the 2000 0059

N° D'ORDRE

# THESE

#### présentée à

### L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE



en

# LASERS, MOLECULES RAYONNEMENT ATMOSPHERIQUE

#### par

#### BOUDDOU Ali

Détermination de la structure géométrique précise des petites molécules par combinaison de méthodes expérimentales, ab initio et empiriques.

Soutenance prévue le jeudi 26 novembre 1998 devant la commission d'Examen

M. J. M. ROBBE	Professeur à l'Université de Lille I	Président du jury
M. A. BOUCHY	Chargé de Recherche au CNRS	Rapporteur
M. G. GRANER	Directeur de Recherche au CNRS	Rapporteur
M. J. DEMAISON	Directeur de Recherche au CNRS	Directeur de thèse
M. G. WLODARCZAK	Professeur à l'Université de Lille I	Examinateur

# SOMMAIRE

Introduction générale2
Chapitre 1
Les concepts généraux des méthodes de calcul de structure.
Chapitre 2
Amélioration des structures $r_z$ et $r_m^{\rho}$ .
Chapitre 3
Eléments de base des calculs ab initio.
Chapitre 4
<i>Calcul de structure par les méthodes ab initio.</i>
Chapitre 5109
Les corrélations empiriques.
<b>Chapitre6148</b>
Applications.
Conclusion générale176

# Introduction générale.

Ce travail est consacré à une des applications traditionnelles de la spectroscopie de rotation, c'est à dire à la détermination de la structure des molécules isolées en phase gazeuse. L'intérêt du travail est que la structure à l'équilibre, comme le champ de force décrivant la surface de potentiel, est une donnée essentielle à la connaissance des propriétés chimiques et réactives des molécules.

La définition du problème de détermination de structure ainsi qu'un aperçu des concepts généraux des méthodes de calcul de structure fait l'objet du premier chapitre. Nous verrons à cette occasion qu'en plus de la méthode (souvent approchée) utilisée pour calculer une structure, un autre problème qualifié de conditionnement fait souvent son apparition, et la détermination d'une structure à l'équilibre devient une tâche très difficile.

Au chapitre 2, nous allons examiner la structure (moyenne)  $r_z$  qui fait intervenir le paramètre d'anharmonicité de Morse, noté "a". Sa valeur pour une liaison X-Y dans une molécule quelconque, est supposée égale à celle du radical XY pour lequel une fonction potentielle a été déterminée expérimentalement. Nous allons examiner ceci dans le cas de trois liaisons courantes : CF, CC et CH.

De même, la structure  $r_m^{\rho}$  est considérée comme l'une des méthodes approchées fiables, car elle est la seule, avec la structure  $r_z$ , qui tient compte de la forte variation de la liaison X-H (X = C, N, etc...) lors d'une substitution isotopique H $\rightarrow$  D. Cette variation est supposée constante et identique pour toutes les molécules et elle vaut  $\delta r=0.0028$  Å. Nous verrons que cette hypothèse est assez grossière et nous allons proposer un autre moyen pour trouver ces corrections pour chaque molécule.

Les calculs *ab initio* nous ont été très précieux pour résoudre le problème de conditionnement du fait de peu de données expérimentales disponibles concernant certaines molécules. Leur utilisation nous a amené à consacrer le chapitre 3 à la description de leurs éléments de base et à leurs fondements quantiques.

Lorsqu'on veut utiliser les calculs *ab initio* pour calculer une structure moléculaire, on se pose toujours la question : comment mener un calcul pour

obtenir des résultats fiables. La résolution de ce problème fera l'objet du chapitre 4 au cours duquel nous verrons qu'il n'est pas étonnant aujourd'hui d'utiliser certains paramètres issus du calcul au même titre que des données expérimentales pour la détermination des angles de valence. Quant aux longueurs de liaison, nous verrons que l'on procède souvent à des comparaisons théorie-expérience et que des corrections peuvent être apportées aux résultats d'un calcul *ab initio*. Si certaines liaisons telles que C-H, Si-H, C-C, C=C, C=N, C-F et C=O, sont assez bien connues, il n'en est pas de même pour les liaisons C-Cl et C=C. Pour cela nous allons nous intéresser à ces deux liaisons.

Ce travail a pour but de réfléchir sur la légitimité qu'on peut désormais accorder aux calculs *ab initio*, de fournir des éléments d'appréciation de leur fiabilité et mettre à jour des éléments destinés à des développements futurs de la théorie.

Pour résoudre le problème de conditionnement, on peut utiliser aussi les corrélations empiriques qui constituent l'objet du chapitre 5. Tout au long de la première partie de ce chapitre, nous allons rappeler les principales relations empiriques du type intramoléculaire déjà établies dans la littérature. Celles-ci seront complétées avec d'autres corrélations établies pour les séries de molécules H-C=C-X, où X = H, F, Cl, Br, CN, NC et CH<sub>3</sub>, et CH<sub>3</sub>X, où X est un atome halogène. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux corrélations empiriques intermoléculaires qui consistent à étudier l'évolution d'une liaison C-Cl lorsqu'on substitue le chlore par un autre atome halogène, tels que le fluor et le brome, dans une molécule similaire. Il s'agit aussi d'étudier l'évolution de la liaison C-Br en fonction de C-I. Nous allons également étudier les corrélations qui peuvent exister entre les liaisons C=O et C=S d'une part et entre C=S et C=Se d'autre part. Enfin, ce chapitre s'achèvera par l'examen de trois liaisons qui font intervenir l'atome d'hydrogène. Il s'agit d'étudier d'abord l'évolution de la liaison C-H lorsqu'on substitue le carbone par le silicium, puis l'évolution de la liaison Si-H lorsqu'on substitue le silicium par du germanium. Les calculs ab initio nous ont été très utiles pour compléter ce chapitre du fait du peu de données expérimentales disponibles concernant certains types de liaisons.

On représente enfin quelques applications sur plusieurs molécules, bien que certaines soient déjà connues. Nous avons redéterminé leurs structures en utilisant des données récentes et en étudiant systématiquement le

conditionnement de chaque molécule. Ces applications portent en particulier sur les halogénures de méthyle, les monohalogénoacétylènes et en particulier sur le bromoacétylène et l'iodoacétylène, le nitroxyle, le chlorure de cyanogène, etc...

# CHAPITRE 1:

# Les concepts généraux des méthodes de calcul de structure.

I. Introduction	7
II. Notion de structure à l'équilibre	7
II.1. Définition	7
II.2. Problématique	8
II.2.a. Correction vibrationnelle	;8
II.2.b. Correction de distorsion centrifuge	
II.2.c. Correction magnétique	14
II.2.d. Conclusion	15
III. Méthodes approchées	
III.1. Généralités	
III.2. Structure effective	16
III.3. Structures de substitutions	
III.3.a. Structure r <sub>s</sub>	16
III.3.b. Structure r <sub>AI</sub>	
III.3.c. Structure r <sub>el</sub>	
III.4. La dépendance en masse de la structure	19
III.4.a. Structure r <sub>m</sub>	
III.4.b. Structure $r_m^{\rho}$	
III.4.c. Structure r <sub>c</sub>	21
III.5. Structures moyennes	24
III.5.a. Structure r <sub>z</sub>	24
III.5.b. Structure r <sub>g</sub>	25
IV. Conclusion	27
V. Méthode des moindres carrés	27
V.1. Rappels	
VI. Problème de conditionnement	

VI.1. Principe	
VI.2. Mise en évidence d'un système mal conditionné	
VI.2.a. Matrice de corrélation	
VI.2.b. Méthode de Lees	29
VI.2.c. Conditionnement	29
VI.2.d. Résolution (partielle) du problème	
VII. Conclusion	30
Bibliographie	31

## I. Introduction.

Ce chapitre constitue une introduction théorique à la détermination de structure géométrique des molécules polyatomiques isolées (c'est à dire en phase gazeuse). Le formalisme n'est pas nouveau, mais il semble très utile de rappeler les différentes méthodes de calcul afin de mieux comprendre les différents aspects du problème ainsi que l'ensemble de notre travail. Théoriquement on cherche toujours à obtenir une structure à l'équilibre, mais étant données les grandes difficultés que pose sa détermination rigoureuse,

etant données les grandes difficultés que pose sa détermination rigoureuse, plusieurs méthodes approchées ont été développées avec un même objectif: retrouver une approximation de la structure à l'équilibre par des moyens plus simples.

D'une manière générale, on distingue deux grands types de méthodes :

-les méthodes expérimentales basées sur des informations spectroscopiques, telles que les moments d'inertie de la molécule et de ses espèces isotopiques, (donc basées sur l'analyse rotationnelle des spectres), ou bien celles basées sur ce qu'on appelle la diffraction électronique.

- les méthodes théoriques, dites *ab initio*, qui consistent à résoudre l'équation de Schrödinguer de première espèce  $H\psi = E\psi$ , sans faire appel à aucune considération expérimentale.

Notons enfin que ces méthodes ne sont pas concurrentes, mais au contraire elles sont complémentaires comme nous allons le démontrer.

## II. Notion de structure à l'équilibre.

## II.1. Définition [84Gor].

Elle est définie comme étant la structure de référence car elle correspond au minimum absolu de l'énergie potentielle. Elle est isotopiquement invariante dans l'approximation de Born-Oppenheimer.

Le cas le plus simple correspond aux molécules diatomiques pour lesquelles on connaît bien la forme de la courbe de potentiel.

Il est souvent très délicat de déterminer expérimentalement une structure à l'équilibre très précise car, pour une molécule donnée et pour un nombre suffisant de variétés isotopiques, il faut étudier tous les modes de vibration en plus de leur état fondamental. Un tel travail n'est faisable que pour des molécules très simples.

#### II.2. Problématique.

Pour obtenir les constantes de rotation à l'équilibre, il est nécessaire de tenir compte d'un certain nombre de corrections.

#### II.2.a. Correction vibrationnelle [84Gor].

Les mouvements de vibrations d'une molécule induisent une variation de sa structure autour de sa position d'équilibre, affectant par conséquent les constantes de rotation.

Examinons ceci dans le cas d'une molécule diatomique dans son état de vibration  $|v\rangle$ :

On a 
$$B_v = \frac{h}{8\pi^2 I_b^v} = \frac{h}{8\pi^2 \mu} \langle v | \frac{1}{r^2} | v \rangle$$
 (1.1.a)

$$\Rightarrow B_v = \frac{h}{8\pi^2 \mu} \left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_v \tag{1.1.b}$$

B<sub>v</sub> désigne la constante de rotation dans l'état v.

 $\mu$  est la masse réduite de la molécule égale à m<sub>1</sub>.m<sub>2</sub>/(m<sub>1</sub>+m<sub>2</sub>), où m<sub>1</sub> et m<sub>2</sub> désignent les masses des atomes qui constituent la molécule.

Soit  $\xi$  un paramètre infinitésimal défini par  $\xi = (r - r_e) / r_e$ , on écrit alors:

$$\frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_e^2} (1+\xi)^{-2} = \frac{1}{r_e^2} \left(1 - 2\xi + 3\xi^2 - \dots\right)$$
(1.2)

Et après évaluation de  $\langle \frac{1}{r^2} \rangle_v$  on trouve:

$$\langle v|\xi|v\rangle = -a_1 \left(\frac{3B_e}{\omega_e}\right) \left(v + \frac{1}{2}\right)$$
 (1.3)

$$\langle v | \xi^2 | v \rangle = \left(\frac{2B_e}{\omega_e}\right) \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad etc.$$
 (1.4)

 $\omega_e$  désigne la fréquence de vibration harmonique.

Be est la constante de rotation à l'équilibre.

a<sub>1</sub> est la constante d'anharmonicité cubique, sans dimension, qui intervient dans la définition du potentiel, soit:

$$V = \frac{1}{2}f(\Delta z^2 - a_1 \Delta z^3 + ...)$$
(1.5)

où f est la constante de force harmonique

D'où B<sub>v</sub> qui s'écrit :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots$$
 (1.6.a)

$$o\dot{u} \ \alpha_e = -\left(\frac{6 \ B_e^2}{\omega_e}\right)(1 + a_1)$$
 (1.6.b)

et désigne la constante d'interaction de rotation-vibration du premier ordre.

D'une manière générale pour une molécule polyatomique à N atomes, on écrit:

$$X_{v} = X_{e} - \sum_{i}^{3N-6} \alpha_{i}^{x} \left( v_{i} + \frac{di}{2} \right) + \sum_{i \leq j} \gamma_{ij}^{x} \left( v_{i} + \frac{d_{i}}{2} \right) \left( v_{j} + \frac{d_{j}}{2} \right) + \dots (1.7)$$

où

En général les termes  $\gamma_{ij}^{x}$  sont négligés car leur ordre de grandeur est supposé inférieur à l'erreur expérimentale. Cependant cette approximation n'est pas toujours valable, car il peut arriver dans le cas de certaines molécules, que ces termes soient du même ordre de grandeur que les constantes  $\alpha_i^{x}$ , par exemple pour le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> [88Mor]. Dans d'autres cas ces termes peuvent être tout simplement d'un ordre de grandeur non négligeable par rapport aux constantes  $\alpha_i^{x}$ : le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> [83Mor] constitue un bon exemple. La situation parfois peut être plus compliquée car en plus des termes  $\gamma_{ij}^{x}$ , il faut déterminer d'autres constantes d'interaction rotation-vibration dites du troisième ordre ( $\varepsilon_{ijk}$ ) ainsi que des constantes d'interaction rovibrationnelle ( $\gamma_{Itlt'}$ , - v  $\leq l \leq +v$ ) pour les états de vibration dégénérés. HCN [77Luc] est l'une des rares molécules pour lesquelles toutes ces constantes ont été déterminées (voir Tableau 1.1).

En conclusion, il est tout à fait certain que la détermination des corrections vibrationnelles par les méthodes expérimentales est un travail très délicat car il faut analyser au total un nombre de spectres égal à [(3N-6)+1] par isotopomère, ceci est impossible pour des molécules contenant un nombre

	SO <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>			NO2 <sup>(b)</sup>			HCN <sup>(c)</sup>
	Α	В	С	A	В	С	В
X <sub>e</sub> (*)	60502.212 (260)	10359.2338 (380)	8845.1048 (400)	<b>23</b> 6709.5 (51)	13080.19 (13)	12395.06 (19)	44 511.62 (3)
$\alpha_l^x$	-33.330 (450)	50.0229 (900)	42.3281 (910)	-2533.0 (121)	71.49 (18)	76.49 (26)	300.028 (30)
$\alpha_2^{\rm X}$	-1130.360 (550)	-2.6235 (330)	15.6847 (470)	-10 088.5 (45)	2.25 (11)	25.35 (19)	108.369 (50)
$\alpha_3^{\rm X}$	616.557 (230)	34.9537 (390)	32.4054 (460)	6 620.7 (108	83.27 (29)	75.14 (37)	312.983 (30)
γ <sup>x</sup>	-0.599 (220)	0.0486 (430)	0.1037 (440)	-1.9 (26)	0.26 (5)	0.77 (8)	-0.893 (9)
γ <sup>x</sup> <sub>12</sub>	6.862 (280)	0.0873 (550)	0.4035 (560)	759.4 (175)	1.18 (21)	1.02 (21)	-3.583 (33)
γ <mark>x</mark> 13	-6.252 (400)	0.1365 (730)	-0.8505 (800)	-354.6 (35)	0.70 (7)	-7.86 (11)	6.448 (27)
γ <sup>x</sup> <sub>22</sub>	24.766 (380)	-0.17280 (590)	-0.07912 (590)	489.0 (5)	-0.23 (2)	-0.40 (5)	0.762 (27)
γ <sup>x</sup> <sub>23</sub>	-17.845 (400)	-	-04215 (800)	-603.8 (153)	-0.29 (11)	-1.69 (12)	6.332
γ <sup>x</sup> <sub>33</sub>	3.8780 (160)	-0.03510 (310)	0.07671 (310)	129.9 (25)	0.40 (14)	0.87(15)	-4.521
γ <sup>x</sup> 222	0.5707 (820)	-	-	-	-	-	-
ε <u>222</u>	-	-	-	-	-	-	0.094 (3)
Yee		-	-	-	-	-	-6.224 (6)

Tableau 1. 1: Exemple d'ordre de grandeurs des corrections vibrationnelles.

\*) Unité en MHz

a) Réf [88Mor]

b) Réf [83Mor]

c) Réf [77Luc]

important d'atomes.

En plus la population des différents états de vibration d'une molécule est décrite par la loi de Boltzmann qui s'écrit :

$$\frac{n_{v_i}}{n_{v_o}} = Exp\left[-\frac{E_{v_i} - E_{v_o}}{kT}\right]$$
(1.8)

où  $n_{v_0}$  et  $n_{v_i}$  désignent les populations des niveaux de vibration v = 0 et  $v_i$ respectivement et  $E_0$  et  $E_{v_i}$  leurs énergies correspondantes k est la constante de Boltzmann T est la température absolue

Par conséquent, les niveaux d'énergie élevés sont faiblement peuplés et les spectres de rotation obtenus sont de faible intensité. Dans ce cas, la spectroscopie infrarouge à haute résolution s'avère nécessaire pour déterminer les constantes de rotation des états de vibration en question.

Dans plusieurs cas des phénomènes perturbatifs font leur apparition. En effet, il s'agit souvent des interactions de Coriolis qui rendent l'analyse rotationnelle très délicate, et de la rèsonance de Fermi qui ne complique pas toujours l'analyse, mais ne permet pas d'obtenir facilement les constantes de rotation non perturbées. A titre d'exemple, nous présentons un schéma global d'interaction obtenu dans le cas du chlorure de méthyle (CH<sub>3</sub>Cl) [82Ben], une des rares molécules suffisamment connue pour établir un tel schéma .

Ces interactions lorsqu'elles sont négligées peuvent être à l'origine de grandes erreurs sur la structure à l'équilibre. Pour illustrer ceci nous rappelons le cas de OCS pour laquelle plusieurs structures ont été déterminées, mais qui diffèrent nettement l'une de l'autre à cause des différents types de résonance [93Dem].

r(C=O)	r(C=S)
1,1594	1,5588
1,1545(2)	1,5630
1,1543(2)	1,5628(4)*
1,15617(14)	1,56140(14)

\*) La resonnance 100-02º0-001 est prise en compte

Tableau 1. 2: différentes structures obtenues pour OCS.





II.2.b. Correction de distorsion centrifuge [84Gor].

La distorsion centrifuge peut s'interpréter facilement à l'aide du modèle classique de la molécule diatomique. En effet, lors du mouvement de rotation, les deux atomes ont tendance à s'écarter et la distance interatomique augmente, la constante de rotation inversement proportionnelle à  $r^2$ , diminue. Le même raisonnement peut s'appliquer dans le cas des molécules polyatomiques.

Du point de vue quantique, cela amène à introduire dans l'hamiltonien de rotation de la molécule des termes correctifs de distorsion centrifuge, soit:

$$H=H_{rot} + H_{dist}$$
(1.9.a)

où H<sub>rot</sub> est l'hamiltonien de rotation de la molécule dans le cadre de l'approximation du rotateur rigide, soit :

$$H_{rot} = A J_a^2 + B J_b^2 + C J_c^2$$
 (1.9.b)

où J<sub>a</sub>, J<sub>b</sub>, J<sub>c</sub> sont les composantes du moment cinétique J selon les axes principaux d'inertie a, b, c, et A, B, C sont les constantes de rotation de la molécule et vérifient les inégalités suivantes : A ≥ B ≥ C.
 H<sub>dist</sub> désigne l'hamiltonien de distorsion centrifuge et il s'écrit :

$$H_{dist} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\delta} \tau_{\alpha\beta\gamma\delta} J_{\alpha} J_{\beta} J_{\gamma} J_{\delta}$$
(1.9.c)

où  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  désignent les constantes de Kivelson et Wilson de distorsion centrifuge.

Au total il y a 81 termes, mais des considérations de symétrie permettent de montrer que certains sont nuls, ou qu'il ne sont pas indépendants les uns des autres, par conséquent leur nombre se réduit.

D'une manière générale les termes  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  ne peuvent pas être déterminés tous expérimentalement, sauf pour des molécules planes en appliquant des relations dites de Dowling [97Dem]. Ainsi les constantes de rotation, expérimentales corrigées de la distorsion centrifuge, s'écrivent dans le cas d'une molécule asymétrique par exemple:

$$A^{(A)} = A' - 2\Delta_J - (1/2)(\tau_{bbcc} - 2\tau_{bcbc}) - (1/4)(3\tau_{bcbc} - 2\tau_{abab} - 2\tau_{acac})$$
(1.10 a)

$$B^{(A)} = B' - 2\Delta_J - 2\Delta_{JK} + 2\delta_J + 2\delta_K - (1/2)(\tau_{aacc} + 2\tau_{acac}) - (1/4)(3\tau_{acac} - 2\tau_{bcbc} - 2\tau_{abab})$$
(1.10.b)

$$C^{(A)} = C' - 2\Delta_J - \Delta_{JK} - 2\delta_J + 2\delta_K - (1/2)(\tau_{aabb} + 2\tau_{abab}) - (1/4)(3\tau_{abab} - 2\tau_{bcbc} - 2\tau_{acac})$$
(1.10.c)

où A<sup>(A)</sup>, B<sup>(A)</sup>, C<sup>(A)</sup> sont les constantes de rotation expérimentales dans la réduction A (dépendant de la distorsion centrifuge)
 A', B', C' sont les constantes de rotation structurales (indépendantes de la distorsion centrifuge)
 ΔJ, ΔJK, δJ, δK sont 4 des constantes quartiques "déterminables" de distorsion centrifuge.

Dans tous les cas le champ de force harmonique constitue un bon moyen pour calculer les constantes  $\tau_{\alpha\beta\gamma\delta}$  [93Hed].

#### II.2.c. Correction magnétique [84Gor].

En spectroscopie de rotation, on fait l'hypothèse que la masse des électrons est concentrée dans le noyau de l'atome. Cependant, les limites de validité de cette hypothèse sont mises en évidence par l'existence d'un moment magnétique noté g et engendré par la rotation des électrons autour du noyau. Sa détermination expérimentale est devenue possible par étude de l'effet Zeeman sur les spectres de rotation. La comparaison des différentes valeurs de g obtenue pour plusieurs molécules permet de voir l'importance de ce facteur en fonction de la masse des molécules :

Molécules	gaa	gbb	réf
CH <sub>3</sub> I	- 0.000677(40)	0.310(16)	[84Gor]
CH <sub>3</sub> Br	- 0.00569(30)	0.294(16)	[84Gor]
CH <sub>3</sub> Cl	- 0.01653(28)	0.305 (20)	[84Gor]
CH <sub>3</sub> F	- 0.062 (5)	0.31 (3)	[84Gor]
NH <sub>3</sub>	0.5657 (21)	0.5027 (28)	[88Hüt]
CO	- 0.26895		[77Mee]
LiD	- 0.27674		[69Pea]

Tableau 1. 3: Comparaison des valeurs de g en fonction du type demolécules.

Il est bien clair que dans le cas des molécules légères (NH<sub>3</sub>, CO, LiD, etc...) la contribution électronique est importante, par conséquent l'hypothèse citée précédemment cesse d'être valable. Ainsi, les constantes de rotation corrigées de la contribution électronique s'écrivent:

$$B_{\alpha} = \frac{B_{exp,\alpha}}{1 + \left(\frac{m_e}{m_p}\right) g_{\alpha\alpha}} \cong B_{exp,\alpha} \left(1 - \frac{g_{\alpha\alpha}}{1836}\right)$$
(1.11)

Où  $\alpha = a, b, c$  et désignent les axes principaux d'inertie  $B_{\alpha}$  est la constante de rotation corrigée selon l'axe  $\alpha$   $B_{exp,\alpha}$ , est la constante de rotation expérimentale selon l'axe  $\alpha$   $m_e$  est la masse de l'électron  $m_p$  est la masse du proton  $g_{\alpha\alpha}$  est le moment magnétique rotationnel selon l'axe  $\alpha$ 

Enfin, il parait raisonnable, si possible, d'évaluer l'importance de cet effet avant de déterminer les constantes de rotation qui vont servir pour calculer la structure à l'équilibre.

#### II.2.d. Conclusion.

La détermination de structure à l'équilibre à partir des constantes de rotation corrigées de tous les effets qui viennent d'être décrits est un problème difficile à résoudre dans le cas des molécules polyatomiques, et pour pallier cet inconvénient, on fait souvent appel à des méthodes approchées.

#### III. Méthodes approchées.

#### III.1. Généralités.

Les méthodes approchées sont purement expérimentales et sont basées sur l'analyse rotationnelle des spectres ou bien sûr la diffraction électronique. Elles consistent alors à déterminer une structure approchée en utilisant les constantes de rotation dans l'état fondamental de la molécule mère et d'un nombre suffisant de ses variétés isotopiques.

La structure la plus simple à obtenir est dite effective ( $r_0$ ), mais elle est peu précise, voire peu fiable. D'autre part, Kraitchman a proposé une méthode pour calculer la structure de substitution  $r_s$  [53Kra], qui par la suite a été

généralisée par Watson pour déterminer une structure dite  $r_m$  [76Wat]. Pour améliorer cette dernière Harmony a proposé une structure  $r_m$  modifiée, soit  $r_m^\rho$  [86Har], considérée comme l'une des méthodes fiables.

D'autre part, Nakata et col [81Nak, 80Nak, 94Nak] ont proposé une structure  $r_c$  obtenue par l'extension de la structure  $r_m$  et qui semble donner de bons résultats pour une certaine catégorie de molécules telles que les triatomiques non linéaires.

Enfin, on ne peut achever cette partie sans citer les structures moyennes  $r_z$  et  $r_g$  établies par Herschbach et Laurie [62Her, 62Lau], et par Oka et Morino [60Oka, 62Oka], et obtenues soit par diffraction électronique [94Dem] ou bien à partir des constantes de rotation déterminées dans l'état fondamental et corrigées des contributions harmoniques calculées à partir du champ de force harmonique de la molécule.

#### III.2. Structure effective r<sub>0</sub>.

Elle est obtenue en négligeant toutes les interactions de rotationvibration. Donc c'est une structure obtenue directement à partir des constantes de rotation de l'état fondamental par un ajustement par moindres carrés des moments d'inertie  $I_0^g$  (g = a, b, c). Sa fiabilité a été testée à plusieurs reprises [93Dem, 84Gor] et on s'est rendu compte que sa précision dépend à la fois de la nature des atomes, de la géométrie de la molécule ainsi que du type de liaison. A titre d'exemple dans le cas d'une molécule hydrogénée, la structure r<sub>0</sub> est peu fiable et la précision est estimée à environ 0.01 Å. Alors que dans d'autres cas, une telle structure peut être fiable comme c'est le cas par exemple des molécules du type XY<sub>2</sub> non linéaire et sans hydrogène.

D'une manière générale, et pour chaque type de liaison, l'erreur induite est essentiellement systématique.

#### III.3. Structures de substitutions.

#### III.3.a. Structure $r_s$ .

En utilisant les équations de Kraitchman [84Gor], Costain [58Cos] a élaboré une première méthode pour déterminer une structure de substitution ( $r_s$ ) en faisant l'hypothèse principale qui consiste à dire que lors d'une substitution isotopique, la variation des moments d'inertie est due uniquement à celle de la masse de l'atome substitué (approximation du rotateur rigide). On écrit alors d'après l'équation (1.7):

$$B_0 = B_e - \sum_k \alpha_k \frac{d_k}{2}$$
 (1.12.a)

et en terme de moments d'inertie cette équation devient :

$$I_0 = I_e + \varepsilon \tag{1.12.b}$$

avec 
$$\varepsilon = I_0 - I_e = \frac{I_e}{2B_e} \sum_k \alpha_k d_k$$
, (1.12.c)

qui désigne la correction vibrationnelle.

On rappelle que  $B_0$  et  $B_e$  désignent les constantes de rotation dans l'état fondamental et à l'équilibre respectivement.  $I_0$  et  $I_e$  les moments d'inertie correspondants.

 $\alpha_k$ : constante d'interaction rotation-vibration de l'état  $v_k$ 

dk : degré de dégénérescence de l'état vk

Si l'on fait l'hypothèse que la correction vibrationnelle est isotopiquement invariante, soit  $\varepsilon$ =constante, les coordonnées de chaque atome qui constituent une molécule linéaire sont données par :

$$z_{S}^{2}(i) = \frac{I'_{e} - I_{e}}{\mu} \cong \frac{I'_{0} - I_{0}}{\mu}$$
 (1.13.a)

où  $\mu = \frac{M.\Delta m}{M + \Delta m}$  désigne la masse réduite de la molécule  $I_0 \equiv$  moment d'inertie de la molécule mère  $I_0' \equiv$  moment d'inertie de la molécule fille M = Masse de la molécule mère  $M + \Delta m =$  Masse de la molécule fille

Lorsque la condition  $\Delta I >> \Delta \epsilon$  est vérifiée, la structure r<sub>s</sub> obtenue est bonne et a une précision en général meilleure que 0.005 Å [90Dem]. Plusieurs auteurs tels que Chutjian [64Chu], Nygaard [76Nyg] et Typke [78Typ] ont développé cette méthode pour déterminer une structure dite de polysubstitution qui consiste à déterminer les coordonnées nucléaires en substituant plusieurs atomes, équivalent ou non. Cependant cette méthode présente des limites de validités bien précises, en effet :

- lorsqu'on substitue un atome d'hydrogène par un deutérium, la forte variation de la masse entraîne que  $\Delta \epsilon$  est une quantité importante et la

condition  $\Delta I >> \Delta \epsilon$  n'est pas vérifiée.

- suite à une substitution les axes principaux d'inertie peuvent subir une rotation importante et les équations de Kraitchman perdent leur validité.

- lorsqu'un atome est situé près d'un des axes principaux d'inertie, les équations de Kraitchman deviennent parfois inadaptées au problème car les solutions peuvent être imaginaires.

- lorsqu'un atome est loin d'un axe ou du centre de gravité de la molécule, l'incertitude de sa coordonnée cartésienne est faible. Sa précision est estimée par la formule de Costain [66Cos]:

$$\sigma(z_i) = \frac{K}{z_i} \tag{1.13.b}$$

où K est une constante qui dépend de la nature de l'atome substitué. Par exemple pour une substitution classique H——> D K= 0.003 Å<sup>2</sup>. Alors que dans le cas des cycles rigides insaturés K= 0.0005 Å<sup>2</sup> pour la substitution des carbones et K= 0.0007 Å<sup>2</sup> pour celle des hydrogènes directement liés au cycle.

- la méthode exige de substituer tous les atomes. Or, ils ne possèdent pas nécessairement des isotopes stables (exemples : P, F, As, I, Bi, etc...), ou bien tout simplement la synthèse chimique peut s'avérer coûteuse et difficile (exemple : YHC=C=X, Y<sub>2</sub>C=C=X, où X=O, S, Se, et Y = atome halogène, groupement méthyle, groupement phényle [80Col, 89Wes, 89Clo], etc...).

#### III.3.b. Structure $r_{\Delta I}$ .

Elle est définie comme étant une pseudo-structure  $r_s$ , et elle a été développée par Nösberger [73Nös], et Schwendeman [74Sch]. Cette structure est déterminée par une méthode de moindres carrés en utilisant les  $\Delta I$  comme données, et où les  $\Delta I$  sont donnés par :

$$\Delta I = I_{espèce isotopique} - I_{espèce mère}$$
(1.14)

L'efficacité de la structure  $r_{\Delta I}$  est jugée meilleure que la structure  $r_s$  dans le cas des molécules contenant des atomes difficiles à substituer, ou bien dans le cas des molécules dont certaines coordonnées nucléaires sont très faibles.

III.3.c. Structure  $r_{\epsilon I}$ .

La structure  $r_{\epsilon I}$  a été élaborée par Rudolph [91Rud]. Elle est obtenue par un ajustement par moindres carrés des moments d'inertie  $I_0^g$  (g = a, b, c) en prenant  $\epsilon$ , supposée isotopiquement invariante, comme variable supplémentaire qui s'ajoute aux autres paramètres définissant la structure de la molécule tels que les longueurs de liaisons et les angles de liaisons et angles dièdres.

Cette structure est équivalente à la structure  $r_s$ , et souvent même meilleure car elle peut être déterminée même lorsqu'un atome ne possède pas d'isotope ou qu'il est difficile à substituer.

#### III.4. La dépendance en masse de la structure.

III.4.a. Structure r<sub>m</sub>.

L'hypothèse que la correction vibrationnelle  $\varepsilon$  est une constante n'est pas toujours satisfaisante. Pour cette raison, Watson [73Wat] a proposé une première amélioration qui consiste à remarquer que  $\varepsilon$  est une fonction de la masse homogène de degré 1/2, c'est à dire:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}(m_1, \dots, m_i, \dots, m_n) \tag{1.15.a}$$

$$\varepsilon(\rho.m_1,\ldots,\rho.m_i,\ldots,\rho.m_n) = \rho^{1/2}\varepsilon(m_1,\ldots,m_i,\ldots,m_n) \quad \forall \rho \tag{1.15.b}$$

où  $m_1$ ,  $m_2$ , .....,  $m_i$ ,...., $m_n$  désignent les masses des atomes qui constituent la molécule.

En tenant compte de la dépendance en masse de  $\varepsilon$ , l'équation (1.13.a) devient:

$$z_{s}^{2}(i) = z_{e}^{2}(i) + \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{\mu} = z_{e}^{2}(i) + \frac{\Delta\varepsilon}{\mu}$$
(1.15.c)  

$$\varepsilon = \varepsilon (m_{1}, \dots, m_{i}, \dots, m_{n})$$
  

$$\varepsilon' = \varepsilon (m_{1}, \dots, m_{i} + \Delta m_{i}, \dots, m_{n})$$

En développant  $\Delta \varepsilon$  en série de Taylor en  $\Delta m_i$ , on a :

$$\left[z_{s}(i)\right]^{2} = \left[z_{e}(i)\right]^{2} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial m_{i}} + \left[\frac{1}{2}\frac{\partial^{2}\varepsilon}{\partial m_{i}^{2}} + \frac{1}{M}\frac{\partial\varepsilon}{\partial m_{i}}\right]\Delta m_{i} + \dots \quad (1.15.d)$$

M étant la masse de la molécule mère.

Si l'on utilise le théorème d'Euler:  $\sum_{i} m_i \frac{\delta \varepsilon}{\delta m_i} = \frac{1}{2} \varepsilon$ 

on obtient: 2 
$$I_s - I_0 = I_e + \frac{1}{M} \sum_i mi \left( \frac{\delta^2(M\varepsilon)}{\delta m_i^2} \right) \Delta m_i + \dots$$
 (1.15.e)

où

$$I_{s} = \sum_{i} m_{i} [z_{s}(i)]^{2}$$
(1.15.f)

la structure  $r_m$  est définie comme étant une extension de la structure  $r_s$ , et consiste enfin à négliger les termes en  $\Delta m_i$  et à définir un moment d'inertie  $I_m$  tel que :

$$I_e \approx I_m = 2 I_s - I_o \qquad (1.15.g)$$

Compte tenu de sa définition, la structure  $r_m$  possède les mêmes conditions de validité que la structure de substitution. De plus, les imprécisions sur  $I_s$  et  $I_0$  se répercutent sur  $I_m$ . Cependant Smith et Watson [78Smi] ont montré que la structure  $r_m$  est une bonne approximation de la structure à l'équilibre dans le cas particulier des molécules triatomiques.

#### III.4.b. Structure $r_m^{\rho}$ .

Un des points les plus faibles de la structure  $r_m$  est qu'elle ne peut pas être appliquée à des molécules hydrogénées, car il est clair que lorsqu'on substitue un hydrogène par un deutérium on a  $\Delta m_i = 1.006277 u.m.a \approx m$  (H), donc le dernier terme en  $\Delta m_i$  ne peut être négligé.

Pour améliorer cette structure, Harmony a proposé une nouvelle structure  $r_m^{\rho}$ [86Har] obtenue par un ajustement par moindres carrés des moments d'inerties  $I_m^{\rho}$  donnés par :

$$I_m^{\rho} = (2\rho - 1)I_0 \tag{1.16.a}$$

$$o\dot{u} \ \rho = \left(\frac{I_s}{I_0}\right), \ et \ I_s = \sum_i m_i z_s^2(i) \tag{1.16.b}$$

 $\rho$  est supposé isotopiquement invariant et est calculé pour l'espèce mère. L'un des avantages de cette méthode est qu'elle est applicable même aux molécules hydrogénées. En effet, pour tenir compte de la forte variation de la longueur de liaison X-H lors d'une substitution isotopique H—> D, Harmony a montré que la longueur de la liaison en question subit une variation moyenne  $\delta r$ = 0.0028Å

[89Ber], et pour obtenir un  $I_m^{\rho}$ <sub>corrigé</sub>, il suffit d'écrire en première approximation pour l'axe a:

$$I_{m,a}^{\rho})_{corrigé} = I_{m,a}^{\rho})^{D} + 2m_{D}\sum_{i} (b\delta b_{i} + c\delta c_{i})$$
(1.16.c)

où 
$$\delta r = (\delta a, \delta b, \delta c)$$
 (1.16.d)

Pour les autres axes, il suffit de procéder à une permutation cyclique de a, b, et puis c.

Cette méthode a été appliquée à plusieurs molécules, et semble améliorer les résultats surtout pour la liaison X-H. Cependant l'invariance de la correction  $\delta$ r d'une molécule à une autre reste non justifiée. Pour vérifier ceci nous avons mené une étude pour mettre en évidence son évolution d'une molécule à une autre. Ceci fera l'objet du chapitre 2.

