser ce projet. Nous lui reconnaissons son entière disponibilité, son aide inestimable et ses conseils sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir.

Nous aimerons exprimer notre gratitude aux personnes qui nous ont fait l'honneur de participer au jury, et avoir accepté d'évaluer ce mémoire.

A monsieur **RAHMOUNI A** qui nous a fait l'honneur de présider notre jury de thèse. Nos respectueux hommages.

A monsieur **ARICHE B** et monsieur **BRAHIM H** et **YAHIA CHRIF F** et **MILLODI S** et **MOSTFAI A** pour nous avoir fait l'honneur de prendre part à notre jury de thèse. Toute notre gratitude.

Enfin, nos remerciements les plus chaleureux à tous les membres de nos familles, qui nous ont toujours aidé et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire



*Merci*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect à :*

*Mes chers parents symbole d'amour et de tendresse, qui est tant privée pour me satisfaire, pour leurs sacrifices.*

*Mes adorables sœurs pour leurs soutiens moraux.*

*Mes oncles et toute la famille ; chacun par son nom.*

*Mes collègues de la promotion chimie*

*Et tous Mes amis*

**ABERACHOUR**

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect à :*

*Mes chers parents symbole d'amour et de tendresse, qui est tant privée pour me satisfaire, pour leurs sacrifices.*

*Mes adorables sœurs pour leurs soutiens moraux.*

*Mes oncles et toute la famille ; chacun par son nom.*

*Mes collègues de la promotion chimie physique*

*S Mansour, A Zaouaui, B bouzian*

*Et tous Mes amis*

**mekki yakoub**

---

---

# TABLE DES MATIERES

---

---

## SOMMAIRE

### CHAPITRE 1

#### Moment dipolaire et polarisabilité

##### 1.1 Généralités sur le moment dipolaire

###### 1.1.1 Notions sur le dipôle électrique

###### 1.1.2 Moment dipolaire permanent

###### 1.1.3 Unités de dipôle électrique

##### 1.2 La polarisabilité

###### 1.2.1 Notion de polarisabilité

###### 1.2.2 L'unité SI de polarisabilité

### CHAPITRE 2

#### Méthodologie

##### 2.1 Les méthodes de chimie quantique

###### 2.1.1 Équation de Schrödinger

###### 2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

##### 2.2 Méthode Hartree-Fock

###### 2.2.1 Les équations Hartree-Fock

###### 2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées Équations de Roothaan

##### 2.3 Les bases d'orbitales atomiques

###### 2.3.1 Bases minimales

###### 2.3.2 Bases étendues

## **CHAPITRE 3**

### **Résultats et discussions**

**3.1** Études des structures géométriques des molécules étudiées

**3.2** Calcul théorique du moment dipolaire

**3.2.2** Substitution avec des groupements attracteurs

**3.3** Calcul théorique de la polarisabilité statique

### **Conclusion**

## Liste des tableaux

**Tab 3.1.1** Paramètres géométriques des phosphazènes cycliques  $(\text{PNX}_2)_3$ ,  $(\text{PNX}_2)_4$  obtenus au niveau HF avec les bases 3-21G, 6-31G.

**Tab 3.2.1** Moment dipolaire des phosphazènes cycliques  $(\text{PNX}_2)_3$ ,  $(\text{PNX}_2)_4$  obtenus au niveau HF avec les bases 3-21G, 6-31G.

**Tab 3.3.1** Polarisabilité statique des phosphazènes cycliques  $(\text{PNX}_2)_3$ ,  $(\text{PNX}_2)_4$  obtenus au niveau HF avec les bases 3-21G, 6-31G.

## Liste des figures

**Fig 1.2.1** Principe de polarisation

**Fig 2.3.1** Les zones à traiter dans la conception d'une base

**Fig 3.1.1** Géométries des phosphazènes optimisées au niveau HF/6-31G

**Fig 3.2.2.1** Substitution avec le groupement  $-\text{NO}_2$

## Introduction

Les composés intégrant une fonction phosphazène sont appelés indifféremment phosphinimines, phosphazènes, ou iminophosphoranes. Deux principales voies de synthèse mènent aux phosphazènes : réactions de Staudinger et de Kirsanov.

La méthode de Staudinger est l'approche la plus directe pour préparer les iminophosphoranes et de loin la plus utilisée [1]. Cette méthode dont les premiers éléments connus dans la littérature remonte à 1919, repose sur la condensation d'un azide et d'une phosphine, ce mécanisme de Staudinger a entièrement été explicité par une étude théorique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Pour la Méthode de Kirsanov, le principe de base de cette réaction a été découvert par Kirsanov en 1950 à la suite du mélange de pentachlorure de phosphore et de phenylsulfonamide [2-5]. Comparée à la méthode de Staudinger, cette approche présente par ailleurs, l'énorme avantage d'exploiter les amines primaires comme source d'azote pour construire le motif phosphazène.

Bien que les phosphazènes  $R_3P=N-R'$  aient été décrits dès 1919 par Staudinger et Meyer [6], leur chimie ne s'est vraiment développée que depuis ces trente dernières années [7, 8]. Les phosphazènes réagissent essentiellement par le doublet libre de l'azote, en tant que nucléophiles ou bases. Ce sont effectivement des bases neutres remarquables. Les phosphazènes sont les analogues azotés des ylures de phosphore, ils réagissent pareillement avec de nombreux dérivés carbonylés pour former une imine (au lieu d'un alcène) par une réaction dite d'Aza-Wittig [9, 10]. Cette réactivité, décrite dès les premiers travaux de Staudinger [6], a trouvé de nombreuses applications comme la synthèse de cycles azotés [11, 9]. Les phosphazènes sont aussi de plus en plus utilisés comme ligands en chimie de coordination et aussi en optique non linéaire [12, 13].

Dans ce travail on fait une étude structurale, calcul du moment dipolaire et polarisabilité pour des phosphazènes cyclique et voir l'effet de la substitution d'hydrogène avec des halogènes sur ces propriétés, utilisant l'approche d'Hartree Fock.

Le manuscrit de ce mémoire comporte trois chapitres :

Dans le premier chapitre on aborde des notions générales sur le moment dipolaire et la polarisabilité.

Dans le deuxième chapitre appelé méthodologie on détaille les méthodes qu'on a utilisées pour effectuer ce travail

Le troisième chapitre appelé résultats et discussion on présente et on analyse les résultats que nous avons obtenus.

# CHAPITRE 1

## MOMENT DIPOLAIRE

## ET POLARISABILITE

### 1.1 Généralités sur le moment dipolaire

Le moment dipolaire électrique caractérise la distribution de charges dans une molécule. La connaissance de cette distribution est fondamentale pour comprendre les propriétés électroniques de la molécule, sa géométrie, les interactions avec d'autres particules...