#### III.4.c. Structure $r_c$ .

La structure  $r_c$ , comme la structure  $r_m^{\rho}$ , est une extension de la structure  $r_m$ . Sa détermination exige de faire appel à de nombreuses substitutions isotopiques pour éliminer les termes en  $\Delta m_i$ . Ainsi, Nakata et coll [81Nak, 80Nak, 94Nak] ont montré qu'il est possible de compenser l'influence des termes du second degré notés S qui interviennent dans l'expression de I<sub>m</sub>, soit :

$$I_m = I_e + \frac{1}{M} \sum_i m_i \Delta m_i \frac{\partial^2 (M\varepsilon)}{\partial m_i^2} + \dots = I_e + S$$
(1.17.a)

Pour illustrer l'efficacité de cette méthode, nous avons repris l'exemple de OCSe publié par Le Guennec et coll [93LeG]. Les différentes espèces isotopiques sont classées en deux groupes, soient :

- 16O12C78Se, 18O12C78Se, 16O13C78Se, 16O12C80Se, pour le premier groupe.
- 18O13C<sup>80</sup>Se, <sup>16</sup>O13C<sup>80</sup>Se, <sup>18</sup>O12C<sup>80</sup>Se, <sup>18</sup>O13C<sup>78</sup>Se, pour le deuxième groupe.

Le terme S s'écrit pour l'espèce mère <sup>16</sup>O<sup>12</sup>C<sup>78</sup>Se :

$$S = \frac{1}{M} \left\{ m_O \left( m_O^* - m_O \right) \frac{\partial^2 (M\varepsilon)}{\partial m_O^2} + m_C \left( m_C^* - m_C \right) \frac{\partial^2 (M\varepsilon)}{\partial m_C^2} + m_{Se} \left( m_{Se}^* - m_{Se} \right) \frac{\partial^2 (M\varepsilon)}{\partial m_{Se}^2} \right\}$$
(1.17.b)

et le terme correspondant pour l'espèce isotopique <sup>18</sup>O<sup>13</sup>C<sup>80</sup>Se s'écrit :

$$S^{*} = \frac{1}{M^{*}} \left\{ m_{O}^{*} \left( m_{O} - m_{O}^{*} \right) \frac{\partial^{2} (M^{*} \varepsilon^{*})}{\partial m_{O}^{*2}} + m_{C}^{*} \left( m_{C} - m_{C}^{*} \right) \frac{\partial^{2} (m^{*} \varepsilon^{*})}{\partial m_{C}^{*2}} + m_{Se} \left( m_{Se}^{*} - m_{Se}^{*} \right) \frac{\partial^{2} (M^{*} \varepsilon^{*})}{\partial m_{Se}^{*2}} \right\}$$
(1.17.c)

D'autre part, les approximations  $\frac{m_i}{M} \approx \frac{m_i^*}{M^*}$  et  $\frac{\partial^2(M\varepsilon)}{\partial m_i^2} \approx \frac{\partial^2(M^*\varepsilon^*)}{\partial m_i^{*2}}$ 

semblent être bonnes, d'où S  $\cong$  -S\*. Un calcul par moindres carrés des huit moments d'inertie I<sub>m</sub> donne la structure r<sub>c</sub> qui fait preuve d'une efficacité meilleure que la structure r<sub>m</sub>.

	r(C=O)	r(C=Se)
r <sub>e</sub>	1.153333(3)	1.7098(2)
r <sub>m</sub>	1.1566(5)	1.7073(4)
r <sub>c</sub>	1.1534(4)	1.7098(3)

Tableau 1. 4: Comparaison	des structures r <sub>e</sub> , r <sub>m</sub>	et r <sub>c</sub> obtenues pour OCSe
---------------------------	--	--------------------------------------

Cette structure a été appliquée à plusieurs molécules, triatomiques en particulier, et des résultats très satisfaisants ont été obtenus [94Nak].

Comme l'exemple de OCSe le montre, la détermination de la structure  $r_c$  exige la connaissance des moments d'inertie  $I_m$  de toutes les espèces isotopiques, obtenues par simple, double et triple substitutions. Or ces informations ne sont pas toujours disponibles. Pour cela Nakata et Kuchitsu [94Nak] ont proposé une méthode pour pouvoir calculer les moments d'inertie des espèces isotopiques, obtenus par double, triple, voire plus, substitutions, à partir des moments d'inertie des espèces monosubstituées. En effet, soit F une fonction définie comme étant un moment d'inertie indépendant de la masse et dont l'expression est donnée, dans le cas d'une molécule triatomique linéaire par exemple, par:

$$F = I * \frac{\sum_{\ell=1}^{n} m\ell}{\prod_{\ell=1}^{n} m\ell}$$
(1.17.d)

I = étant le moment d'inertie de la molécule mère m<sub> $\ell$ </sub> (1  $\leq \ell \leq$  n) désignent les masses des atomes qui constituent la molécule. Si l'on substitue un atome j de masse  $m_j$  par son isotope de masse  $m_j + \Delta m_j$ , la nouvelle fonction F est notée  $F_j$  et elle s'écrit :

$$F_{j} = I' \cdot \frac{\left(\sum_{\ell=1, \ \ell \neq j}^{n} m\ell\right) + (m_{j} + \Delta m_{j})}{\left(\prod_{\ell=1, \ \ell \neq j}^{n} m\ell\right)^{*} (m_{j} + \Delta m_{j})}$$
(1.17.e)

où I' désigne le moment d'inertie du nouvel isotopomère.

Lorsque deux atomes i et j sont substitués simultanément , Nakata et Kuchitsu ont montré que l'expression de la fonction F, notée  $F_{ij}$ , est directement calculée à partir de celles obtenues lorsqu'on substitue successivement l'atome i puis l'atome j, soit :

$$F_{ij} = F + (F_i - F) + (F_j - F)$$
 (1.17.f)

Le résultat se généralise lorsque plusieurs atomes sont substitués simultanément. Pour une triple substitution, on écrit par exemple :

$$F_{ijk} = F + (F_i - F) + (F_j - F) + (F_k - F)$$
 etc... (1.17.g)

En appliquant l'équation (1.17.d), on déduit facilement les moments d'inertie des autres espèces isotopiques.

Cette méthode a été appliquée d'abord à des molécules triatomiques (OCS, N<sub>2</sub>O, ClBO, O<sub>3</sub>, etc...), et la structure  $r_c$  obtenue dans la plupart des cas est très proche de la structure à l'équilibre exacte.

Quant aux molécules contenant un nombre d'atomes important, très peu d'applications ont lieu et portent par exemple sur HCCCl et COCl<sub>2</sub>.

La fiabilité de la structure  $r_c$  est limitée par plusieurs facteurs et nous en citons au moins deux :

- le nombre d'atomes qui constituent la molécule, car plus la molécule est grosse plus les calculs deviennent laborieux et imprécis.

- La nature des atomes. En effet, lorsqu'une molécule fait intervenir un ou plusieurs atomes d'hydrogène, des termes d'ordre supérieur, autres que ceux du second ordre, notés S, apparaissent et ne peuvent être négligés. Ce problème a déjà fait son apparition dans le cas de HCCCl, HCN, HNC et HBS [94Nak, 91Nak]. Mais lorsque il s'agit des molécules à plusieurs atomes et de symétries différentes la fiabilité de la méthode reste à démontrer.

#### III.5. Structures moyennes.

III.5.a. Structure  $r_z$ .

Elle est définie comme étant la structure correspondant à une configuration moléculaire moyenne dans un état de vibration donné [62Her, 62Lau, 60Oka, 62Oka]. Cette structure ne diffère de la structure à l'équilibre que par l'anharmonicité des vibrations de la molécule. Elle est déterminée à partir des moments d'inertie effectifs I<sub>z</sub> obtenus à l'aide des moments d'inertie de l'état fondamental corrigés des contributions harmoniques ( $\alpha_i$ ) calculées à partir du champ de force harmonique. En effet, on part de la relation :

$$I_e^g = I_0^g - \varepsilon^g \qquad avec \quad g = a, b, c \tag{1.18.a}$$

Le terme ɛß dû à la vibration de la molécule peut être considéré comme la somme de deux composantes, l'une harmonique et l'autre anharmonique, soit:

$$\varepsilon^{g} = \varepsilon^{g}_{har} + \varepsilon^{g}_{anhar} \tag{1.18.b}$$

Le moment d'inertie de la configuration moyenne est alors défini par:

$$I_z^g = I_0^g - \varepsilon_{harm}^g = I_e^g + \varepsilon_{anharm}^g$$
(1.18.c)

Il est bien établi que cette structure peut être fortement affectée par les effets isotopiques [77Kuc, 72Kuc, 88Nak]. La variation de la longueur de liaison en fonction de la substitution isotopique est donnée par la formule approchée de Kuchitsu [68Kuc, 69Kuc]:

$$r_z = r_e + \frac{3}{2}au^2 - K \tag{1.19.a}$$

$$\Rightarrow \delta r_z = \frac{3}{2}a\delta u^2 - \delta K \tag{1.19.b}$$

u<sup>2</sup>: moyenne de l'amplitude de vibration suivant l'axe de la liaison

- K: moyenne de l'amplitude de vibration suivant les axes perpendiculaires à la liaison.
- a : paramètre d'anharmonicité de Morse.

Les deux amplitudes sont calculées à partir du champ de force harmonique. Cette structure a été calculée pour un grand nombre de molécules, et possède l'avantage de permettre d'obtenir des angles de liaison quasiment égaux à ceux obtenus à l'équilibre [97Dem] (Voir tableau 1.5). Cependant, cette structure possède au moins trois défauts:

-elle suppose que seule l'anharmonicité de la vibration d'élongation est différente de zéro.

-l'expression (1.19.a) fait intervenir deux termes de signes opposés, soient  $\frac{3}{2}au^2$  et K qui, dans certains cas, peuvent se compenser. La structure r<sub>c</sub>, déduite par extension de r<sub>z</sub>, est donc peu précise.

-pour une liaison X-Y intervenant dans une molécule quelconque, la valeur du paramètre d'anharmonicité de Morse, noté "a", est supposée égale à celle de la molécule diatomique XY (radical), pour laquelle une fonction de potentiel a été déterminée expérimentalement. Nous avons donc étudié l'évolution de ce paramètre, pour une liaison donnée X-Y, sur un échantillon constitué de quelques molécules. Cela fera l'objet de la première partie du chapitre 2.

#### III.5.b. Structure $r_g$ (Les articles originaux sont cités dans [94Dem].).

Elle est définie comme étant la distance internucléaire moyenne à l'équilibre thermique. Sa détermination est rendue possible par la méthode de diffraction électronique en phase gazeuse, qui consiste à déterminer directement la position instantanée des noyaux.

Lorsqu'on connaît le champ de force harmonique, on peut déduire la structure  $r_z$  à une température T, en utilisant la formule :

$$r_g = r_z(T) + K(T)$$
 (1.20.a)

et 
$$r_z(T=0) = r_z(T) - \frac{3}{2}a[u(T)^2 - u(0)^2] + [K(T) - K(0)]$$
 (1.20.b)

u, K et a désignent les mêmes grandeurs que celles définies auparavant. Mais il faut souligner que ces amplitudes dépendent de la température.

Lorsque deux distances sont très voisines (comme c'est le cas des liaisons C-H par exemple), la diffraction électronique ne peut pas les distinguer. Dans ce cas, il est nécessaire de combiner les données de la diffraction électronique et de la spectroscopie de rotation.

Molécule	angles	θz	Réf	θe	Réf
H <sub>2</sub> O	∠HOH	104.5	a	103.9	а
H <sub>2</sub> S	∠HSH	92.13	b	92.11	b
SO <sub>2</sub>	∠OSO	119.35	с	119.330(3)	c'
CIO <sub>2</sub>	∠OCIO	117.50	d	117.4033(27)	e
O <sub>3</sub>	∠000	116.73	с	116.79	f
NO <sub>2</sub>	∠ONO	133.80	с	133.857(2)	f'
F <sub>2</sub> O	∠FOF	103.158(14)	h	103.07(5)	g
NF <sub>2</sub>	∠FNF	103.18	i	103.33	i
SiF <sub>2</sub>	∠FSiF	100.88(2)	h	100.77(2)	j
CI <sub>2</sub> O	∠CIOCI	110.92	k	110.88(1)	k
PH3	∠HPH	93.3	1	93.46	1
PF3	∠FPF	97.6	1	97.57	1
PH <sub>2</sub> F	∠HPH	92.0	1	92.08	1
	∠HPF	97.8	1	97.88	1
PH <sub>2</sub> Cl	∠HPH	92.8	1	92.59	1
	∠HPCl	96.4	1	96.73	1
AsF <sub>3</sub>	∠FAsF	95.97(28)	m	95.77(12)	m
H <sub>2</sub> CO	∠HCH	116.23(10)	n	116.44	0
Cl <sub>2</sub> CO	∠ClCCl	111.85(5)	р	111.90(12)	р
CH <sub>3</sub> F	∠FCH	108.7(2)	q	108.8(3)	q

Unité en degrés.

#### Tableau 1. 5: Comparaison des angles $\theta_z$ et $\theta_e$

a) Cook, R. L.; De Lucia, F. C.; Helminger, P. J. Mol. Spectrosc. 1974, 53, 62.

b) Cook, R. L.; De Lucia, F. C.; Helminger, P. J. Mol. Struct. 1975, 28, 237.

c) Laurie, V. W.; Herschbach, D. R. J. Chem. Phys. 1962, 37, 1687.

c') Flaud, J-M.; Lafferty, W. J. J. Mol. Spectrosc. 1993, 161, 396.

d) Clark, A. H. J. Mol. Struct. 1971, 7, 485.

e) Miyazaki, K.; Tamoura, M.; Tanaka, K. J. Mol. Spectrosc. 1986, 116, 435.

f) Colmont, J-M.; Demaison, J.; Cosléou, J. J. Mol. Spectrosc. 1995, 171, 453.

f') Morino, Y.; Tanimoto, M.; Saito, S.; Hirota, E.; Awata, R.; Tanaka, T. J. Mol. Spectrosc.. 1983, 98, 331.

g) Morino, Y.; Saito, S. J. Mol. Spectrosc. 1966, 19, 435.

- h) Kirchhoff, W. H. J. Mol. Spectrosc. 1972, 41, 333.
- i) Brown, R. D.; Burden, F.R.; Godfrey, P.D.; Gillard, I.R. J. Mol. Spectrosc. 1974, 52, 301.
- j) Shoji, H.; Tanaka, T.; Hirota, E. J. Mol. Spectrosc. 1973, 47, 268.

k) Nakata, M.; Yamamoto, S.; Fukuyama, T.; Kuchitsu, K. J. Mol. Struct. 1983, 100, 143.

- I) Drean, P., Paplewski, M., Demaison, J., Breidung, J., Thiel, W., Beckers, H., Bürger, H., Inorg.; Chem. 1996, 35, 7672.
- m) Smith, J. G. Mol. Phys. 1978, 35, 461.
- n) Duncan, J. L. Mol. Phys. 1974, 28, 1177.
- o) Botschwina, P., private communication.
- p) Yamamoto, S.; Nakata, M.; Kuchitsu, K. J. Mol. Spectrosc.. 1985, 112, 173.
- q) Egawa, T.; Yamamoto, S.; Nakata, M.; Kuchitsu, K. J. Mol. Struct. 1987, 156, 213.

#### **IV.** Conclusion.

Ces méthodes de calcul, malgré leur diversité, ne sont pas concurrentes mais au contraire complémentaires. La fiabilité d'un résultat est accrue lorsque plusieurs méthodes convergent vers le même résultat.

#### V. Méthode des moindres carrés.

#### V.1. Rappel [97Dem].

A l'exception de la structure  $r_s$ , toutes les méthodes citées précédemment utilisent la méthode des moindres carrés dont le principe est décrit ci-après.

Lorsqu'on veut déterminer p paramètres  $\beta_j$  (j = 1, 2, ...p) à partir de n données expérimentales y<sub>i</sub> (i = 1, ..., n), avec n > p, il faut dans un premier temps linéariser le système d'équations dont on dispose de manière à avoir une équation matricielle du type : Y = X $\beta$  +  $\varepsilon$ , où Y et  $\beta$  sont deux vecteurs colonne qui s'écrivent respectivement :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_n \end{pmatrix} et \ \beta = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_p \end{pmatrix}$$
(1.21.a)

X est dite matrice Jacobienne de dimension n x p dont les éléments sont donnés par :

$$X_{ij} = \frac{\partial Y_i}{\partial \beta_j}$$
(1.21.b)

 $\epsilon$  désigne le vecteur des erreurs (à ne pas confondre avec la correction vibrationnelle).

Pour mieux connaitre la qualité d'une régression, il est souvent souhaitable de connaitre les éléments diagonaux  $h_{ii}$  de la matrice H qui relie le vecteur Y à son estimateur  $\hat{Y}$  par:

$$\hat{Y} = HY$$
(1.21.c)

avec 
$$H = X(X^{t}X)^{-1}X^{t}$$
 (1.21.d)

La matrice H est symétrique et idempotente. Les éléments diagonaux h<sub>ii</sub>

vérifient l'inégalité:

$$0 \le h_{ii} \le 1 \tag{1.21.e}$$

et permettent d'identifier les points d'influence lorsque h<sub>ii</sub> est proche de 1. L'utilisation de la méthode des moindres carrés exige certaines conditions dites de Gauss Markov. Celles-ci consistent, par exemple, à ce que:

- les erreurs suivent une loi normale

- les erreurs ne soient pas systématiques

etc...

#### VI.Problème de conditionnement.

VI.1. Principe [97Dem].

Il arrive souvent que certains paramètres soient difficiles à déterminer avec précision, car leurs valeurs sont fortement modifiées par une légère modification des données (les moments d'inertie). On dit qu'il y a un problème de conditionnement. Ce problème a déjà été rencontré dans le cas de  $HCO^+$  lorsque seules les espèces isotopiques  $H^{13}CO^+$ ,  $HC^{18}O^+$  et l'espèce mère ont été utilisées pour déterminer une structure à l'équilibre. La situation est identique dans le cas de FCP puisque la molécule ne possède qu'une seule espèce isotopique,  $F^{13}CP$ . Le problème s'est également manifesté dans le cas du chloroacétylène, mais sans conséquences notables car les moments d'inertie de départ sont très précis. Un autre exemple mérite d'être cité et correspond à la molécule de  $CH_2$ =CHCN [97Col] pour laquelle il n'y avait guère moyen de déterminer une structure expérimentale.

Le problème en question se traduit par une colinéarité, ou une quasicolinéarité, entre certains vecteurs colonnes de la matrice Jacobienne X. Avant toute tentative pour résoudre le problème, il faut d'abord le mettre en évidence.

#### VI.2. Mise en évidence d'un système mal conditionné [97Dem].

Nous rappelons essentiellement trois méthodes décrites dans la littérature.

#### VI.2.a. Matrice de corrélation [97Dem].

Il s'agit d'une méthode classique qui consiste à déterminer la matrice de corrélation (entre les paramètres de structure). Cette méthode peut parfois être inefficace, car l'absence d'importantes corrélations n'entraîne pas forcément l'absence de colinéarités.

#### VI.2.b. Méthode de Lees [70Lee].

Cette méthode consiste tout simplement à déterminer les valeurs et vecteurs propres de la matrice  $X^{t}X$ . Une des valeurs propres nulle, ou quasiment nulle indique un problème de conditionnement.

#### VI.2.c. Conditionnement.

Belsley [91Bel] a proposé une procédure qui consiste d'abord à normaliser la matrice Jacobienne X et à déterminer ensuite ses valeurs singulières ,  $\mu_1$ ,  $\mu_2$ , ....,  $\mu_p$ . On définit les indices de condition, qu'on note  $\eta_k$ , par :

$$\eta_k = \frac{\mu_{max}}{\mu_k}$$
 avec  $k = 1, 2, ..., p$  (1.22.a)

Et on définit alors le conditionnement, noté  $\kappa(X)$ , par :

$$\kappa(X) = \max(\eta_{\kappa}) \tag{1.22.b}$$

Empiriquement on constate que si  $\kappa(X) < 30$ , il n'y a pas de problème de conditionnement, alors que si  $\kappa(X) > 30$  le système est dit mal conditionné.

La méthode utilisée par Belsley est connue sous le nom de DVS (Décomposition en Valeurs Singulières) de X, et consiste à écrire:

$$X = UDV^{t}$$
(1.22.c)

où U est une matrice de dimension n x p

D est une matrice diagonale de dimension p x p constituée des valeurs singulières de X

V est une matrice orthonormée de dimension p x p

Lorsque l'indice de condition  $\kappa(X)$  est supérieur à 30, le système est mal conditionné et certains paramétres sont mal déterminés. Pour identifier le ou

les paramètres impliqués, Belsley a défini la proportion de décomposition de la variance par:

$$\pi_{ik} = \left(\frac{v_{kj}}{\mu_j}\right)^2 / \sum_{j'}^p \left(\frac{v_{kj'}}{\mu_{j'}}\right)^2 k, j = 1...p$$
(1.22.d)

Sachant que la matrice de variance-covariance de l'estimateur  $\beta$  de  $\beta$  est:

$$\widehat{\Theta}(\widehat{\beta}) = \widehat{\sigma}^2 (X^t X)^{-1} = \widehat{\sigma}^2 V D^{-2} V^t$$
(1.22.e)

$$var(\hat{\beta}_k) = \hat{\sigma}^2 \sum_j \left(\frac{v_{kj}}{\mu_j}\right)$$
(1.22.f)

où  $\sigma$  est l'estimation de l'écart type du calcul.

Un paramètre de structure est mal déterminé lorsque  $\pi_{ik}$  est supérieur à 0,5.

#### VI.2.d. Résolution (partielle) du problème .

Pour résoudre ce problème, il est nécesssaire de faire appel à des données supplémentaires, autres que les moments d'inertie expérimentaux. Ces données peuvent être fournies par plusieurs sources:

#### -les calculs ab initio

-la diffraction électronique et la spectroscopie RMN

-relations empiriques entre les longueurs de liaison et d'autres paramètres définissant la même liaison telles que les fréquences de vibration, les constantes de force, etc...

#### VII. Conclusion.

Les méthodes expérimentales, malgré leurs diversités, peuvent être parfois inefficaces pour calculer une structure moléculaire. L'utilisation d'autres données supplémentaires est donc inévitable. Dans notre travail nous nous sommes beaucoup inspirés des résultats issus des calculs *ab initio* et des corrélations empiriques.

## Bibliographie.

- 53Kra. J. Kraitchman, Am. J. Phys. 21, 17 (1953).
- 58Cos. C. C. Costain, J. Chem. Phys. 29, 864 (1958).
- 60Oka. T. Oka, J. Phys. Soc. Japan, 15, 2274 (1960).
- 62Her. D. R. Herschbach, V. W. Laurie, J. Chem. Phys. 37, 1668 (1962).
- 62Lau. V. W. Laurie, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys. 37, 1687 (1962).
- 62Oka. T. Oka, Y. Morino, J. Mol. Spectrosc, 8, 300 (1962).
- 64Chu. A. Chutjian, J. Mol. Spectrosc. 14, 361 (1964).
- 68Kuc. K. Kuchitsu, J. Chem. Phys. 49, 4456 (1968).
- 69Kuc. K. Kuchitsu, T. Fukuyama, Y. Morino, J. Mol. Struct. 4, 41 (1969).
- 69Pea. E. F. Pearson, W. Gordy, Phys. Rev. 177, 59 (1969).
- 70Lee. R. M. Lees, J. Mol. Spectrosc, 33, 124 (1970).
- 72Kuc. K. Kuchitsu, S. J. Cyvin, "Molecular Structure and Vibration", S. J. Cyvin Ed., Elsevier, Amsterdam, (1972).
- 73Nös. P. Nösberger, A. Bauder, Hs.H Günthard, *Chem. Phys.* 1, 418 (1973).
- 73Wat. J. K. G. Watson, J. Mol. Spectrosc. 48, 479 (1973).
- 74Sch. R.H. Schwendeman, "Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural Information", D. R. Lide, M. A. Paul(eds), Nat. Acad. Sci., Washington, D. C. p 94 (1974).
- 76Nyg. L. Nygaard, J. Mol. Spectrosc. 62, 292 (1976).
- 76Wat. J. K. G. Watson, J. Mol. Spectrosc. 59, 103 (1976).
- 77Kuc. K. Kuchitsu, K. Oyanagi, Faraday Discussion. 62, 20 (1977).
- 77Luc. F. C de Lucia, P. A. Helminger, J. Chem. Phys. 67, 4262 (1977).
- 77Mee. W. L. Meerts, F. H. De Leeuw, A. Dymanus, *Chem. Phys.* 22, 319 (1977).
- 78Typ. V. Typke, J. Mol. Spectrosc. 69, 173 (1978).
- 78Smi. J. G. Smith, J. K. G. Watson, J. Mol. Spectrosc.. 69, 47 (1978).

80Col.	D. Colbourne, D. C. Frost, C. A. Mc Dowell, N. P. C. Westwood, J. Chem. Soc. Chem. Commun, 250 (1980).
80Nak.	M. Nakata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, H. Takeo, C. Matsumura, J. Mol. Spectrosc. 83, 118 (1980).
81Nak.	M. Nakata, M. Sugie, H. Takeo, C. Matsumura, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, J. Mol. Spectrosc. 86, 241 (1981).
82Ben.	N. Bensari-zizi, C. Alamichel, G. Guelachvili, Can. J. Phys. 60, 825 (1982).
83Mor.	Y. Morino, M. Tanimoto, S. Saito, E. Hirota, R. Awata, T. Tanaka, J. Mol. Spectrosc. 98, 331 (1983).
84Gor.	W. Gordy, R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra, Wiley, New York (1984).
86Har.	M. D. Harmony, W. H. Taylor, J. Mol. Spectrosc. 118, 163 (1986).
88Hüt.	W. Hüttner, U. E. Frank, W. Majer, K. Mayer, V. Spirko, <i>Mol. Phys.</i> 64, 1233 (1988).
88Mor.	Y. Morino, M. Tanimoto, S. Saito, Acta. Chem. Scand. A42, 346 (1988).
88Nak.	M. Nakata, K. Kohata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, J. Mol. Spectrosc. 83, 105 (1988).
89Ber.	R. Berry, M. D. Harmony, Struct. Chem. 1, 49 (1989).
89Clo.	D. J. Clouthier, D. C. Moule, Topics Current Chem. 150, 167 (1989).
89Wes.	N. P. C. Westwood, W. Lewis-Bevan, M.C.L. Gerry, J. Mol. Spectrosc. 136, 93 (1989).
90Dem.	J. Demaison, G. Wlodarczak, J. Burie, H. Bürger, J. Mol. Spectrosc. 140, 322 (1990).
91Bel.	D. A. Belsley, Conditioning Diagnostics. Wiley: New York, (1991).
91Nak.	M. Nakata, K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 352, 219 (1991).
91Rud.	H. D. Rudolph, Struct. Chem. 2, 581 (1991).
93Hed.	L. Hedberg, I. M. Mills, J. Mol. Spectroscoc. 160, 117 (1993).
93LeG.	M. Le Guennec, G. Wlodarczak, J. Demaison, H. Bürger, M. Litz, H. Willner, J. Mol. Spectrosc. 157, 419 (1993).
94Dem.	J. Demaison, G. Wlodarczak, Struct. Chem. 5, 57(1994).

- 94Nak. M. Nakata, K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 320, 179 (1994).
- 97Col. J. M. Colmont, G. Wlodarczak, D. Priem, H. S. P. Müller, E. H. Tien, R. J. Richards, M. C. L. Gerry, J. Mol. Spectroscoc. 181, 330 (1997).
- 97Dem. J. Demaison, G. Wlodarczak, H. D. Rudolph, Advances in Molecular Structure Research, M. Hargittai, I. Hargittai, Eds. JAI Press: Greenwich, CT, Vol 3, 1(1997).

# CHAPITRE 2: Amélioration des structures r<sub>z</sub> et r<sup>p</sup><sub>m</sub>.

<b>P</b> :	remière	partie:	la	structure	r <sub>z</sub> 35
I.	Introduct	ion	•••••	••••••	
TT	Denemalita			atta da Mara	25

II Parametre d'anharmonicite de Morse	35
II.1. Procédures d'évaluation	35
II.2. La liaison C-F	36
II.3. La liaison CC (simple, double et triple)	38
II.4. La liaison C-H	41
II.5. Conclusion	42

# Deuxième partie: la structure $r_m^{\rho}$ ......43

I. Introduction	43
II. Structure $r_m^{\rho}$ améliorée	
II.1. Description de la méthode	
II.2. Application	
II.3. Conclusion	
Bibliographie	46
Annexe	

## Première partie: la structure rz.

#### I. Introduction.

Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe (III-5-a) du premier chapitre, la structure  $r_z$  tient compte des effets isotopiques. Rappelons que la variation de la longueur de liaison en fonction de la substitution isotopique peut être donnée par la formule approchée de Kuchitsu [68Kuc, 69Kuc] :

$$\delta r_z = \frac{3}{2}a\delta u^2 - \delta K \tag{2.1}$$

où  $\delta u^2$ : moyenne de l'amplitude de vibration dans l'axe de la liaison

K : Moyenne de l'amplitude de vibration suivant les axes perpendiculaires à la liaison.

L'équation (2.1) fait intervenir le paramètre d'anharmonicité de Morse, noté "a" spécifique pour chaque type de liaison. En effet, Kuchitsu et Morino [65Kuc] ont montré que, pour une liaison donnée, a variait peu d'une molécule à l'autre. En outre, il est facile à déterminer expérimentalement pour une molécule diatomique [73Wat] et sa valeur est tabulée pour de nombreuses liaisons.

#### II. Paramètre d'anharmonicité de Morse.

#### II.1. Procédures d'évaluation.

Pour calculer la valeur de a pour une molécule donnée, plusieurs méthodes sont utilisées dans la littérature :

- à partir d'un champ de force anharmonique, il est possible de déduire le paramètre "a". Cette méthode a des limites d'utilisation très strictes puisqu'elle ne peut être applicable actuellement qu'aux petites molécules.

- à partir de la variation de la structure  $r_z$  lors de la substitution isotopique [78 Cre], c'est à dire à partir de l'équation (2.1).

- à partir de la variation des structures moyennes dans différents états excités [86 Kur], soit :
$$\delta^{v} r_{z} = \frac{3}{2} a \delta^{v} u^{2} - \delta^{v} K \tag{2.2}$$

où  $\delta^v$  désigne la différence entre un état excité v et l'état fondamental.

- Par transfert entre molécules apparentées

- Par un ajustement par moindres carrés des moments d'inertie effectifs  $I_z^g$  (g = a, b, c) en reprenant "a" comme variable supplémentaire qui s'ajoute alors aux autres paramètres définissant la structure de la molécule.

Cette dernière méthode est facile à utiliser pour déterminer "a" pourvu que le système soit bien conditionné.

Pour mieux voir l'évolution du paramètre de Morse d'une molécule à une autre, pour un type de liaison donnée, nous avons étudié en détail trois liaisons très courantes : C-F, CC et C-H.

#### II.2. La liaison C-F.

Nous avons sélectionné un échantillon de molécules constitué de FCN, FCCH, F<sub>2</sub>CO, CF<sub>3</sub>H et CH<sub>3</sub>F, et pour lesquelles une structure à l'équilibre a été déterminée par une procédure indépendante de la méthode de calcul de la structure  $r_z$ .

Pour chacune des molécules, nous avons redéterminé la valeur de "a" en utilisant une méthode itérative, c'est à dire à partir de la différence  $r_e - r_z$  et les paramètres u et K calculés à partir du champ de force harmonique de chaque molécule en utilisant le programme ASYM20 [93Hed], soit :

$$r_z - r_e = \frac{3}{2}au^2 - K \tag{2.3.a}$$

$$\Rightarrow a = (r_z - r_e + K) * \frac{2}{3u^2}$$
(2.3.b)

où  $r_z$  est obtenu en prenant au départ comme valeur pour le paramètre "a", celle du radical CF, soit 2.357 Å<sup>-1</sup>.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (2.1) sur lequel figure également la molécule diatomique CF pour laquelle le paramètre de Morse a été déterminé expérimentalement.

Empiriquement, on s'attend à une corrélation du type [61Her]:

$$Log(a(X-Y))=br_e(X-Y) + C$$
 (2.4)  
-36-

Cette corrélation semble être vérifiée dans ce cas pour toutes les molécules sauf pour le radical CF comme on peut le constater sur le graphe (2.1). L'erreur sur le paramètre de Morse est estimée à 100 % et la corrélation mise en évidence pourrait donc être peu significative.

Pour ce faire, nous avons déterminé le coefficient de corrélation non paramétrique de Spearman qui consiste à calculer un coefficient de corrélation linéaire sur les rangs.

Molécules	r <sub>e</sub>	r <sub>z</sub> (c)	u	К	а	Ref <sup>b</sup>
CF	1.271972(13) <sup>(d)</sup>				2.357	
FCN	1.2641(7) <sup>(c)</sup>	1.266(2)	0.034050	0.004040	2.198	[82Esp]
CH <sub>3</sub> F	1.383(1) <sup>(c)</sup>	1.391(1)	0.044918	0.000330	2.752	[84Kon]
CHF <sub>3</sub>	1.3281(31) <sup>(c)</sup>	1.3345(13)	0.045831	0.001508	2.510	[72D'Cu]
HCCF	1.2765(2) <sup>(c)</sup>	1.278(3)	0.039042	0.003742	2.292	[64Dun]
F <sub>2</sub> CO	1.311(5) <sup>(c)</sup>	1.316(1)	0.043197	0.001647	2.376	[75Mol]

b) Pour le champ de force harmonique. c) Réf [95Vil]. d)Réf[83Sai].  $r_e$ ,  $r_z$ , u et K sont exprimés en Å. "a" est exprimé en Å<sup>-1</sup>.

Tableau 2.1 : Paramètre d'anharmonie	té de Morse da	ins le cas de la	liaison CF.
--------------------------------------	----------------	------------------	-------------



Le test s'est révélé satisfaisant lorsque le radical CF est exclu car la forte corrélation entre la distance interatomique et le paramètre de Morse se confirme puisque  $\rho = 1$  avec une probabilité, pour que le test ne soit pas significatif, de P = 0.045. Ceci montre que la valeur du paramètre de Morse dans le cas des polyatomiques est différente de celle de la molécule diatomique CF.

#### II.3. La liaison CC.

Une autre liaison mérite d'être étudiée, c'est la liaison CC qui existe sous trois formes : simple, double et triple liaison.

Comme dans le cas de la liaison C-F, nous avons calculé le paramètre de Morse pour chaque molécule et pour chaque type de liaison à partir de la différence  $r_e$ - $r_z$  (ou bien  $r_e$  -  $r_g$  lorsque  $r_g$  est déterminé par la méthode de diffraction électronique), d'où les résultats regroupés dans le tableau (2.2).

Les graphes(2.2, 2.3, 2.4) ainsi obtenus montrent des corrélations, importantes dans certains cas, du type:

$$Log a = br_e + cte$$
 (2.4 bis)

ce qui est en bon accord à la relation empirique établie dans la littérature [61Her].

Sur les graphes obtenus seule l'erreur sur la distance  $r_e$  est représentée car, comme dans le cas de la liaison C-F, l'erreur sur le paramètre de Morse est d'environ 100 %, donc supérieure à son domaine de variation. Pour vérifier l'existence d'une corrélation, nous avons fait appel encore une fois au coefficient de corrélation non paramétrique de Spearman. Ce dernier vaut dans le cas des liaisons C-C et C=C 1 et 0.9 avec une probabilité pour que le test ne soit pas significatif de 0.083 et 0.072 respectivement. Quant à la triple liaison C=C le test de Spearman s'est avéré négatif car le coefficient de corrélation obtenu dans ce dernier cas est de l'ordre de 0.4 avec une probabilité pour que le test ne soit pas significatif de 0.49. Mais le nombre de données est très faible (quatre) et l'élimination de HCCH permettrait d'obtenir une bonne corrélation.

La faible précision des données utilisées est certainement une cause non négligeable du problème car la procédure de calcul utilisée est très sensible aux erreurs du fait que le système de départ formé des équations du type  $r_e - r_z$  (ou bien  $r_e - r_g$ ) est très mal conditionné. Cette étude permet quand même de voir qu'il est fort probable que les valeurs prises par le paramètre de Morse dans le cas des liaisons C-C et C=C sont très différentes de la valeur obtenue dans le cas du radical CC, soit  $a_z(CC) = 2.13 \text{ Å}^{-1}$ .