Cette grandeur physique peut également permettre d'obtenir des informations sur la dynamique et d'aborder des problèmes tels que la rigidité d'une molécule ; le couplage rotation-vibration ...

#### 1.1.1 Notions sur le dipôle électrique

Puisque le nombre d'électrons n'a pas varié, la molécule est toujours globalement neutre, mais elle possède deux pôles, l'un positif, l'autre négatif, elle est polaire. Du point de vue électronique elle est assimilable à un dipôle, formé par l'ensemble deux charges  $+\delta$  et  $-\delta$ , à une distance  $d$  de l'une de l'autre

Un dipôle est caractérisé par son moment dipolaire  $\mu$ . Ce moment dipolaire est une grandeur vectorielle qui possède une direction et un module :

$$\|\vec{\mu}\| = \mu = \delta \cdot d$$

$\mu$  en  $C.m$  ;  $\delta$  en *Coulomb (C)*;  $d$  en *mètre (m)*

Pour un système de  $N$  charges ponctuelles, l'opérateur moment dipolaire est défini par :

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i$$

Où  $q_i$  est une charge placée en position  $r_i$ . Lorsqu'il s'agit d'une distribution de charge continue, définie par une densité de charge  $\rho(r)$  dans un volume  $V$ , le moment dipolaire est donné par :

$$\vec{\mu} = \iiint \vec{r} \rho(\vec{r}) . dV$$

### 1.1.2 Moment dipolaire permanent

On appelle moment dipolaire électrique permanent  $\mu_0$ , le dipôle de la molécule isolée et en absence du champ externe. Il est nul pour une particule non polaire. En particulier c'est le cas de toutes les molécules qui possèdent plus d'un axe de symétrie. Le dipôle permanent dépend des transferts de charge intramoléculaires et de la géométrie de la molécule.

On peut développer l'énergie d'interaction avec le champ électrique en puissance de  $F$  (développement en série de Taylor) :

$$W = W_0 - \vec{\mu}_0 \cdot \vec{F} - \frac{1}{2} \vec{\alpha} \cdot \vec{F}^2 + \dots$$

$W$  est l'énergie du système en l'absence du champ électrique,  $\mu_0$  est son dipôle permanent, et  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité électronique de la molécule donné par :

$$\vec{\alpha} = \frac{\partial^2 W}{\partial F_i \partial F_j}$$

Dans un champ électrique statique, le dipôle de la molécule est donné par :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\alpha}\vec{F} + \dots$$

$\vec{\alpha}\vec{F}$  est le moment dipolaire induit, qui traduit la redistribution des charges à l'intérieur de la molécule quand celle-ci est soumise à l'action d'un champ électrique externe.

### 1.1.3 Unités de dipôle électrique

L'unité *SI* de dipôle électrique est le *C.m*. L'unité couramment utilisée en physique et en chimie est le *Debye* qui est mieux adapté aux ordres de grandeur rencontrés dans les atomes et les molécules.

Dans l'ensemble *esu* (*electrostatic units*) du système d'unité *CGS*, les unités de charge électrique et de distance sont respectivement *le Franklin* et *le centimètre*. Dans ce système d'unités, la charge de l'électron est de l'ordre de  $10^{-10}$  et une distance atomique est de l'ordre de  $10^{-8}$ . *Le Debye* est défini par :

$$1D = 10^{-18} \text{ esu}$$

Soit dans le système *SI* :

$$1D = 10^{-18} \times \frac{1}{10c} C \times 10^{-2} m = \frac{10^{-21}}{c} C \cdot m$$

$$1D = 3.33564 \times 10^{-30} C \cdot m$$

## 1.2 La polarisabilité

### 1.2.1 Notion de polarisabilité

L'application d'un champ électrique induit des mouvements des porteurs de charges, L'effet de ces mouvements est appelé polarisation induite. Michael Faraday en 1837 était le premier à découvrir l'effet de la polarisation diélectrique. Plusieurs types de polarisation sont à distinguer: électronique, ionique, dipolaire, macroscopique, interfaciale (ou du type Maxwell - Wagner), spontanée; celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément.

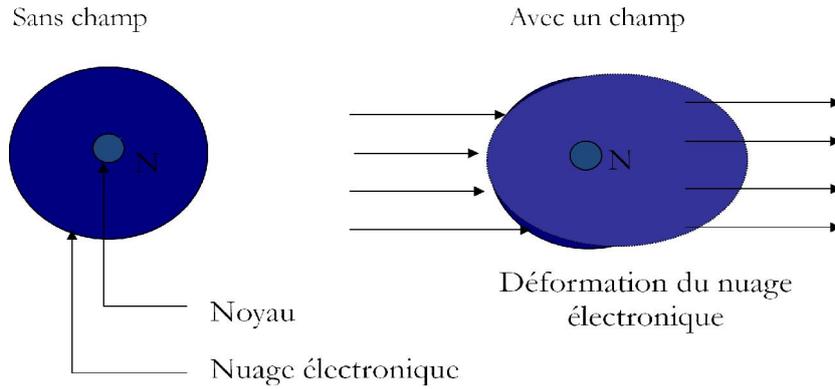
La polarisation totale  $P$  est la somme des différents types de polarisation [14-16] :

$$P = \sum_k N_k \alpha_k (\mathbf{E}_L)_k$$

$\alpha_k$  est la polarisabilité,  $N_k$  le nombre de dipôles  $k$  par unité de volume et  $E_L$  le champ inducteur qui polarise le dipôle.

Dans ce travail on s'intéresse à la polarisabilité *électronique* qui *caractérise tous les diélectriques sans exception et résulte des déplacements d'orbitales électroniques externes par rapport au noyau d'un atome*. Ce dernier (atome) est formé d'un noyau ponctuel, portant une charge  $Z_e$  et entouré d'électrons confinés dans une sphère de rayon  $R$ , à l'intérieur de laquelle ils constituent une densité de charge  $\rho$  uniforme. En l'absence de champ, le noyau se trouve au centre de la sphère. Un champ local  $E_L$  crée des forces  $F_r$  tendant à extraire le noyau de la sphère chargée. Mais un déplacement  $\delta$  du noyau par rapport au centre de la sphère, crée à son tour des forces d'attraction coulombienne  $F_a$  tendant à ramener le noyau au centre de cette sphère, la polarisation électronique s'établit en quelques  $10^{-15}$  s.

Si la molécule est dissymétrique ( $A-B$  par exemple :  $HCl$ ) la différence d'électronégativité entre les deux atomes crée une polarisation de la liaison H-Cl. Le plus électronégatif attire plus fortement les électrons qui, en moyenne, se rapprochent de lui. Le nuage électronique est déformé et le barycentre des charges négatives ne coïncide plus avec celui des charges positives.



Où le tenseur de pol  
particule pour laque  
pas une grandeur sca

le cas général d'une  
as uniforme,  $\alpha$  n'est

La valeur moyenne  $\alpha_0$

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} \text{Tr}(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii}$$

L'énergie d'interacti

polarise s'écrite :

$$w = -\frac{1}{2} \alpha \vec{E}^2$$

### 1.2.2 L'unité SI de polarisabilité

L'unité SI de polarisabilité déduite de la définition de  $\alpha$  comme le rapport de  $\mu$  sur  $E$  est le  $m^3 \times 4\pi\epsilon_0$ .  
L'unité couramment utilisée est le  $\text{Å}^3$ .

# CHAPITRE 2

## METHODOLOGIE

### 2.1 Les méthodes de chimie quantique

Les méthodes de chimie quantiques sont basées sur la distribution des électrons dans l'espace. Ces électrons sont décrits par une fonction d'onde  $\Psi$ , qui peut être déterminée en même temps que l'énergie du système, par la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces informations nous donnent après quelques manipulations plusieurs propriétés. Comme le moment dipolaire, la polarisabilité, la charge portée par chaque atome et aussi la densité électronique.

#### 2.1.1 Équation de Schrödinger

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde, c'est à dire, distribuée à travers l'espace plutôt que possédant une trajectoire bien définie. L'état de la particule est complètement bien décrit par la donnée de sa fonction d'onde, le physicien autrichien Schrödinger proposait une équation pour trouver la fonction d'onde d'un système. L'évolution au cours du temps  $t$  du système de  $N$  particules avec leurs positions symbolisées par  $r$ , décrit par sa fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, r_3)$  est déterminée par l'équation suivante :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = -i\hbar \frac{\partial \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

qui est appelée équation de Schrödinger dépendante du temps, avec  $H$  l'hamiltonien du système. Il s'agit là d'une équation différentielle du deuxième ordre très difficile à résoudre dans le cas général. Elle représente l'équivalent en mécanique quantique de l'équation de Newton en mécanique classique ( $F = m\gamma$ ) et permet de connaître l'évolution dans le temps d'un système donné. Pour un atome, ou une molécule isolé (pas de champs externes variables en fonction du temps, forces gravitationnelles faibles et négligeables, interaction entre les électrons et les spins nucléaires non prise en considération), les forces qui sont à l'origine d'un potentiel ne dépendent que des coordonnées des particules et sont indépendantes du temps. Dans ce cas les solutions  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t)$  peuvent s'écrire :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N, t) = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2)$$

Où  $E$  est l'énergie associée à la fonction d'onde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ , obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien  $H$ . Les fonctions  $\Psi_i$  solutions de l'équation 2.3 sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies  $E_i$ . L'état  $\Psi_0$  associé à l'énergie la plus basse  $E_0$  est appelé état fondamental du système.

A l'équation 2.3 de Schrödinger, pour un système de  $N$  noyaux et  $n$  électrons indépendante du temps, où  $E$  est l'énergie et  $H$  l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_k \nabla_k^2 - \sum_k \sum_v^n \frac{Z_v e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kv}} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{l \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_v^N \frac{\nabla_v^2}{M_v} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\mu}^N \frac{Z_v Z_\mu e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (2.4)$$

$$H = T + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (2.5)$$

Où  $\nabla_k^2$  est le Laplacien du  $k^{ime}$  électron :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (2.6)$$

Le même formalisme est appliqué à  $\nabla_k^2$

$\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34} Js$  où  $h$  est la constante de Planck ;

$\epsilon_0$  est la constante de permittivité du vide, avec  $4\pi \epsilon_0 = 1,11256 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$  ;  $m$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge de l'électron ;

$M_v$  est la masse du noyau  $v$  ;

$r_{kv}$  est la distance séparant le  $k^{ime}$  électron du  $n^{ime}$  noyau ;

$r_{kl}$  est la distance séparant le  $k^{ime}$  électron du  $l^{ime}$  noyau ;

$R_{\mu\nu}$  est la distance séparant les noyaux  $\mu$  et  $\nu$  dont les charges sont respectivement  $Z_{\mu e}$  et  $Z_{\nu e}$ .

Les cinq termes de l'équation 2.5 sont respectivement :

1. Énergie cinétique des électrons, (T)
2. Énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux, ( $V_{ne}$ )
3. Énergie de répulsion électrostatique entre électrons, ( $V_{ee}$ )
4. Énergie cinétique des noyaux, ( $T_n$ )

et finalement

5. énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux, ( $V_{nn}$ )

Par la suite les unités atomiques seront utilisées ; l'unité de longueur est le Bohr  $a_0 = 0.5292$ ,

l'unité des charges est relative à l'électron  $e$ , l'unité de masse est la masse de l'électron  $m_e$  ; on obtient alors  $m_e = 1$ ,  $e=1$  et  $4\pi \epsilon_0=1$ .

### 2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approche de Born-Oppenheimer est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapidement que ces

derniers. En d'autres termes, ils s'adaptent presque instantanément aux positions des noyaux. Leur comportement n'est donc pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des

noyaux, que l'on peut considérer comme figés dans leurs positions instantanées. On considère donc que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux figés, ce qui permet de poser :

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (2.7)$$

donc

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \varphi_r(R) \quad (2.8)$$

avec

$$H_e \Psi(r, R) = E_e \Psi(r, R) \quad (2.9)$$

et

$$H_n \varphi_r(r, R) = E_n \varphi_r(r, R) \quad (2.10)$$

où  $\Psi(r, R)$  est la fonction d'onde totale à  $n$  électrons et  $N$  noyaux ;  $\Psi_R(r)$  est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions  $R$  de noyaux figés, mais pas forcément à l'équilibre ;  $\varphi_r(R)$  est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement des noyaux ;  $r$  et  $R$  symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

La fonction d'onde électronique  $\Psi(r)$  ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