Molécules	ro	Γ <sub>7</sub> ΟЦ Γ <sub>α</sub>	บ	<u> </u>	а	Réf
	-c	-2 g				i j k
HC ≡ CF	1.1961(2)	1.200(3), r <sub>z</sub>	0.035816	0.005111	4.683	[94Bot] [93Cox] [64Dun]
HC ≡ CCl	1.2030(2)	1.205(3),r <sub>z</sub>	0.036139	0.006057	4.113	[93Hor] [93Cox] [64 Dun]
HC ≡ CH	1.2024(1)	1.2085(20)r <sub>z</sub>	0.036076	0.000971	3.622	[80Kos] [93Cox] [74Pul]
HC ≡ CCN	1.2058(5)	1.2056(30),r <sub>z</sub>	0.035785	0.007491	3.796	[92Bot] [b] [78Bop]
$H_2C = CH_2$	1.3314(10)	1.3392(10), rg	0.041604	-	2.993	[95Mar] [74Pul]
$H_2C = CO$	1.31212(30)	1.3165(15),r <sub>z</sub>	0.04037	0.0026967	2.829	[95Eas] [87Dun1] [87Dun2]
$H_2C = CHCl$	1.328(3)	1.342(4),r <sub>g</sub>	0.051(6)	-	3.588	[96Mer] [79Hui]
$H_2C = CCl_2$	1.3261(30)	1.334(4), rg	0.042(3)	-	2.986	a [82Nak] [82Nak]
H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub>	1.3081(1)	1.3129(9), rg	0.0405	-	1.910	[94Dem1] [91Tan]
CH <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub>	1.522(2)	1.5325(10),rg	0.496(10)	-	2.791	[94Dem1] [731 <sub>ij</sub> ]
CH3 - CN	1.457(2)	1.468(1),r <sub>g</sub>	0.048(3)	-	3.183	[94Dem1] [74Kar]
NC - CN	1.3839(15)	1.3925(22),r <sub>g</sub>	0.0412(26)	-	3.378	[94Dem1] [68Mor]
HCC-CN	1.376(3)	1.379(3),r <sub>z</sub>	0.040726	0.003686	3.492	[92Bot] [b] [78Bop]

i) Ref pour les structures à l'équilibre. j) Ref pour les structures  $r_z$  ou  $r_g$ . k) Ref pour les champs de force. b) La structure  $r_z$  est recalculée en utilisant le champs de force. a)  $r_e$  est une  $r_m^\rho$  que nous avons calculé.  $r_e$ ,  $r_z$ ,  $r_g$ , u et K sont exprimées en Å. a est exprimé en Å<sup>-1</sup>.

Tableau 2.2 : Paramètres d'anharmonicité de Morse dans le cas des liaisons CC.



#### II.4. La liaison C-H.

La liaison C-H est l'une des plus difficiles à déterminer lors d'un calcul de structure. Il en est de même pour le paramètre d'anharmonicité de Morse associé.

A ce jour, aucune méthode fiable n'est décrite dans la littérature pour évaluer le paramètre en question pour la liaison C-H. La méthode itérative peut être utilisée lorsque la structure à l'équilibre et le champ de force harmonique sont connus. Mais, cette méthode s'est avérée peu fiable dans la majorité des cas.

Pour ce faire, nous avons essayé, si possible, d'évaluer ce paramètre en procédant à une régression par la méthode des moindres carrés des moments d'inertie  $I_z^g$  (g = a, b, c) en prenant "a" comme paramètre supplémentaire qui s'ajoute aux autres paramètres qui définissent la structure de la molécule. Cette méthode exige que le système soit bien conditionné.

D'autre part, il paraît possible de déterminer un paramètre de Morse par famille de molécules, car on peut supposer que sa valeur est voisine pour toutes les molécules pour lesquelles les liaisons C-H ont le même environnement. On peut supposer par exemple que HCCH ( $r_e = 1.0625$ ), HCN ( $r_e = 1.06501$ ), HCCCl ( $r_e = 1.0605$ ) et HCCCN ( $r_e = 1.0624$ ) constituent une famille pour laquelle la valeur des "a" est constante en première approximation. On peut également constituer une famille à partir d'autres critères liés à la géométrie des molécules, c'est le cas par exemple de H<sub>2</sub>CO, H<sub>2</sub>CCO et H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>, bien que les longueurs de liaison C-H des molécules qui constituent cette famille sont différentes. En procédant de ces deux manières nous avons défini trois familles:

famille 1: HCN, HCCH, HCCCl, HCCCN famille 2: CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. famille 3: H<sub>2</sub>CO, H<sub>2</sub>CCO, H<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>.

## \* Récapitulatif :

Les corrections harmoniques, les grandeurs u et K, et les constantes de rotation dans l'état fondamental de chaque molécule et d'un nombre suffisant d'espèces isotopiques sont regroupés en annexe, et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant 2.3. Leur analyse montre que pour les molécules polyatomiques la valeur du paramètre de Morse est différente de celle du radical CH qui vaut 1.98 Å<sup>-1</sup>.

Molécules	méthode utilisée		а	a (moyenne)
HCN	Moindre carrés des	$I_{\tau}^{g}$	2.474	
HCCH	п	2	2.313	2.41
HCCC1	"		- i)	
HCCCN	"		2.43	
CH <sub>3</sub> Cl	tt		2.43	
CH <sub>3</sub> Br	••		2.38	
CH <sub>3</sub> CN	11		2.31	2.434
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	11	[87Dun4]	2.6	
CH <sub>4</sub>	r <sub>e</sub> -r <sub>g</sub>	[94Dem2]	2.44	
H <sub>2</sub> CO	Moindres carrés de	s I <sup>g</sup> [74Dun]	2.7(2)	
H <sub>2</sub> CO	"	[87Dun1]	2.72(20)	2.7
H <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	11	[81 Hir]	2.6	
HCO+	r <sub>e</sub> - r <sub>z</sub>		2.02	

i) Système mal conditionné.

 Tableau 2.3 : Paramètres de Morse dans le cas de la liaison C-H.

# II.5. Conclusion.

Le paramètre d'anharmonicité de Morse est une grandeur variable dont la valeur dépend du type de liaison et de la molécule étudiée. En fait a varie mais il est difficile à mettre en évidence dans le cas de la liaison C-H.

# Deuxième partie: la structure $\mathcal{T}_m^{\rho}$ .

# I. Introduction.

La méthode  $r_m^{\rho}$  [86Har] tient compte de la forte modification de la longueur de liaison X-H lors d'une substitution isotopique H $\rightarrow$ D lorsque la molécule est dans son etat fondamental. Mais la correction utilisée jusqu'aujourd'hui est supposée constante pour toutes les molécules contenant une liaison X-H: $\delta r = 0.0028$  Å [89Ber].

Dans ce travail, nous avons testé l'invariance de cette correction, car physiquement parlant sa valeur devrait dépendre de plusieurs propriétés définissant la liaison telles que la nature de l'atome X, la rigidité de la liaison ainsi que bien entendu de sa vibration d'élongation, etc...

Pour illustrer quantitativement la variation des vraies corrections, notées  $\delta re$ , (c'est à dire qui permettent d'avoir  $r_m^{\rho}(C-H) = r_e(C-H)$ ) en fonction de la longueur de liaison C-H, nous proposons le graphe (2.5) qui montre nettement que la correction  $\delta r$  est une grandeur variable et dépend de chaque molécule. Il est donc souhaitable de pouvoir l'évaluer pour chaque liaison C-H à partir d'autres informations disponibles sur la molécule. Or, Demaison et coll.[97Dem1] ont souligné que les corrections en question peuvent être calculées à partir de l'équation (2.1) lorsqu'on connaît le champ de force harmonique de la molécule, ce qui n'est plus un problème aujourd'hui grâce en particulier aux calculs *ab initio*.

# II Structure $r_m^{\rho}$ améliorée.

#### II.1. Description de la méthode.

La nouveauté réside dans l'utilisation de corrections variables δr qui font intervenir le paramètre de Morse de la liaison C-H.

#### **II.2.** Application.

Les molécules considérées dans cette étude constituent un bon échantillon pour tester notre modèle. En effet, ces molécules ont fait l'objet de



plusieurs études spectroscopiques qui ont permis de déterminer pour chacune d'elles, les constantes de rotation d'un nombre suffisant d'espèces isotopiques, le champ de force et surtout une bonne structure à l'équilibre.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à des molécules linéaires telles que HCN, HCO<sup>+</sup>, HCCCl, HCCH, HCCCN puis nous nous sommes intéressés à des molécules de type  $C_{2v}$  telles que H<sub>2</sub>CO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et enfin à des molécules de type  $C_{3v}$  telles que CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>3</sub>Br et CH<sub>3</sub>CN.

Pour chacune de ces molécules, nous avons calculé la structure  $r_m^{\rho}$  de trois manières. La première est obtenue en utilisant la correction classique qui vaut  $\delta r = 0.0028$  Å. Quand aux autres, elles ont été obtenues en utilisant des corrections calculées à partir de l'équation (2.1). Dans un premier temps, le paramètre d'anharmonicité de Morse est supposé constant et égal à celui du radical CH qui vaut 1.98 Å<sup>-1</sup> [65Kuc]. Alors que dans un deuxième temps, nous avons employé les nouvelles valeurs obtenues dans la première partie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (2.4), et leurs analyses

CHAPITRE 2: Amélioration des structures  $r_z$  et  $r_m^{\rho}$ .

	$\delta r_{z1}$	δr2	$r_m^{\rho}$	$r_m^{\rho}$ 1	$r_m^{\rho}$ 2	r <sub>e</sub>	$\mathbf{r_e} - r_m^{\rho}$	$r_e - r_m^{\rho} 1$	$r_e - r_m^{\rho} 2$	Réf (r <sub>e</sub> )*
HCN	0,0033	0,0023	1,0668	1,0678	1,0656	1,0650	-0,0018	-0,0028	-0,0006	[92Car, 76Pea, 73Str]
HCCCI	0,0039	0,0030	1,0598	1,0621	1,0603	1,0605	0,0007	-0,0016	0,0002	[93Hor, 93LeG, 64Dun]
HCCH	0,0037	0,0030	1,0619	1 <b>,064</b> 0	1,0624	1,0625	0,0006	-0,0015	0,0001	[80Kos, 64Laf, 64Dun]
HCCCN	0,0034	0,0025	1,0628	1,0640	1,0622	1,0624	-0,0004	-0,0016	0,0002	[92Bot, 78Mak, 78Bop]
H2CO	0,0020	0,0037	1,1000	1,0992	1,1009	1,1005	0,0005	0,0013	-0,0004	[74Dun, 80Cor-78Dan,73Dun]
CH2Cl2	0,0023	0,0013	1,0859	1,0814	1,0833	1,0840	-0,0019	0,0026	0,0007	[97Dem, 87Dun4, 87Dun3]
CH3Br	0,0013	0,0023	1,0817	1,0803	1,0812	1,0823	0,0006	0,0020	0,0011	[81Gra, 92LeG, 72Dun]
CH3Cl	0,0014	0,0025	1,0835	1,0821	1,0832	1,0842	0,0007	0,0021	0,0010	[97Dem, a ,72Dun]
CH3CN	0,0011	0,0022	1,0892	1,0876	1,0887	1,0874	-0,0018	-0,0002	-0,0013	[92LeG, 92LeG, 64Dun]
HCO+	0,0018	0,0017	1,0954	1,0932	1,0930	1,0919	-0,0035	-0,0013	-0,0011	[97Dem, 81Bog, 96Puz]
Moyenne <sup>(i)</sup>							0,0012	0,0017	0,0007	
Ecart type <sup>(j)</sup>							0,0010	0,0007	0,0004	
Domaine <sup>(k)</sup>							0,0042	0,0054	0,0024	

i) 
$$\overline{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |e_i|$$
 (e<sub>i</sub> = r<sub>i</sub><sup>exp</sup> - r<sub>i</sub><sup>calc</sup>), j)  $\sigma = \left[\frac{1}{n-1} \sum_i (|e_i| - \overline{\Delta})^2\right]^{1/2}$ , k)<sub>Domaine</sub> = e<sub>max</sub> - e<sub>min</sub>.

 $\delta r_{z1}$  est calculée à partir de l'équation (2.1) en prenant  $a_z$ (C-H)= 1,98Å<sup>-1</sup>.

 $\delta r_{z2}$  est calculée à partir de l'équation (2.1) en prenant pour  $a_z$ (C-H) les nouvelles valeurs obtenues dans le tableau (2.3)  $r_m^{\rho}$  est obtenue avec  $\delta r$ =0,0028 Å.  $r_{m1}^{\rho}$  est obtenue avec  $\delta r$ =  $\delta r_{z1}$ .  $r_{m2}^{\rho}$  est obtenue avec  $\delta r$ =  $\delta r_{z2}$ .

\*)Trois références sont indiquées. Elles correspondent respectivement à la structure d'équilibre, aux constantes de rotation, et au champ de force harmonique.

a) voir chapitre(6).

Tableau 2.4: les longueurs de liaison C-H à l'équilibre.

montrent l'efficacité des nouvelles corrections  $\delta r$  lorsqu'on utilise un bon paramètre de Morse.

## **II.3 Conclusion.**

La méthode de calcul de structure  $r_m^{\rho}$  peut être une méthode assez efficace pour obtenir les longueurs de liaison C-H avec une bonne précision. Sa fiabilité en général est bonne lorsqu'on utilise les nouvelles corrections à condition que le paramètre de Morse soit bien déterminé.

# Bibliographie.

61Her.	D. R. Herschbach, V. W. Laurie, J. Chem. Phys. 35, 458(1961).
64Dun.	J. L. Duncan, Spectrochimica Acta. 20, 1197 (1964).
64Laf.	J. W. Lafferty, R. Thibault, J. Mol. Spectrosc. 14, 79 (1964).
65Kuc.	K. Kuchitsu, Y. Morino, Bull. Chem. Soc. Japan. 38, 806 (1965).
68Mor.	Y. Morino, K. Kuchitsu, Y. Hori, M. Tamimoto, Bull. Chem. Soc. Japan. 41, 2349 (1968).
72D'Cu.	R. D'Cunha, J. Mol. Spectrosc. 43, 282 (1972).
72Dun.	J. L. Duncan, D. C. McKean, G. K. Speirs, Mol. Phys. 24, 553 (1972).
73Dun.	J. L. Duncan, P. D. Mallinson, Chem. Phys. Lett. 23, 597(1973).
73Str.	G. Strey, I. M. Mills, Mol. Phys. 26, 129 (1973).
73Wat.	J. K. G. Watson, J. Mol. Spectrosc. 48, 479 (1973).
73Iij.	T. Iijima, Bull. Chem. Soc. Japan. 46, 2311 (1973).
74Dun.	J. L. Duncan, Mol. Phys. 28, 1177 (1974).
74Kar.	K. Karakida, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, Bull. Chem. Soc. Japan. 47, 299(1974).
74Pul.	P. Pulay, W. Meyer, Mol. Phys. 27, 473 (1974).
75Mal.	P. D. Mallinson, D. C. McKean, J. H. Holloway, I. A. Oxton, Spectrochim. Acta, Part A, 31, 143 (1975).
76Pea.	E. F. Pearson, R. A. Creswell, M. Winnewisser, G. Winnewisser Z. Naturforsch. <b>31a</b> , 1394 (1976).

- 78Bop. P. Bopp, K. Heinzinger, M. Wolfsberg, Z. Naturforsch. 33a, 1562 (1978).
- 78Cre. R. A. Creswell, A. G. Robiette, Mol. Phys. 36, 869 (1978).
- 78Dan. D. Dangoisse, E. Willemot, J. Bellet, J. Mol. Spectrosc. 71, 414 (1978).
- 78Mal. P. D. Mallinson, R. L. Zafra, Mol. Phys. 36, 827 (1978).
- 79Hui. P. A. G. Huisman, F.C. Mijlhoff, J. Mol. Struct. 54, 145 (1979).
- 80Cor. R. Cornet, G. Winnewisser, J. Mol. Spectrosc. 80, 438 (1980).
- 80Kos. E. Kostyk, H. L. Welsch, Can. J. Phys. 58, 912 (1980).
- 81Bog. M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Mol. Phys.* 43, 1043 (1981).
- 81Gra. G. Graner, J. Mol. Spectrosc. 90, 394 (1981).
- 81Hir. E. Hirota, Y. Endo, S. Saito, K. Yoshida, I. Yamaguchi, J. Mol. Spectrosc, 89, 223 (1981).
- 82Esp. C. D. Esposti, P. G. Favero, S. Serenellini, G. Cazzoli, J. Mol. Struct. 82, 221 (1982).
- 82Nak. M. Nakata, K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 95, 205 (1982).
- 83Sai. S. Saito, Y. Endo, M. Takami, E. Hirota, J. Chem. Phys. 78, 116 (1983).
- 84Kon. S. Kondo, Y. Koga, T. Nakanaga, J. Chem Phys. 81, 1951 (1984).
- 85Tas. M. Tasumi, M. Nakata, Pure and Appl. Chem., 57, n°1,121 (1985).
- 86Har. M. D. Harmony, W. H. Taylor, J. Mol. Spect. 118, 163 (1986).
- 86Kur. H. Kurimura, S. Yamamoto, T. Egawa, K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 140, 79 (1986).
- 87Dun1. J. L. Duncan, B. Munro, J. Mol. Struct. 161, 311(1987).
- 87Dun2. J. L. Duncan, A.M. Ferguson, J. Harper, K. H. Tongs, J. Mol. Spectrosc. 125, 196 (1987).
- 87Dun3. J. L. Duncan, D. A. Lawie, G. D. Nivellini, F. Tullini, J. Mol. Spectrosc. 121, 294 (1987).
- 87Dun4. J. L. Duncan, J. Mol. Struct. 158, 169 (1987).
- 89Ber. R. J. Berry, M. D. Harmony, Struct. Chem. 1, 49 (1989).

91Tan.	H. S. Tan, J. I. Choe, M.D. Harmony, J. Phys. Chem. 95, 9267 (1991).
92Bol.	P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger, J. Flügge, Mol. Phys. 78, 191 (1992).
92Car.	S. Carter, I. M. Mills, N. C. Handy, J. Chem. Phys, 97, 1606 (1992).
92LeG.	M. LeGuennec, G. Wlodarczak, J. Burie, J. Demaison, J. Mol. Spectrosc. 154, 305 (1992).
93Cox.	A. P. Cox, M. C. Ellis, A. C. Legon, A. Wallwork, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 2937 (1993).
93Hed.	L. Hedberg, I. M. Mills, J. Mol. Spectrosc. 160, 117 (1993).
93Hor.	M. Horn, P. Botschwina, J. Flügge, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 3669 (1993).
93LeG.	M. Le Guennec, G. Wlodarczak, J. Demaison, J. Mol, Spectrosc. 158, 357 (1993).
94Bot.	P. Botschwina, S. Seeger, J. Mol. Struct. 320, 243 (1994).
94Dem1.	J. Demaison, J. Cosléou, R. Bocquet, A. G. Lesarri, J. Mol. Spectrosc, 167, 400 (1994).
94 Dem2.	J. Demaison, G. Wlodarczak, Struct. Chem. 5, 57(1994).
95Eas.	A. L. L. East, W. D. Allen, S. J. Klippenstein, J. Chem. Phys. 102, 8506 (1995).
95Mar.	J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor, J. P. François, J. Chem. Phys. 103, 2589 (1995).
95Vil.	R. M. Villamanãn, W. D. Chen, G. Wlodarczak, J. Demaison A. G. Lesari, J. C. Lopez, J. L. Alonso, J. Mol. Spectrosc. 171, 223 (1995)
96Mer.	I. Merke, L. Poteau, G. Wlodarczak, A. Bouddou, J. Demaison J. Mol. Spectrosc. <b>177</b> , 232 (1996).
96Puz.	C. Puzzarini, R. Tarroni, P. Palmieri, S. Carter, L. Dore, Mol. Phys. 87, 879 (1996)
97Dem.	J. Demaison, G. Wlodarczak, H. D. Rudolph, <i>Advances in</i> <i>Molecular Structure Research,</i> M. Hargittai, I. Hargittai, Eds. JAI Press : Greenwich, CT, <b>V3</b> p1 (1997).

	Annexe au chapitre 2.										
	<u> </u>										
Molécules	$\Delta B_z^a$	B∘ p	u <sup>a</sup>	K a	u a	K a					
H <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	-46,00	44315,9759	0,073112	0,021232	0,034162	0,000756					
$H^{12}C^{15}N$	-44,64	43027,6496	0,073110	0,021328	0,033891	0,000731					
H <sup>13</sup> C <sup>12</sup> N	-44,54	43170,1307	0,073020	0,021336	0,033815	0,000694					
H <sup>13</sup> C <sup>15</sup> N	-43,17	41863,9491	0,073018	0,021433	0,033535	0,000669					
$D^{12}C^{14}N$	-28,97	36207,4626	0,062462	0,013597	0,034097	0,001491					
D <sup>13</sup> C <sup>15</sup> N	-28,16	35169,7999	0,062457	0,013693	0,033823	0,001444					
$D^{13}C^{14}N$	-28,00	35587,6519	0,062323	0,013649	0,033756	0,001390					
D <sup>13</sup> C <sup>15</sup> N	-27,20	34531,3023	0,062319	0,013748	0,033473	0,001343					

a) Calculées à partir du champ de force harmonique de [73Str], b) Réf[76Pea]

Tableau 2.5

<u></u>		<u></u>	CH		CO+		
Molécules	$\Delta B_z^a$	B∘ p	u a	K a	u a	K a	
H <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O+ H13C <sup>16</sup> O+ H <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O+ D <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O+ D <sup>13</sup> C <sup>16</sup> O+ D <sup>12</sup> C <sup>18</sup> O+	-56,55 -54,46 -53,45 -38,45 -37,15 -36,31	44594,436 43377,320 42581,210 36019,784 35366,712 34413,798	0,075808 0,075716 0,075804 0,064729 0,064592 0,064719	0,017679 0,017779 0,017810 0,011255 0,011307 0,011386	0,032313 0,031962 0,031911 0,032256 0,031910 0,031851	0,000674 0,000617 0,000638 0,001311 0,001220 0,001247	

a) Calculées à partir du champ de force harmonique de [96Puz], b) Réf [81Bog]

Tableau 2.6

			CH		CC	_
Molécules	$\Delta B_z^a$	B₀ p	u <sup>a</sup>	K a	u <sup>a</sup>	K a
$\begin{array}{c} H^{12}C^{12}CH \\ H^{13}C^{12}CH \\ D^{12}C^{12}\underline{CH} \\ \underline{D}^{12}\underline{C}^{12}CH \\ D^{12}\underline{C}^{12}CD \\ H^{13}C^{13}CH \end{array}$	8,57 7,53 10,07 11,18 6,49	35273,5806 34428,1659 29726,221 25420,6017 33558,7677	0,072736 0,072734 0,072735 0,062164 0,062162 0,072640	0,024594 0,024597 0,025714 0,016116 0,017087 0,024674	0,036076 0,035729 0,036008 0,035939 0,035372	0,000971 0,000918 0,001429 0,001674 0,000866

a) Calculées à partir du champ de force harmonique de [74Pul], b) Réf[64Laf]

			<u>C</u> H	I	<u> </u>		<u> </u>		<u>CN</u>	
	$\Delta B_z^e$	Bof	ue	Ke	ue	Ke	ue	Ke	u <sup>e</sup>	Ke
H <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	1,15	4549,0583	0,072802	0,026732	0,035785	0,007491	0,040724	0,003686	0,035216	0,005681
H <sup>13</sup> C <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	1,07	4408,4380	0,072708	0,026679	0,035416	0,007300	0,040690	0,003717	0,035212	0,005723
H <sup>12</sup> C <sup>13</sup> C <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	1,18	4529 <b>,75</b> 50	0,072801	0,026735	0,035464	0,007378	0,040354	0,003576	0,035212	0,005652
H <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>13</sup> C <sup>14</sup> N	1,16	<b>4530,195</b> 0	0,072802	0,026721	0,035782	0,007472	0,040368	0,003608	0,034892	0,005597
H <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>15</sup> N	1,07	<b>4416,75</b> 30	0,072802	0,026769	0,035782	0,007540	0,040690	0,003689	0,034909	0,005541
D <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	1,18	4221,5814	0,062209	0,019049	0,035704	0,007112	0,040701	0,003791	0,035213	0,005814
D <sup>13</sup> C <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	1,10	4107,2050	0,062067	0,018994	0,035342	0,007045	0,040668	0,003815	0,035209	0,005847
D <sup>12</sup> C <sup>13</sup> C <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	1,20	4207,5510	0,062205	0,019050	0,035380	0,007095	0,040331	0,003680	0,035209	0,005784
D <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>13</sup> C <sup>14</sup> N	1,18	<b>4202,515</b> 0	0,062208	0,019040	0,035701	0,007195	0,040344	0,003714	0,034889	0,005730
D <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>12</sup> C <sup>15</sup> N	1,10	4100,5850	0,062209	0,019086	0,035701	0,007259	0,040666	0,003791	0,034905	0,005671

f)Réf [78Mak], <sup>e)</sup>Calculées à partir du champ de force de [78Bop].

Tableau 2.8.

······					CH		<u>CC1</u>		
	ΔAzg	ΔBzg	Aoh	Boh	ug	Kg	ug	Kg	
<sup>12</sup> CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl	-850,70	-28,52	156065,00	13292,921	0,076063	0,011008	0,049466	0,000195	
12CH <sub>3</sub> 37Cl	-848,11	-27,84	155987,00	13088,190	0,076063	0,011014	0,049283	0,000193	
<sup>12</sup> CD <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl	-343,35	-21,10	78345,70	10841,927	0,065163	0,007857	0,049312	0,000377	
<sup>12</sup> CD <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl	-341,88	-20,55	78346,90	10658,4535	0,065163	0,007864	0,049123	0,000373	
<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl	-842,53	-26,96		12796,1817	0,075948	0,010996	0,04877	0,000175	

h)Voir chapitre(6), g)Calculées à partir du champ de force de [72Dun].

Tableau 2.9.

					CH		<u> </u>	
	$\Delta A_z^i$	$\Delta B_z^i$	A <sub>o</sub> j	Boj	u <sup>i</sup>	Ki	u <sup>i</sup>	Ki
<sup>12</sup> CH <sub>3</sub> <sup>79</sup> Br	-802,56	-17,14	155311,44	9568,19279	0,075874	0,011534	0,049524	0,000161
<sup>12</sup> CH <sub>3</sub> <sup>81</sup> Br	-802,05	-17,04		9531,83031	0,075874	0,011535	0,04948	0,000161
<sup>12</sup> CD <sub>3</sub> <sup>79</sup> Br	-319,52	-12,35	77958,05	7714,6501	0,065014	0,008279	0,049248	0,000312
<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> <sup>79</sup> Br	-794,18	-15,96	~~	9119,4644	0,075759	0,011519	0,048712	0,000143

))Réf [ 92LeG], i)Calculées à partir du champ de force de [72Dun].

Tableau 2.10.

				<u>CH</u>		<u>CC</u>		<u>CN</u>		
	$\Delta A_z^k$	$\Delta B_z^k$	A <sub>0</sub> h	Boh	u <sup>k</sup>	Kk	u <sup>k</sup>	Kk	u <sup>k</sup>	K <sup>k</sup>
<sup>12</sup> CH <sub>3</sub> <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	-658,92	-7,12	158099,2	9198,89938	0,076501	0,012328	0,047058	0,002788	0,034191	0,004852
<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	-654,19	-6,86		8933 <i>,</i> 3139	0,076382	0,012301	0,046531	0,002729	0,034187	0,004883
<sup>12</sup> CH <sub>3</sub> <sup>13</sup> C <sup>14</sup> N	-659,93	-7,00		9194,3940	0,076499	0,012305	0,046716	0,002700	0,033854	0,004749
<sup>12</sup> CD <sub>3</sub> <sup>12</sup> C <sup>14</sup> N	-282,65	-6,36	79339	7857,98361	0,065580	0,008837	0,046949	0,002597	0,034184	0,005123
<sup>12</sup> CH <sub>3</sub> <sup>12</sup> C <sup>15</sup> N	-651,31	-6 <i>,</i> 78		8922,0434	0,076500	0,012356	0,047018	0,002841	0,033907	0,004730

h)Réf [92LeG], k)Calculées à partir du champ de force de [64Dun].

Tableau 2.11.

# CHAPITRE 3: Eléments de base des calculs ab initio.

I. Introduction	53
II. Equation de Schrödinger et sa résolution	53
II.1. Approximation de Born et Oppenheimer	53
II.2 Calcul de l'énergie électronique	54
II-2-a. Approximation d'Hartree-Fock (HF)	54
III. Méthodes SCF-LCAO-MO: Linear Combination of	Atomic
Orbital Molecular Orbitals	55
III.1. Description	55
III.2. Equations de Roothaan	55
IV. Problème de la corrélation électronique	56
IV.1. Description	56
IV.2. Les méthodes MPn ( $n = 2, 3, 4$ )	56
IV.3. Méthodes CCSD et CCSD (T)	57
IV.4. Méthodes DFT (Density Fonctional Theory )	58
V. Description des orbitales atomiques	61
V.1. Les fonctions de bases	61
V.2. Orbitales de Slater	61
V.3. Orbitales Gaussiennes	61
V.4. Différents types de bases	62
V.4.a. Bases minimales	62
V.4.b. Bases doubles et triple zêta	62
V.4.c. Bases polarisées	63
V.4.d. Fonctions diffuses	63
VI. Calcul de structure	64
VI.1. Le fichier d'entrée	64
VI.2. Calcul de la géométrie optimisée	65
VI.3. Calcul du champ de force harmonique	65
VI.4. Outils informatiques	67
VII. Conclusion	67
Bibliographie	67

#### I. Introduction.

La chimie quantique est définie comme étant la théorie quantique de la structure électronique des atomes et des molécules. Son objectif est de prévoir à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger de première espèce :

$$H\psi = E\psi \tag{3.1}$$

l'existence d'une molécule (état stable).

οù H désigne l'hamiltonien moléculaire
 E désignent les niveaux d'énergie de la molécule
 ψ désignent les fonctions d'onde dites aussi spin-orbitales

D'une manière générale deux classes de méthodes ont été développées pour résoudre l'équation (3.1):

-méthode des liaisons de Valence (Valence-Bond-VB) inaugurée par Heitler et London (1927), Pauling (1935), Slater....dans laquelle on s'inspire beaucoup des notions de la chimie et en particulier, de la notion de liaison [96Lan].

- méthode des orbitales moléculaires inaugurée par Hund (1928), Mulliken (1928, 1932) dans laquelle on étend aux molécules la notion d'orbitale atomique [92Lal].

Ces méthodes sont dites, *ab initio*, lorsque la résolution de l'équation de Schrödinger (3.1) ne fait appel à aucune donnée expérimentale, mises à part : la vitesse de la lumière, la constante de Planck et les masses et charges des électrons et noyaux.

#### II. Equation de Schrödinger et sa résolution [89Riv].

La présence des termes de couplage (électron-électron et électron-noyau) rend la résolution exacte de l'équation de Schrödinger impossible dès qu'il y a plus de deux électrons, d'où la nécessité d'utiliser des méthodes approchées.

#### II.1. Approximation de Born et Oppenheimer.

La première approche consiste à se placer dans une optique dans laquelle

on peut séparer l'hamiltonien moléculaire en un terme purement nucléaire, et un terme électronique.

Cette approximation est justifiée pour les molécules dans leur état fondamental. Cependant, elle peut être remise en cause dans le cas de petites molécules dans leurs états excités [76Woo], et elle est même qualifiée de semiclassique par certains auteurs [77Woo].

#### II.2. Calcul de l'énergie électronique.

Pour calculer l'énergie électronique, on utilise la méthode des variations après avoir adopté une expression approchée et simple de l'hamiltonien électronique.

#### II.2.a. Approximation d'Hartree-Fock (HF) .

L'hamiltonien électronique peut être séparé en deux termes, l'un monoélectronique, et l'autre biélectronique. Ainsi, l'approximation HF consiste à écrire l'hamiltonien électronique sous forme d'une somme d'opérateurs monoélectroniques incluant la répulsion électronique, et en utilisant les propriétés d'antisymétrie de la fonction d'onde écrite sous forme de déterminant de Slater.

Dans la pratique, lorsqu'on a un système à couche fermée, on utilise une méthode HF dite restreinte (RHF) qui impose à chaque orbitale deux électrons de spins opposés. On montre finalement que, pour un système à 2n électrons, on obtient un système de n équations aux valeurs propres, qui constituent les équations de Fock , qui s'écrit :

$$F \phi_i = \varepsilon_i \phi_i , \quad i = 1, 2, \dots, n \tag{3.2}$$

où  $\epsilon_i$  désigne l'énergie de l'orbitale  $\phi_i$ 

F : désigne l'hamiltonien monoélectronique, identique pour chacun des électrons.

Dans l'expression explicite de F, les répulsions électron-électron sont remplacées par la moyenne de ces répulsions.

On distingue aussi une autre méthode dite non restreinte (UHF) dans laquelle toutes les spins orbitales sont différentes et que celles de spins opposés aient même partie spatiale et on autorise à avoir des couches simplement occupées. Cette méthode n'est pas cohérente avec le principe des variations et ne peut donc conduire au déterminant d'énergie minimale.

# III. Méthodes SCF-LCAO-MO: Linear Combination of Atomic Orbital, Molecular Orbitals [86Her].

#### III.1. Description.

La résolution des équations de Fock se fait d'une manière itérative car par définition les opérateurs Coulombiens et d'échange, notés respectivement J<sub>i</sub> et K<sub>i</sub>, qui interviennent dans l'expression de F supposent la connaissance des spin-orbitales  $\phi_i$ . A partir d'un jeu d'orbitales moléculaires supposées, on calcule de nouvelles orbitales jusqu'à la convergence, c'est à dire jusqu'à ce que les orbitales à l'itération i soient les mêmes qu'à l'itération i-1 : c'est la méthode du champ auto-cohérent de Hartree-Fock connue dans la littérature sous l'abréviation SCF (Self Consistent Field). Cette méthode est largement utilisée pour effectuer un calcul *ab initio* et elle est basée sur l'idée que les orbitales atomiques ou moléculaires peuvent être écrites sous forme de combinaisons linéaires de fonctions de bases. Ainsi, on écrira chaque spinorbitale sous la forme :

$$\phi_i = \sum_{p=1}^m C_{i,p} \chi_p , m \ge n$$
 (3.3)

#### III.2. Equations de Roothaan.

Dans la base des orbitales atomiques (OA) comportant m fonctions de base  $(\chi_p)_{1 \le p \le m}$ , on doit résoudre l'ensemble des équations de Fock pour les n électrons. Ces équations peuvent être traduites sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SC\epsilon$$
 (3.4)

où S désigne la matrice de recouvrement entre les fonctions de bases de dimension m x m
C est une matrice de dimension n x n
ε est le vecteur colonne des énergies des spins orbitales

Cet ensemble d'équations forme les équations de Roothaan.

#### IV. Problème de la corrélation électronique.

#### IV.1. Description [89Riv, 92Lal].

Dans la méthode Hartree-Fock décrite précédemment, les termes de répulsion électron-électron sont remplacés par la moyenne de ces répulsions. En réalité l'énergie HF obtenue est toujours surestimée par rapport à l'énergie exacte, et la différence est définie comme étant l'énergie de corrélation dite aussi potentiel de fluctuation qu'on note  $V_F$  et qui s'écrit:

$$V_F = H_{HF} - H_{exact}$$
(3.5)

où H<sub>HF</sub> désigne l'hamiltonien Hartree-Fock H<sub>exact</sub> désigne l'hamiltonien exact

Un des premiers auteurs ayant pris conscience du problème de la corrélation électronique est Hylleraas<sup>\*</sup>, qui a eu l'idée d'introduire une corrélation entre les mouvements des deux électrons de l'hélium dans la fonction d'essai elle-même. Un travail repris ensuite par Pekeris<sup>\*</sup> qui a démontré avec plus de certitude l'intérêt de la prise en compte des mouvements de corrélations électroniques. Une approche similaire a été réalisée pour la molécule H<sub>2</sub> par James et Coolidge<sup>\*</sup>.

Bien qu'élégant, ce traitement de la corrélation est délicat à appliquer à des systèmes polyélectroniques. Il existe cependant des travaux récents, utilisant cette façon de procéder réalisés par Dulieu<sup>\*</sup>, Henri<sup>\*</sup> et Moumeni<sup>\*</sup>.

Toutefois, dans la pratique, il existe une procédure d'évaluation de l'énergie de corrélation, de type variationnel appelée "interaction de configuration" (IC), bien qu'elle possède quelques inconvénients d'ordre technique telle que la vitesse de convergence du calcul.

#### IV.2. Les méthodes MPn (n = 2, 3, 4):

A côté des approches IC, il existe d'autre procédures dites perturbatives qui consistent à considérer la fonction HF comme une fonction d'ordre zéro, solution dérivant d'un hamiltonien d'ordre zéro, soit  $H_{HF}$ , et à traiter le potentiel de fluctuation V<sub>F</sub> comme un terme de fluctuation ajouté à  $H_{HF}$  pour obtenir l'hamiltonien exact du système. Cette approche a été proposée dès 1934,

<sup>\*)</sup>Les articles originaux sont cités dans [89Riv, 92Lal].

par Møller-Plesset et est appelée méthode MPn à différents ordres n. Ainsi, l'hamiltonien de Møller-Plesset [34Møl] s'écrit :

$$H_{MP} = H_{HF} - V_F \tag{3.6}$$

et l'énergie électronique  $\xi_{MPn}$  est obtenue en utilisant la théorie des perturbations à l'ordre n pour développer le terme perturbatif V<sub>F</sub>. Suivant l'ordre 2, 3 ou 4 du développement, on parle alors des méthodes MP2, MP3 ou MP4 dont l'application aux problèmes moléculaires a été réalisée pour la première fois par Pople et Bartlett [89Riv].

D'autre part, Malrieu et coll [89Riv] ont développé une approche perturbative appliquée à une fonction de référence construite sur plusieurs déterminants. Cette approche est très utile pour l'étude des processus réactifs. Quant à l'étude des systèmes dans leurs géométries d'équilibre, l'approche MP suffit.

#### IV.3. Méthodes CCSD et CCSD (T) [95Lee].

Pour mieux résoudre le problème de la corrélation électronique, certaines méthodes ont fait preuve d'une meilleure efficacité que les méthodes MPn (n = 2, 3, 4) proposées jusque là. Celles-ci sont connues sous le nom des méthodes "Coupled-Cluster". Leur abréviation usuelle étant CCSD qui veut dire "Coupled-Cluster Simple et Double excitation", et si en plus on ajoute une excitation triple on parle d'une méthode CCSD(T). Les méthodes CC sont fondées principalement sur une hypothèse qui consiste à écrire la fonction d'onde électronique sous la forme :

$$|\psi_{e}\rangle = e^{T} |\psi_{0}\rangle \tag{3.7}$$

où  $|\psi_0\rangle$  désigne une fonction d'onde de référence, souvent prise égale à la fonction HF

T est dit opérateur de cluster, et il est définit de la manière suivante

$$T = T_1 + T_2 + T_3 + \dots = \sum_{k=1}^{n} T_k$$
 (3.8)

avec 
$$T_1 = \sum_{ia} t_i^a X_a^+ X_i$$
 (3.9)

et 
$$T_2 = \frac{1}{4} \sum_{iajb} t_{ij}^{ab} X_a^+ X_i X_b^+ X_j$$
 etc... (3.10)

Les indices i et j désignent les spins-orbitales occupées dans la fonction d'onde -57-

HF, choisie comme fonction de référence alors que les indices a et b représentent les spins orbitales virtuelles.

 $X_a$  désigne l'opérateur d'annulation

 $X_a^+$  désigne l'opérateur de création

 $t_i^a$ ,  $t_{ij}^{ab}$ , etc..., désignent les coefficients de "cluster" et représentent les inconnues du problème. Cependant leur détermination est rendue possible car, dans le cas d'une simple et double excitation c'est-à-dire lorsque T = T<sub>1</sub> + T<sub>2</sub> (n = 2) et la méthode est dite CCSD, il suffit de résoudre les équations non linéaires suivantes :

$$\begin{pmatrix} a \\ i \end{pmatrix} e^{-T} H e^{T} |\psi_{0}\rangle = 0$$

$$et \qquad (3.11.a, 3.11.b)$$

$$\begin{pmatrix} a & b \\ i & j \end{pmatrix} e^{-T} H' e^{T} |\psi_{0}\rangle = 0$$

 $\begin{vmatrix} a \\ i \end{vmatrix}$  et  $\begin{vmatrix} a & b \\ i & j \end{vmatrix}$  représentent les fonctions d'onde simple et double excitation respectivement

 $H' = H - \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$  où H n'est autre que l'hamiltonien HF.

Lorsque n = 3, c'est à dire  $T = T_1 + T_2 + T_3$ , la méthode est dite CCSD(T). Parfois, on peut utiliser également des méthodes CCSDTQ lorsque n = 4.

#### IV.4. Méthodes DFT (Density Fonctional Theory) [94For].

Les méthodes utilisant la fonctionnelle de la densité reposent sur une approche très différente des méthodes du type SCF. Leur fondement est basé essentiellement sur le théorème de Holenberg et Kohn [94For] qui ont démontré que toutes les propriétés d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminées par sa densité électronique. Ainsi, l'énergie demeure une fonctionnelle de la densité inconnue car il est impossible de résoudre le problème d'un système à plusieurs électrons. Pour s'en sortir, Kohn et Sham ont étendu à la densité le principe variationnel, en montrant que la fonction  $\rho\left(\overrightarrow{r}\right)$  exacte correspond au minimum de l'énergie totale. Les méthodes DFT consistent alors à déterminer l'énergie en utilisant des solutions approchées sous réserve que l'on décompose celle-ci en un terme d'énergie cinétique (E<sup>T</sup>), un terme d'interaction coulombienne des électrons entre eux (E<sup>J</sup>) et avec les noyaux (E<sup>V</sup>), et un terme complémentaire rassemblant les contributions liées aux effets d'échange et de corrélation  $E^{XC}$ , soit:  $E=E^{T} + E^{J} + E^{V} + E^{XC}$ .

Le problème se ramène donc à la recherche d'une expression approchée pour évaluer le terme d'échange-corrélation à partir de la densité. Pour ce faire, on sépare  $E^{XC}$  en un terme d'échange et un terme de corrélation c'est à dire  $E^{XC}(\rho) = E^{X}(\rho) + E^{C}(\rho)$ .

Un traitement statistique du gaz homogène d'électrons a permis de déduire une première expression de l'énergie d'échange qui s'écrit :

$$E_{LDA}^{x} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^{3}r \qquad (3.12)$$

Cette expression s'est montrée peu efficace pour décrire un système moléculaire, et à sa place Becke a proposé une autre expression qui s'écrit :

$$E_{Becke88}^{x} = E_{LDA}^{x} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^{2}}{\left(1 + 6\gamma sinh^{-1} X\right)} d^{3}r \qquad (3.13)$$

où x= $\rho^{-4/3}$   $|\nabla \rho|$ 

 $\gamma$  est un paramètre dont la valeur a été ajustée pour retrouver les résultats obtenus pour un gaz d'atomes inertes.

Enfin, Perdew et Wang ont proposé une expression de l'énergie de corrélation qui s'écrit :

$$E^{c} = \int \rho \ \varepsilon_{c} \ (r_{s}, \ \xi) \ d^{3} \ r \tag{3.14}$$

où  $r_s = \left[\frac{3}{4\pi\rho}\right]^{1/3}$  et il est appelé paramètre de densité  $\xi = \frac{\rho_{\alpha} - \rho_{\beta}}{\rho_{\alpha} + \rho_{\beta}}$  est dite spin relatif de polarisation  $\rho_{\alpha}$  désigne la densité électronique de spin +1/2  $\rho_{\beta}$  désigne la densité électronique de spin -1/2 L'expression explicite de  $\varepsilon_c(r_s, \xi)$  est donnée par Perdew et Wang dans leur article de revue [92Per].

En pratique, plusieurs expressions explicites du terme d'échange-corrélation ont été développées dans la littérature [95Fin, 93Joh], et on parle en général des méthodes DFT local S-VWN (Volko, Wilk, Nusair) et S-LYP (Lee, Yang, Parr), DFT non local B-VWN et B-LYP, et enfin les DFT hybrides B3-LYP et B3-P86. Les DFT local et non local sont liées entre elles par le schéma suivant:

$$\begin{array}{rcl} B-VWM(1,0) &\Rightarrow B-LYP(1,1) \\ && \uparrow \\ && f \\ && S-VWM(0,0) \Rightarrow S-LYP(0,1) \end{array}$$
  
Les indices (i, j) indiquent que lorsque:  
 $i=1$  le terme d'échange est pris en compte  
 $i=0$  le terme d'échange n'est pas pris en compte  
 $j=1$  le terme de corrélation est pris en compte  
 $j=0$  le terme de corrélation n'est pas pris en compte

Les DFT hybrides ont fait preuve d'une meilleure efficacité que les autres, et elles reposent sur une approche du type SCF. Dans ce cas l'énergie d'échange-corrélation s'écrit:

$$E_{\text{hybride}}^{\text{XC}} = C_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^{\text{XC}} + C_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{\text{XC}}$$
(3.15)

La procédure du calcul est exactement analogue à celle d'un niveau HF, à condition de remplacer le terme d'échange par le potentiel local DFTXC de valeur propre  $E_{DFT}^{xc}$ . Ainsi l'hamiltonien électronique s'écrit comme une somme d'une série d'hamiltoniens monoélectroniques de Fock modifiés puisque celui-ci s'écrit [92Pop] :

$$F^{\alpha} = H^{\alpha}_{HF} + J + F^{xc\alpha}$$
(3.16)

où  $H_{HF}^{\alpha}$  désigne l'hamiltonien monoélectronique dans l'approximation HF.

J est dite matrice Jacobienne

 $F^{xc\alpha}$  est une matrice dont les éléments sont connus lorsqu'on connaît la fonction f telle que :

$$E^{xc} = \int f(\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}, \gamma_{\alpha\alpha}, \gamma_{\alpha\beta}, \gamma_{\beta\beta}) d^{3}r$$
(3.17)

où 
$$\gamma_{\alpha\alpha} = \nabla \varphi_{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{\alpha}$$
,  $\gamma_{\alpha\beta} = \nabla \varphi_{\alpha} \cdot \nabla \varphi_{\beta}$  et  $\gamma_{\beta\beta} = \nabla \varphi_{\beta} \cdot \nabla \varphi_{\beta}$ 

Le système d'équations obtenu prend la même forme que les équations de Roothaan, et l'énergie électronique prend une expression comparable à celle obtenue dans le cadre HF.

# V. Description des orbitales atomiques [89Riv, 94For].

#### V.1. Les fonctions de bases.

L'équation de Schrödinger a été résolue explicitement dans le cas des hydrogénoïdes et des deux molécules,  $H_2$  et  $H_3^+$ . Mais dès qu'un système contient plus que deux électrons, les termes d'interaction coulombienne entre les électrons deviennent de plus en plus importants et l'équation de Schrödinger ne peut être résolue approximativement que par la méthode itérative SCF LCAO-MO. A partir d'un jeu de fonctions de base supposées, on calcule des nouvelles orbitales jusqu'à la convergence. Dans la pratique, on cherche des fonctions commodes à manipuler, et les fonctions hydrogénoïdes constituent un bon point de départ pour définir différents types de bases.

#### V.2. Orbitales de Slater.

Pour pouvoir construire une base de fonctions de départ dans le cas des systèmes à plusieurs électrons, Slater [89Riv] a proposé une expression qui ne modifie que la partie radiale des fonctions hydrogénoïdes. Celles-ci s'écrivent sous forme :

$$R_{n}(r) = \frac{(2 \xi)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\xi r)$$
(3.18)

 $\xi$  est un terme dont la valeur dépend de chaque atome.

Dans la littérature, ces fonctions sont connues sous l'abréviation STO (Slater Type Orbital). Ces fonctions ne sont pas mutuellement orthogonales, et elles sont d'un usage délicat lors des calculs des intégrales biélectroniques multicentriques qui apparaissent dans les calculs moléculaires.

#### V.3. Orbitales Gaussiennes :

Boys [94For] a définit une nouvelle base de fonctions qui consiste à remplacer la partie radiale des fonctions hydrogénoïdes par des fonctions gaussiennes, soit :

GTO= N<sup>1</sup>.r<sup>1</sup> exp (- 
$$\alpha$$
 r<sup>2</sup>) (3.19)

où N<sup>l</sup> désigne le facteur de norme

Ces fonctions sont connues sous le nom des GTO harmoniques pures (Gaussian type orbital). Les GTO, comme les STO, ne sont pas mutuellement orthogonales, cependant leurs avantages résident dans la facilité de calculer les intégrales multicentriques.

On représente souvent une STO par une combinaison linéaire fixée de plusieurs Gaussiennes appelées contractions soit

$$STO = \sum_{\lambda=1}^{N} d_{\lambda} (GTO_{\lambda})$$
(3.20)

qui est encore une gaussienne.

Lorsqu'une STO est représentée par une somme de N Gaussiennes (N  $\ge$  2), on parle de base STO-NG.

#### V.4. Différents types de bases.

#### V.4.a. Bases minimales.

On appelle une base minimale, toute base STO dans laquelle on utilise une seule orbitale atomique de Slater par orbitale occupée, donc chacune est décrite par une seule contraction, soit STO-3G.

V.4.b. Bases double et triple zêta.

Il est très rare qu'un électron soit bien décrit dans une base minimale, car dans cette dernière, l'électron est trop confiné dans l'espace, alors que la théorie quantique lui permet plus de liberté. La première amélioration consiste à décrire chaque orbitale atomique de valence, qui rentre en jeu pour former certaines liaisons, par deux orbitales de Slater, voir trois et même plus, (elles mêmes développées en une somme de gaussiennes). Les orbitales atomiques de valence sont alors mieux décrites lorsqu'on ajoute à la première contraction une seconde qui n'a pas la même taille (on parle alors de base double-zêta, ou triple zêta si on ajoute deux contractions). Ceci permet de donner plus de flexibilité à la base lors du calcul SCF en augmentant le nombre de paramètres variationnels. Par contre, les orbitales du coeur continuent à être décrite par une seule contraction. Une classe particulière de ce type sont les bases split-valence (SV) de Binkley , Gordon, et Pierto . Un exemple est la base SV 6-31G constituée de :

- une contraction de 6 gaussiennes qui décrit les électrons du coeur.
- une contraction de 3 gaussiennes, plus une autre gaussienne isolée (double-zêta) pour décrire chaque orbitale de valence.

V.4.c. Bases polarisées.

Les calculs effectués avec les bases définies précédemment conduisent quelquefois à des résultats erronés. On trouve par exemple que la géométrie d'équilibre de l'ammoniac est plane. L'origine du problème vient du fait que nous venons d'imposer moins de contraintes sur la taille des orbitales, alors que leur forme n'a pas évolué. Une première amélioration consiste à utiliser des orbitales de polarisation dont le moment angulaire est supérieur d'une unité à celui de la couche de valence, et qui permettent de mieux tenir compte de l'évolution des électrons dans différentes directions de l'espace. Pour les atomes H, He, Li, Be, on polarise la base avec une fonction p ; pour les atomes B à F, on polarise la base avec une fonction d et pour des atomes plus lourds on polarise avec des fonctions 2d, f, g, etc... Une base polarisée double-zêta s'écrit par exemple en utilisant la notation de Pople 6-31 G<sup>\*</sup> pour 6-31G(d) lorsque seuls les atomes lourds sont polarisées. Les orbitales de polarisation jouent un rôle très important, car elles permettent dans plusieurs cas de tenir compte de l'effet des atomes voisins.

#### V.4.d. Fonctions diffuses.

Pour permettre à chaque électron d'occuper davantage d'espace, afin de mieux garantir sa répartition, on ajoute aux fonctions définies précédemment d'autres fonctions dites diffuses. Il s'agit de contraction s et p dont le rôle est très significatif dans le cas des :

-molécules qui possèdent une paire libre d'électrons (S, P, etc...)

-anions

-molécules dans leurs états excités

-molécules dont l'énergie potentielle d'ionisation est très faible.

Un ou deux signes + dans la notation de la base, soient 6-31+G ou 6-31++G par exemple dans la notation de Pople, signifie que des fonctions diffuses sont respectivement associées aux seuls atomes lourds ou à tous les atomes.

En général, on utilise plusieurs types de notation pour désigner une base double ou triple zêta. En effet, dans le cas de la molécule d'eau  $(H_2O)$  par

exemple une base DZDP est donnée sous la forme :

(10s, 5p, 1d/ 5s, 1p) ------> [ 4s, 2p,1d/ 2s,1p ]

La première expression de la base donnée entre parenthèses, dite non contractée, signifie que le nombre de gaussiennes primitives est constitué de dix fonctions s et cinq fonctions p dans le cas de l'oxygène, et de 5 fonctions s dans le cas de l'hydrogène, alors que les orbitales d et p désignent bien évidemment les orbitales de polarisation. Quand à la deuxième expression de la base donnée entre crochets elle est dite base contractée, dans laquelle chaque contraction est une combinaison linéaire des gaussiennes primitives.

Dans notre travail les notations qui reviennent souvent sont les mêmes que celles proposées par Pople. Une base polarisée double zêta par exemple est notée 6-31G<sup>\*</sup>.

Une autre notation est aussi largement utilisée, et il s'agit des bases cc-pVnZ de Dunning [89Dun, 93Woo] qui signifient "Corrélation Consistent Polarised Valence triple-Zêta, lorsque n = 3 soit cc-pVTZ, ou quadruple Zêta, lorsque n = 4 soit cc-pVQZ, etc ...". Leur utilisation entraîne une meilleure optimisation que les bases décrites auparavant, car l'optimisation s'effectue d'abord au niveau de chaque atome. Leur efficacité réside également dans leur taille puisqu'une base cc-pVTZ est considérée comme étant l'équivalent d'une base 6-311+G(2df,2pd).

Dans le cas du chlore, par exemple, les expressions explicites des bases cc-pVTZ et cc-pVQZ s'écrivent respectivement:

fonctions primitives 
$$\begin{cases} (15s9p2d1f) \rightarrow [5s4p2d1f] \\ (16s11p3d2f1g) \rightarrow [6s5p3d2f1g] \end{cases}$$
 bases contractées

## VI. Calcul de structure.

#### VI.1. Le fichier d'entrée.

Le calcul d'une structure à l'équilibre par les méthodes *ab initio* est basé sur une procédure d'optimisation de l'énergie électronique. Pour ce faire, les programmes utilisés, tels que Gaussian par exemple, exigent une description de la géométrie de la molécule sous forme d'une matrice nommée Z, et dans laquelle on doit définir tous les paramètres de structure: les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres. Pour assurer la réussite d'un calcul, il faut utiliser une structure de départ approchée estimée à partir des éléments disponibles, en général la structure de molécules similaires déjà étudiées. On peut aussi calculer une première structure en utilisant un calcul de niveau HF, et une base de faible dimension, soit 3-21G par exemple. Le résultat trouvé sera ensuite le point de départ pour des calculs plus précis.

L'utilisation d'une structure de départ très éloignée du résultat final entraîne une augmentation très importante du temps de calcul, voire même un échec. Cette situation est très fréquente lorsqu'une molécule possède plusieurs puits de potentiel, donc plusieurs conformères car le programme calcule la géométrie optimisée du conformère dont la structure est plus proche de celle utilisée au départ, et celle-ci ne correspond pas forcément à la structure d'équilibre.

#### VI.2. Calcul de la géométrie optimisée.

La procédure d'un calcul d'optimisation de structure est dite itérative. Le programme calcule à chaque instant la dérivée première de l'énergie par rapport à chacune des coordonnées atomiques, ceci renseigne le programme sur les corrections à apporter à ces coordonnées pour que la structure se rapproche du point où l'énergie est minimale.

La procédure de calcul s'arrête lorsque quatre critères de convergence sont simultanément vérifiés : les forces agissant sur les noyaux sont inférieures à un certain seuil, la moyenne quadratique des forces est négligeable, le déplacement des noyaux dans l'étape qui suivrait est négligeable, la moyenne quadratique des déplacements des noyaux dans l'étape qui suivait est négligeable.

#### VI.3. Calcul du champ de force harmonique.

Lorsqu'on se place dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique, les constantes de forces sont définies comme les dérivées secondes de l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées nucléaires, au voisinage de la géométrie d'équilibre. Elle ne dépendent que du système de coordonnées dans lequel elles sont exprimées et elles sont données par:

$$f_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_e$$
(3.21)

-65-

où V est l'énergie potentielle de vibration de la molécule, et q les coordonnées internes de mouvement.

La détermination d'un champ de force expérimental exige la connaissance de plusieurs informations : fréquences de vibration, constantes de distorsion centrifuge, constantes d'interactions (de Coriolis par exemple), moyenne de l'amplitude de vibration dans l'axe de la liaison et suivant les axes perpendiculaires à la liaison, etc... Le calcul des constantes de force à partir des observables est connu sous le nom de problème inverse, et durant de nombreuses années, le calcul n'a été mené que pour quelques petites molécules dont le nombre d'atomes ne dépasse pas quatre à cinq.

D'une manière générale, le nombre de constantes de force à évaluer est au maximum égal à:

$$\frac{(3N-6)(3N-5)}{2}$$
(3.22)

N étant le nombre d'atomes.

Bien qu'il paraisse possible de réduire les dimensions du problème en utilisant les propriétés de symétrie moléculaire, la situation reste souvent délicate. Pour ce faire, on fait appel aux calculs *ab initio* pour calculer la matrice du champ de force connue sous le nom de hessienne. La double dérivation de l'énergie par rapport aux coordonnées de déplacement nucléaires peut être faite selon différentes méthodes :

- totalement numérique

- totalement analytique. Cette méthode ne peut pas être appliquée dans tous les cas, car pour certains types de fonctions d'ondes, on n'a pas accès aux dérivées secondes.

- mixte (gradients évalués analytiquement et constantes de force numériquement).

Les méthodes HF et MP2, largement utilisées, sont du type analytique et leur utilisation permet d'obtenir des résultats satisfaisants.

Au niveau Hartree-Fock, par exemple, ces constantes sont généralement surestimées de 20 à 30 %. Étant donné cette marge d'erreur, l'approximation harmonique est justifiée : elle contribue à l'erreur à hauteur de 2% environ.

Des comparaisons théorie-expérience ont montré que ces déviations sont

malgré tout systématiques, et des corrections sont alors possibles. Elles consistent à regrouper les éléments de même symétrie, puis pour chaque groupe, les facteurs correctifs sont optimisés pour reproduire les valeurs expérimentales quand on en dispose.

#### VI.4. Outils informatiques [95Lee].

Les diverses approches utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger de première espèce sont mises en oeuvre de façon pratique au sein de logiciels performants de chimie quantique. Comme logiciels, il y a par exemple ACES, CADPAC, GAUSSIAN, MOLCAS, MOLPRO, PSI et TITAN. Dans notre travail, nous avons utilisé le programme "GAUSSIAN" avec ces

deux versions de 1992 [92Gau] et de 1994 [94Gau]. Ce programme a fait preuve d'une grande efficacité puisqu'il tient compte de plusieurs types d'orbitales telles que s, p, sp, d, pd, f, g, etc...

Ce type de programmes fonctionment sur des micro ordinateurs et leur utilisation s'est avérée très coûteuse du point de vue capacité de mémoire et temps de calcul lorsqu'il s'agit des méthodes de niveau très élevé.

## VII. Conclusion

Les calculs *ab initio* sont très utiles pour prédire certaines propriétés moléculaires telles que les fréquences de vibrations, les constantes de rotation, le champ de force harmonique et anharmonique,etc... Quand aux problèmes de structures, le problème reste à traiter en procédant souvent à des comparaisons théorie-expérience et en traitant chaque type de paramètre de structure à part, c'est à dire les angles d'un côté et les longueurs de liaisons de l'autre côté.

# Bibliographie.

34Møl.	C. Møller, M. S. Plesset, <i>Phys. Rev.</i> <b>46</b> , 618 (1934).
76Woo.	R. G. Wooley, Chem. Phys. Lett. 44, 73 (1976).
77Woo.	R. G. Wooley, B. G. Wooley, B. T. Sutcliffe, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 45, 393 (1977).

- 86Her. W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *ab initio Molecular Orbital Theory Wiley*, New York (1986).
- 89Dun. T. H. Dunning, Jr, J. Chem. Phys. 90, 1007 (1989).
- 89Riv. J. L. Rivail, Element de chimie quantique à l'usage des chimistes, Inter Eds/Eds du CNRS, (1989).
- 92Gau. A quantum chemistry package written by M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzales, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahm, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, *Gaussian 92*, Pittsburg (1992).
- 92Lal. J. R. Lalanne, R. Boisgard, D. Chartier, A. Ducasse, J. Hoarau, M. B. Mauhourat, C. Raballand, J. C. Rayez, F. Rivol, C. Rullière, B. Veypet, Structure électronique et liaison chimique, Eds Masson, Paris (1992).
- 92Per. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* 45, 13244 (1992).
- 92Pop. J. A. Pople, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* 199, 557 (1992).
- 93Joh. B. G. Johnson, P. M. W. Gill, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 98, 5612 (1993).
- 93Woo. D. E. Woon, T. H Dunning, Jr, J. Chem. Phys. 99, 1914 (1993).
- 94For. J. B Foesman, Æleen Frisch, Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods. A guide to using Gaussian (1994).
- 94Gau. Site internet: www. gaussian.com.
- 95Lee. T. J. Lee, G. E. Scuseria, Quantum Mechanical Electronic Structure Calculations with Chemical Accuracy, S. R. Langhoff. Eds, Kluwer Academic Publishes, Dordrecht, Vol 13, 47 (1995).
- 95Fin. J. W. Finley, P. J. Stephens, J. Mol. Struct. 357, 225 (1995).
- 96Lan. C. R. Landis, Advances in Molecular Structure Research, M. Hargittai, I. Hargittai, Eds. JAI Press, Vol 2, 129 (1996).

# CHAPITRE 4: Calcul de structure par les méthodes ab initio

I. Introduction	.70
A. Les angles de valence	.70
II. Rappel des études antérieures	70
III. Influence de la méthode sur la précision	71
III.1. Comparaison entre HF et MP2	71
III.1.a. Comparaison quantitative (étude statistique)	71
III.1.b. Analyse et interprétation graphique	77
III.1.c. Conclusion	80
IV. Influence de la base sur la précision	80
V. Effet du type de liaison sur la précision	80
V.1. Les angles $\angle$ H-CC, $\angle$ H-C-X (X= F, Cl, Br), $\angle$ Y=C-X (X= H, F, Cl	, Br
et Y ≡ O, S, Se)	81
V.2. Les angles $\angle X$ -P-Y où X, Y= H, F, Cl	86
V.3. Les angles ∠X-N=O où X≡ H, F, Cl	88
V.4. Les angles ∠X-O-Y où X≡ H, F, Cl, O	90
V.5. Autres types d'angles	91
V.6. Les angle $\angle$ H-O-O et $\tau$ (H-O-O-H)	93
V.7. Effet des électrons du cœur	94
V.8. Conclusion	94
VI. Les méthodes empiriques: comparaison entre les DFT et MP2	.94
VI.1. Introduction	94
VI.2. Comparaison entre B3LYP, B3P86 et MP2	95
VI.3. Conclusion	95
B. Les longueurs de liaisons	.99
VII. Correction des résultats du calcul (offset)	.99
VII.1. La liaison C-Cl	99
VII.2. La liaison C≡C	101
VII.3. Conclusion	103
Bibliographie1	104

# I. Introduction.

Depuis le début des années quatre vingt, la chimie quantique n'a cessé de progresser. Il est à ce titre logique de voir la place de plus en plus importante qu'occupent les données théoriques chiffrées dans les articles. A cela deux raisons au moins :

- la prise en compte de la corrélation électronique dans différents développements théoriques (exemple : MP2, CCSD(T), etc...).

- la puissance énorme des outils informatiques.

Les calculs *ab initio* peuvent maintenant être effectués à l'aide de microordinateurs. Ces calculs sont utiles pour estimer plusieurs grandeurs spectroscopiques telles que les constantes de rotation, le moment dipolaire, le champ de force, etc...

Dans ce chapitre, nous procédons à des comparaisons systématiques entre les structures *ab initio* et expérimentales. Nous allons nous intéresser d'abord aux angles de valences puis aux longueurs de liaisons interatomiques.

# A. Les angles de valence.

# II. Rappel des études antérieures.

Les calculs *ab initio* semblent constituer un bon moyen pour déterminer les angles de liaisons à l'équilibre d'une molécule isolée. En effet Defrees et coll. [84Def] ont montré qu'un calcul de cette nature, basé sur une procédure d'optimisation de l'énergie potentielle, permet de reproduire les angles de liaisons avec une précision estimée à 1,5°. Mais il faut spécifier qu'il s'agissait de calculs de niveau HF en utilisant la base 6-31G\* de taille très modeste. De plus la comparaison a été réalisée en utilisant un échantillon de molécules dont la structure à l'équilibre n'était connue qu'approximativement. De son côté, Boggs [92Bog] a montré qu'un calcul HF réalisé en utilisant une base double zêta et sans orbitales de polarisation peut reproduire les angles de liaisons avec une précision de quelques dixièmes de degrés. Enfin Lee et coll.[95Lee] ont sélectionné un petit échantillon de six molécules et ils ont montré qu'un calcul *ab initio* obtenu dans le cadre de théorie CCSD(T) de niveau très élevé et en utilisant une base suffisamment étendue, cc-pVTZ ou cc-pVQZ, permet d'obtenir des résultats en général très précis.

Toutes ces études montrent que la précision des angles de liaisons *ab initio* dépend à la fois de la méthode, de la base utilisée et éventuellement d'autres

facteurs (configuration électronique, type de liaison, etc...)

Pour apporter des réponses plus claires et plus fiables à ce problème, nous avons repris ces études comparatives d'une manière plus systématique en étudiant l'influence que peuvent avoir la méthode et la base sur un résultat *ab initio*. Nous avons également examiné l'influence de la nature des atomes sur la qualité d'un résultat.

#### III. Influence de la méthode sur la précision.

Nous avons d'abord testé une étude comparative entre les (deux) méthodes les plus courantes et les moins coûteuses soient HF et MP2. Ensuite nous avons comparé les méthodes MP2 aux méthodes DFT (Théorie de la Fonctionnelle de Densité). Des comparaisons avec d'autres méthodes de niveau plus élevé sont parfois nécessaires lorsque ni HF ni MP2 ne sont fiables.

#### III.1. Comparaison entre HF et MP2.

Pour effectuer cette comparaison, nous avons sélectionné une série de molécules dont la structure à l'équilibre est bien connue et pour lesquelles suffisamment de résultats *ab initio* sont acquis soit dans la littérature, soit en faisant des calculs au laboratoire. Pour ce faire nous avons regroupé et réparti sur deux tableaux (4.1) et (4.2), les résultats obtenus lors d'un calcul HF, puis MP2 en utilisant successivement, pour les deux méthodes, les bases double zêta 6-31G\* et 6-31G\*\*, puis les triple zêta 6-311G\*\* et 6-311+G\*\*. Nous constatons alors que dans la plupart des cas les résultats MP2 sont plus précis que ceux obtenus dans le cadre HF, bien que cette dernière soit parfois largement suffisante pour déterminer les angles de liaisons.

#### III.1.a. Comparaison quantitative (étude statistique).

Pour chaque base et chaque méthode nous avons calculé les paramètres statistiques suivants :

*L'erreur moyenne* :` Elle est donnée par :

$$\overline{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |e_i| \tag{4.1}$$

où  $e_i = \theta_i^{exp} - \theta_i^{calc}$
et permet de déterminer la valeur de l'éventuelle erreur systématique.

L'écart type:

Il est donné par:

$$s = \left[\frac{1}{n-1}\sum_{i} (|e_{i}| - \overline{\Delta})^{2}\right]^{1/2}$$
(4.2)

et permet d'estimer l'incertitude sur l'erreur systématique.

Le domaine:

C'est la différence entre la plus grande erreur et la plus petite, soit :

$$D = e_{max} - e_{min} \tag{4.3}$$

La médiane des valeurs absolues des résidus: Elle est définie par :

$$MAD = médiane |e_i - médiane(e_i)|$$
(4.4)

Ce paramètre n'est pas sensible à la présence d'éventuels points aberrants, il permet donc de calculer un écart type robuste :

$$\mathbf{s}_{\mathbf{r}} = \frac{\mathbf{MAD}}{0.6745} \tag{4.5}$$

Le test de Wilcoxon:

C'est un test non paramétrique qui permet de comparer deux, ou plusieurs méthodes entre elles. Il permet de décrire la répartition des résidus autour de zéro ainsi que leurs ordres de grandeur

Pour effectuer le test de Wilcoxon on procède de la manière suivante:

\*) on calcule les résidus et ensuite leurs valeurs absolues.

- \*) on range les valeurs absolues des résidus dans l'ordre croissant.
- \*) à chaque résidu on attribue un indice (i= 1, 2, 3,....., n). Lorsque deux, ou plusieurs résidus, sont égaux les indices que l'on doit leur attribuer ne sont autres que la moyenne des indices initialement attribués.
- \*) à chaque indice on attribue le signe réel du résidu de départ.
- \*) on calcule la somme des indices de même signe, soient TW<sub>+</sub> et TW<sub>-</sub>
- \*) enfin le test de Wilcoxon est TW= max(TW\_+,  $|TW_-|$ )

Le terme TW est calculé pour chaque méthode et la meilleure méthode est celle au TW est le plus élevé.

Les paramètres statistiques ainsi obtenus montrent avec plus de certitude

		Exp		H	IF	Μ	IP2		
		Valeur	type	-, s	6-31G*	6-31G**	6-31G*	6-31G**	Références
CHOCI	∠0=С-Н	126,49	θz	4	126,02	126,19	126,34	126,34	[ 83Dav, a, a, a, a]
	∠0=C-Cl	123,07	$\theta_{z}$	1	123,25	123,14	123,70	123,78	[ 83Dav, a, a, a, a]
CHF <sub>3</sub>	∠H-C-F	110,35	$\theta_{e}$	34	110,44	110,50	110,47	110,43	[ 78Kaw, a, a, a, a]
CH <sub>3</sub> Cl	∠H-C-Cl	108,46	$\theta_{e}$	3	108,43	108,40	108,88	108,99	[ 97Dem1, a, a, a, a]
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	∠F-C-F	108,49	$\theta_{e}$	60	108,58	108,35	108,85	108,94	[ 78Hir, a, 94Ray, a, 94Ray]
	∠н-с-н	112,80	$\theta_{e}$	60	112,44	112,40	112,80	112,61	[ 78Hir, a, 94Ray, a, 94Ray]
CH <sub>2</sub> O	∠ <b>H</b> -C=0	121,78	$\theta_{e}$		122,20	122,10	122,20	122,24	[ 97Dem1, 89Mil, 89Mil, 89Mil, 89Mil]
CH <sub>3</sub> F	∠H-C-F	108,80	θe	30	109,09	109,20	109,11	109,27	[ 87Ega, a, a, a, a]
H <sub>2</sub> O	∠н-о-н	104,48	$\theta_{e}$	00	105,50	105,90	104,00	103,90	[79Hoy, 79Def, 83Min, 79Def, 83Min]
HOCI	∠H-O-Cl	103,21	θ	60	105,10	105,20	102,70	102,50	[ 86Hir, 82Fra, a, 95Dib, a]
NH <sub>3</sub>	∠H-N-H	106,75	$\theta_{e}$		107,58	107,60	106,40	106,10	[ 98Mar, 79Def, 91Won, 79Def, <b>a</b> ]
PH <sub>3</sub>	∠н-р-н	93,45	$\theta_{e}$	9	95,40	95,60	94,66	94,56	[ 96Dre, 85Fri, 88Bre, 92Wib, 89Spa]
H <sub>2</sub> S	∠H-S-H	92,23	θe		94,40	94,40	93,35	92,80	[ 95Mar1, 85Fri, a, 92Wib, 89Spa]
CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	∠H-C=C	119,75	$\theta_{Z}$	80	120,62	1 <b>20,</b> 51	120,35	120,23	[ 82Nak1, a, a, a, a]
	∠CI-C=C	123,00	$\theta_{Z}$	30	122,77	122,80	122,58	1 <b>22,</b> 55	[ 82Nak1, a, a, a, a]
CHCl <sub>3</sub>	∠H-C-Cl	108,23	$\theta_{Z}$	2	107,59	107,58	107,65	107,54	[98Dem, a, a, a, a]
CH <sub>2</sub> CO	∠H-C-C	119,12	$\theta_{e}$	33	119,33	119,20	119,60	119,33	[ 92Bro, 94Dem1, a, a, a]
CH <sub>3</sub> CN	∠H-C-C	110,10	$\theta_{e}$	30	109,84	109,78	110,08	110,02	[92LeG,94Dem1,a,94Dem1,a]
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	∠H-C-C	121,47	$\theta_{e}$	20	121,81	121,74	121,71	121,56	[94Dem1,94Dem1, a,94Dem1, a]
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	∠H-C-C	111,20	$\theta_m^{\rho}$	10	111,20	111,22	111,17	111,18	[90Har, 94Dem1, a, 94Dem1, a]
CH2CC	∠H-C-C	121,20	$\theta_{e}$	20	121,52	121,42	121,84	121,69	[ 93Got, 94Dem1, a, 94Dem1, a]
CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	∠H-C-C	120,90	$\theta_{e}$	50	121,17	121,00	121,38	121,16	[ 87Ohs, 94Dem1, a, 94Dem1, a]
CH <sub>3</sub> CCH	∠H-C-C	110,70	$\theta_{e}$	50	110,62	110,57	110,85	110,82	[93LeG1,94Dem1, a,94Dem1, a]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	∠CI-C-CI	112,10	$\theta_{Z}$	18	112,90	112,82	113,03	113,18	[ 87Dun, 93Wib, a, 93Wib, a]
	∠н-с-н	111,96	$\theta_{Z}$	3	111,10	111,27	110,90	110,73	[ 87Dun, 93Wib, a, 93Wib, a]
HNO	∠H-N=O	108,28	$\theta_Z$	30	108,80	108,90	107,40	107,20	[ b, 90Hari, a, 93Rob, a]
PH <sub>2</sub> F	∠H-P-H	92,00	θe	20	93,67	93,70	93,93	92,21	[96Dre, a, a, a, a]

PH2Cl CClFO	∠H-P-H ∠O=C-F	92,80 123,70 126.00	θ <sub>e</sub> θ <sub>z</sub> θ <sub>z</sub>	20 25 23	94,47 124,12 125 76	94,56 124,12 125 76	93,58 124,22 126,42	93,37 124,22 126,42	96Dre, a, a, a, a]   93Hei, a, a     93Hei, a, a
COCl <sub>2</sub>	∠0=C-Cl ∠Cl-C=0	120,00 124,05	θ <sub>e</sub>	12	123,43	123,43	123,89	120,42 123,89	[ 85Yam, 92Bru, 92Bru ]
F <sub>2</sub> CO	∠F-C=O	126,15 109 92	θz A.	8 00	125,86 110.37	125,86 110.37	126,26	126,26	[80Nak, a, a]
ONCI	∠r-n=0 ∠o-n-cl	10 <i>3,</i> 92 113 <i>,</i> 40	θ <sub>e</sub>	00	110,97 112,90	110,37	113,98	110,38 113,98	[94Har, 91Dur, 91Dur]
CIOCI	∠CIOCI	110,88	θe	1	113,00	113,00	110,70	110,70	[ 83Nak, 92Rod, 94Gim ]
SO <sub>2</sub> PE	∠O=S=O	119,33 97 57	θe θe	0 4	118,80 97 10	118,80 97 10	119,80 97.61	119,80 97.61	[ 93Fla, 92Bon, 89Spa ] [ 96Ben 86Her a ]
NF <sub>3</sub>	∠r-r-r ∠r-N-F	102,2	θe	•	102,68	102,68	101,67	101,67	[ 88Mac, 88Mac ,88Mac ]
S <sub>2</sub> O	∠S=S=O	117,88	θ <sub>e</sub>	2	117,37	117,37	117,88	117,88	[90Pau, 90Pau, a]
SF <sub>2</sub>	∠F-S-F	98,10	<sup>ө</sup> е		98,30	98,30	99,24	99,24 	[ 96Alt, 86Her, a ]
Moyenne <sup>i</sup> Ecart type <sup>j</sup>					0,64 0,61	0,65 0,64 2.08	0,50 0,41	0,46 0,33	
Domaine <sup>k</sup> Moy/Ec tp <sup>1</sup>					1,06	2,98 1,01	2,99 1,23	2,37 1,38	
MAD <sup>m</sup> s <sub>r</sub> <sup>n</sup>					0,51 0, <b>7</b> 6	0,40 0,59	0,36 0,53	0,36 0,54	
T <sup>p</sup>					527	522	551,5	539,5	

a) Calculs effectués au laboratoire. b) La structure  $r_z$  est recalculée, voir Chapitre(6).