Dans cette approche, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, tandis que la répulsion entre les noyaux peut être considérée comme constante. Ainsi, si l'on remplace  $\Psi(r, R)$  par  $\Psi_R(r)$   $\varphi(R)$  dans l'équation de Schrödinger (équation 2.3), on obtient :

$$\begin{aligned}
 H \Psi_k(\vec{r})\varphi(R) &= -\frac{1}{2} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}^2} \varphi(\vec{r}) + V_{ne} \Psi(\vec{r})\varphi(\vec{r}) + V_{ee} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\
 &- \sum_{\nu}^N \frac{1}{2M_{\nu}} \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}} \Psi_R(r) - \sum_{\nu}^N \frac{1}{2M_{\nu}} \left( 2 \frac{\partial \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{r}} \frac{\partial \varphi(\vec{r})}{\partial \vec{R}} + \frac{\partial^2 \Psi_R(\vec{r})}{\partial \vec{R}^2} \varphi(\vec{r}) \right) \\
 &+ V_{nn} \Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H \Psi_R(\vec{r})\varphi(R) &= (T_e + V_{ne} V_{ee}) + \Psi_R(\vec{r})\varphi_r(\vec{r}) + (T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi(\vec{r}) \\
 &= (E^e + T_{nn} + V_{nn})\Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r}) = E \Psi_R(\vec{r})\varphi_R(\vec{r})
 \end{aligned}$$

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E^e \Psi_R(\vec{r}) \quad (2.12)$$

avec

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_{\nu}^N \frac{Z_{\nu}}{r_{k\nu}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{l \neq k}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (2.13)$$

Cette équation ne contient plus que des termes cinétiques relatifs aux électrons, des termes d'interactions électron-noyau et électron-électron.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques. Une fonction d'onde électronique donnée dépend paramétriquement des coordonnées nucléaires, dans le sens où, pour un différent choix de ces paramètres, on obtient différentes fonctions d'ondes électroniques.

## 2.2 Méthode Hartree-Fock

L'approximation orbitalaire décrit la fonction d'onde à  $n$  électrons comme un produit de  $n$  fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales).

Ceci est valable pour un modèle de particules indépendantes où le terme de répulsion interélectronique de l'hamiltonien est omis. L'équation de Schrödinger à  $n$  électrons peut être séparée en  $n$  équations à un électron. Cependant la fonction d'onde à  $n$  électrons décrite de cette manière ne satisfait pas au principe de Pauli (les électrons sont des fermions), car elle n'est pas asymétrique sous une permutation de deux électrons. Ce problème est levé par la description de la fonction d'onde comme un déterminant de Slater construit à partir des  $n$  spin-orbitales (les  $n$  spin-orbitales  $\Psi$  proviennent des  $n/2$  orbitales spatiales combinées avec deux fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$ ).

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_n(1) & \dots & \dots & \Psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

### 2.2.1 Les équations Hartree-Fock

De par la méthode variationnelle, le choix des meilleures spin-orbitales correspond au minimum de l'énergie électronique ( $E^e$ ). Cette fonction d'onde électronique optimale, atteinte pour l'énergie la plus basse, sera toujours au-dessus de l'énergie exacte. La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales. La méthode Hartree-Fock est l'application du principe vibrationnel pour minimiser l'énergie calculée, en utilisant une fonction d'onde par exemple de type Slater ( $\varphi$ ). Les équations Hartree-Fock (HF) peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron se déplaçant dans un potentiel créé par les noyaux et les autres électrons. Les valeurs propres de cette équation sont les énergies mono-électroniques associées aux fonctions d'ondes qui sont, dans ce cas, les orbitales.

$$H^{HF} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (2.15)$$

L'énergie calculée avec l'hamiltonien électronique H du système a pour expression :

$$E = \sum_k \langle \chi_k(1) | H^c | \chi_k(1) \rangle + \sum_k \sum_{l>k} \left[ \langle \chi_k(1) \chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k(1) \chi_l(2) \rangle - \langle \chi_k(1) \chi_l(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_k(2) \chi_l(1) \rangle \right] \quad (2.16)$$

Soit  $\chi_l$  la spinorbitale que l'on a choisi de modifier. La modification peut se mettre sous la forme

$$\chi'_l = \chi_l + \varepsilon_l \chi_t \quad (2.17)$$

La fonction  $\Psi$  est alors modifiée en  $\Psi'$  qui, conformément aux propriétés des déterminants, peut s'écrire :

$$\Psi' = \Psi + \varepsilon_l \Psi_l^t \quad (2.18)$$

Où  $\Psi_l^t$  est le déterminant  $\Psi$  dans lequel la colonne  $\chi_l$  est remplacée par la colonne  $\chi_t$

La variation de  $\langle E \rangle$  s'écrit, au premier ordre en  $\varepsilon_t$  :

$$\delta E = 2\varepsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (2.19)$$

On pose :

$$F_{lt} = 2\varepsilon_t \langle \Psi | H | \Psi_l^t \rangle \quad (2.20)$$

L'expression  $F_{lt}$  se développe en :

$$F_{lt} = \langle \chi_l(1) | H^c | \chi_t(1) \rangle + \left[ \sum_i \left\langle \chi_l(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(1) \chi_i(2) \right\rangle - \left\langle \chi_l(1) \chi_l(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_t(2) \chi_i(1) \right\rangle \right] \quad (2.21)$$

On définit l'opérateur ou l'hamiltonien de Fock par la relation :

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i [j_i(1) - K_i(1)] \quad (2.22)$$

Où  $H_c(1)$  est l'hamiltonien relatif à 1 électron,

$J_i(1)$  est un *opérateur coulombien* défini par :

$$J_i(1) = \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) d\tau_2 \quad (2.23)$$

$K_i(1)$  est un *opérateur d'échange* défini par son action sur une fonction  $\chi_t(1)$

$$K_i(1)\chi_t(1) = \chi_t(1) \int \chi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_t(2) d\tau_2 \quad (2.24)$$

Les équations Hartree-Fock, prennent la forme :

$$F\chi_k = e_k\chi_k \quad (2.25)$$

## 2.2.2 Approximation LCAO de systèmes à couches fermées

### Équations de Roothaan

Considérons un ensemble de  $N$  orbitales atomiques  $\{\varphi_\lambda, \dots, \varphi_\mu, \dots, \varphi_\nu, \dots, \varphi_\eta, \dots\}$  servant de base au développement des  $n$  orbitales moléculaires  $\Psi_i$  d'un système à couches fermées comportant  $2n$  électrons.

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \varphi_\mu \quad (2.26)$$

Où les coefficients  $c_{\mu i}$  seront supposés réels.