<sup>i</sup>) 
$$\overline{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |e_i|$$
 ( $\mathbf{e}_i = \theta_i^{\text{exp}} - \theta_i^{\text{calc}}$ ), <sup>j</sup>)  $\sigma = \left[\frac{1}{n-1} \sum_i (|e_i| - \overline{\Delta})^2\right]^{1/2}$ , <sup>k</sup>)Domaine =  $\mathbf{e}_{\text{max}} - \mathbf{e}_{\text{min}}$ , <sup>l</sup>)Rapport moyenne/écart type,  
<sup>m</sup>)MAD = médiane  $|\mathbf{e}_i - \text{médiane}(\mathbf{e}_i)|$ , <sup>n</sup>) $s_r = \frac{MAD}{0.6745}$ , <sup>p</sup>)T: test de Wilcoxon.

Tableau 4.1: Comparaison entre les méthodes HF et MP2 en utilisant les bases 6-31G\* et 6-31G\*\*.Les angles sont exprimés en degrés.

		j	<u>Exp</u>		F	łF	N	<b>1</b> P2	
		Valeur	type	e, s	6-311G**	6-311+G**	6-311G**	6-311+G**	Références
CHOC1	∠0=С-Н	126,49	θz	4	126,70	126,37	126,65	126,23	[ 83Dav, a, a, a, a]
	∠0=C-Cl	123,07	$\theta_{z}$	1	123,01	123,05	123,64	123,59	[ 83Dav, a, a, a, a]
CHF <sub>3</sub>	∠H-C-F	110,35	$\theta_{e}$	34	110,42	110,48	110,29	110,43	[ 78Kaw, a, a, a, a]
CH <sub>3</sub> Cl	∠H-C-Cl	108,46	$\theta_{e}$	3	108,18	108,24	108,97	109,01	[97Dem1, a, a, a, a]
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	∠F-C-F	108,49	$\theta_{e}$	60	108,42	108,23	108,93	108,51	[ 78Hir, a, a, a, a]
	∠н-с-н	112,80	$\theta_{e}$	60	112,93	112,99	113,12	113,62	[ 78Hir, a, a, a, a]
CH <sub>2</sub> O	∠H-C=0	121,78	$\theta_{e}$		122,08	121,94	122,17	121,94	[ 97Dem1, 89Mil, a, 89Mil, a]
CH <sub>3</sub> F	∠H-C-F	108,80	θe	30	108,95	108,74	109,20	108,74	[ 87Ega, a, a, a, a]
H <sub>2</sub> O	∠н-о-н	104,48	$\theta_{e}$	00	105,46	106,10	102,50	103,44	[ 79Hoy, 89Kit, 89Kit, 95Dib, a]
HOCI	∠H-O-Cl	103,21	$\theta_{e}$	60	105,69	104,93	101,50	101,70	[ 86Hir, a, a, a, a]
NH3	∠H-N-H	106,75	$\theta_{e}$		107,45	108,38	105,97	107,37	[ 98Mar, a, a, a, a]
PH3	∠H-P-H	93,45	$\theta_{e}$	9	95,72	95,68	94,26	94,30	[96Dre, a, a, a, a]
H <sub>2</sub> S	∠H-S-H	92,23	$\theta_{e}$		94,19	94,16	94,17	92,09	[ 95Mar1, a, a, a, a]
CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	∠H-C=C	119,75	$\theta_{Z}$	80	120,45	120,47	120,10	120,14	[ 82Nak1, a, a, a, a]
	∠Cl-C=C	123,00	$\theta_{Z}$	30	122,86	122,85	122,47	122,49	[ 82Nak1, a, a, a, a]
CHCl <sub>3</sub>	∠H-C-Cl	108,23	$\theta_{Z}$	2	107,60	107,63	107,47	107,57	[ 98Dem, a, a, a, a]
CH <sub>2</sub> CO	∠H-C-C	119,12	$\theta_{e}$	33	119,14	119,14	119,13	119,12	[92Bro, 94Dem1, a, 94Dem1, a]
CH <sub>3</sub> CN	∠H-C-C	110,10	$\theta_{e}$	30	109,70	109,65	109,93	109,89	[92LeG, 94Dem1, a, 94Dem1, a]
H <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	∠H-C-C	121,47	$\theta_{e}$	20	121,68	121,66	121,43	121,41	[94Dem1,94Dem1,a,94Dem1,a
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	∠H-C-C	111,20	θm <sup>ρ</sup>	10	111,19	111,19	111,13	111,15	[ 90Har, 94Dem1, a, 94Dem1, a]
CH <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub>	∠H-C-C	120,90	$\theta_{e}$	50	120,96	120,92	120,90	120,87	[870hs, 94Dem1, a, 94Dem1, a]
CH <sub>3</sub> CCH	∠H-C-C	110,70	$\theta_{e}$	50	110,43	110,42	110,65	110,61	[93LeG1,94Dem1, a,94Dem1, a]
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	∠CI-C-Cl	112,10	$\theta_{z}$	18	112,74	112,69	113,19	113,05	[ 87Dun, a, a, a, a]
	∠н-с-н	111,96	$\theta_{\mathbf{Z}}$	3	111,76	111,67	111,05	110,86	[ 87Dun, a, a, a, a]
HNO	∠H-N=O	108,28	$\theta_{z}$	30	109,30	109,37	107,68	107,93	[ c, 90Hari, a, 93Rob, 93Rob]
PH <sub>2</sub> F	∠н-Р-Н	92,00	$\theta_{e}$	20	93,81	94,24	93,44	93,96	[ 96Dre, a, a, a, a]
PH <sub>2</sub> Cl	∠H-P-H	92,80	$\theta_{e}$	20	94,53	94,54	92,96	93,04	[ 96Dre, a, a, a, a]

OCOCIF	∠O=C-F	123,70	$\theta_{z}$	25	124,36	124,10	124,44	123,93	[ 93Hei, a, a, a, a ]
	∠O=C-Cl	126,00	θz	23	125,60	125,/1	126,23	126,56	[ 93Hei, a, a, a, a ]
COCl <sub>2</sub>	∠CI-C=O	124,05	θe	12	123,51	123,47	123,90	123,79	[ 85Yam, a, a, a, a ]
F <sub>2</sub> CO	∠F-C=O	126,15	θz	8	125,86	125,87	126,22	126,26	[ 80Nak, a, a, a, a ]
CINO	∠CI-N=O	113,40	$\theta_{e}$	00	112,92	113,26	114,26	114,38	94Har, a, a, a, a
Cl <sub>2</sub> O	∠Cl-O-Cl	110,88	$\theta_{e}$	1	113,67	114,06	111,62	112,03	[ 83Nak, a, a, a, a ]
SO <sub>2</sub>	∠0=S=0	119,33	$\theta_{e}$	0	118,73	118,63	119,32	119,32	[ 93Fla, a, a, a, a ]
PF <sub>3</sub>	∠F-P-F	97,57	$\theta_{e}$	4	97,24	97,26	97,64	97,63	[ 96Ben, a, a, a, a ]
NF <sub>3</sub>	∠F-N-F	102,2	$\theta_{e}$		103,01	103,00	102,25	102,19	[ 88Mac, a, a, a, a ]
S <sub>2</sub> O	∠s=s=0	117,88	$\theta_{e}$	2	117,28	117,50	117,58	117,72	[ 90Pau, a, a, a, a ]
SF <sub>2</sub>	∠F-S-F	98,10	$\theta_{e}$		97,82	97,27	99,30	98,56	[96Alt, a, a, a, a ]
FNO	∠F-N=O	109,92	$\theta_{e}$	00	110,59	110,56	110,65	110,51	[94Har , a, a, a, a ]
Moyenne i					0,68	0,78	0,51	0,45	
Ecart type j					0,69	0,84	0,51	0,44	
Domaine <sup>k</sup>					3,42	4,01	3,42	3,20	
Moy/Ec tp <sup>1</sup>					0 <i>,</i> 97	0,92	1,02	1,03	
MAD <sup>m</sup>					0,47	0,44	0,34	0,37	
s <sub>r</sub> <sup>n</sup>					0,70	0,66	0,51	0,55	
T <sup>p</sup>					533	510	434,5	470	

a) Calculs effectués au laboratoire. b) La structure r<sub>z</sub> est recalculée, voir Chapitre(6).

<sup>i</sup>) 
$$\overline{\Delta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |e_i|$$
 ( $e_i = \theta_i^{exp} - \theta_i^{calc}$ ), <sup>j</sup>)  $\sigma = \left[\frac{1}{n-1} \sum_i (|e_i| - \overline{\Delta})^2\right]^{1/2}$ , <sup>k</sup>)Domaine =  $e_{max} - e_{min}$ , <sup>l</sup>)Rapport moyenne/écart type,  
<sup>m</sup>)MAD = médiane  $|e_i - médiane(e_i)|$ , <sup>n</sup>)  $s_r = \frac{MAD}{0.6745}$ , <sup>p</sup>)T: test de Wilcoxon.

Tableau 4.2: Comparaison entre les méthodes HF et MP2 en utilisant les bases 6-311G\*\* et 6-311+G\*\*. Les angles sont exprimés en degrés. l'efficacité de la méthode MP2, bien que le test de Wilcoxon ne permet pas de montrer une meilleure distribution des résidus par rapport à l'origine dans le cas MP2 que dans le cas HF.

#### III.1.b. Analyse et interprétation graphique.

Pour cette représentation nous disposons de huit graphes qui correspondent respectivement à HF, MP2/6-31G\* ; HF, MP2/6-31G\*\* ; HF, MP2/6-311G\*\* et HF, MP2/6-311+G\*\*.

L'observation et la description de la répartition du nuage de points par rapport à l'origine (la droite d'équation y = 0), constituent un bon point de départ pour estimer la précision de chaque méthode. Ainsi, les graphes (4.1), (4.3), (4.5) et (4.7) obtenus en utilisant les résidus engendrés lors d'un calcul HF en prenant comme bases 6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\*\* et 6-311+G\*\* respectivement, montrent une concentration de points de part et d'autre de l'origine dans une gamme de précision comprise entre -3,0° et +0,5° et cela pour toutes bases confondues.

En parallèle, nous avons établi les graphes (4.2), (4.4), (4.6) et (4.8) à partir des résidus engendrés lors d'un calcul MP2 et en utilisant les mêmes bases que précédemment c'est-à-dire 6-31G\*, 6-31G\*\*, 6-311G\*\* et 6-311+G\*. Ainsi les graphes obtenus montrent une répartition et une concentration des points de part et d'autres de l'origine plus proche de l'origine que dans le cas HF dans une gamme comprise entre  $-1,5^{\circ}$  et  $+0,5^{\circ}$ . Cette répartition possède la particularité d'être uniforme et régulière car nous avons autant de résidus de signes positifs que de signes négatifs.

L'utilisation d'un calcul MP2 améliore sensiblement les résultats et permet de diminuer le nombre d'exceptions. Ces dernières portent sur des molécules faisant intervenir des atomes lourds comme le chlore, le phosphore, le soufre, etc... Par exemple H<sub>2</sub>C=CCl<sub>2</sub>, PH<sub>3</sub>, PH<sub>2</sub>Cl, PH<sub>2</sub>F, H<sub>2</sub>S, F<sub>2</sub>S, etc... Une première hypothèse consiste à remettre en cause les bases utilisées, d'où la nécessité d'étudier l'effet du choix de la base sur la précision d'un calcul. D'autres exceptions font leur apparition dans le cas des molécules légères, contenant du fluor, de l'oxygène ou de l'azote, c'est le cas par exemple de HNO, FNO, et CINO. Dans ce cas on peut supposer qu'en plus du problème lié au choix de la base, il peut y avoir un autre problème lié au traitement de la corrélation des électrons. Cela veut dire qu'il est intéressant de faire appel à d'autres méthodes de niveau plus élevé telles que CCSD(T) par exemple, ou bien des méthodes de nature empirique telles que les DFT.



les résidus sont en ordonnée et l'abscisse correspond à la numérotation molécules représentées par des indices i= 1, 2,.....n.



les résidus sont en ordonnée et l'abscisse correspond à la numérotation molécules représentées par des indices i= 1, 2,....n.

Enfin des exceptions notables méritent d'être soulignées et portent sur des molécules de type HOCl, ClOCl, etc..., qui font partie d'une série de molécules de type  $XO_nY$ , où X, Y = H, F, Cl, O, etc... et n = 1, 2,...,qui posent énormément de problèmes lorsqu'on veut déterminer leurs propriétés par les calcus *ab initio* [94Gim]. Et là nous avons une raison de plus pour essayer d'autres méthodes de calcul.

#### III.1.c. Conclusion.

D'une manière générale la méthode MP2 est nettement meilleure que HF. Cependant, la diversité des types de liaisons qui peuvent intervenir pour former un angle de valence, et la nature des atomes qui constituent une molécule, font qu'une étude plus pointue doit être menée pour mieux examiner l'effet du choix de la base sur la précision d'un calcul MP2, ce qui nous permettra éventuellement de déterminer les limites de validité de la méthode en question.

#### IV. Influence de la base sur la précision.

En se plaçant dans le cadre MP2, nous avons étudié la variation des résidus en fonction de l'extension de la base. Pour cela, nous avons adopté deux présentations : la première est sous forme de tableaux dans lesquels figurent les valeurs des angles pour différentes bases, alors que la deuxième est graphique.

En fait, pour chaque molécule et en fonction des atomes qui la constituent, il existe une base limite capable de reproduire les angles de valence avec une précision qui peut être bonne, si la méthode choisie est adéquate , et au delà de laquelle le résultat ne s'améliore plus significativement.

Le tableau (4.1) montre que la base 6-31G<sup>\*\*</sup> est meilleure que 6-31G<sup>\*</sup> pour les molécules qui contiennent de l'hydrogène et donc pour lesquelles la polarisation est importante. Pour comprendre ces évolutions, nous avons envisagé l'étape suivante.

# V. Effet du type de liaison sur la précision.

D'une manière générale, il est très délicat de définir à priori une base standard, capable de donner des bons résultats à coup sûr. La bonne méthode est d'essayer des bases de plus en plus grandes jusqu'à ce qu'on observe la convergence. Suivant cette procédure, il paraît possible de définir pour chaque angle, et en fonction du nombre total d'atomes qui constituent la molécule, une base bien adaptée qui permette d'obtenir des résultats précis.

# V.1. Les angles $\angle$ H-CC, $\angle$ H-C-X (X = F, Cl, Br), $\angle$ Y=C-X (X = H, F, Cl, Br et Y = O, S, Se).

La possibilité de reproduire l'angle HCC par un calcul *ab initio* a été établie par Demaison et coll. [94Dem] pour mieux estimer les angles CCH<sub>t</sub>, CCH<sub>c</sub> et CCH de l'acrylonitrile. Cependant, nous avons repris cette étude pour pouvoir enchaîner avec d'autres types d'angles tels que  $\angle$ H-C-X, où X = F, Cl, Br et  $\angle$ Y=C-X où X = H, F, Cl, Br et Y = O, S, Se.

Nous avons donc regroupé une série de données classées en fonction de chaque type d'angle dans les tableaux (4.3), (4.4) et (4.5). La présentation graphique des résidus témoigne facilement de l'efficacité des bases triple zêta, polarisées. En effet, dans le cas de l'angle  $\angle$ H-CC, l'utilisation des bases de plus en plus étendues entraîne une amélioration progressive des résultats. Mais, dès qu'on dépasse la base 6-311G(d,p) aucune évolution significative n'est enregistrée. Quant à la précision, elle est estimée à environ 0,2° en calculant l'écart type des valeurs absolues des résidus. La précision expérimentale est donc atteinte.

D'autre part, le cas des angles  $\angle$ H-C-X, où X = F, Cl, Br, et  $\angle$ Y=C-X où X = H, F, Cl, Br, et Y = O, S, Se, montre nettement l'inutilité d'utiliser une base trop grande, car la base 6-311G(2d,p) paraît largement suffisante, et elle permet de donner des résultats avec une précision de 0,3°. On note cependant que l'angle  $\angle$ O=C-Cl de CHOCl obtenu par les calculs *ab initio* converge vers une valeur moyenne qui vaut 123,65° alors que la valeur expérimentale est de 123,07°. La situation est identique pour l'angle  $\angle$ O=C-Cl de CFOCl puisque les valeurs *ab initio* valent en moyenne 126,5° alors que la valeur expérimentale est de 126,00°. Ce désaccord *ab initio*-expérience nous conduit à fournir trois hypothèses au moins :

- les structures expérimentales ne sont pas précises
- la méthode MP2 manque d'efficacité dans ces cas particuliers
- les bases utilisées ne sont pas assez étendues

Les deux dernières hypothèses ont pu être testées dans le cas de CHOCl en utilisant d'autres méthodes et d'autres bases suffisamment larges dans la plupart des cas. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau (4.6) et leur

Chap	oitre	4:	Calcul	de	structure	par	les	méthodes	ab	initio
					and the second se					

	<u> </u>					6-311	6-311+
	Exp	6-31G*	6-31G**	6-311G**	6-311+G**	G(2d,p)	G(2d,p)
CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	119,75	120,35	120,23	120,10	120,14	120,02	120,03
CH <sub>2</sub> CO	119,12	119,60	119,33	119,13	119,12		
CH <sub>3</sub> CN	110,10	110,08	110,02	109,93	109,89		
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	121,47	121,71	121,56	121,43	121,41		
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	111,20	111,17	111,18	111,13	111,15		
CH <sub>2</sub> =CC	121,20	121,84	121,69	121,43	121,38		
CH <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub>	120,90	121,38	121,16	120,90	120,87		
CH <sub>3</sub> CCH	110,70	110,85	110,82	110,65	110,61		
Moyenne	,	0,32	0,21	0,14	0,15		
Ecart type		0,26	0,18	0,13	0,14		
Domaine		0,67	0,57	0,52	0,60		

**Tableau 4.3: évolution des angles ∠H-CC en fonction de l'extension de la** 

base.



Graphes 4.9 et 4.10: évolution des résidus en fonction de l'extension de la base.

∠H-C=Y Y=O,S,Se	Exp	6-31G*	6-31G (d,p)	6-311 G(d,p)	6-311+ G(d,p)	6-311G (2d,p)	6-311+ G(2d,p)	6-311+G (2d,2p)	6-311G (2df,2pd)	6-311+G (2df,2pd)	6-311+G (3df,2pd)
HCOCI	126,49	126,34	126,34	126,65	126,23	127,25	126,58	126,59	127,01	126,36	126,23
H2CO	121,78	122,20	122,24	122,17	121,94	121,96	121,68	121,67	122,12	121,82	121,76
H2CS	121,87 a	121,99	122,04	121,91	121,88	121,99	121,95	121,75	121,90	121,90	121,80
H2CSe	121,48 <sup>b</sup>	121,63	121,66	121,51	121,48	121,53	121,52	121,43	121,56	121,56	121,52
∠F-C=Y											
Y=O,S,Se											
OCCIF	123,70	124,22	124,22	124,44	123,93	124,59	124,14	124,14	124,59	124,14	124,10
F2CO	126,15	126,26	126,26	126,22	126,26	126,19	126,19	126,19	126,16	125,81	126,20
F2CS	126,45 a	126,46	126,46	126,36	126,03	126,31	126,44	126,44	126,27	126,44	126,42
F2CSe	126,13 <sup>b</sup>	126,33	126,33	126,02	126,15	126,11	126,56	126,56	126,05	126,15	126,22
∠X-C=Y											
Y=O,S et X=Cl,Br	•										
OCCIF	126,00	126,42	126,42	126,23	126,56	126,21	126,52	126,52	126,25	125,76	126,53
CHOC1	123,07	123,70	123,78	123,64	123,59	123,52	123,60	123,54	123,66	123,65	123,64
COCl2	124,05	123,89	123,89	123,90	123,79	124,13	124,09	124,09	124,30	123,62	124,03
Cl2CS	124,40 d	124,23	124,23	124,24	124,32	124,52	124,56	124,56	124,47	124,51	124,40
Br2CO	123,85 <sup>c</sup>					123,83					
Br2CS	124,20 a					124,43					
Moyenne		0,25	0,27	0,19	0,26	0,19	0,22	0,22	0,21	0,21	0,19
Ecart type		0,19	0,20	0,16	0,25	0,21	0,22	0,21	0,19	0,21	0,24
Domaine		0,80	0,88	0,90	0 <i>,</i> 98	1,03	0,63	0,64	1,07	1,01	0,83

a)Réf[93Kwi], b)Réf[98Bür], c)Réf[77Car], d)Réf[82Nak2]. Unité en degrés.

Tableau 4.4: évolution des angles  $\angle Y = C-X$ , où  $X \equiv F$ , Cl, Br et  $Y \equiv O$ , S, Se, en fonction de l'extension de la base.



Graphe 4.11: angles ∠F-C=Y, Y=O, S, Se.



Graphe 4.12: angles  $\angle X$ -C=Y, Y= O, S, et X= Cl, Br.



Graphe 4.13: angles ∠H-C=Y, Y=O, S, Se.

	Exp	6-31 G(d)	6-31 G(d,p)	6-311 G(d)	6-311 G(d,p)	6-311+ G(d,p)	6-311 G(2d,p)	6-311+ G(2d,p)	6-311G (2df,2p)	6-311G (3df,2pd)
CHF <sub>3</sub>	110,35	110,47	110,43	110,3	110,29	110,43	110,33	110,44	110,3	
CH2F2	108,87	108,78	108,81	108,59	108,68	108,65	108,67	108,64	108,8	
CH <sub>3</sub> F	108,8	109,11	109,27	108,93	109,2	108,74	109,00	108,63	109,37	
CH <sub>3</sub> Cl	108,46	108,88	108,99	108,86	108,97	109,01	108,42	108,45	108,54	
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	108,21	108,23	108,24	108,14	108,16	108,24	108,12	108,14	108,18	
CHCl <sub>3</sub>	108,23	107,65	107,54	107,55	107,47	107,58	107,68	107,73	107,82	107,84
CH <sub>3</sub> Br	107,73 a	107,90			108,38	108,30	108,06			108,08
CHBr <sub>3</sub>	107,20 b				106,92		107,18			
Moyenne		0,21	0,26	0,21	0,34	0,18	1,16	0,15	0,18	
Ecart type		0,14	0,21	0,12	0,20	0,19	0,12	0,08	0,20	
Domaine		0,33	0,47	0,35	0,61	0,61	0,32	0,21	0,52	

Tableau 4.5: évolution des angles ∠H-CX, où X= F, Cl, Br en fonction de l'extension de la base. a) Réf [92LeG], b) Réf [79Tam].



Graphes 4.14 et 4.15: évolution des résidus en fonction de l'extension de la base.

analyse permet de ne retenir que la première hypothèse qui met en cause la structure expérimentale. Ceci est sans doute valable même pour CFOCI bien que nous n'avons pas procédé à une vérification similaire à cause du peu de mémoire disponible sur la station.

CHOCl ∠O=C-Cl Exp	RQCISD 6-311+G (2d,p)	RB3LYP 6-311+G (2d,p)	RMP2 6-311++G (3df,2pd)	RMP2 cc-pVDZ	RB3LYP cc-pVDZ	RB3LYP cc-pVTZ	RB3LYP cc-pVQZ
123,07	123,50	123,57	123,56	123,71	123,64	123,65	123,61

#### Tableau (4.6) : les valeurs *ab initio* et expérimentale de l'angle ∠O=C-Cl.

Enfin on note aussi un désaccord *ab initio*-expérience dans le cas de CH<sub>3</sub>F. Dans ce cas il nous semble difficile de mettre en cause la structure expérimentale de la molécule, car les huit méthodes du tableau (4.5) oscillent beaucoup. On peut donc supposer que la présence du fluor est à l'origine du problème.

#### Conclusion.

La méthode MP2 est largement suffisante pour estimer les angles  $\angle$ HCC avec une précision de 0,2° lorsqu'on utilise une base 6-311G(d,p). Quant aux angles  $\angle$ H-C-X, où X = F, Cl, Br, et  $\angle$ Y=C-X où X = H, F, Cl, Br, et Y = O, S, Se, la méthode MP2 demeure toujours efficace et l'utilisation d'une base 6-311G(2d,p) permet de les estimer avec une précision de 0,3°.

#### **V.2.** Les angles $\angle X$ -P-Y où X, Y = H, F, Cl.

L'étude expérimentale et théorique des molécules phosphorées est assez complète [96Dre] pour qu'on puisse tirer des conclusions sur la fiabilité des calculs *ab initio* pour déterminer leurs angles de liaisons. Nous avons donc regroupé l'ensemble des données disponibles dans le tableau (4.7) qui montre une nette amélioration lorsqu'on augmente la taille de la base. On note que pour assurer la convergence des angles *ab initio* vers leurs valeurs expérimentales il faut utiliser des bases très étendues. Des calculs effectués dans un cadre de théorie CCSD(T) et en utilisant les bases très étendues cc-pVnZ (où n = 3, 4) donnent des résultats compatibles à ceux obtenus dans le cadre MP2. Il est donc clair qu'il s'agit d'un problème de base et non pas de la méthode.

			∠Y-P-Y		
	PH3	PH <sub>2</sub> Cl	PH <sub>2</sub> F	PHF <sub>2</sub>	PF <sub>3</sub>
<u>MP2</u>					
6-31G	94,66	93,58	93,93	99,70	97,61
6 - 31G**	94,56	93,37	92,21	99,73	97,61
6 - 311G**	94,26	92,96	93,44	99 <i>,</i> 80	97,64
6 - 311+G**	94,30	93,04	93,96	99,40	97,63
6 - 311G (2d, p)	94,06	92,90	92,35	99,62	97,66
6 - 311+G (2d, p)	94,01	92,87	93,61	99,40	97,56
6 - 311G (2df, p)	93,91	92,83	92,20	<b>99,7</b> 0	97,85
6 - 311G (3df, 2p)	93,72	92,64	92,11	99,41	97,68
6 - 311++G(3df, 2pd)	93,67	92,63	92,14	99,32	97 <i>,</i> 68
cc -pVTZ	93,64				
cc -pVQZ	93,69	92,66	92,16		
CCSD(T)					
cc -pVTZ	<b>93,5</b> 1	92,60	92,00	99,00	97,50
cc -pVQZ	93 <i>,</i> 55	92,59	92,08	-	-
Exp	93,45	92,80	<b>92,</b> 00	98,90	97,57

Tableau 4.7: évolution des angles  $\angle$ Y-P-Y, où Y $\equiv$  H, Cl, F en fonction de l'extension de la base.

#### Conclusion.

Dans le cas des molécules phosphorées dont on dispose, la méthode MP2 suffit et la convergence est assurée en utilisant des bases étendues [96Dre].

#### V.3. Les angles $\angle X$ -N=O où X = H, F, Cl.

L'étude de la molécule de HNO a été réalisée par Robins et coll. [93Rob] qui ont effectué plusieurs calculs *ab initio* en se plaçant dans le cadre MP2 et en utilisant différentes bases. Des calculs ont été également effectués par Lee [95Lee] dans un cadre de théorie CCSD(T) et des bases cc-pVnZ (n = 3,4). D'autre part Lee [93Lee] a accordé un intérêt particulier à la famille de molécules  $\angle X$ -N=O, où X = H, F, Cl, en menant des calculs *ab initio* dans le cadre CCSD(T) et en utilisant une base TZ2P (soit [5s3p/3s]). De plus Martin et coll. [94Mar] ont effectué des calculs CCSD(T)/cc-pVTZ sur les molécules de HNO et ClNO. En parallèle nous avons effectué une série de calculs dans le cadre MP2 en utilisant différentes bases. Dans le cas de HNO, plus de données nous ont été fournies par Helgaker [98Hel] et nous avons pu procéder à un test de convergence. D'où les résultats suivants :

	HNO	FNO	CINO
6-311G**	107,68	110,65	114,26
6-311+G**	107,93	110,51	114,38
6-311+G(2d,p)	107,75	110,40	113,98
6-311+G (2df,p)	107,99	110,39	113,89
6-311G(3df,2p)	107,65	110,36	113,67
6-311+G(3df)	108,02	110,27	113,87
6-311++G (3df, 2pd)	107,81	110,30	113,88
EXP	108,28	109,92	113,40
RMP2/cc-pVDZ	107,31		
RMP2/cc-pVTZ	107,66	110,43	113,68
RMP2/cc-pVTZ+aug (F)		110,15	
RMP2/cc-pVQZ	107,76		
RMP2/cc-pV∞Z	107,80		
CCSD(T)/TZ2p	107,80	110,00	113,40
CCSD(T)/cc-pVDZ	107,68		
CCSD(T)/cc-pVTZ	108,02	110,16	113,36
CCSD(T)/cc-pVTZ+aug (F)	-	109,86	-
CCSD(T)/cc-pVQZ	108,09	-	-
CCSD(T)/cc-pV∞Z	108,11	-	-

Tableau 4.8: év	olution des a	ngles ∠X-N=O	), où X≡ H, F, (	Cl en fonction de
l'e	extension de la	a base.		

Les résultats obtenus montrent que lorsqu'on se place dans le cadre RMP2 les

bases 6-311G restent insuffisantes pour reproduire les angles de valence de HNO, FNO et ClNO car ces molécules font intervenir des atomes très électronégatifs. Pour pallier cet inconvénient nous avons utilisé des bases plus étendues, à savoir les cc-pVnZ (n = 2, 3, 4) qui possèdent l'avantage de pouvoir extrapoler le résultat pour une base infinie, notée cc-pV $\infty$ Z, en utilisant la formule (4.6) établie par Martin et Coll. [96Mar2], soit :

$$A(n) = A(\infty) + BC^{n}$$
(4.6)

où A(n) désigne l'angle obtenu à l'aide de la base cc-pVnZ
A (∞) désigne l'angle obtenu à l'aide d'une base infinie, soit cc-pV∞ Z
B et C sont deux constantes dont les valeurs dépendent de chaque angle et de chaque molécule. C vérifie la condition: |C| < 1.</li>

Dans le cas de ClNO et FNO on note que dans le cadre RMP2 les résultats s'améliorent sensiblement lorsqu'on utilise la base cc-pVTZ. Cependant dans le cas de FNO l'ajout d'une fonction diffuse, pour mieux tenir compte de la forte électronégativité du fluor, marque avec certitude son effet car le résultat s'améliore beaucoup lorsqu'on passe de cc-pVTZ a cc- pVTZ + aug (F).

En parallèle des calculs effectués dans le cadre de la théorie CCSD(T) et en utilisant les mêmes bases que dans le cas RMP2 permettent d'obtenir des résultats comparables. Dans le cas de HNO les données acquises nous ont permis une extrapolation à base infinie. L'utilisation d'une méthode CCSD(T) ne permet pas une amélioration sensible des résultats, donc le problème est lié à la base choisie et non pas à la méthode utilisée.

#### Conclusion.

Les angles de valence qui constituent les molécules XNO, ou X = H, F, Cl, sont bien estimés en utilisant une méthode RMP2 et des bases cc-pVnZ (n = 2, 3, 4,...  $\infty$ ) bien que l'écart dans le cas de HNO atteigne 0,5°. Ceci est peutêtre dû à la structure expérimentale utilisée puisqu'il s'agit d'un angle  $\theta_z$  dont la précision est en moyenne égale à 0,3°. On peut souligner aussi la présence d'une liaison N-H dont l'anharmonicité est forte et qui peut mettre en cause la fiabilité de la structure r<sub>z</sub>. V.4. Les angles  $\angle X$ -O-Y où X, Y = H, F, Cl, O.

Pour procéder à un test de convergence des angles  $\angle X$ -O-Y où X, Y = H, F, Cl, O, nous avons mené une série de calculs, dans un cadre de théorie RMP2 et en utilisant des bases de type 6-311G puis les cc-pVnZ (n= 2, 3, 4).

En parallèle des calculs CCSD(T) utilisant les bases cc-pVnZ ont été effectués. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (4.9).

	H <sub>2</sub> O	F <sub>2</sub> O	FOH	CIOH	Cl <sub>2</sub> O	O <sub>3</sub>
RMP2						
6-311G*	102,50	103,44	97,84	101,50	111,62	
6-311+G**	103,44	103,46	98,20	102,70	112,03	
6-311+G(2d,p)	104,68	103,12	97,89	102,15	110,08	
6-311++G (3d,2p)	104,50	102,93	97,84	102,82	110,37	
6-311+G(2df,p)	104,87	103,18	98,24	102,66	110,40	
6-311+G(3df,p)	104,78	103,02	98,26	103,32	111,02	
cc-pVDZ	101,93		97,16	100,75	110,44	116,64
cc-pVTZ	103,66	103,17	97,81	101,86	110,23	116,72
cc-pVQZ	104,15		98,00	10 <b>2,4</b> 4		116,81
cc-pV∞Z	104,34		98,08	103,07		117,13
CCSD (T)						
cc-pVDZ	101,94		96,75	100,55	110,87	116,65
cc-pVTZ	103,73	103,16	9762	101,83		117,01
cc-pVQZ	104,24	103,14	97,85	102,51		117,16
cc-pV5Z				102,85		
cc-pV∞Z	104,65		97,93	103,19		117,26
Exp	104,48	103.07(5) <sup>a</sup>	97.72 <sup>b</sup>	103.21(60)	110.88(1)	116.79ª

a) Réf.[97Dem1], b) Réf.[ 88The].

Tableau 4.9: évolution des angles  $\angle X$ -O-Y en fonction de l'extension de la base.

Les résultats obtenus montrent que dans le cadre RMP2 les bases 6-311G ne suffisent pas. Mais lorsqu'on utilise les bases cc-pVnZ (n = 2, 3, 4, 5,  $\infty$ ) les méthodes RMP2 et CCSD(T) donnent des résultats satisfaisants et compatibles, sauf dans le cas de Cl<sub>2</sub>O pour laquelle nous n'avons pas pu obtenir suffisamment de résultats a cause du peu de mémoires disponibles sur les ordinateurs du laboratoire. Cependant, le calcul RMP2 n'est pas efficace pour calculer l'angle ∠Cl-O-Cl dans ce cas particulier. Pour comprendre cette situation nous pouvons supposer que ceci est dû à une forte perturbation de l'état électronique fondamental par un autre état électronique excité car les énergies des deux états sont très voisines.

### Conclusion.

A l'exception de l'angle  $\angle$ Cl-O-Cl dans Cl<sub>2</sub>O, les angles  $\angle$ X-O-Y, où X, Y= H, F, Cl, O, peuvent être estimés à l'aide d'un calcul RMP2 et en utilisant les bases cc-pVnZ (n = 2, 3, 4,... ∞). La précision peut être estimée à 0,3°.

# V.5. Autres types d'angles.

#### ∠*H*-*N*-*H* (*NH*<sub>3</sub>).

Le test de convergence de l'angle  $\angle$ H-N-H de l'ammoniac a pu être réalisé grâce aux différents résultats que nous avons obtenus au laboratoire. D'autre part, des calculs obtenus dans le cadre de théorie RMP2 et CCSD(T) en utilisant les bases cc-pVnZ, nous ont été fournis par Helgaker [98Hel]. Ces données sont rassemblées dans les tableaux (4.10) et (4.11).

					<u></u>		6-311G	6-311+G	6-311++G
RMP2	Exp	6-31G*	6-31G**	6-31+G**	6-311G**	6-311+G**	(2df,2p)	(2df,2p)	(3df,2p)
∠H-N-H	106,71	106,4	106,10	108,10	105,97	107,37	105,78	107,23	107,11

**Tableau** (4.10) : évolution de l'angle  $\angle$ H-N-H en fonction des bases SV.

	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV∞Z
RMP2	103,96	106,34	106,65	106,70
CCSD(T)	103,59	106,06	106,36	106,40

Tableau (4.11) : évolution de l'angle  $\angle$ H-N-H en fonction des bases cc-pVnZ (n = 2, 3, 4,  $\infty$ ).