Nous introduisons les notations suivantes :

$$H_{\mu\nu}^c = \langle \varphi_\mu(1) | H^c(1) | \varphi_\nu(1) \rangle \quad (2.27)$$

et :

$$(\lambda\mu|\nu\eta) = \iint \varphi_\lambda(1)\varphi_\mu(1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu(2)\varphi_\eta(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.28)$$

de sorte que, dans le cas où chaque orbitale moléculaire est occupée par deux électrons, l'une de spin  $\alpha$  et l'autre de spin  $\beta$ , l'expression (2.14) de l'énergie prend la forme :

$$E = 2 \sum_{i=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} c_{\lambda i} c_{\mu i} H_{\lambda\mu}^c + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\eta} c_{\lambda i} c_{\mu i} c_{\nu j} c_{\eta j} [2(\lambda\mu|\nu\eta) - (\lambda\eta|\nu\mu)] \quad (2.29)$$

et l'opérateur de Fock s'écrit comme suit :

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_{i=1}^n \sum_v \sum_{\eta} c_{vj} c_{\eta j} [2(\lambda\mu|v\eta) - (\lambda\eta|v\mu)] \quad (2.30)$$

ou encore introduisant les éléments de la matrice densité

$$P_{\lambda\mu} = 2 \sum_{j=1}^n c_{vj} c_{\eta j} \quad (2.31)$$

$$F_{\lambda\mu} = H_{\lambda\mu}^c + \sum_v \sum_{\eta} P_{v\eta} \left[ (\lambda\mu|v\eta) - \frac{1}{2} (\lambda\eta|v\mu) \right] \quad (2.32)$$

on constate que :

$$F_{\lambda\mu} = \langle \varphi_{\lambda}(1) | F(1) | \varphi_{\mu}(1) \rangle \quad (2.33)$$

et donc

$$\sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \langle \varphi_{\lambda} | F(1) | \varphi_{\mu} \rangle = e_{\mu} \sum_{\mu=1}^n c_{\mu i} \langle \varphi_{\lambda} | \varphi_{\mu} \rangle \quad (2.34)$$

Supposons le problème résolu et tous les coefficients  $c_{\mu i}$  connus, ce qui nous permet de calculer tous les éléments  $F_{\lambda\mu}$  de la matrice carrée  $[F]$  construits avec ces éléments. On appellera de même  $[S]$  la matrice carrée regroupant les intégrales de recouvrement. Enfin, on peut ranger en colonnes d'une matrice  $[C]$  les coefficients  $c_{\mu i}$  correspondants aux diverses orbitales moléculaires et définir une matrice diagonale  $[e]$  avec les valeurs propres  $e_i$ .

$$[F][C] = [S][C][e] \quad (2.35)$$

Ces équations sont nommées *les équations de Roothaan*

La carence majeure de la méthode HF est le manque de corrélation électronique. Les répulsions inter-électroniques sont moyennes et non instantanées. L'énergie de corrélation peut être définie, pour les méthodes abinitio, comme la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie donnée par la limite HF.

## 2.3 Les bases d'orbitales atomiques

La méthode LCAO exprime les orbitales moléculaires sous la forme d'une combinaison linéaires d'orbitales centrées sur chaque noyau, appelées par commodité orbitales atomiques (OA), bien que, nous le verrons, ces fonctions peuvent n'avoir que de lointains rapports avec les véritables fonctions d'onde des atomes.

### 2.3.1 Bases minimales

L'idée la plus simple est de partir des seules orbitales connues sans approximation, les OA de l'hydrogène et des hydrogénoïdes, en se limitant aux OA occupées et aux orbitales vides de la couche de valence : 1s pour H, 1s, 2s, 2p pour C, N, etc. On a ainsi une *base minimale*. Par analogie avec les OA de l'hydrogène

$$|n, l, m\rangle = NY_{lm}(\theta, \varphi)P(r)^{n-1} \exp\left(-\frac{2r}{na_0}\right)$$

Où  $P$  est un polynôme en  $r$  et  $Y_{lm}$  la fonction angulaire classique, Slater proposa des fonctions (STO : Slater type orbital) de la forme :

$$NY_{lm}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (2.36)$$

Cependant, dans ce type de fonction, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On la remplace donc généralement par une gaussienne  $\exp(-\alpha r^2)$  avec  $\alpha > 0$ . Mais cette gaussienne présente des différences avec l'exponentielle : elle décroît plus vite quand on s'éloigne du noyau, mais surtout elle n'a pas le

même comportement pour  $r = 0$  (par exemple, sa dérivée est nulle). Elle est donc remplacée par une combinaison linéaire, en général de trois gaussiennes. On parle de base STO-3G, orbitales de Slater « approximée » par 3 gaussiennes.

### 2.3.2 Bases étendues

Dans les bases les plus utilisées, la partie radiale de chaque OA est représentée une combinaison linéaire de  $n$  gaussiennes :

$$\sum_{i=1}^n d_i e^{-\alpha_i r^2} \quad (2.37)$$

Les OA sont adaptées aux atomes, de symétrie sphérique. Il n'est pas étonnant qu'elles le soient moins à des systèmes de symétrie quelconque ou sans symétrie, dès qu'on s'éloigne du noyau. Pour comprendre les stratégies d'amélioration des bases, on peut découper l'espace en trois zones.

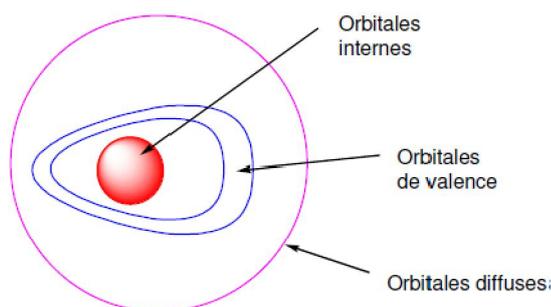


Fig 2.3.1 Les zones à traiter dans la conception d'une base

#### *Les orbitales internes*

Les électrons y sont proches d'un seul noyau : le potentiel nucléaire est pratiquement à symétrie sphérique. Les orbitales atomiques sont donc bien adaptées, mais l'énergie étant très sensible à la position de l'électron au proche voisinage du noyau, il sera préférable de prendre un nombre élevé de gaussiennes.

### ***La zone de valence***

C'est la région « délicate » de la molécule, où la densité électronique est délocalisée entre plusieurs atomes, loin de la symétrie sphérique. On utilisera donc pour la décrire au mieux :

- La *démultiplication de la couche de valence*, ou *multiple zêta de valence* (ou, en anglais *split valence*). Par exemple, pour le carbone, une base « double zêta » utilisera deux orbitales *s* de valence,  $2s$  et  $2s'$  et six orbitales *p*,  $2p$  et  $2p'$ . Les bases usuelles de bonne qualité sont double zêta (DZ) ou triple zêta (TZ).

- L'ajout d'*orbitales de polarisation*. Il faut donner à la densité électronique un maximum de plasticité. Ceci se fait en ajoutant à la couche de valence des fonctions de *l* supérieur : orbitales *p*, *d* ...pour H, *d*, *f*, *g* ....pour les atomes de la deuxième période etc. En effet, au voisinage d'un atome d'hydrogène ne possédant qu'une orbitale  $1s$ , aucune direction de l'espace ne peut être privilégiée. Avec les orbitales *p*, on peut particulariser une *direction*, et avec un mélange *sp*, une *direction* et un *sens*, et ainsi de suite avec les hybrides *sd*, *spd* etc.