Ces résultats montrent que dans le cadre RMP2 les bases 6-311G sont insuffisantes pour reproduire l'angle  $\angle$ H-N-H, et que seules les bases cc-pVnZ font preuve d'une grande efficacité. L'utilisation d'une méthode CCSD(T) n'entraîne aucune amélioration sensible, donc la méthode RMP2 suffit.

 $\angle O=S=O(SO_2)$  et  $\angle S=S=O(S_2O)$ .

Les résultats obtenus dans le cas de SO<sub>2</sub> et S<sub>2</sub>O permettent de montrer que RMP2 est largement suffisante pour reproduire les angles  $\angle O=S=O$  et  $\angle S=S=O$  lorsqu'on utilise une base suffisamment large telle que cc-pVTZ. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau (4.12).

RMP2	Exp	6-311G**	6-311+G**	6-3111+ G(2d,p)	6-311+G (2df,p)	6-311+G (3df,p)	cc-pVTZ
$SO_2 \angle O=S = O$ $S_2O \angle S=S=O$	119 <b>,33</b>	<b>119,32</b>	119 <b>,32</b>	119,74	119,35	119,89	119,07
	117,88	117,58	117 <b>,7</b> 2	118,29	117,95	118,34	117,73

Tableau (4.12) : évolution des angles  $\angle O=S=O$  et  $\angle S=S=O$  en fonction de l'extension de la base.

 $\angle H$ -S-H ( $H_2S$ ).

Altmann et coll. [97Alt] ont mené des calculs *ab initio* sur  $H_2S$  (et sur d'autres molécules à base de soufre) en utilisant les méthodes RMP2 et CCSD(T), et la base cc-pVTZ. Pour procéder à un test de convergence nous avons mené d'autres calculs au laboratoire pour compléter ces données. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (4.13).

	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pV∞Z	Exp
RMP2	92,23	92,43	92,20	92,24	92,23
CCSD(T)	92,25	92,30	92,35	92,45	

Tableau (4.13) : évolution de l'angle	$\angle$ H-S-H dans H <sub>2</sub> S, en fonction
des bases cc-pVnZ, n	= 2, 3, 4, ∞.

L'analyse de ces données montre que les méthodes RMP2 et CCSD(T), lorsqu'on utilise les bases cc-pVnZ, donnent des résultats satisfaisants et compatibles, donc la méthode RMP2 suffit.

 $\angle F$ -S-F ( $F_2S$ ).

Dans le cas de  $F_2S$  il semble que la méthode RMP2 suffise à condition d'utiliser des bases contenant des fonctions diffuses pour mieux tenir compte de la forte électronégativité des atomes de fluor et du soufre. Ceci est bien

illustré lorsqu'on passe de la base cc-pVTZ à Aug+cc-pVTZ puisque l'amélioration est très significative (voir tableau 4.14).

	Exp	cc-pVDZ	cc-pVTZ	Aug-cc-pVTZ
RMP2	98,10	98,23	98,71	98,15

Tableau (4.14) : évolution de l'angle  $\angle$ F-S-F dans F<sub>2</sub>S, en fonction des bases cc-pVnZ, n = 2, 3.

#### **V.6.** Les angles $\angle$ H-O-O et $\tau$ (H-O-O-H).

Les calculs effectués par Helgaker [98Hel] sur  $H_2O_2$  nous ont permis de procéder à un test de convergence bien que la structure expérimentale à l'équilibre ne soit pas bien connue. Nous avons sélectionné à cet effet les trois méthodes RMP2, CCSD(T) et B3LYP. Les bases utilisées sont les cc-pVnZ (n = 2, 3, 4) et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (4.15).

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	R	MP2	CC	SD (T)	B3LYP		
	∠H-0-0	τ(Н-О-О-Н)	∠H <b>-</b> O-O	τ(Н-О-О-Н)	∠H-O-O	τ(Н-О-О-Н)	
cc-pVDZ	98,79	118,44	98,86	117,95	99,85	117,67	
cc-pVTZ	99,43	114,02	99,64	113,72	100,42	113,94	
cc-pVQZ cc-pV∞Z	99,76 100,06	112,67 11 <b>2</b> ,08	100,00 100,31	112,44 111,88	100,70 100,97	112,95 112,59	

Tableau (4.15) : évolution des angles  $\angle$ H-O-O et  $\tau$  (H-O-O-H).

Pour une base donnée, on remarque que les méthodes RMP2 et CCSD(T) donnent des résultats compatibles. Quant à B3LYP elle permet de reproduire les angles  $\angle$ H-O-O et  $\tau$ (H-O-O-H) avec une erreur systématique par rapport à RMP2 et/ou CCSD(T).

#### Conclusion.

La méthode RMP2 est suffisante pour reproduire les angles  $\angle$ H-O-O et  $\tau$ (H-O-O-H) de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mais cette conclusion est à utiliser avec prudence. Dans la mesure du possible, il faut utiliser plusieurs méthodes pour vérifier la fiabilité des résultats.

# V.7. Effet des électrons de cœurs sur les angles de valence.

L'effet des électrons du coeur lors d'un calcul de structure (ou autre paramètre spectroscopique) a été étudié par Martin à deux reprises [95Mar2, 96Mar2]. Il a montré que les électrons du coeur n'ont aucun effet lors de la détermination des angles de valence de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CO et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, donc la prise en compte des électrons de valence suffit. Cette étude mérite d'être confirmée mais il s'est avéré que ceci exige de mener des calculs gigantesques alors qu'actuellement le laboratoire ne dispose pas de moyen informatique suffisant.

# V.8. Conclusion.

Malgré la diversité des angles de valence étudiés, la méthode MP2 s'est montrée souvent efficace et le problème qui se pose en général, est plus lié au choix de la base qu'au choix de la méthode. On conclut aussi que les orbitales de polarisations sont efficaces lorsqu'il s'agit des molécules contenant des atomes lourds. Quant aux molécules contenant des atomes très électronégatifs, les bases polarisées et contenant des fonctions diffuses sont mieux adaptées. Mais, il est trop tôt pour dire que la méthode MP2 fonctionne bien quel que soit l'angle de valence considéré.

# VI. Les méthodes empiriques : comparaison entre les DFT et MP2.

# VI.1. Introduction.

Lorsqu'une molécule ne contient pas d'atomes très électronégatifs, la méthode MP2 est efficace en général, pour calculer les angles de valence, et le test de convergence est un bon moyen pour renforcer la fiabilité d'un résultat. Cependant, cette méthode devient rapidement difficile à appliquer aux grosses molécules car le temps de calcul est en général proportionnel à n<sup>5</sup>, où n désigne le nombre d'orbitales moléculaires. Il est donc intéressant de trouver une autre méthode moins coûteuse et capable de donner des résultats comparables.

Les méthodes qui peuvent éventuellement répondre à ces critères, sont de nature empirique et les plus utilisées d'entre elles sont dites les DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) d'où l'étape suivante.

Plusieurs comparaisons systématiques entre les méthodes MP2 et les DFT, aux différents niveaux d'approximation (S-VWN, B-LYP, B3P86,etc...), [95Fin, 91Del, 92And, 97Alt, 93Dib] ont montré que les B3LYP, ou B3P86, donnent des

résultats en général compatibles et avec une précision identique à celle obtenu dans le cadre MP2.

# VI.2. Comparaison entre B3LYP, P3P86 et MP2.

La plupart des comparaisons établies dans la littérature ont été effectuées en utilisant des bases très modestes, 6-31G par exemple. Pour valider ces études, nous avons effectué des calculs dans le cadre B3LYP et B3P86, et en prenant comme base 6-311+G(d,p). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (4.16), et ils sont ensuite traduits sous forme de graphes (4.16, 4.17 et 4.18) pour une meilleure visibilité des résidus. Leur analyse ne fait que confirmer la cohérence et la compatibilité des méthodes MP2 et DFT.

# VI.3. Conclusion.

La compatibilité des résultats d'un calcul MP2 et B3LYP, ou B3P86 peut être un bon moyen pour s'assurer de la fiabilité d'un résultat. Deplus, les méthodes DFT peuvent être parfois plus avantageuses car, lors d'un calcul, elles occupent beaucoup moins de place sur le disque qu'un calcul MP2. En plus, elles sont facilement applicables même aux grosses molécules, ce qui n'est pas le cas des méthodes MP2.

			D	FT	
		Exp	<b>B3LYP</b>	B3P86	MP2
CHOC1	∠о=с-н	126,49	127,04	126,76	126,23
	∠o=c-cl	123,07	123,44	123,45	123,59
CHF <sub>3</sub>	∠H-C-F	110,35	110,48	110,47	110,43
CH <sub>3</sub> Cl	∠H-C-Cl	108,46	108,28	108,54	109,01
CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	∠F-C-F	108,49	108,48	108,56	108,51
	∠н-с-н	112,80	113,69	113,45	113,62
CH <sub>2</sub> O	∠H-C=O	121,78	122,03	122,02	121,94
CH <sub>3</sub> F	∠H-C-F	108,80	108,62	108,82	108,74
H <sub>2</sub> O	∠н-о-н	104,48	105,05	104,90	103,44
NH <sub>3</sub>	∠H-N-H	106,75	107,97	107,30	107,37
PH3	∠H-P-H	93,45	93,49	93,22	94,30
CH <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	∠H-C=C	119,75	120,49	120,26	120,14
	∠CI-C=C	123,00	122,88	122,87	122,49
CHCl <sub>3</sub>	∠H-C-Cl	108,23	107,50	107,51	107,57
CH <sub>2</sub> CO	∠H-C-C	119,12	119,77	119,70	119,12
CH <sub>3</sub> CN	∠H-C-C	110,10	110,19	110,16	109,89
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	∠H-C-C	121,47	121,74	121,70	121,41
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	∠H-C-C	111,20	111,36	111,42	111,15
CH <sub>2</sub> =C=CH <sub>2</sub>	∠H-C-C	120,90	121,30	121,19	120,87
CH <sub>3</sub> CCH	∠H-C-C	110,70	110,91	110,85	110,61
COCIF	∠O=C-F	123,70	124,16	124,15	123,93
	∠0=C-Cl	126,00	126,45	126,37	126,56
COCl <sub>2</sub>	∠CI-C=0	124,05	123,89	123,85	123,79
F <sub>2</sub> CO	∠F-C=O	126,15	126,19	126,16	126,26
HOCI	∠H-O-Cl	103,21	103,08	103,18	102,70

HNO	∠H-N=O	108,42	108,88	108,86	107,93			
PH <sub>2</sub> F	∠H-P-H	92,00	91,92	91,68	93,96			
PH <sub>2</sub> Cl	∠н-р-н	92,80	92,16	91,98	93,04			
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	∠CI-C-Cl	111,96	113,21	113,21	113,05			
	∠H-C-H	112,10	112,01	111,65	110,86			
PF <sub>3</sub>	∠F-P-F	97,57	97,45	97,41	97,63			
FNO	∠F-N=O	109,92	110,48	110,47	110,51			
CINO	∠Cl-N=O	113,40	114,41	114,34	114,38			
S <sub>2</sub> O	∠S=S=O	117,88	117,71	117,80	117,72			
SO <sub>2</sub>	∠O=S=O	119,33	118,71	118,74	119,32			
OCl <sub>2</sub>	∠CI-O-CI	110,88	113,56	113,47	112,03			
SF <sub>2</sub>	∠F-S-F	98,10	99,05	98,99	98,56			
Movenne <sup>i</sup>			0,46	0,44	0,47			
Ecart type <sup>j</sup>			0,49	0,46	0,42			
Domaine <sup>k</sup>			3,32	3,41	3,06			
Moy/Ec tp <sup>1</sup>			0,94	0,94	1,11			
MAD <sup>m</sup>			0,35	0,29	0,41			
s <sub>r</sub> <sup>n</sup>			0,52	0,43	0,60			
T <sup>p</sup>			591,5	548	474,5			
$i)\overline{\Delta} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}  e_i  (e_i = \theta_i \exp - \theta_i \operatorname{calc}), j)\sigma = \left[\frac{1}{n-1}\sum_i ( e_i  - \overline{\Delta})^2\right]^{1/2}, k)D = e_{\max} - e_{\min}.$								
<sup>1)</sup> Rapport moyenne/écart type, <sup>m)</sup> MAD = médiane $ e_i - médiane(e_i) $ , <sup>n)</sup> $s_r = \frac{MAD}{0.6745}$ .								

Chapitre 4: Calcul de structure par les méthodes ab initio.

p<sup>)</sup>T: test de Wilcoxon. Les angles sont exprimés en degrés.

Tableau 4;16: Comparaison entre les méthodes DFT(B3LYP et B3P86) et MP2 en utilisant la base 6-311+G(d,p).







les résidus sont en ordonnée et l'abscisse correspond à la numérotation des molécules représentées par des indices i= 1, 2,....n.

# B. Les longueurs de liaisons.

# VII. Correction des résultats du calcul (offset).

Contrairement aux angles, on utilise rarement les résultats bruts d'un calcul *ab initio* car ils sont erronés. On cherche plutôt à les corriger (offset) à partir des différentes comparaisons. Or, lorsque la corrélation électronique n'est pas suffisamment prise en compte, et la base utilisée n'est pas assez étendue, l'erreur est aléatoire. Si les calculs sont en accord avec l'expérience, c'est souvent le fruit du hasard.

Par contre, si l'on utilise une méthode de théorie élevée et une base suffisamment large, l'erreur devient systématique. Il est donc possible et utile d'établir une correction (ou un "offset") pour pouvoir apporter des corrections précises à des systèmes bien connus. Par conséquent, Demaison et coll. ont établi, à plusieurs reprises, des "offsets" pour corriger les longueurs de liaisons CH [94Dem2], C-C, C≡ N [94Dem2], CF [95Vil], C=O [96Dem] et SiH [97Dem2].

Il apparaît que les calculs *ab initio* sont très fiables pour calculer la distance C-H. Ces résultats sont également excellents dans le cas de la liaison C=N, mais cela est dû principalement au fait que le domaine de variation de la longueur de la liaison est très petit. Pour les autres liaisons la précision est en général de 0.002-0.003 Å. Nous avons poursuivi ce travail en essayant de déterminer des offsets pour les liaisons C-Cl et C=C.

# VII.1. La liaison C-Cl.

Pour pouvoir reproduire cette longueur de liaison à partir des méthodes *ab initio*, nous avons regroupé une série de molécules pour lesquelles, on connaît bien la structure à l'équilibre (ou bien  $r_m^{\rho}$ ) et pour lesquelles aussi nous avons effectué une série de calculs *ab initio* en se plaçant dans un cadre de théorie MP2, et en utilisant une base suffisamment étendue, à savoir 6-311+G(2d,p). Par la suite, nous avons établi une régression linéaire entre les structures *ab initio* et expérimentale (voir graphe 4.19), et les longueurs de liaisons C-Cl recalculées semblent être en bon accord avec celles obtenues expérimentalement. Les données utilisées ainsi que les longueurs de liaisons C-Cl recalculées sont rassemblées dans le tableau (4.17).





Graphe 4.19: corrélation entre les longueurs de liaisons C-Cl expérimentales et an initio.

	re <sup>exp</sup> [96Mer] R	RMP2/6-311+G(2d,p)	recalc	re <sup>calc</sup> - re <sup>exp</sup>
CICN	1,6290	1,6448	1,6278	-0,0012
HCCC1	1,6353	1,6523	1,6353	0,0000
SCFCl	1,7133	1,7313	1,7143	0,0010
CH <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub>	1,7190	1,7330	1,7160	-0,0030
SCCl <sub>2</sub>	1,7220	1,7427	1,7257	0,0037
OCCI <sub>2</sub>	1,7380	1,7542	1,7372	-0,0008
OCHCI	1,7650	1,7854	1,7684	0,0034
$CH_2Cl_2$	1,7640	1,7791	1,7621	-0,0019
CH <sub>3</sub> Cl	1,7760	1,7931	1,7761	0,0001
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	1,7888	1,8039	1,7869	-0,0019
Moyenne <sup>(i)</sup>				0,0017
Ecart type <sup>(j)</sup>				0,0013
Domaine <sup>(k)</sup>				0,0067

# VII.2. La liaison C≡C.

La possibilité de reproduire la longueur CC par les méthodes *ab initio* a été établie par Demaison et coll. [94Dem1]. Mais, il s'agissait des liaisons simples et doubles, soient C-C et C=C. Quant à la triple liaison C=C, une étude basée sur une procédure de transfert "d'offset" entre molécules apparentées, a été réalisée par Le Guennec et coll. [93LeG1]. Ainsi, nous avons saisi l'opportunité de compléter ce travail en établissant une corrélation entre les structures expérimentales et *ab initio*. Nous avons donc mené des calculs au niveau MP2, et en utilisant des bases suffisamment étendues, soient 6-311G(2d,p) et, 6-311+G(2d,p).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (4.18) et le graphe (4.20) permet de mieux illustrer la corrélation entre les longueurs de liaisons C=C expérimentales et *ab initio*. L'examen de ces résultats montrent que les deux bases donnent des résultats comparables et compatibles.

Les bases utilisées restent de taille relativement modeste. De, plus il est bien établi que la méthode MP2 n'est pas capable de prévoir correctement une triple liaison. Pour vérifier la validité de nos résultats nous avons donc utilisé des bases plus étendues, à savoir 6-311++G(3df,2pd) et cc-pVTZ, ainsi que deux méthodes qui prennent mieux en compte la corrélation électronique, soient B3LYP et CCSD(T). Les résultats (ou plus tôt les résidus) sont rassemblés dans le tableau (4.19) et confirment nos conclusions.



Graphe 4.20: corrélation entre les longueurs de liaison CC expérimentales et ab initio.

			<u>6-311G(2d,p)</u>			<u>6-311+G(2d,p)</u>		
	re <sup>exp</sup>	Réf	ab initio	re calc	exp-cal	ab initio	r <sub>e</sub> calc	exp-cal
HCCF	1,1961(2)	94Bot	1,2031	1,1963	-0,0002	1,2040	1,1963	-0,0002
HCCCI	1,2030(2)	93Hor	1,2105	1,2031	-0,0001	1,2115	1,2030	0,0000
HCCH	1,2024(1)	80Kos	1,2095	1,2022	0,0002	1,2107	1,2023	0,0001
HCCCN	1,2058(5)	92Bot	1,2159	1,2081	-0,0023	1,2167	1,2076	-0,0018
HCCNC	1,2031(5)	93LeG2	1,2108	1,2034	-0,0003	1,2115	1,2030	0,0001
<b>CH3CCH</b>	1,204(1)	93LeG1	1,2123	1,2048	-0,0008	1,2137	1,2050	-0,0010
HCCBr	1,2036(1)	89Ber	1,2119	1,2044	-0,0008	1,2126	1,2040	-0,0004
FCCF	1,1865(6)	96Bre	1,1928	1,1868	-0,0003	1,1930	1,1864	0,0001
acca	1,2025(6)	97Bre	1,2109	1,2035	-0,0010	1,2115	1,2030	-0,0005
Moyenne (i)					0,0006			0,0005
Ecart type <sup>(j)</sup>					0,0007			0,0006
Domaine (k)					0,0031			0,0019

Unité en A. Les grandeurs i, j et k ont été définies précédemment dans le cas de la liaison C-Cl.

Tableau 4.18: Les longueurs de liaison C≡C à l'équilibre.

	<u>exp-cal exprimés en mÅ.</u>		
	B3LYP 6-311++G(3df,2pd)	RMP2 6-311++G(3df,2pd)	CCSD(T) cc-pVTZ
ICCF	5.8	-7.7	-6.6
HCCCI	5.4	-9.1	-6.4
ICCH	6.2	-8.3	-7.4
HCCCN	5.1	-10.5	
HCCNC	4.4	-8.3	
CH3CCH	6.2	-7.8	
HCCBr	4.9	-10.5	
FCCF	3.3	-6.9	-6.8
10001	4.4	-10.2	
loyenne <sup>(i)</sup>	5.1	8.8	6.8
Ecart type (j)	1.0	1.3	0.4
Domaine <sup>(k)</sup>	2.9	3.6	1.0

### Tableau 4.19: les résidus engendrés lorsqu'on utilise des bases plus étendues et d'autres méthodes.

#### VII.3. Conclusion.

Les longueurs de liaisons *ab initio* corrigées sont très voisines de celles obtenues expérimentalement. En effet dans le cas des liaisons C-Cl et C=C les valeurs obtenues en faisant un calcul au niveau MP2 et en utilisant une base 6-311+G(2d,p) peuvent être exploitées, en utilisant les corrélation précédentes, pour prévoir les longueurs de liaison C-Cl et C=C avec une précision estimée à 0.002 Å et 0.001 Å respectivement.

# Bibliographie

- 77Car. J. H. Carpenter, J. G. Smith, I. Thompson, H. Whiffen, J. Chem. Soc. Farad. Trans2. 73, 384 (1977).
- 78Hir. E. Hirota, J. Mol. Spectrosc. 71, 145 (1978).
- 78Kaw. Y. Kawashima, A. P. Cox, J. Mol. Spectrosc. 72, 423 (1978).
- 79Def. D. J. Defrees, B. A. Levi, S. K. Pollak, W.J. Hehre, J. S. Benkley, J. Pople, J. Am. Chem. Soc. 101, 4085 (1979).
- 79Hoy. A. R. Hoy, P. R. Bunker, J. Mol. Spectrosc. 74, 1 (1979).
- 79Tam. K. Tamagawa, M. Kimura, Bull. Chem. Phys. Japan, 52, 2747 (1979).
- 80Kos. E. Kostyk, H. L. Welsch, Can J. Phys. 58, 912 (1980).
- 80McL. A. D. McLean, G. S. Chandler, J. Chem. Phys. 72, 5639 (1980).
- 80Nak. M. Nakata, K. Kohata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 68, 271 (1980).
- 82Fra. M. M. Franck, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77, 3654 (1982).
- 82Nak1. M. Nakata, K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 93, 205 (1982).
- 82Nak2. M. Nakata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 81, 121 (1982).
- 83Dav. R.W. Davis, M.C.L Gerry, J. Mol. Spectrosc. 97, 117 (1983).
- 83Nak. M. Nakata, S. Yamamoto, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 100, 143 (1983).
- 84Def. D. J. Defrees, J. S. Binkley, A. D. Mc Lean, J. Chem. Phys. 80, 3720 (1984).
- 85Fri. M. J. Frisch, J. A. Pople, J. E. Delbene, J. Phys. Chem. 89, 3664 (1985).
- 85Yam. S. Yamamoto, M. Nakata, K. Kuchitsu, J. Mol. Spectrosc. 112, 173 (1985).
- 86Hir. E. Hirota, Chem. Soc. Japan. 11, 1438 (1986).
- 87Dun. J. L. Duncan, J. Mol. Struct. 158, 169 (1987).
- 87Ega. T. Egawa, S. Yamamoto, M. Nakata, K. Kuchitsu, J. Mol. Struct. 156, 213 (1987).

- 87Roh. C. Mc. Rohlfing, P. J. Hay, J. Chem. Phys. 86, 4518 (1987)
- 87Ohs. Y. Oshima, S. Yamamoto, M. Nakata, K. Kuchitsu, J. Phys. Chem. 91, 4696 (1987).
- 88Bre. J. Breidung, W. Thiel, J. Phys. Chem. 92, 5597 (1988)
- 88Mac. H.G. Macke, D. Christen, H. Oberhammer, J. Mol. Struct. 190, 215 (1988).
- 88The. W. Thiel, G. Scuseria, H. F. Schaefer, W. D. Allen, J. Chem. Phys, 89, 4965 (1988).
- 89Ber. R. J. Berry, M. D. Harmony, Struct. Chem. 1,49 (1989).
- 89Kit. D. B. Kitchen, L. C. Allen, J. Phys. Chem, 93, 7265 (1989).
- 89Mil. M. D. Miller, F. Jensen, O. L. Chapman, K. N. Houk, J. Phys. Chem., 93, 4495 (1989).
- 89Rag. K. Raghavachari, G. W. Trucks, Chem. Phys. Lett. 162, 511 (1989).
- 89Spa. M. A. Spackman, J. Phys. Chem. 93, 7594 (1989).
- 90Gus G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. 94, 442 (1990).
- 90Har. M.D. Harmony, J. Chem. Phys. 93, 7522 (1990).
- 90Har. J. A. Harrison R. G. A. R. Maclagan, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86, 3519 (1990).
- 90Pau. C.D. Paulse, R.A. Poirier, R.W. Davis, Chem Phys. Lett, 172, 43 (1990).
- 91Del. B. Delley, J. Chem. Phys. 94, 7245 (1991)
- 91Dur. J. R. Durig, T. J. Geyer, Y. H. Kim, V. F. Kalasinsky, J. K. Mc Donald, J. Mol. Struct. 244, 103 (1991).
- 91Won. Y. Won, J. Lee, M. N. Ringnaldo, R. A. Friesner, J. Chem. Phys. 94, 8152 (1991).
- 92And. J. Andzelm, E. Wimmer, J. Chem. Phys. 96, 1280 (1992).
- 92Bro R. D. Brown, P. D. Godfrey, D. M. C. Naughton, A. P. Pierlot W. H. Taylor, J. Mol. Spectrosc. 140, 340 (1992).
- 92Bru. M. Brumm, Ge. Frenking, J. Breidung, W. Thiel, Chem. Phys. Lett. 197, 330 (1992).
- 92Bog J. E.Boggs, Accurate Molecular Structure, A. Domenicano, I. Hargittai, Eds., Oxford Univ. Press. New-York/London, 322 (1992).

- 92Bon. G. A. R. Bone, C. R. Le Sueur, R. D. Amos, A.J. Stone, J. Chem. Phys. 96, 8390 (1992).
- 92Bot. P. Bostchwina, M. Horn, S. Seeger, J. Flügge, Mol. Phys. 78, 191 (1992).
- 92Leg. M. Le Guennec, G. Wlodarczak, J. Burie, J. Demaison, J. Mol. Spectrosc. 154, 305 (1992).
- 92Rod. C.F. Rodriquez, S. Sirois, A-C Hopkinson, J. Org. Chem. 57, 4869 (1992).
- 92Wib. K. B. Wiberg, C. M. Hadad, T. J. Lepage, C. M. Breneman, M. J. Frisch, J. Phys. Chem. 96, 671 (1992).
- 93Dib. T. S. Dibble, J. S. Francisco, Chem. Phys. Lett. 215, 423 (1993).
- 93Fla. J. M. Flaud, W. J. Lafferty, J. Mol. Spectrosc. 161, 396 (1993).
- 93Got. C. A. Gottlieb, T. C. Killian, P. Thaddeus, P. Botschwina, J. Flügge, M. Oswald, J. Chem. Phys. 98, 4478 (1993).
- 93Har. M. Horn, P. Botschwina, J. Flügge, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 3669 (1993).
- 93Hei. N. Heineking, W. Jäger, M. C. L. Gerry, J. Mol. Spectrosc. 158, 69 (1993).
- 93Kwi J. S. Kwiatkowski, J. Leszcynski, J. Phys. Chem. 97,1845 (1993).
- 93Lee. T. J. Lee, J. Chem. Phys. 99, 9783 (1993).
- 93LeG1. M. Le Guennec, J. Demaison, G. Wlodarczak, C. J. Marsden, J. Mol. Spectrosc. 160, 471 (1993).
- 93LeG2. M. Le Guennec, G. Wlodarczak, J. Demaison, J. Mol. Spectrosc. 158, 357 (1993).
- 93Min. M. Mina, J. C. Smith, B. Roux, J. Mol. Struct. 231, 286 (1993).
- 93Rob. K. A. Robins, J.W. Farley J. L. Toto, J. Chem. Phys. 99, 9770 (1993).
- 93Wib. K. B. Wiberg, P. R. Rablen, J. Am. Chem. Soc. 115, 614 (1993).
- 94Bot. P. Botschwiner, S. Seeger, J. Mol. Struct. 320, 243 (1994).
- 94Dem1. J. Demaison, J. Cosléou, R. Bocquet, A. G. Lesarri, J. Mol. Spectrosc. 167, 400 (1994).
- 94Dem2. J. Demaison, G. Wlodarczak, Struct. Chem. 5, 57 (1994).
- 94Gim. B. M. Gimarc, M. Zhao, J. Phys. Chem. 98, 1596 (1994).

- 94Mar. J. M. L. Martin, J. P. François, R. Gijbels, J. Phys. Chem. 98, 11394 (1994).
- 94Ray. M-T Rayez, J. C. Rayez, J. Phys. Chem. 98, 11342 (1994)
- 95Dib. T. S. Dibble, J. S. Fransisco, J. Phys. Chem. 99, 1919 (1995).
- 95Fin. J. W. Finley, P. J. Stephens, J. Mol. Struct. 357, 225 (1995).
- 95Lee. T. J. Lee, G. E. Scuseria, Quantum Mechanical Electronic Structure Calculation with Chemical Accuracy, Ed. S. R. Langhoff (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht) V13, 49 (1995).
- 95Mar1. J. M. L. Martin, J. Mol. Spectrosc, 169, 445 (1995)
- 95Mar2. J. M. L. Martin, Chem. Phys. Lett. 242, 343 (1995).
- 95Vil. R. M. Villamanãn, W. D. Chen, G. Wlodarczak, J. Demaison, A.G. Lessari, J. C. Lopez, J. L. Alonso, J. Mol. Spectrosc. 171, 223 (1995).
- 96Alt J. A. Altmann, N. C. Handy, V. E. Inganalls, Int. J. Quant. Chem. 57, 533 (1996).
- 96Ben. N. Ben Sari-zizi, H. Bürger, M. Litz, H. Najib, J. Radtke, J. Mol. Spectrosc. 177, 46 (1996).
- 96Bre. J. Breidung T. Hansen, W. Thiel, J. Mol. Spectrosc. 179, 73 (1996).
- 96Dem. J. Demaison, G. Wlodarczak, H. Rück, K. H. Wiedenmann, H. D. Rudolph, J. Mol. Struct. 376, 399 (1996).
- 96Dre. P. Drean, M. Paplewski, J. Demaison, J. Breidung, W. Thiel, H. Beckers, H. Bürger, *Inorg. Chem.* **35**, 7671 (1996).
- 96Heh. W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York (1986).
- 96Mar1. J. M. L. Martin, P. R. Taylor, Chem. Phys. Lett. 248,336 (1996)
- 96Mar2. J. M. L. Martin, P. R. Taylor, Chem. Phys. Lett. 248, 336 (1996).
- 96Mer. I. Merke, L. Poteau, G. Wlodarczak, A. Bouddou, J. Demaison, J. Mol. Spectrosc. 177, 232 (1996).
- 97Alt. J. A. Altmann, N. C. Handy, V. E. Ingamells, *Mol. Phys.* 92, 339 (1997).
- 97Bre. J. Breidung, W. Thiel, J. Mol. Spectrosc. 185, 115 (1997).
- 97Dem1. J. Demaison, G. Wlodarczak, H. D. Rudolph, Advances in Molecular Structure Research, M. Hargittai, I. Hargittai, Eds, JAI Press: Greenwich, CT, V3, 1 (1997).
- 97Dem2. J. Demaison, J. Cosléou, H. Bürger, E. B. Mkadmi, J. Mol. Spectrosc, 185, 384 (1997).
- 98Bür. H. Bürger, J. Demaison, P. Dréan, W. Jerzembeck, I. Merke, W. Stahl, Communication privée (1998).
- 98Dem J. Demaison, Communication privée (1998).
- 98Hel. J. Helgaker, Communication privée (1998).
- 98Mar. J. M. L. Martin, Communication privée (1998).

# CHAPITRE 5:

# Les corrélations empiriques

I. Introduction	110
II. Corrélations empiriques intramoléculaires	110
II.1. Distance et électronégativité	111
II.1.1. Résumé des travaux antérieurs	111
II.1.2. la série H-CC-X, où X≡ H, F, Cl, Br, CN, CH <sub>3</sub>	113
II.1.3. la série CH3X, où X≡ F, Cl, Br, I	114
II.2. Distance C-C en fonction de son environnement	116
II.3. Distance et constante de force	118
II.4. Distance C-H et fréquence de vibration isolée	119
II.5. Angle $\angle$ HCH et distance r(C-H)	121
III. Les corrélations empiriques intermoléculaires	124
III.1. Les liaisons C-X, où X = F, Cl, Br, I	125
III.1.1. La corrélation r(C-Br)= f(r(C-Cl))	125
III.1.2. La corrélation $r(C-F) = f(r(C-Cl))$	125
III.1.3. La corrélation $r(C-I) = f(r(C-Br))$	
III.2. Les liaisons C=X, où X = S, Se	129
VI. Recherche théorique de corrélation	131
IV.1. Les liaisons C-X où X = F, Cl, Br, I	131
IV.2. Les liaisons Y-H où Y $\equiv$ C, Si, Ge	135
IV.3. Les liaisons $C = X$ , où $X \equiv O$ , S, Se	
IV.4. Autres liaisons	139
IV.5. Conclusion	143
V. Conclusion générale	143
Bibliographie	143

#### I. Introduction.

Comme nous venons de le voir, les calculs *ab initio* ne permettent pas (encore) de résoudre tous les problèmes liés à la détermination précise d'une structure, en particulier pour une molécule formée de beaucoup d'atomes ou contenant des atomes lourds.

Il existe cependant un autre moyen pour résoudre (au moins partiellement) ce problème. En effet, plusieurs relations empiriques existent entre les paramètres géométriques (distance interatomique, angle de valence ou de torsion) et de nombreuses autres propriétés.

Leur rôle est très important en chimie structurale et constitue un moyen très efficace pour répartir les molécules par famille. Une des relations empiriques les plus célébres est celle proposée par Balmer qui permet de donner les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène et confirmée plus tard par Bohr [96Mas]. De même, la classification périodique des éléments réalisée par Mendeleiev [90Mak] a été basée sur des relations du même type.

Un article de revue récent rassemble un grand nombre de ces relations [96Mas]. Nous nous contenterons donc de présenter les plus importantes et les plus utiles avant de proposer quelques nouvelles relations qui permettent soit de prévoir la valeur de certains paramètres géométriques inconnus, soit de vérifier leur précision.

Dans ce travail, deux types de corrélations seront étudiées :

- les corrélations intermoléculaires qui consistent à suivre l'évolution d'un paramètre donné d'une molécule à une autre.

- les corrélations intramoléculaires qui consistent à étudier, dans une même molécule, l'évolution d'un paramètre en fonction d'un autre.

#### II. Corrélations empiriques intramoléculaires.

Dans cette partie, il s'agit d'établir des corrélations permettant de déterminer une longueur de liaison X-Y à partir d'autres paramètres qui définissent la même liaison telles que les fréquences de vibration, les constantes de force d'élongation, les constantes de couplage quadripolaire, etc...

#### II.1. Distance et électronégativité.

#### II.1.1. Résumé des travaux antérieurs

La longueur d'une liaison covalente entre deux atomes donnés varie peu d'une molécule à l'autre et il est possible d'affecter à chaque atome un rayon covalent, la longueur de liaison étant la somme des rayons covalents. Toutefois lorsque la liaison est ionique, cette méthode donne des liaisons trop longues. Pour pallier cet inconvénient, Schomaker et Stevenson [41Sch] ont proposé de tenir compte de la différence d'électronégativité et ont, en conséquence, modifié la relation d'addivité de la manière suivante :

$$r_{AB} = r_A + r_B - \beta |\chi_A - \chi_B|$$
(5.1)

où  $\chi_i$  est l'électronégativité de l'atome i r<sub>i</sub> le rayon covalent de l'atome i  $\beta$  est une constante qui dépend du type de liaison

Toutes ces valeurs sont tabulées, notamment dans l'annexe VI de Gordy et Cook [84Gor].

Cette relation a ensuite été améliorée par de nombreux auteurs, voir par exemple l'article de Mastryukov et Simonsen dans [96Mas].

L'équation (5.1) est très utile car elle est très simple et d'emploi très général, mais elle ne tient pas compte de l'environnement de la liaison. De ce fait, sa précision est très limitée.

Il faut toutefois signaler qu'Endo [79End] a trouvé une relation entre l'électronégativité du substituant X et la longueur (ainsi que l'angle de valence) de la liaison NO dans les composés NOX et NO<sub>2</sub>X comme les graphes (5.1) et (5.2) permettent de l'illustrer.

De même des relations empiriques entre l'angle ipso des dérivés monosubstitués du benzène et l'électronégativité du substituant ont été établies par Domenicano et coll [92Har], d'où le graphe (5.3)



II.1.2. la série  $H-C \equiv C-X$ , où  $X \equiv H$ , F, Cl, Br, CN,  $CH_3$ .

Pour cet échantillon, nous avons établi une corrélation empirique entre l'électronégativité des atomes X et la longueur des liaisons C-H (voir graphe 5.4). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (5.1), et leur analyse montre que la corrélation est forte puisqu'on obtient un coefficient  $\rho = 0.997$ , et les longueurs de liaison C-H recalculées sont en accord avec celles établies expérimentalement.