### ***La zone diffuse***

Au-delà de la couche de valence, loin des noyaux, l'écart à la symétrie sphérique s'estompe à nouveau. On peut ajouter des *orbitales diffuses*, c'est-à-dire d'exposant *a* faible, qui diminuent lentement quand on s'éloigne du système. Ces OA ne sont pas indispensables dans les systèmes usuels, mais le deviennent quand on s'intéresse à des interactions à longue distance (complexes de Van der Waals), ou quand on a un anion. Dans ce cas l'électron supplémentaire tend à s'éloigner sensiblement du noyau et il faut fournir les fonctions permettant d'optimiser cette situation. La polarisation est moins importante pour ces OA, et un ensemble *s* et *p* est en général suffisant.

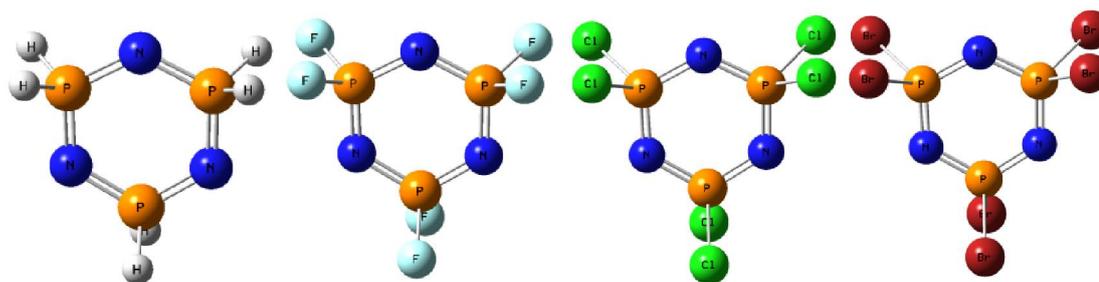
# CHAPITRE 3

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

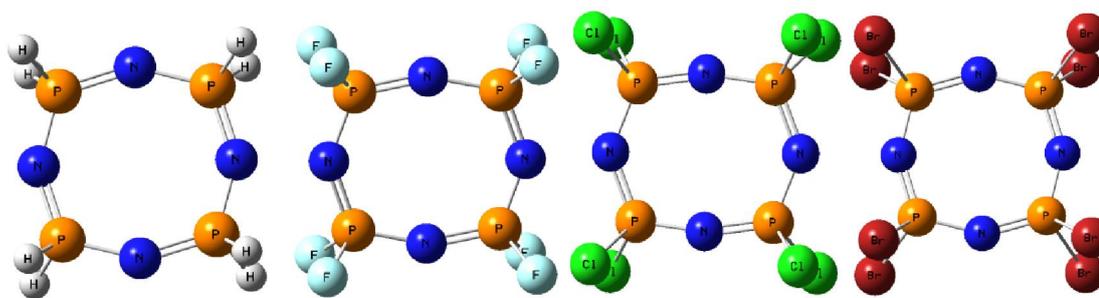
Dans ce chapitre nous présentons les résultats de calcul de chimie quantique utilisant la méthode HF concernant les paramètres géométriques, le moment dipolaire et la polarisabilité de phosphazènes cycliques. Dans un premier temps on s'intéresse à l'étude structurale pour ces phosphazènes cycliques, un calcul d'optimisation de géométrie a été entrepris, en utilisant la méthode HF avec les bases (3-21G, et 6-31G).

### 3.1 Études des structures géométriques des molécules étudiées

Les structures géométriques de différentes molécules (Fig 3. 1.1) ont été optimisées au niveau Hartree Fock avec les bases 3-21G et 6-31G. La figure ci-après montre les géométries optimisées au niveau HF/6-31G.



( $\text{NPX}_2$ )<sub>3</sub> (X = H, F, Cl, Br)



( $\text{NPX}_2$ )<sub>4</sub> (X = H, F, Cl, Br)

**Fig 3.1.1 Géométries des phosphazènes optimisées au niveau HF/6-31G.**

Les paramètres géométriques optimisés sont présentés dans le tableau 3.1.1

**Tab 3.1.1: Paramètres géométriques des phosphazènes cycliques (PNX<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (PNX<sub>2</sub>)<sub>4</sub> obtenus au niveau HF avec les bases 3-21G, 6-31G.**

	AM 1 <sup>[18]</sup>	HF		Exp
		3-21G	6- 31g	
<b>(PNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>				
P-N	1.497	1.594	1.597	ind
P-H	1.288	1.390	1.389	ind
∠ P-N-P	134.6	123.466	123.655	ind
∠ N-P-N	105.7	116.529	116.342	ind
∠ H-P-H	97.8	101.275	101.709	ind
<b>(PNF<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>				
P-N	1.510	1.563	1.565	1.57 <sup>[17]</sup> 1.59 <sup>[19]</sup>
P-F	1.544	1.532	1.533	1.52 <sup>[17]</sup> 1.54 <sup>[19]</sup>
∠ P-N-P	135.5	123.422	122.960	121.1 <sup>[17]</sup> 118.6 <sup>[19]</sup>
∠ N-P-N	104.6	116.559	117.038	119.5 <sup>[17]</sup> 121.4 <sup>[19]</sup>
∠ F-P-F	94.5	98.696	98.490	99.9 <sup>[17]</sup> 98.8 <sup>[19]</sup>
<b>(PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>				
P-N	1.490	1.576	1.595	1.581 <sup>[17]</sup> 1.58 <sup>[20]</sup>
P-Cl	1.944	1.999	2.009	1.993 <sup>[17]</sup> 1.99 <sup>[20]</sup>
∠ P-N-P	134.6	123.766	123.799	121.4 <sup>[17]</sup> 121.4 <sup>[20]</sup>

$\angle$ N-P-N	105.5	116.233	116.287	118.4 <sup>[17]</sup> 118.4 <sup>[20]</sup>
$\angle$ Cl-P-Cl	102.6	102.755	102.969	102.034 <sup>[17]</sup>
<b>(PNBr<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>				
P-N		1.579	1.598	1.619 <sup>[17]</sup>
P-Br		2.173	2.195	2.209 <sup>[17]</sup>
$\angle$ P-N-P		123.813	123.996	119.638 <sup>[17]</sup>
$\angle$ N-P-N		116.186	116.903	120.354 <sup>[17]</sup>
$\angle$ Br-P-Br		103.250	103.988	103.259 <sup>[17]</sup>