Molécules	$\chi_i^a$	r <sub>e</sub> (C-H) exp <sup>b</sup>	r <sub>e</sub> (C-H) <sub>cal</sub> <sup>b</sup>	e= cal-exp	Réf
НССН	2.15 (5)	1.0625 (1)	1.0625	0.0000	[84Gor, 89Ber]
HCCC1	3.00(5)	1.0605 (5)	1.0609	0.0004	[84Gor, 93Her]
HCCF	3.95 (5)	1.0591 (2)	1.0591	0.0000	[84Gor, 94Bot]
HCCBr	2.80(5)	1.0608 (10)	1.0613	0.0004	[84Gor, 89Ber]
HCCCN	2.68 (5)	1.0624 (5)	1.0615	-0.0009	[85Mul, 92Bot1]
HCCCH <sub>3</sub>	2.33 (5)	1.0610 (10)	1.0622	0.0012	[85Mul, 93LeG]
Moyenne <sup>(i)</sup>				0.0005	
Domaine <sup>(j)</sup>				0.0021	
Écart type <sup>(k)</sup>	)			0.0005	

a) Electronégativité des atomes X. b) Unité en Å. i) Moyenne des valeurs absolues des résidus.
 j) Domaine des résidus. k) Ecart type des valeurs absolues des résidus.

Tableau 5.1: les longueurs de liaison C-H.

Pour la même série de molécules que nous avons complétée en ajoutant une autre molécule HCCNC, nous avons établi une corrélation entre les liaisons C-H et C=C comme le montre le graphe (5.5). Celle-ci s'est révélée relativement faible ( $\rho$ = 0.90) à cause de la présence de l'acétylène qui constitue un point aberrant. Lorsque ce point est exclu la corrélation redevient très importante ( $\rho$  = 0.9968) et la régression ainsi établie a permis de reproduire les liaisons C-H à partir des longueurs des liaisons C=C avec une bonne précision. Les données utilisées ainsi que les longueurs de liaison C-H recalculées sont rassemblées dans le tableau (5.2) suivant:

	r(C-H) exp <sup>a</sup>	r(C≡C)exp <sup>a</sup>	r(C-H) cal <sup>a</sup>	e=cal-exp <sup>a</sup>	Réf
HCCH*	1.0625(1)	1.2024 (1)	1.6008	-0.0017	89Ber
HCCCH <sub>3</sub>	1.0610 (10)	1.2040 (10)	1.0613	0.0003	93LeG
HCCC1	1.605(5)	1.2030(2)	1.0610	0.0005	93Hor
HCCF	1.0591(2)	1.1961(2)	1.0589	-0.0002	94Bot
HCCBr	1.0608 (10)	1.2036(10)	1.0611	0.0003	89Ber
HCCCN	1.0624 (5)	1.2058(5)	1.0618	-0.0006	92Bot1
HCCNC	1.06097(5)	1.2032(5)	1.0610	0.0001	92Bot2
Moyenne <sup>(i)</sup>				0.0003	
Domaine <sup>(j)</sup>				0.0011	
Écart type <sup>(i)</sup>				0.0002	

i) Moyenne et écart type des valeurs absolues des résidus. i) Domaine des résidus. a) Unité en Å.
 Tableau 5.2: les longueurs des liaisons C≡C et C-H. \*) Exclu du fit.

II.1.3. la série  $CH_3X$ , où  $X \equiv F$ , Cl, Br, I.

Pour cette série de molécules, il existe une corrélation très importante entre l'électronégativité des atomes halogènes et les longueurs des liaisons C-H. Celle-ci est bien illustré par le graphe (5.6). Le coefficient de corrélation vaut 0.9684, et les longueurs des liaisons C-H recalculées sont en bon accord avec celles établies expérimentalement. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (5.3) qui montre que la liaison C-H dans CH<sub>3</sub>Br est légèrement sous-estimée. Sa structure sera refaite dans le chapitre 6.

Molécules	$\chi_i^a$	r <sub>e</sub> (C-H) exp <sup>b</sup>	r <sub>e</sub> (C-H) <sub>cal</sub> <sup>b</sup>	e= cal-exp <sup>b</sup>	Réf		
CH <sub>3</sub> Cl	3.00(5)	1.0842(5)	1.0840	-0.0002	[84Gor, 97Dem]		
CH <sub>3</sub> F	3.95 (5)	1.0880(2)	1.0879	-0.0001	[84Gor,92LeG]		
CH <sub>3</sub> Br	2.80(5)	1.0823(30)	1.0832	0.0009	[84Gor,92LeG]		
CH3I	2.55(5)	1.0828(30)	1.0822	-0.0006	[84Gor,92LeG]		
Moyenne <sup>(i)</sup>	)		· · · · · · · ·	0.0005			
Domaine(j)			0.0015				
Écart type <sup>(i</sup>	)			0.0004			

i) Moyenne et écart type des valeurs absolues des résidus. <sup>j)</sup> Domaine des résidus.

a) Electronégativité des atomes X<sup>b)</sup> Unité en Å.

#### Tableau 5.3: les longueurs de liaison C-H.

Pour déterminer les limites de validité de cette corrélation, nous avons essayé de l'étendre aux molécules  $CH_3X$ , où  $X \equiv H$ , CN, CCH, CH<sub>3</sub>. Mais malheureusement sans réussite. Cependant, il semble que cette corrélation puisse être généralisée à toutes les séries de molécules de type  $CY_3X$ , où X et Y sont deux atomes halogènes. Le cas de la série  $CF_3X$  a été réalisé par Typke [78Typ] en utilisant des structures moyennes et le résultat est satisfaisant.





#### II.2. Distance C-C en fonction de son environnement

Un cas particulier très important est celui de la liaison C-C. Dès le début des années 30, il a été établi que sa longueur diminuait avec la multiplicité de la liaison. Cette variation a été étudié par de nombreux auteurs et une règle empirique simple a été proposée par Stoicheff [62Sto] qui s'écrit :

$$r(C-C) = 1.299 + 0.040 n$$
  $n = 2-6.$  (5.2)

où n est le nombre de liaisons adjacentes à la liaison C-C considérée.

Cette corrélation a ensuite été raffinée par Kuchitsu [96Mas] qui l'a restreinte aux distances  $r_g$ . Le graphe (5.7) permet d'illustrer la corrélation en question dont l'équation s'écrit:

$$\mathbf{r}_{\mathbf{z}} = 1.285 + 0.0533\mathbf{n} - 0.0020 \ \mathbf{n}^2 \ \mathbf{\dot{A}}$$
(5.3)

Les données utilisées ainsi que les longueurs des liaisons  $r_z(C-C)$  sont rassemblées dans le tableau (5.4) suivant:

	n	r <sub>7</sub> exp	r7 cal
СНз-СНз	6	1.533	1.533
CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>	5	1.504	1.502
CH2=CH CH=CH2	4	1.465	1.466
CH2=CH-C=CH	3	1.434	1.427
HC≡C–C≡CH	2	1.384	1.384

Tableau 5.4: Les longueurs de liaison C-C. Unité en Å.



Cette méthode suppose que la distance C-C ne dépend que de la multiplicité de liaison. C'est assez bien vérifié comme le montre l'exemple suivant:

$CH_3 - CH = CH - CH_3$	$(CH_3)_2 C = CH2$	$(CH_3)_2C = C (CH_3)_2$
cis 1.508(2) ; trans 1.510(2)	1.507(2)	1.511(2)

L'inconvénient de cette corrélation est qu'elle ne fonctionne que pour les hydrocarbones. Dès que l'on remplace un carbone par un hétéroatome on introduit un changement à priori inconnu.

exemple $(CH_3)_2C = CH_2$ r(C-C) = 1.507 Å $(CH_3)_2C = O$ r(C-C) = 1.518 Å

#### II.3. Distance et constante de force

Badger [34Bad, 35Bad] a noté une corrélation entre la longueur d'une liaison et la constante de force correspondante, il a proposé la relation

$$f = [a(r-b)]^{-1/3}$$
(5.4)

où a et b sont des constantes caractéristiques des deux atomes qui forment la liaison. Cette relation a ensuite été modifiée à plusieurs reprises en particulier par Gordy [46Gor] qui a proposé une corrélation du type :

$$f \propto r^{-3/8} \tag{5.5}$$

Toutefois, il existe des cas où ces relations de type "inverse" sont mises en défaut. Par exemple dans le cas de la liaison NF, la constante de force augmente avec la longueur de liaison [91Chr, 88Mac].

Néanmoins, si l'on fait abstraction du problème de la paramétrisation de la corrélation empirique, il n'en demeure pas moins qu'il existe une corrélation entre longueur de liaison et constante de force. Le graphe (5.8) illustre par exemple cette corrélation pour la liaison C-N [87Byl].



En principe, cette corrélation peut servir à déterminer une longueur de liaison. Mais, en réalité, elle ne peut être utilisée que pour vérifier si les résultats obtenus sont cohérents, car il est aussi difficile de déterminer avec précision la constante de force que la distance interatomique correspondante.

#### II.4. Distance C-H et fréquence de vibration isolée.

Il existe un cas particulier très important où un mode de vibration est situé suffisamment loin des autres de telle sorte que l'on peut le considérer comme effectivement isolé. Alors il doit exister une relation entre la longueur de liaison et la fréquence expérimentale de vibration. C'est particulièrement vrai pour la vibration d'élongation C-H isolée  $v_{CH}^{isolée}$  (tous les H sauf un ont été remplacés par un D).

Cette relation a d'abord été trouvée par Bernstein [62Ber], puis développée considérablement par Mc Kean [73Mck, 78Mck, 89Mck]. Elle a été récemment révisée par Demaison [94Dem] et il a été montré qu'elle pouvait être utilisée pour déterminer la distance C-H avec une excellente précision (de l'ordre de 0.001 Å). L'équation de la corrélation s'écrit:

$$r_e(C-H) = 1.3009(53) - 7175(173).10^{-5} v_{CH}^{isolée}$$
 (5.6)

L'inconvénient de cette méthode est qu'il est parfois très difficile de synthétiser une molécule où tous les hydrogènes, sauf un, ont été substitués par un deutérium. Pour pallier cet inconvénient, il a été proposé d'utiliser la vibration d'élongation C-D isolée car il est beaucoup plus facile de synthétiser une molécule monodeutérée.

Cependant, cette vibration est à plus basse fréquence, donc moins bien isolée, de plus elle est assez souvent perturbée par des résonances de Fermi. Néanmoins des résultats encourageants ont été obtenus [97McG].

Bien que la liaison C-H soit à priori le cas le plus favorable, il est possible de trouver des corrélations semblables pour d'autres liaisons. Par exemple Cox et Coll. [71Cox] ont trouvé une relation linéaire entre r(O-H) et v(O-H). Cette corrélation est illustrée par le graphe (5.9).

Turner et Cox ont également trouvé une relation non linéaire entre r (N=O) et v(N=O) [78Tur]. Celle-ci est illustrée par le graphe (5.10).

L'ennui de cette méthode fondée sur une relation entre une longueur de liaison et la fréquence de vibration associée est qu'elle n'est pas généralement applicable et que sa précision est limitée par les couplages résiduels avec les autres modes. Cependant très récemment, Cremer et coll. [89Cre] ont proposé une généralisation de cette méthode en utilisant la notion des modes de vibration adiabatiques.



Graphe 5.9: corrélation entre la fréquence de vibration d'élongation de la liaison O-H et sa longueur de liaison.



Graphe 5.10: corrélation entre la fréquence de vibration d'élongation de la liaison N=O et sa longueur de liaison.

#### II.5. Angle $\angle$ (HCH) et distance r(C-H).

A plusieurs reprises une corrélation empirique a été établie entre l'angle  $\angle$ (HCH) et la distance r<sub>e</sub>(C-H). Celle-ci a été établie d'abord pour le méthane en utilisant des données *ab initio*, obtenues lors d'un calcul au cours duquel un angle  $\angle$ (HCH) est fixé tandis que les autres paramètres de structure sont optimisés. Ensuite une corrélation du même type a été établie pour les cyclo-alkanes [93LeG]. En utilisant les deux corrélations empiriques entre la fréquence de vibration d'élongation C-H isolée et la longueur de liaison C-H ou bien l'angle  $\angle$ (HCH) établies par Mc Kean [73Mck, 78Mck, 89Mck], et après avoir éliminé  $v_{C-H}^{is}$  une relation est établie entre r<sub>e</sub>(C-H) et  $\angle$ (HCH). Pour mieux illustrer ceci, nous avons repris le graphe (5.11) établi par Le Guennec et Coll. [93LeG] pour une famille de molécules contenant des groupements méthyle, et qui leur a été très utile pour tester la fiabilité de la structure du propyne.



le graphe (5.11) montre que la structure de CH<sub>3</sub>F ne semble pas fiable et elle sera refaite dans le chapitre 6. Cette corrélation n'est pas limitée aux molécules du type CH<sub>3</sub>X, elle est en effet également applicable aux molécules CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> et elle a permis de tester la fiabilité des structures de CH<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>C=C(CN)<sub>2</sub> [96Dem] (voir graphe 5.12).



En fait, les corrélations de ce type semblent être très générales. Par exemple Ferretti et Coll. [92Fer] ont montré que dans les molécules HCOX il existe une corrélation entre les angles  $\angle$ HCO et  $\angle$ HCX comme le montre le graphe (5.13). Ils ont étendu cette corrélation aux molécules CH<sub>3</sub>COX et le graphe (5.14) permet de l'illustrer. Ils ont également montré qu'il existe une relation non linéaire entre la distance de liaison C=O et les angles  $\angle$ RCO ou  $\angle$ RCOR'.

De même Domenicano [92Har] a mis en évidence une relation linéaire entre l'angle  $\angle C_2C_1C_6$  (dit angle ipso) et la distance  $C_1C_4$  dans les benzenes para disubstitués symétriques, celle-ci est illustrée par le graphe (5.15).





De nombreuses autres relations peuvent être trouvées dans la littérature en particulier dans les articles de revue [94Bür, 96Mas].

## III. Les corrélations empiriques intermoléculaires.

On peut aussi utiliser des comparaisons entre des molécules appartenant à des familles différentes. Supposons que l'on ait deux familles de molécules R-B-X et R-B-Y, où X et Y sont deux atomes d'halogène distincts (ou plus généralement deux atomes dans la même colonne du tableau de Mandeleiev), B un autre atome qui peut être un carbone, un silicium, un germanium, etc..., et R un groupement moléculaire quelconque (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, groupement phényle, etc...). Il paraît intéressant d'étudier l'évolution de la longueur de liaison r(B-Y) en fonction de la longueur de liaison r(B-X) d'une molécule à une autre, car intuitivement on peut s'attendre à des corrélations entre les deux types de liaisons. Il s'agit donc des corrélations intermoléculaires.

#### III.1. Les liaisons C-X, où X = F, Cl, Br, I.

L'intérêt de cette étude est d'essayer de mettre au point un moyen pour déterminer les longueurs des liaisons C-X, où  $X \equiv F$ , Br, dans une molécule donnée, lorsqu'on connaît la longueur de la liaison C-Cl dans la molécule similaire. Par exemple, il s'agit de déterminer la longueur de la liaison C-Br dans CH<sub>3</sub>Br connaissant celle de la liaison C-Cl dans CH<sub>3</sub>Cl, etc... Il s'agit également d'étudier l'évolution de la liaison C-I en fonction de la liaison C-Br.

#### III.1.1. La corrélation r(C-Br) = f(r(C-Cl)).

Pour établir cette première corrélation, nous avons regroupé les données disponibles dans la littérature. Elles ont la particularité d'être de précision très différente car nous avons supposé que les structures de substitution ( $r_s$ ), effective ( $r_o$ ) et  $r_m^\rho$ , peuvent être une bonne approximation de la structure à l'équilibre dans le cas des liaisons C-Cl et C-Br. Mais, l'erreur sur chaque type de structure est bien prise en compte. Nous avons également obtenu certaines structures à l'équilibre par extrapolation des structures  $r_g$  ou  $r_z$  en utilisant la méthode décrite dans le premier chapitre.

Les données utilisées sont regroupées dans le tableau (5.5) et reportées sur le graphe (5.16) qui montre une corrélation très importante entre les liaisons C-Br et C-Cl puisqu'on obtient un coefficient de corrélation linéaire pondéré qui vaut 0,998. Les longueurs des liaisons C-Br ainsi recalculées sont, en général, en bon accord avec celles établies expérimentalement et la distribution des résidus engendrés est bien symétrique par rapport à zéro.

#### III.1.2. La corrélation r(C-F) = f(r(C-Cl)).

Cette corrélation a pu être réalisée grâce aux différentes données disponibles dans la littérature. Ces données sont rassemblées dans le tableau (5.6). Le graphe correspondant (5.17) montre un nuage de points plus dispersés. Ainsi, le coefficient de corrélation obtenu est assez faible et ne vaut que 0,89. Cependant, il paraît possible de sélectionner un échantillon de molécules pour lesquelles la corrélation fonctionne bien ( $\rho$ = 0.9996, voir graphe 5.18). Ces molécules possèdent la particularité de ne faire intervenir qu'un seul atome de fluor par atome de carbone. Ceci réduit effectivement l'influence de la forte électronégativité de ce type d'atomes. Mais, le nombre de points expérimentaux et assez faible (sept), ce résultat demande donc à être confirmé.

Molécules	structures	r(C-Cl) exp	r(C-Br) exp	r(C-Br)cal	e=r <sub>ca</sub> -r <sub>ex</sub>	Réf
NCX	r <sub>e</sub> , r <sub>e</sub>	1.6290(30)	1.7875(1)	1.7844	-0.0031	[77Caz, 96Esp]
HCCX	$\mathbf{r}_{e}, r_{m}^{\rho}$	1.6353(1)	1.7908(1)	1.7908	0.0000	[93Hor, 89Ber]
CH <sub>3</sub> X	r <sub>e</sub> , r <sub>e</sub>	1.7768(2)	1.9340(30)	1.9348	0.0008	[97Dem, 81Gra]
CH <sub>2</sub> CHX	$r_{m'}^{\rho}$ , r <sub>s</sub>	1.7250(20)	1.8820(50)	1.8821	0.0001	[96Mer, 79Hui]
CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	$r_e(r_z), r_e(r_z)$	1.7640(20)	1.9235(19)	1.9218	-0.0017	[96Mer, 85Dav]
CH <sub>2</sub> XF	r <sub>s</sub> , r <sub>o</sub>	1.7621(50)	1.9150(200)	1.9198	0.0048	[95Bla, 64Cur]
CH <sub>3</sub> CX <sub>3</sub>	r <sub>0</sub> , r <sub>0</sub>	1.7712(100)	1.9270(80)	1.9291	0.0021	[73Dur, 72Li]
CH <sub>2</sub> CXCH <sub>3</sub>	r <sub>e</sub> (r <sub>g</sub> ), r <sub>e</sub> (r <sub>g</sub> )	1.7379(21)	1.9019(33)	1.8952	-0.0067	[84Hil, 84Hil]
(CH <sub>3)2</sub> CHX	<r>, r<sub>s</sub></r>	1.8010(30)	1.9620(60)	1.9594	-0.0026	[92Mey, 89Ike]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CX	r <sub>e</sub> (r <sub>g</sub> ), r <sub>s</sub>	1.8210(60)	1.9750(50)	1.9798	0.0048	[93Car, 93Car]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X	$r_{m'}^{\rho}$ , r <sub>s</sub>	1.7888(18)	1.9500(50)	1.9470	-0.0030	[91Tam, 88Ina]
SCX <sub>2</sub>	r <sub>e</sub> , r <sub>e</sub> (z)	1.7270(40)	1.8892(91)	1.8841	-0.0051	[75Car, 80Chr]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> X	$r_e(r_z)$ , $r_e(r_g)$	1.7339(10)	1.8929(30)	1.8911	-0.0018	[90Cra, 85Alm]
CHX <sub>3</sub>	r <sub>e</sub> , r <sub>e</sub> (r <sub>g</sub> )	1.7600(20)	1.9155(46)	1.9177	0.0020	[98Dem, 79Tan]
HXCCO	r <sub>s</sub> , r <sub>o</sub>	1.7260(50)	1.8814(50)	1.8831	0.0017	[93Ger, 89Wes]

r(C-Br)= 1.0175(44)r(C-Cl) + 0.1269(72). Regression pondérée. Unité en Å.

Tableau 5.5: les longueurs des liaisons C-Cl et C-Br.

Molécules	r(C-Cl)	r(C-F)	Réf
CHX <sub>3</sub>	1.7600(20)	1.3280	[98Dem, 95Vil]
CH <sub>2</sub> CHX	1.7250(20)	1.3440(30)	[96Mer, 95Vil]
CH <sub>3</sub> X	1.7768(2)	1.3830(10)	[97Dem, 95Vil]
HCCX	1.6353(1)	1.2765(1)	[93Hor, 95Vil]
COX <sub>2</sub>	1.7381	1.3110	[83Nak, 95Vil]
CX <sub>4</sub>	1.7597	1.3151	[60Mor, 91Bro]
PCX	1.6390	1.2717	[96Mer, 95Vil]
NCX	1.6290(30)	1.2641(7)	[97Gaz, 95Vil]
OCHX	1.7654	1.3400	[95Car, 95Vil]
SCX <sub>2</sub>	1.7270	1.3120	[75Car, 98Bür]
H <sub>2</sub> CCX <sub>2</sub>	1.7190	1.3110	[96Mer, 95Vil]
$CH_2X_2$	1.7640	1.3508	[96Mer, 95Vil]
CHX=CHX	1.7118(30)	1.3350(30)	[ a ,95Vil]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X	1.7888(18)	1.3870(50)	[91Tam, 92Mey]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHX	1.8010(30)	1.4030(50)	[92Mey, 92Mey]

Unité en Å. <sup>a)</sup> la structure est une  $r_m^{\rho}$  calculée à l'aide des constantes de [88Tak]. Tableau 5.6: les longueurs des liaisons C-Cl et C-F.







r(C-F)= 0.77025 r(C-Cl) + 0.01392. Regression non pondérée.

III.1.3. La corrélation r(C-I) = f(r(C-Br)).

Quelques données disponibles dans la littérature nous ont permis d'établir la corrélation entre les longueurs de liaisons C-I et C-Br. Celle-ci s'est revélé très positive puisque nous avons obtenu un coefficient de corrélation non pondéré qui vaut 0.9996. Les données utilisées sont rassemblées dans le tableau (5.7) et la corrélation est mieux illustrée par le graphe (5.19).

Molécules	r(C-Br)	r(C-I)	Réf
CH <sub>3</sub> X	1.934(1)	2.133(3)	[81Cra, 91LeG]
CH <sub>2</sub> CHX	1.882(5)	2.084(1)	[79Hui, 90Hay]
HCCX	1.7908(1)	1.9897(30)	[89Ber, 89And]
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X	1.950(5)	2.151(1)	[88Ina, 88Ina]
NCX	1.7875(1)	1.99209(22)	[96Esp, 78Caz]

r(C-I)= 0.989964 r(C-Br) + 0.21984. Regression non pondérée. Unité en Å. **Tableau 5.7: les longueurs des liaisons C-Br et C-I.** 



#### III.2. Les liaisons C=X où X= S, Se.

Les données utilisées sont regroupées dans le tableau (5.8) et reportées sur le graphe (5.20) qui montre une corrélation très importante entre les liaisons C=S et C=Se. Celle-ci se traduit par un coefficient de corrélation linéaire non pondéré de 0.995.

Plusieurs autres corrélations auraient pu être mises en évidence. Par exemple l'évolution d'une longueur de liaison lorsqu'on on substitue un atome de la première ligne par un autre de la deuxième ligne. Mais, compte tenu du faible nombre de données disponibles dans la littérature ce travail n'a pas pu être réalisé. Nous avons fait appel aux calculs *ab initio* pour compléter ce travail et pour tester également la fiabilité des corrélations empiriques.

Molécules		r(C=S)	r(C=Se)	Réf
F <sub>2</sub> C=X	r <sub>e</sub>	1.585(2)	1.739(3)	[98Bür, 98Bür]
	rz	1.5894	1.743(3)	[98Bür, 98Bür]
	$\Delta r_1$	0.0045	0.004	
CX <sub>2</sub>	r <sub>e</sub>	1.5528(30)	1.6922(3)	[95Gra, 98Bür]
	ra	1.5569		[95Gra, 95Gra]
	$\Delta r_2$	0.0041		
$H_2C=X$	r <sub>e</sub>	1.6108(30)	1.751(3)	[98Bür, 98Bür]
OCX	r <sub>e</sub>	1.561(3)	1.7098(30)	[97Dem, 98Bür]
$(CF_3)_2X$	rz	1.819(3)	1.97 <b>7(9)</b>	[95Gra, 95Gra]
	r <sub>e</sub>	1.8146	1.973(9)	
CF <sub>3</sub> XXF <sub>3</sub>	rz	1.835(5)	2.018(20)	[95Gra, 95Gra]
	r <sub>e</sub> (i)	1.8303(50)	2.014(20)	
$(CF_3)_2 XF_2$	r <sub>a</sub> , r <sub>z</sub>	1.888(4)	2.022(8)	
	r <sub>e</sub> (i)	1.879(4)	2.018(8)	[95Gra, 95Gra]
$(CH_3)_2X_2$	rz	1.816(3)	1.954(5)	
	r <sub>e</sub> <sup>(i)</sup>	1.8116(30)	1.950(5)	[95Gra, 95Gra]

 $\Delta \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_Z - \mathbf{r}_e. \ \Delta \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_e. \ \mathbf{r}_e^{(i)} = \mathbf{r}_Z - \Delta \mathbf{r}_1 \text{ ou } \mathbf{r}_a - \Delta \mathbf{r}_2. \quad \text{Unité en Å.}$ 

Tableau 5.8: les longueurs des liaisons C=S et C=Se.



## **IV. Recherche théorique de corrélation empirique.**

## IV.1. Les liaisons C-X où $X \equiv F$ , Cl, Br, I.

Lorsque la corrélation électronique est prise en compte et la base utilisée est assez étendue, les calculs *ab initio* peuvent constituer un moyen efficace pour étudier l'évolution de la longueur de liaison C-X lorsqu'on substitue l'atome X par un autre atome, au même titre que si l'on disposait des données expérimentales. Ainsi, pour décrire l'évolution des longueurs des liaisons C-Br et C-F en fonction des longueurs des liaisons C-Cl, et puis l'évolution des longueurs des liaisons C-I en fonction des longueurs des liaisons C-Br, nous avons mené des calculs au niveau MP2 et en utilisant les bases 6-311G(2d,p) pour reproduire les longueurs des liaisons C-Cl et C-F, puis les bases 6-311G (d,p) et LANL2DZ pour obtenir les liaisons C-Br et C-I respectivement.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (5.9). Les graphes (5.21) et (5.22) ainsi obtenus montrent une corrélation très importante entre les liaisons C-Br et C-Cl, d'une part, et entre les liaisons C-I et C-Br d'autre part puisque les coefficients de corrélations valent 0.990 et 0.993 respectivement.

Quant à la corrélation r(C-F)=f(r(C-Cl)) le graphe (5.23) correspondant est similaire à celui établi précédemment à l'aide des données expérimentales. Mais, comme le graphe (5.24) le montre, il se confirme que la corrélation fonctionne bien pour les molécules qui ne font intervenir qu'un seul atome de fluor par atome de carbone et ne font pas intervenir d'autres atomes électronégatifs comme l'oxygène.

	les longueurs des liaisons ab initio. RMP2.					
Molécules	r(C-Cl)a	r(C-Br) <sup>b</sup>	r(C-F) <sup>a</sup>	r(C-I) <sup>c</sup>		
CHX <sub>3</sub>	1.7740	1.9330	1.3360	2.2050		
CH <sub>2</sub> CHX	1.7440	1.8882	1.3454	2.1428		
CH <sub>2</sub> =CXCH <sub>3</sub>	1.7590	1.9073	1.3556	2.1674		
$CH_2X_2$	1.7794	1.9296	1.3580	2.1922		
CH <sub>3</sub> X	1.7936	1.9352	1.3853	2.1939		
HCCX	1.6542	1.7956	1.2820	2.0407		
$H_2CCX_2$	1.7343	1.8888	1.3209	2.1533		
COX <sub>2</sub>	1.7591	1.9283	1.3187	2.2211		
CX <sub>4</sub>	1.7781	1.9457	1.3217	2.2334		
PCX	1.6574	1.8050	1.2822	2.0543		
X <sub>2</sub> CCO	1.7287	1.8811	1.3307	2.1340		
$X_2CCS$	1.7290	1.8830	1.3252	2.1415		
$X_2CS$	1.7434	1.9092	1.3160	2.1747		
FCCX	1.6576	1.7938	1.2898	2.0373		
NCCCX	1.6409	1.7827	1.2722	2.0278		
XCN	1.6465	(i)	1.2699	2.0397		
HCOX	1.7969	1.9553	1.3483	2.2260		
CH <sub>3</sub> CCX	1.6583	1.7982	1.2885	2.0368		
XHCCS	1.7427	1.8897	1.3525	2.1324		
XHCCO	1.7427	1.8861	1.3587	2.1447		
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CX	1.8302	(j)	1.4106			
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X	1.8046	(j)	1.3932			
H <sub>2</sub> CCCHX	1.7524	(j)	1.3524	~-		
F <sub>2</sub> CCHX	1.7277	(j)	1.3426			
CNCCX	1.6454	(j)	1.2772			
CHX=CHX	1.7264	(j)	1.3397			
Cl <sub>2</sub> CCHX	1.7221	(j)	1.3338			

a)6-311G(2d,p). b)6-311G(d,p). <sup>c)</sup>LANL2DZ. <sup>i)</sup>le calcul ne converge pas. j)le calcul est très long. Unité en Å.

Tableau 5.9: les valeurs *ab initio* des longueurs des liaison C-X à l'équilibre. X≡ F, Cl, Br, I.









#### IV.2. Les liaisons Y-H où $Y \equiv C$ , Si, Ge.

Il s'agit d'étudier la corrélation entre l'évolution des liaisons C-H et Si-H d'une part, puis la corrélation entre Si-H et Ge-H d'autre part, lorsqu'on substitue dans une même molécule un atome de carbone par un atome de silicium puis par un atome de germanium. L'intérêt est d'abord lié aux problèmes cités auparavant, c'est à dire à la nature de certains atomes comme le germanium dont la masse et le nombre d'électrons sont très importants. De plus, ces liaisons ont la particularité de faire intervenir un atome d'hydrogène. Or, les problèmes de détermination de structure expérimentale liés à cet atome sont bien connus [89Ber].

Récemment Demaison et coll [94Dem2] ont montré qu'une corrélation entre les longueurs de liaison r(C-H) *ab initio* et expérimentales constitue un moyen très efficace pour reproduire les liaisons en question avec une précision estimée à 0.001 Å lorsque les calculs sont effectués dans le cadre MP2 et une base 6-31G\*\*. Cette procédure appliquée aux liaisons Si-H et Ge-H est sans doute plus coûteuse et moins précise, d'où l'intérêt des corrélations empiriques envisagées.

Pour ce faire, nous avons mené une série de calculs *ab initio* en utilisant les bases 6-31G(d,p), 6-311G(2df,2p) et 6-311G(2d,2p) pour déterminer les longueurs des liaisons C-H, Si-H et Ge-H respectivement. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (5.10).

Le graphe (5.25) décrit d'une manière générale la corrélation qui existe entre les liaisons C-H et Si-H. Celle-ci s'avère très faible, soit  $\rho$ = 0.569. Cependant des corrélations peuvent être établies lorsqu'il s'agit de molécules d'une même famille. Pour cela, nous avons sélectionné une première famille constituée de molécules de type YH<sub>4-n</sub>Cl<sub>n</sub> où n = 0, 1, 2, 3, puis une deuxième constituée de molécules de type YH<sub>3</sub>CN, YH<sub>3</sub>F, YH<sub>3</sub>CCH, etc... Dans les deux cas (voir graphes (5.26) et (5.27)) le coefficient de corrélation est très important et vaut 0.9714 et 0.999 respectivement. Cependant le cas de la première famille est difficile à confirmer car la droite obtenue ne permet pas de joindre tous les points.

Enfin, le graphe (5.28) montre une corrélation polynomiale du second degré très importante entre les longueurs des liaisons Si-H et GeH puisqu'on obtient un coefficient  $\rho \approx 0.992$ . Cependant le point formé par les molécules H<sub>2</sub>SiO et H<sub>2</sub>GeO se trouve légèrement loin de la courbe d'équation r(Ge-H)= f(r(Si-H)).

Ceci pourrait être expliqué par la forte polarité des liaisons Y=O. Pour en tenir compte, nous avons sélectionné un échantillon de molécules formé de H<sub>2</sub>YO, YH<sub>4</sub>, YH<sub>3</sub>F, YH<sub>3</sub>CN, YH<sub>3</sub>CCH, YH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> et pour lesquelles nous avons refait des calculs en utilisant une base plus étendue 6-311+G(2df,2p). Le point en question reste toujours légèrement loin de la droite de corrélation r(Ge-H) = f(r(Si-H)) avec un écart qui atteint 0.003 Å. Donc le problème peut être aussi lié à la corrélation électronique.

	les longueurs des liaisons ab initio. RMP2.						
Molécules	r(Si-H) <sup>a</sup>	r(C-H) <sup>b</sup>	r(Ge-H)¢	r(Ge-H) <sup>d</sup>	r(Si-H) <sup>d</sup>		
YH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1.4650	1.0840	1.5240				
YH <sub>3</sub> Cl	1.4714	1.0843	1.5295				
H <sub>2</sub> YO	1.4757	1.1003	1.5382	1.5384	1.4749		
YHCl3	1.4600	1.0830	1.5199				
H <sub>2</sub> YCH <sub>2</sub>	1.4696	1.0807	1.5266				
YH <sub>4</sub>	1.4768	1.0854	1.5345	1.5345	1.4762		
YH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	1.4651	1.0882	1.5227				
YH <sub>3</sub> F	1.4728	1.0882	1.5308	1.5309	1.4717		
YHF3	1.4532	1.0860	1.5118				
YH <sub>3</sub> CN	1.4707	1.0874	1.5286	1.5285	1.4706		
YH <sub>3</sub> CCH	1.4755	1.0889	1.5336	1.5334	1.4751		
YH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1.4796	1.0889	1.5400	1.5394	1.4797		
$(CH_3)_2YH_2$	1.4830	1.0920	1.5447				
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> YH	1.4863	1.0948	1.5488				
H <sub>2</sub> C=CHYH <sub>3</sub> s	1.4794	1.0890	1.5396				
H <sub>2</sub> C=CHYH <sub>3</sub> a	1.4799	1.0908					

a) 6-311G(2df,2p). b) 6-31G(d,p). c) 6-311G(2d,2p). d) 6-311+G(2df,2p). Unité en Å.

Tableau 5.10: les valeurs *ab initio* des longueurs des liaisons Y-H à l'équilibre.  $Y \equiv C$ , Ge, Si.



Graphe 5.25: corrélation théorique entre les longueurs des liaisons C-H et Si-H.







IV.3. Les liaisons C=X où  $X \equiv O, S, Se$ .

Pour un échantillon de molécules suffisamment important, nous avons étudié l'évolution des liaisons C=O en fonction des liaisons C=S. Pour cela, nous nous sommes placés dans un cadre de théorie RMP2 et en utilisant une base 6-311G(2d,p).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (5.11) et le graphe (5.29) correspondant montre une corrélation moyenne de 0.944. Cependant d'importantes corrélations sont mises en évidence lorsqu'on classe les molécules par familles. Un exemple est illustré par le graphe (5.30) et il s'agit des molécules de type  $(R_1)(R_2)C=X$  et  $(R_1)(R_2)C=C=X$ , où  $R_1$  et  $R_2$  sont deux groupements moléculaires constitués des atomes d'hydrogène et/ou du carbone. Le coefficient de corrélation obtenu est de 0.999.

La corrélation r(C=Se)=f(r(C=S)) a pu être mise en évidence après avoir mené des calculs *ab initio* au niveau RMP2 et en utilisant une base LANL2DZ pour calculer les longueurs de liaison C=Se. La corrélation s'est avérée très positive ( $\rho$ = 0.957) pour toutes les molécules polyatomiques et seul le radical CX est exclu puisque dans ce dernier cas il s'agit d'un carbone divalent. Le graphe (5.31) permet de mieux illustrer la corrélation en question.

### IV.4. Autres liaisons.

Plusieurs corrélations intermoléculaires de ce type peuvent être établies. A titre d'exemple, Ignacio et Schleget [92Ign] ont mené une série de calculs *ab initio* sur des fluorochloroéthanes et silanes pour décrire l'évolution de la liaison C-F lorsqu'on substitue le carbone par un silicium. Les résultats obtenus nous ont permis de voir qu'il y a une nette corrélation r(Si-F)= f(r(C-F)) bien que les calculs aient été effectués dans un cadre de théorie HF et en utilisant une base très modeste, soit 6-31G<sup>\*</sup>. Cette corrélation mérite d'être confirmée en faisant des calculs dans un cadre de théorie de niveau plus élevé et en utilisant des bases plus étendues. Mais, compte tenu de la durée des calculs, cette confirmation n'a pas pu être réalisée.

les longue	urs des liaiso	$\frac{\partial ns}{\partial t} \frac{ab}{ntito}.$	<u><math>\mathbf{KMP2.}</math></u>
Molecules	r(C=O)ª	r(C=5)*	$r(C=Se)^{o}$
X=CF <sub>2</sub>	1.1760	1.5980	1.7738
X=CHCl	1.1849	1.6031	1.7864
X=CHF	1.1835	1.5993	1.7778
X=CC1F	1.1780	1.5988	1.7781
$X = CCl_2$	1.1803	1.6027	1.7864
$X = CBr_2$	1.1787	1.6013	
X=CH <sub>2</sub>	1.2104	1.6160	1.8082
X=C=X	1.1685	1.5637	1.7398
CX	1.1372	1.5426	1.7545
H <sub>2</sub> CCX	1.1671	1.5625	1.7412
$F_2CC=X$	1.1773	1.5666	1.7424
$Cl_2CC=X$	1.1686	1.5578	1.7403
Br <sub>2</sub> CC=X	1.1685	1.5590	
CINCX	1.1687	1.5664	1.7490
HCX+	1.1183	1.4909	1.6699
HNCX	1.1722	1.5776	1.7692
CIHCCX	1.1674	1.5592	1.7406
FHCCX	1.1712	1.5633	1.7406
X=CH(CH <sub>3</sub> )	1.2127	1.6205	
FNCX	1.1655	1.5596	1.7376
$(CH_3)_2C=X$	1.2169	1.6272	
CH <sub>2</sub> =CH-CHX	1.2164	1.6293	
(NH <sub>2</sub> )CH=X	1.2144	1.6391	

a) 6-311G(2d,p). b) LANL2DZ. Unité en Å.