	AM1 <sup>[18]</sup>	HF		Exp
		3-21G	6-31G	
<b>(PNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>				
P-N 1	1.490	1.570	1.670	Ind
P-N 2		1.570	1.670	
P-H	1.292	1.387	1.491	
$\angle$ P-N-P 1	156.8	147.992	148.089	
$\angle$ P-N-P 2		148.156	148.244	
$\angle$ N-P-N	113.2	121.912	121.996	
$\angle$ H-P-H	97.9	101.378	101.543	
<b>(PNF<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>				
P-N 1	1.510	1.536	1.542	1.51 <sup>[17]</sup>
P-N 2		1.545	1.552	
P-F	1.550	1.535	1.545	1.51 <sup>[17]</sup>
$\angle$ P-N-P 1	158.6	157.399	157.402	/
$\angle$ P-N-P 2		140.963	141.062	147.2 <sup>[17]</sup>
$\angle$ N-P-N	111.4	120.812	121.812	122.7 <sup>[17]</sup>
$\angle$ F-P-F	94.4	99.163	99.763	99.9 <sup>[17]</sup>
<b>(PNCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>				
P-N 1	1.489	1.541	1.586	1.57 <sup>[17]</sup>
P-N 2		1.560	1.578	/
P-Cl	1.955	2.006	2.012	1.99 <sup>[17]</sup>

$\angle$ P-N-P 1	157.3	165.058	165.077	/
$\angle$ P-N-P 2		136.061	136.071	131.3 <sup>[17]</sup>
$\angle$ N-P-N	112.7	119.435	119.445	121.2 <sup>[17]</sup>
$\angle$ Cl-P-Cl	102.4	103.005	103.015	102.8 <sup>[17]</sup>
<b>(PNBr<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>				
P-N 1		1.551	1.564	1.575 <sup>[19]</sup>
P-N 2		1.551	1.571	/
P-Br		2.179	2.185	/
$\angle$ P-N-P 1		149.703	149.782	/
$\angle$ P-N-P 2		149.917	149.987	131.000 <sup>[19]</sup>
$\angle$ N-P-N		120.174	120.204	120.100 <sup>[19]</sup>
$\angle$ Br-P-Br		103.627	103.717	103.900 <sup>[19]</sup>

Un grand nombre de données structurales concernant les phosphazènes a été reporté. Les paramètres géométriques qui nous ont parus pertinents sont la longueur de liaison P=N et les angles autour du phosphore et de l'azote. La longueur de la liaison PN dans les structures à l'état solide se situe entre 1.54 et 1.64Å. Or la somme des rayons covalents de l'azote et du phosphore est de 1.84 Å pour une liaison P-N simple et de 1.62 Å pour une liaison P=N double. Les longueurs mesurées expérimentalement sur les phosphazènes corréleront donc plutôt avec *une liaison double*. L'angle  $\angle$  P-N-R entre 119 et 143°.

Notre calcul sur ces phosphazènes cycliques (PNX<sub>2</sub>)<sub>3</sub> montre que le calcul HF donne des résultats proches utilisant la base 3-21G et 6-31G avec des erreurs variant entre 0,02 Å ° et 0,021 pour les cycles (PNX<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et de 0,02 Å ° et 0,019A° pour les cycles (PNX<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

L'angle  $\angle$ P-N-P dans (PNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> est 123.466° pour un calcul HF/3-21G, et de 123.655° pour un calcul HF/6-31G pour (PNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Lorsque l'atome d'hydrogène est substitué par des atomes d'halogènes Br, Cl et F, l'angle  $\angle$ P-N-P avec la base 3 21G est de 123.813°, 123.422° et 123.766° respectivement, de sorte que l'atome de Fluor a un effet important sur ces paramètres géométriques, cette effet est du à la forte électronégativité de l'atome de Fluor.

Pour les calculs d'optimisation de géométrie, la méthode HF/3-21G ne reproduit les résultats expérimentaux, et donc pour corriger les erreurs entre les valeurs théoriques et expérimentales il faut utiliser d'autres méthodes pris en compte la corrélation électronique et donc plus performants.

Les résultats structuraux montrent que tous ces phosphazènes ont des structures planes. Les écarts remarquables entre les valeurs théoriques et les données expérimentales disponibles ne permettent pas d'affirmer des conclusions définitives.

### 3.2 Calcul théorique du moment dipolaire

D'après les résultats du moment dipolaire présentés dans le tableau 3.2.1 on remarque que le calcul HF donne des résultats proches utilisant la base 3-21G et 6-31G avec des erreurs variant entre 0,02 D et 0,021D pour les cycles  $(\text{PNX}_2)_3$  et de 0,02D et 0,019D pour les cycles  $(\text{PNX}_2)_4$ .

L'effet de la substitution avec des halogènes sur les propriétés électriques tel que le moment dipolaire et la polarisabilité a été faite pour des phosphazènes linéaires et cycliques dans plusieurs travaux, les résultats montrent que  $\mu$  et  $\alpha$  varient dans le même sens, elles augmentent avec la masse de l'halogène (F, Cl, Br).

On constate une augmentation du moment dipolaire lorsqu'on passe du dérivé chloré au dérivé fluoré; cet accroissement est à mettre en relation avec l'augmentation de l'électronégativité de l'halogène.

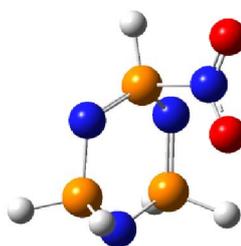
**Tab 3.2.1: Moment dipolaire des phosphazènes cycliques  $(\text{PNX}_2)_3$ ,  $(\text{PNX}_2)_4$  obtenus au niveau HF avec les bases 3-21G, 6-31G.**

		$\mu^{tot}$
$(\text{PNH}_2)_3$	HF/3-21g	0.263
	HF/6-31g	0.265
$(\text{PNBr}_2)_3$	HF/3-21g	0.854
	HF/6-31g	0.851
$(\text{PNC}_2)_3$	HF/3-21g	0.001
	HF/6-31g	0.001
$(\text{PNF}_2)_3$	HF/3-21g	0.029
	HF/6-31g	0.033

		$\mu^{tot}$
(PNH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	HF/3-21g	0.0167
	HF/6-31g	0.0174
(PNBr <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	HF/3-21g	0.0033
	HF/6-31g	0.0042
(PNC <sub>l</sub> ) <sub>4</sub>	HF/3-21g	0.0016
	HF/6-31g	0.0019
(PNF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	HF/3-21g	0.0002
	HF/6-31g	0.0003

### 3.2.2 Substitution avec des groupements attracteurs

D'après le faible moment dipolaire pour ces phosphazènes cycliques (PNX<sub>2</sub>)<sub>3</sub> et (PNX<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, et pour réduire la symétrie de ces molécules, il faut introduire des groupements attracteurs d'électrons, et donc on fait une substitution avec un groupement attracteur d'électrons comme le -NO<sub>2</sub>.



**Fig 3.2.2.1 Substitution avec le groupement -NO<sub>2</sub>**

Le résultat de calcul du moment dipolaire montre que  $\mu$  va augmenter de 0.263 à 4.4231D et donc l'influence est importante.

### 3.3 Calcul théorique de la polarisabilité statique

Les structures géométriques obtenues précédemment, avec la méthode HF, ont été utilisé pour la détermination de la polarisabilité statique P pour ces phosphazènes cycliques, les résultats sont rassemblés dans le tableau Tab. 3.3.1

**Tab 3.3.1 : Polarisabilité statique des phosphazènes cycliques (PNX<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (PNX<sub>2</sub>)<sub>4</sub> obtenus au niveau HF avec les bases 3-21G, 6-31G.**

		$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha^{tot}$
<b>(PNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>HF/3-21g</b>	30.367	30.349	34.990	55,38
	<b>HF/6-31g</b>	30.332	30.325	30.326	52,52
<b>(PNBr<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>HF/3-21g</b>	44.895	58.269	58.854	94,20
	<b>HF/6-31g</b>	44.865	59.321	58.901	94,87
<b>(PNCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>HF/3-21g</b>	47.321	62.369	63.001	100,49
	<b>HF/6-31g</b>	48.001	64.369	63.989	102,67
<b>(PNF<sub>2</sub>)<sub>3</sub></b>	<b>HF/3-21g</b>	52.325	48.005	31.009	77,48
	<b>HF/6-31g</b>	53.326	48.991	31.969	79,15

## Conclusion

Nous avons vu que la symétrie de la molécule joue un rôle primordial dans le calcul des propriétés électriques tel que le moment dipolaire et la polarisabilité. Une molécule symétrique a un moment dipolaire nul, et donc il faut réduire la symétrie d'une molécule pour avoir un fort moment dipolaire.

L'étude de l'effet de la base, montre que les bases 3-21G et 6-31G ne donnent pas les mêmes valeurs de ces grandeurs physicochimiques, ce qui est en conformité avec plusieurs travaux théoriques pour des molécules organiques.

L'introduction des groupements donneurs d'électrons, et attracteurs d'électrons comme le  $-\text{NO}_2$  fait augmenter le moment dipolaire des phosphazènes cycliques.

		$\alpha_{xx}$	$\alpha_{yy}$	$\alpha_{zz}$	$\alpha^{tot}$
<b>(PNH<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>	<b>HF/3-21g</b>	76.697	12.044	75.814	108.51
	<b>HF/6-31g</b>	77.005	13.058	76.149	109.08
<b>(PNBr<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>	<b>HF/3-21g</b>	86.245	22.014	84.249	122.55
	<b>HF/6-31g</b>	87.265	23.015	85.325	124.19
<b>(PNCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>	<b>HF/3-21g</b>	89.245	25.325	87.598	127.59
	<b>HF/6-31g</b>	90.004	26.325	88.005	128.60
<b>(PNF<sub>2</sub>)<sub>4</sub></b>	<b>HF/3-21g</b>	97.265	29.310	95.321	139.30
	<b>HF/6-31g</b>	98.265	30.149	96.019	140.65

L'analyse des résultats de ce tableau montre que, la polarisabilité statique  $P$  est influencée par le choix de la base, la variation en fonction de ce dernier est de l'ordre 0,01 ua à 1 ua et varie fortement, en fonction du type de substituant, (plus de 10 ua).

Les contributions  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$  et  $\alpha_{zz}$  de la polarisabilité  $\alpha$  augmentent avec l'augmentation des liaisons PN dans le cycle.

Les études théoriques ont montrés que, en plus de l'effet du type de la méthode utilisée dans les calculs, les valeurs des propriétés physicochimiques sont sensibles aux choix de la géométrie de départ, et aussi aux méthodes d'optimisation de géométrie [21, 22].

## Références :

- [1] Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta*, 635. 1919
- [2] Kirsanov, A. V. *Isv. Akad. Nauk. SSSR*, 426-437. 1950
- [3] Zhmurova, I. N.; Kirsanov, A. V. *J. Gen. Chem.* 31, 3440. 1961
- [4] Zhmurova, I. N.; Kirsanov, A. V. *J. Gen. Chem.* 32, 2540. 1962
- [5] Zhmurova, I. N.; Kirsanov, A. V. *J. Gen. Chem.* 33, 1004, 1963
- [6] Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta*, 635. 1919
- [7] K. Dehnicke, F. Weller, *Coord. Chem. Rev.* 158, 103. 1997
- [8] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem. Rev.* 182, 19. 1999
- [9] P. Molina, M. J. Vilaplana, *Synthesis*, 1197. 1994
- [10] Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, 48, 1353. 1992
- [11] E. W. Abel, S. A. Mucklejohn, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 9, 235. 1981
- [12] Jha, Prakash Chandra et al, *Nonlinear optical properties of linear chain phosphazenes, (PN)<sub>x</sub>*. In: *Journal of Chemical Physics*, 117 (6). pp. 2873-2881. 2002
  
- [14] A. von Hippel, *Dielectrics and waves*, Artech House, Boston London, 1995
- [15] A. Chelkowski, *Fizyka dielektrykow*, PWN, Warszawa 1993
- [16] B. Hilczer, *Elektrety piezopolimery*, PWN, Warszawa, 1992
- [17] Allcock, H. R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds*. Academic Press, New York, 1972. X-ray data
- [18] V. MORA and E. A. CASTRO, *Chem. Pap.* 56(4)250—255, 2002
- [19] Davis, M. I. and Paul, J. W., *BUN. Am. Phys. Sot. (II)*, , 13, 832. 1968 (electron diffraction) data for fluoroderivatives
- [20] G. J. Bullen, An Improved Determination of the Crystal Structure of Hexachlorocyclotriphosphazene (Phosphonitrilic Chloride), *J. Chem. Soc. (A)*, 1450–1453. 1971, X-ray data
- [21] D.R.Kanis, M.A.Ratner, T.J.Mark, *chem. Rev.* 94.195.1994
- [22] D.R.Kanis, T.J.Mark M.A.Ratner, T.J.Mark, *Int.J.Quantum Chem.* 43.61.1992
- [23] A. W. Johnson, W. C. Kaska, K. A. Ostojca Starzewski, *Ylides and imines of phosphorus*, John Wiley & Sons, INC ed., Wiley-Interscience.