Tablleau 5.11: les valeurs *ab initio* des longueurs des liaisons C=X à l'équilibre. X≡ O, S, Se.







En plus du facteur "temps", les calculs *ab initio* peuvent s'avérer inadaptés pour vérifier l'existence de corrélation entre différents types de liaisons qui font intervenir des atomes lourds qui contiennent beaucoup d'électrons car lorsque la corrélation *ab initio* ne fonctionne pas bien, cela ne veut pas forcément dire que la corrélation expérimentale ne fonctionne pas également. Cela peut avoir au moins quatre raisons :

- les erreurs sur les longueurs de liaisons obtenues par les calculs *ab initio* ne sont pas systématiques.

- la corrélation électronique n'est pas suffisamment prise en compte.

- la base utilisée est trop faible.

- il n'y a pas de corrélation entre les liaisons X-Y<sub>1</sub> et X-Y<sub>2</sub> considérés.

D'une manière générale les corrélations concernées sont regroupées ainsi :

$$C-F \rightarrow Si-F \rightarrow Ge-F$$

$$\uparrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow$$

$$C-Cl \rightarrow Si-Cl \rightarrow Ge-Cl$$

$$\uparrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow$$

$$C-Br \rightarrow Si-Br \rightarrow Ge-Br$$

$$\uparrow \qquad \uparrow \qquad \uparrow$$

$$C-I \qquad \rightarrow Si-I \qquad \rightarrow Ge-I$$

**IV.5.** Conclusion.

Les calculs *ab initio* ne peuvent servir que de complément à l'étude **expérimentale lorsqu'on** ne dispose pas de suffisamment de données **expérimentales** fiables.

#### V. Conclusion générale.

Lorsqu'on passe de la première ligne à la deuxième ligne du tableau de Mendeleiev (exemple :  $F \rightarrow Cl, C \rightarrow Si, O \rightarrow S$ ) les corrélations empiriques ne fonctionnent pas sauf si on classe les molécules par famille. Par contre, pour des atomes plus lourds et lorsqu'on passe de la deuxième ligne à la troisième les corrélations sont positives (exemples :  $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ .  $C=S \rightarrow C=Se$ , etc...).

# Bibliographie.

34Bad.	R. M. Badger, J. Chem. Phys. 2, 128 (1934).
35Bad.	R. M. Badger, J. Chem. Phys. 3, 710 (1935).
41Sch.	V. Schomaker, D. P. Stevensen, J. Amer. Chem. Soc. 63, 37 (1941).
46Gor.	W. Gordy, J. Chem. Phys. 14, 305 (1946)
60Mor.	Y. Morino, Y. Nakamura, T. Iijima, J. Chem. Phys. 32, 643 (1960).
62Ber.	H. J. Bernstein, Spectrochim Acta. 18, 161 (1962).
62Sto.	B. P. Stoicheff, Tetrahedron, 17, 135 (1962).
64Cur.	P. A. Curnack, J. Sheridan, Nature. 202, 594 (19964).
71Cox.	A. P. Cox, A. H. Brittain, D. J. Finnigan, Trans. Faraday Soc. 67, 2179 (1971).
----------------	---
72Li.	Y. S. Li, K. L. Kizer, J. R. Durig, J. Mol. Spectrosc. 42, 430 (1972).
73Dur.	J. R. Durig, M. M. Chen, Y. S. Li, J. Mol. Struct. 15, 37 (1973).
73Mck.	D. C. McKean, J. L. Duncan, L. Batt, Spectrochim. Acta. 29A, 1037 (1973).
75Car.	J. H. Carpenter, D. F. Rimmer, J. G. Smith, D. H. Whiffen, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 271, 1752 (1975).
77Caz.	G. Cazzoli, P. G. Favero, C. D. Esposti, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 50, 336 (1977).
78Caz.	G. Cazzoli, C. D. Esposti, P. G. Favero, J. Mol. Struct. 48, 1 (1978).
78Mck.	D. C. McKean, Chem. Soc. Rev. 7, 399 (1978).
78Tur.	P. H. Turner, A. P. Cox, J. Chem. Soc. Faraday Tans II. 74, 533 (1978).
78Тур.	Y. Typke. M. Dakkouri, H. Oberhammer, J. Mol. Struct. 44, 85 (1978).
79End.	K. Endo, J. Chem. Soc. Jap. 1132 (1979).
79Han.	W. Hanswirth, H. Willner, Spectrochim. Acta. 35 A, 263 (1979).
<b>79Hui</b> .	P. A. G. Huisman, F. C. Mizlhoff, J. Mol. Struct. 57, 83 (1979).
79Tan.	K. Tanagawa, M. Kimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 52, 2747 (1979).
80Chr.	D. Christen, J. Mol. Struct. 66, 211 (1980).
80Nak.	M. Nakata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, J. Mol. Spectrosc. 135, 334 (1980).
83Ger.	M. C. L. Gerry, M. Lewis-Bevan, N. P. C. Westwood. J. Chem. Phys. <b>79</b> , 4655 (1983).
81Gra.	G. Graner, J. Mol. Spectrosc. 90, 394 (1981).
84Gor.	W. Gordy, R. L. Cook, Microwave Molecular Spectra, Wiley, New York (1984)
84Hil.	R. L. Hilderbrandt, S. H. Schei, J. Mol. Struct. 118, 11 (1984).
85Alm.	A. Almenningen, J. Brunvoll, M. V. Popik, S. V. Sokolkov, L. V. Vilkov, S. Samdal, J. Mol. Struct. <b>127</b> , 85 (1985).

85Dav.	R. W. Davis, J. Mol. Spectrosc. 109, 269 (1985).
85Mul.	J. Mullay, J. Am. Chem. Soc. 107, 7271 (1985).
87Byl.	D. M. Byler, H. Susi, W.C. Damert, Spectrochim. Acta,43A, 861 (1987).
88Mac.	H. G. Mack, J. Mol. Struct. 190, 215 (1988).
88Ina1.	T. Inagusa, M. Hayashi, J. Mol. Spectrosc. <b>129</b> , 160 (1988).
88Ina2.	T. Inagusa, M. Fujitake, M. Hayashi, J. Mol. Spectrosc. 128, 456 (1988).
88Tak.	H. Takeo, M. Sugie, C. Matsumura, J. Mol. Spectrosc. <b>190</b> , 205 (1988).
89And.	U. Andresen, N. Heineking, H. Dreizler, J. Mol. Struct. 137, 296 (1989).
89Ber.	R. J. Berry, M. D. Harmony, Struct. Chem. 1, 49 (1989).
89Mck.	D. C. McKean, Int. J. Chem. Kinet. 21, 445 (1973).
89Ike.	C. Ikeda, T. Inagusa, M. Hayashi, J. Mol. Spectrosc. 135, 334 (1989).
89Wes.	N. P. C. Westwood, W. Lewis-Bevan, M. C. L. Gerry, J. Mol. Spectrosc. 136, 93 (1989).
90Cra.	S. Cradock, J. M. Muir, D. W.H. Rankin, J. Mol. Struct. 220, 205 (1990).
90Hay.	M. Hayashi, C. Ikeda, T. Inagusa, J. Mol. Spectrosc. 139, 299 (1990).
90Mak.	Z. B. Maksic, <i>In theoretical Models of chemical Bonding</i> . Part I. Atomic hypotheses and the concept of Molecular Structure Z. B. Maksic, Ed., Springer-Verlag : Berlin, p XVI (1990).
91Bro.	S. Brodersen, J. Mol. Spectrosc. 145, 331 (1991).
91Chr.	D. Christen, O. D. Gupta, J. Kadel, R. L. Kirchmeier, H.G. Mack, H. Oberhammer, J. Shreeve, J. Am. Chem. Soc. 113, 9131 (1991).
91LeG.	M. Le Guennec, W. Chen, G. Wlodarczak, J. Demaison, R. Eujen, H. Bürger, J. Mol. Spectrosc. <b>150</b> , 493 (1991).
91Tam.	H. S. Tam, J. I. Choe, M. D. Harmony, <i>J. Phys. Chem.</i> <b>95</b> , 9267 (1991).
92Bot1.	P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger, J. Flügge, J. Mol. Phys. 78, 191 (1992).

92Bot2.	P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger, J. Flügge, <i>Chem. Phys. Lett.</i> 195, 427 (1992).
92Fer.	V. Ferretti, K. C. Dubler-Stendle, H. B Bürgi, Accurate Molecular Structures, A. Domenicano, I. Hargittai. Eds. Oxford University Press : Oxford 1992, Chap. 17.
92Har.	I. Hargittai, In Accurate Molecular Structures, A. Domenicano, I. Hargittai, Eds. Oxford University Press : Oxford, p 95 (1992)
92LeG.	M. Le Guennec, G. Wlodarczak, J. Burie, J. Demaison, J. Mol. Spectrosc. 154, 305 (1992).
92Ign.	E. W. Ignacio, H. B. Schleget, J. Phys. Chem. 96, 5830 (1992).
92Mey.	M. Meyer, J. U. Grabow, H. Dreizler, J. Mol. Spectrosc. <b>151</b> , 217 (1992).
93Car.	J. H. Carpenter, C. D. Gowland, D. C. Read, J. G. Smith, J. Mol. Spectrosc. 159, 192 (1993).
93Hor.	M. Horn, P. Botschwina, J. Flügge, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 89, 3669 (1993).
93LeG.	M. Le Guennec, J. Demaison, G. Wlodarczak, C. J. A. Marsden, J. Mol. Spectrosc. 160, 471 (1993).
94Bot.	P. Botschwina, S. Seeger, J. Mol. Struct. 320, 243 (1994).
94Bür.	H. B. Bürgi, Structure correlation, J. D. Dunitz, Eds., VCH: Weinheim-NewYork (1994).
94Dem1.	J. Demaison, G. Wlodarczak, Struct. Chem. 5, 57 (1994).
94Dem2.	J. Demaison, J. Cosléou, R. Bocquet, G. Lessari, J. Mol. Spectrosc. 167, 400 (1994).
95Bla.	S. Blanco, A. Lesarri, J. C. Lopez, J. L. Alonso, A. Guarnieri, J. Mol. Spectrosc. 174, 397 (1995).
95Gra.	G. Graner, E. Hirota, T. Iijima, K. Kuchitsu, D. A. Ramsay, J. Vogt, <i>In structure Data of Free Polyatomic molecules</i> , K. Kuchitsu, Eds. Landolt-Brönstein, Numerical data and functional relationship in science and technology (New series): Berlin, 1995, Group II, <b>Vol 23</b> .
95Vil.	R. M. Villamanan, W. D. Chen, G. Wlodarczak, J. Demaison, A.G. Lesarri, J. C. Lopez, J. L. Alonso, J. Mol. Spectrosc. <b>171</b> , 223 (1995).
96Dem.	J. Demaison, G. Wlodarczak, H. Rück, K.H. Wiedenman, H.D. Rudolph, J. Mol. Struct. <b>376</b> , 399 (1996).

- 96Esp. C. D. Esposti, F. Tamassia, C. Puzzarini, R. Tarroni, Z. Zelinger, Mol. Phys. 88, 1603 (1996).
- 96Mas. V. S. Mastryukov, S. H. Simonsen, "Advances in Molecular Structure Research"., M. Hargittai, I. Hargittai, Ed, JAI Press, V 2, 163 (1996).
- 96Mer. I. Merke, L. Poteau, G. Wlodarczak, A. Bouddou, J. Demaison, J. Mol. Spectrosc. 177, 232 (1996).
- 97Dem. J. Demaison, G. Wlodarczak, H. D. Rudolph, Advances in Molecular Structure Research, M. Hargittai, I. Hargittai, Eds. JAI Press : Greenwich, CT, V 3, p 1 (1997).
- 97McG. G. S. Mc. Grady, J. Phys Chem. 101, 1951 (1997).
- 98Bür. H. Bürger, J. Demaison, P. Dréan, W. Jerzembeck, I. Merke, W. Stahl, *Communication privée* (1998).
- 98Cre. D. Cremer, Z. Konkoli, A. Larsson, Seventeenth Austin Sympasium on Molecular Structure, Austin, March 2-4 (1998).
- 98Dem. J. Demaison, Communication privée (1998).

# CHAPITRE 6: Applications.

I. Introduction	150
II. Le chlorure de méthyle (CH <sub>3</sub> Cl)	150
II.1. Introduction	150
II.2. Rappel des résultats antérieurs	
II.3. Calcul de structure	151
III. Le bromure de methyle (CH <sub>3</sub> Br)	154
III.2. Rappel des résultats antérieurs	
III.3. Calcul de structure	
III.4. Conclusion	156
IV. Le fluorure de méthyle (CH <sub>3</sub> F)	157
V. L'iodure de méthyle (CH <sub>3</sub> I)	
VI. Structure du bromoacétylène (HCCBr)	158
VI.1. Introduction	158
VI.2. Rappel des résultats antérieurs	158
VI.3. Calcul de structure	161
VI.4. Conclusion	
VII. Structure de l'iodoacétylène (H-C≡C-I)	162
VII. 1. Introduction	162
VII.2. Calcul de structure	163
VII.3 Conclusion	165
VIII. CINO <sub>2</sub>	
VIII.1. Introduction	
VIII.2. Rappel des résultats antérieurs	
VIII.3. Calcul de structure	
VIII.4. Conclusion	167
IX. Structure du nitroxyle (HNO)	
IX.1. Introduction	167
IX.2. Rappel des résultats antérieurs	167

IX.3. Calcul de structure	169
IX.4. Conclusion	170
X. Structure de chlorure de cyanogène (ClCN)	170
X.1. Introduction	170
X.2. Rappel des résultats antérieurs	170
X.3. Calcul de structure	
X.4. Conclusion	172
Bibliographie	172

## I. Introduction.

Tout au long de ce chapitre nous allons procéder à quelques applications pour mieux valider l'intérêt des chapitres précédents.

Bien que certaines molécules soient déjà connues, nous avons redéterminé leurs structures en utilisant des données récentes et en étudiant systématiquement le conditionnement du système d'équations de chaque molécule lorsque le nombre de données le permet. Ces applications portent sur les halogénures de méthyle, et d'ethynyles et plus particulièrement sur le bromoacétylène et l'iodoacétylène, le chlorure de cyanogène, etc...

## II. Le chlorure de méthyle (CH<sub>3</sub>Cl)

#### **II.1.** Introduction.

Le chlorure de méthyle est une toupie symétrique appartenant au groupe  $C_{3v}$  qui présente un grand intérêt atmosphérique. Elle est en effet considérée comme l'une des sources principales de chlore dans l'atmosphère [80Pen], elle nuit beaucoup à la couche d'ozone comme tous les chlorocarbones. Sa détection dans l'atmosphère par les méthodes optiques classiques étant délicate, une étude détaillée de ses spectres de rotation-vibration est nécessaire d'où l'intérêt des divers travaux réalisés sur cette molécule (surtout en infrarouge) qui nous ont permis aussi de déduire une bonne structure à l'équilibre r<sub>e</sub>.

#### II.2. Rappel des résultats antérieurs.

Plusieurs structures à l'équilibre ont été proposées. Les plus récentes sont celles publiées par Duncan [70Dun], Imachi [76Ima] et Jensen [81Jen] :

r(C-H)	r(C-Cl)	∠H-C-H	Réf
1.0860(40)	1.7780(20)	110.43	[70Dun]
1.0872(50)	1.7756(20)	110.21	[76Ima]
1.0854(5)	1.7760(3)	110.35	[81Jen]

Longueurs de liaisons en Å, angles en degrés.

Tableau 6.1: structures à l'équilibre de CH<sub>3</sub>Cl.

La structure proposée par Duncan est peu fiable car l'interaction de Coriolis entre les états  $v_2 = 1$  et  $v_5 = 1$ , qui représente l'interaction principale dans la molécule, n' a pas été prise en compte. Quant à la structure calculée par Imachi, elle est aussi peu fiable car les constantes  $A_0$  utilisées, pour les deux espèces  $CH_3^{35}Cl$  et  $CH_3^{37}Cl$ , ne sont pas précises

Enfin, Jensen a proposé une nouvelle géométrie après avoir déterminé  $A_0$  à partir d'une analyse simultanée du spectre infrarouge et Raman de la bande v<sub>4</sub>. La longueur de liaison C-H obtenue dans ce dernier cas semble être surestimée par rapport à la valeur obtenue à partir de la fréquence de vibration [94Dem] puisque l'écart est de 0.0014Å.

#### II.3. Calcul de structure.

Toutes les structures établies précédemment ont été obtenues en utilisant les constantes de rotation A et B de deux espèces isotopiques,  $CH_3^{35}Cl$  et  $CH_3^{37}Cl$ . Or aujourd'hui on dispose de plus d'information sur ces mêmes espèces ainsi que sur d'autres telles que les espèces trideutérées  $CD_3^{35}Cl$  et  $CD_3^{37}Cl$  qui ont fait l'objet de plusieurs études en infrarouge. Quant aux espèces  $^{13}CH_3^{35}Cl$  et  $^{13}CH_3^{37}Cl$ , malheureusement trop peu d'études ont été réalisées en IR et portent essentiellement sur la bande v<sub>3</sub> [88Bet].

Dans notre travail nous avons regroupé les différentes constantes de rotation  $A_0$ ,  $B_0$ , et les corrections vibrationnelles obtenues récemment pour quatre espèces isotopiques,  $CH_3^{35}Cl$ ,  $CH_3^{37}Cl$ ,  $CD_3^{35}Cl$  et  $CD_3^{37}Cl$  (voir tableau 6.2) et, à partir de ces nouvelles données, nous avons déterminé une nouvelle structure à l'équilibre  $r_e$ . La valeur de  $A_0$  utilisée pour  $CH_3^{35}Cl$  est plus précise que celle utilisée par Jensen [81Jen] et elle a été recalculée à partir de la relation:

$$A_0 - 117D_K = 5.1949(18) \text{ cm}^{-1}$$
 (6.1)

avec  $D_K = 2.631$  (80) MHz obtenue par Duncan à partir d'un champ de force harmonique [85Wlo].

Suite à un premier calcul par la méthode des moindres carrés, il apparaît que  $I_a(CH_3^{35}Cl)$  n'est pas compatible avec les autres données (test de student: t(i) = 4.4) et  $I_b$  (CH<sub>3</sub><sup>35</sup>Cl) est un point d'influence ( $h_{ii} = 0.99$ ). Les résultats du calcul ne sont donc pas satisfaisants. Pour résoudre ce problème, nous avons calculé une structure *ab initio* en utilisant la méthode CCSD(T) et la base cc-pVTZ. La structure obtenue est  $\angle$ HCH = 110.41°, r(C-H) = 1.0859 Å et r(C-Cl) = 1.7905 Å. Cette structure a été incorporée dans le calcul par moindres carrés comme donnée supplémentaire en utilisant les incertitudes données dans le tableau (6.3). Le calcul indique que le système est bien conditionné,  $\kappa = 6$ , et que toutes les données sont compatibles (tableau 6.2). La structure finale est donc:

	CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl	Réf	CH <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl	Réf	CD <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl	Réf	CD <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl	Réf
Ao	156065(4)	а	155987(21)	g	78345.7(7)	h	78346.9(16)	h
$\alpha_1$	1660(2)	b	1641.1(42)	b	570.57(81)	i	568.8(17)	i
$\alpha_2$	-693.81(21)	с	-692.73(24)	с	-273.8(11)	j	-273.7(23)	j
$\alpha_3$	257.8(60)	d	255.87(60)	d	112.99(78)	k	107.1(16)	k
$\alpha_4$	808.2(15)	e	943.7(72)	e	391.02(15)	1	389.67(21)	m
$\alpha_5$	1372.36(15)	с	1372.24(15)	с	457(10)	j	456.7(22)	j
$\alpha_6$	-790.7(11)	е	-902.7(75)	e	-317.54(78)	k	-316.6(16)	k
Ae	158067.0(54)		158003(24)		79081(10)		79077.9(36)	
Bo	13292.921(18)	g	13088.19(6)	g	10841.927(12)	n	10658.4535(15)	n
$\alpha_1$	-1.71(21)	b	-1.434(18)	b	7.500(30)	i	7.054(30)	i
$\alpha_2$	37.753(9)	с	37.348(24)	с	37.086(26)	j	36.261(45)	j
$\alpha_3$	115.24(15)	d	112.4(15)	d	77.914(13)	k	78.30(15)	k
$\alpha_4$	-5.49(24)	р	-2.94(18)	e	5.113(15)	1	5.1(21)	m
$\alpha_5$	-4.890(6)	c	-4.686(9)	с	-18.435(14)	j	-17.817(12)	j
$\alpha_6$	48.99(24)	f	47.930(3)	f	33.926(19)	k	31.860(90)	k
Be	13407.17(36)		13202.62(78)		10923.79(15)		10738.4(21)	

Unité: MHz.

a) Recalculé (voir texte). b) Réf [69Mor]. c) Réf [86Hen]. d) Réf [88Bet]. e) Réf [81Jen]. f) Réf [85Wlo].

g) Réf [80Dil]. h) Réf [76Ima].<sup>i)</sup> Réf [88Mey]. <sup>j)</sup> Réf [85Mit]. <sup>k)</sup> Réf [91Dup]. <sup>l)</sup> Réf [89Dup]. <sup>m)</sup> Réf [78Brø].

n) Réf [86Bas].P) Réf [92Sch].

Tableau 6.2: constantes de rotation à l'équilibre des espèces isotopiques CH<sub>3</sub> <sup>35</sup>Cl, CH<sub>3</sub> <sup>37</sup>Cl, CD<sub>3</sub> <sup>35</sup>Cl et CD<sub>3</sub> <sup>37</sup>Cl.

$$r_e(C-H) = 1.0842(2) \text{ Å}, r_e(C-Cl) = 1.7768(2) \text{ Å et } \angle_e HCH = 110.31(3)^\circ.$$

Pour vérifier cette structure, en particulier la liaison C-H qui reste un point d'influence, nous avons recalculé celle-ci à partir de sa fréquence de vibration isolée, et à partir de la corrélation entre les structures *ab initio* et expérimentale établie par Demaison et coll. [94Dem2], d'où les résultats regroupés dans le tableau (6.4).

Données <sup>a</sup>	Ехр	Exp - calc	unc. <sup>b</sup>	t(i)	h <sub>ii</sub>
$I_a(CH_3^{35}Cl)$	3.1972429	-0.00218	0.012	0.29	0.11
I <sub>b</sub> (CH <sub>3</sub> <sup>35</sup> Cl)	37.692545	0.00941	0.048	0.51	0.42
I <sub>a</sub> (CH <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl)	3.1986016	-0.00082	0.100	0.08	0.00
I <sub>b</sub> (CH <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl)	38.277959	0.00401	0.500	0.06	0.00
$I_a(CD_3^{35}Cl)$	6.390552	-0.00337	0.012	0.21	0.43
Ib(CD335Cl)	46.26345	0.01390	0.045	0.05	0.40
I <sub>a</sub> (CD <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl)	6.390774	-0.00315	0.012	0.42	0.43
I <sub>b</sub> (CD <sub>3</sub> <sup>37</sup> Cl)	47.06163	0.01447	0.048	0.13	0.42
( <b>)</b>					
r <sub>e</sub> (C-H)	1.0840c	-0,0002	0.002	1.46	0.58
r <sub>e</sub> (C-Cl)	1.7760	-0.0008	0.004	2.93	0.20
∠ <sub>e</sub> (HCH)	110.410	-0.098	0.500	2.21	0.00

a) Moments d'inertie exprimés en uÅ<sup>2</sup>, distance en Å, angles en degrés.

b) Les incertitudes utilisées lors du calcul, <sup>c)</sup> Point d'influence. t(i) : test de student.
Tableau 6.3: Les résultats du calcul de moindres carrés.

	Exp	ab initio corrigés	$r = f(v_{C-H}^{isole})$
r(C-H)	1.0842(2)	1.0838 <sup>a</sup>	1.0840
r(C-Cl)	1.7768(2)	1.7763 <sup>b</sup>	
∠HCH	110.31(3)°	110.4 <b>7</b> ¢	
		110.46 <sup>d</sup>	

a) Calcul RMP2/6-31G\*\*+correction, <sup>b)</sup> Calcul RMP2 /6-311+G(2d,p) corrigé. c) Calcul RMP2/6-311+G(2d,p), <sup>d)</sup> Calcul CCSD(T)/cc-pVTZ. Distance en Å, angles en degrés.

## Tableau 6.4: nouvelle structure à l'équilibre de CH<sub>3</sub>Cl.

## II.4. Conclusion.

La structure établie dans notre travail semble être très fiable. Cette étude confirme la place très importante que prennent les calculs *ab initio* ainsi que les corrélations empiriques pour déduire une structure fiable.

## III. Le bromure de méthyle (CH<sub>3</sub>Br).

## III.1. Introduction.

La bromure de méthyle est une toupie symétrique du type  $C_{3v}$ . Ses spectres de rotation et de rotation-vibration ont été étudiés par plusieurs auteurs et suffisamment de données sont disponibles pour déduire une bonne structure à l'équilibre.

## III.2. Rappel des résultats antérieurs.

La structure du bromure de méthyle a été précédemment établie par Graner [81Gra]:

r(C-H)	r(C-Br)	∠HCH
1.0823 Å	1.9340 Å	111.57 °

Tableau 6.5: structure à l'équilibre de CH<sub>3</sub>Br.

Cette structure est donnée sans aucune incertitude. D'autre part la corrélation établie dans le chapitre 5 entre l'électronégativité des atomes X, dans les monohalogénures, et les longueurs de liaisons C-H a montré que la liaison en question dans CH<sub>3</sub>Br est légèrement sous-estimée par rapport à sa valeur réelle puisque la valeur recalculée vaut 1.0832 Å. La liaison C-H recalculée à partir de sa fréquence de vibration isolée [94Dem1] est de 1.0837 Å donc l'hypothèse précédente se confirme et il paraît souhaitable de recalculer la structure de CH<sub>3</sub>Br.

## III.3. Calcul de structure.

Pour calculer une nouvelle structure, nous avons regroupé une série de données plus ou moins récentes et qui nous ont permis de déterminer les constantes de rotation à l'équilibre de quatre espèces isotopiques, à savoir CH<sub>3</sub><sup>79</sup>Br, CH<sub>3</sub><sup>81</sup>Br, CD<sub>3</sub><sup>79</sup>Br, CD<sub>3</sub><sup>81</sup>Br (voir tableau 6.6). La correction magnétique suivant l'axe "a" est importante et elle a été prise en compte. Sa valeur pour l'espèce mère a été déterminée par Dössel et coll [79Dös], quant aux autres espèces la formule (6.2) [84Gor] nous a permis d'évaluer les valeurs de "g".

$$I_{x}g_{xx} - I_{x}g_{xx} = -\frac{2Mp}{e} \Big[ (\mu_{e})_{y} \Delta y + (\mu_{e})_{z} \Delta z \Big]$$

$$-154-$$

$$(6.2)$$

	CH3 <sup>79</sup> Br	Réf	CH <sub>3</sub> <sup>81</sup> Br	Réf	CD <sub>3</sub> <sup>79</sup> Br	Réf	CD <sub>3</sub> <sup>81</sup> Br	Réf
Ao	155311.44	88Sak	155310.93	88Sak	77958(30)	89Cho	77958(30)	89Cho
$\alpha_1$	1618.73(108)	81Gra	1617.47(108)	81Gra	575.6(450)	81Gra	575.6(450)	81Gra
$\alpha_2$	-680.53(900)	81Gra	-680.53(300)	81Gra	-260.138(500)	89Cho	-261.192(600)	89Cho
$\alpha_3$	161.89(300)	81Gra	161.89(300)	81Gra	80.94(600)	81Gra	80.94(600)	81Gra
$\alpha_4$	861.544(120)	81Gra	860.614(150)	81Gra	399.53(39)	87Pas	396.42(57)	87Pas
$\alpha_5$	1463.29(330)	81Gra	1463.29(330)	81Gra	457.70(64)	83Har	-7.84(13)	83Har
$\alpha_6$	-885.437(30)	88Sak	-885.005(30)	88Sak	-354.07(9)	81Pas	-354.16(9)	81Pas
gaa	0.294(16)	79Dös	0.249 <sup>(i)</sup>	-	0.147 <sup>(i)</sup>	-	0.147 <sup>(i)</sup>	-
A <sub>e</sub>	157276(5)	-	157274(3)	-	78653(40)	-	78649(40)	-
Bo	9568.192797(31)	94Boc	9531.830331(19)	94Boc	7714.6501(68)	89Cho	7681.278(11)	89Cho
$\alpha_1$	0.2698(299)	81Gra	0.0899(299)	81Gra	6.6(3)	81Gra	6.6(3)	81Gra
$\alpha_2$	30.579(900)	81Gra	30.579(900)	81Gra	24.371(400)	89Cho	24.228(400)	89Cho
$\alpha_3$	72.769(100)	81Gra	72.334(12)	81Gra	49.92(21)	81Gra	49.47(60)	81Gra
$\alpha_4$	-5.906(6)	81Gra	5.891(6)	81Gra	4.026(18)	87Pas	3.846(12)	87Pas
$\alpha_5$	2.578(480)	81Gra	2.5278(480)	81Gra	-7.84(13)	83Har	-7.68(17)	83Har
$\alpha_6$	34.155(9)	88Sak	34.019(6)	88Sak	21552(6)	81Gra	21.477(60)	81Gra
g <sub>bb</sub>	-0.0057(3)	79Dös	0.0056 <sup>(i)</sup>	-	0.0045 <sup>(i)</sup>	-	0.0045 <sup>(i)</sup>	-
Be	9650.83(52)	-	9614.04(46)		7772.83(30)	-	7739.07(41)	

Unité: MHz. i) valeurs recalculées à partir de l'équation (6.2) (voir texte). Tableau 6.6: constantes de rotation à l'équilibre des espèces isotopiques CH<sub>3</sub> <sup>79</sup>Br, CH<sub>3</sub> <sup>81</sup>Br, CD<sub>3</sub><sup>79</sup>Br et CD<sub>3</sub><sup>81</sup>Br.

où  $\mu_e$  est le moment dipolaire électrique et  $(\mu_e)_{a=x, y, z}$  sa composante suivant l'axe a.

Mp est la masse du proton

e est la charge de l'électron

 $I_x$ ,  $I'_x$  designent les moments d'inertie de l'espèce mère et isotopique respectivement.

 $g_{xx}$  est la correction magnétique de l'espèce mère selon l'axe x  $g'_{xx}$  est la correction magnétique de l'espèce isotopique selon l'axe x.  $\Delta y$  et  $\Delta z$  désignent les déplacements du centre de gravité selon les axes y et z respectivement suite à une substitution isotopique. Lorsqu'on passe de  $CH_3^{79}Br$  (respectivement  $CH_3^{81}Br$ ) à  $CD_3^{79}Br$  (respectivement  $CD_3^{81}Br$ ),  $\Delta y = \Delta z = 0$ .

Les données utilisées sont rassemblées dans le tableau (6.6) et la nouvelle structure à l'équilibre, obtenue à l'aide d'un ajustement par moindres carrés des constantes  $A_e$  et  $B_e$  est regroupée dans le tableau (6.7) et seules les incertitudes statistiques sont données.

-			
	r(C-H)	r(C-Br)	∠НСН
$\kappa = 17^{(i)}$	0.842 <sup>(j)</sup>	0.113 (j)	0.966 <sup>(j)</sup>
Exp	1.0825 (64)	1.9340 (8)	111.170 (3)
	1.0832ª	1.9348c	111.33d
	1.0837 <sup>b</sup>		110.83 <sup>e</sup>

a)  $r(C-H) = f(\chi)$ , b)  $r(C-H) = f(\upsilon^{isolée})$ , c) r(C-Br) = f(r(C-CI))

d) RMP2/6-311++G(3df, 2pd), e) B3LYP/6-311++G(3df, 2pd)

<sup>i)</sup> Le conditionnement, <sup>j)</sup> Coefficient de proportion de décomposition de la variance. Distances en Å, angles en degrés.

Tableau 6.7: structure à l'équilibre de CH<sub>3</sub>Br ainsi que son conditionnement.

Le conditionnement est inférieur à 30, donc le système est bien conditionné et la structure obtenue est fiable bien que la valeur de l'angle  $\angle$ HCH obtenue lors d'un calcul B3LYP/6-311++G(3df,2pd) ne soit pas compatible ni avec la valeur expérimentale ni avec la valeur du calcul RMP2/6-311++G(3df, 2pd).

## **III.4.** Conclusion

La structure du bromure de méthyle que nous proposons semble fiable bien qu'il soit certainement possible de l'améliorer.

## IV. Le fluorure de méthyle (CH<sub>3</sub>F).

Le fluorure de méthyle est la molécule la plus connue de la série des monohalogénométhyles car son impact sur la couche d'ozone est très redoutable. Sa structure à l'équilibre a été déterminée par Egawa et coll. [97Dem], soit  $r_e(C-H) = 1.088(2)$  Å,  $r_e(C-F) = 1.383(2)$  Å et  $\angle_eHCF = 108.8(3)^\circ$ . Mais comme nous l'avons souligné au cours du chapitre 4, la fiabilité de cette structure n'est pas évidente à admettre. Pour cela une nouvelle structure a été recalculée par Breidung [98Bre],  $r_e(C-H) = 1.088(1)$  Å,  $r_e(C-F) = 1.381(1)$  Å et  $\angle_eHCF = 109.04(10)^\circ$ . La comparaison des deux structures montrent qu'elles sont parfaitement compatible, ceci renforce bien sûr leurs fiabilité.

## V. L'iodure de méthyle (CH<sub>3</sub>I).

La structure de CH<sub>3</sub>I a été déterminée par Le Guennec et coll. [91LeG] qui ont obtenu la structure suivante:  $r_e(C-H) = 1.0828$  Å,  $r_e(C-I) = 2.133$  Å et  $\angle_e$ HCI = 107.6°. D'autre part Koivusari [97Koi] a déterminé une première structure à partir des constantes A<sub>e</sub> et B<sub>e</sub> de CD<sub>3</sub>I, et B<sub>e</sub> de <sup>13</sup>CD<sub>3</sub>I, puis une deuxième à partir des constantes A<sub>e</sub> et B<sub>e</sub> de <sup>13</sup>CD<sub>3</sub>I, et B<sub>e</sub> de CD<sub>3</sub>I. Celles-ci sont regroupées dans le tableau (6.8) suivant:

	r(C-H)	r(C-I)	∠HCH
Structure 1	1.08416	2.130870	111.045
Structure 2	1.08404	2.130871	111.042

Distance en A, angles en degrés.

Structure 1 obtenue à partir de A<sub>e</sub> et B<sub>e</sub> de CD<sub>3</sub>I, et B<sub>e</sub> de <sup>13</sup>CD<sub>3</sub>I Structure 2 obtenue à partir de A<sub>e</sub> et B<sub>e</sub> de <sup>13</sup>CD<sub>3</sub>I, et B<sub>e</sub> de CD<sub>3</sub>I

## Tableau 6.8: structure à l'équilibre de CD<sub>3</sub>I

Bien que les deux structures soient compatibles, cette structure est difficile à admettre comme étant une bonne structure à l'équilibre de CH<sub>3</sub>I car la liaison C-H semble être surestimée par rapport à sa valeur réelle. Pour ce faire nous avons recalculé la structure en utilisant toutes les données disponibles extraites de [91LeG] et [97Koi], d'où la structure:  $r_e(C-H) = 1.0824(6)$  Å,  $r_e(C-I) = 2.1329(8)$  Å et  $\angle_e$ HCH = 111.31(10)°.

## VI. Structure du bromoacétylène (HCCBr).

#### VI.1. Introduction.

L'acétylène et les monohalogèno-acétylènes, H-C=C-X où X = H, F, Cl, Br, I, ont fait l'objet de plusieurs études spectroscopiques et d'importantes informations ont été déduites. Leurs structures à l'équilibre ont été déterminées à plusieurs reprises [50Kos, 63Tyl, 89Ber, 89And, 93LeG1, 93Hor, 93Bol]. Le niveau de fiabilité de ces structures dépend de chaque molécule et des méthodes utilisées. Les structures récentes du fluoroacétylène et du chloroacétylène semblent être très précises, mais celles du bromoacétylène et de l'iodoacétylène, constituent deux cas particuliers qu'il est souhaitable d'examiner en utilisant plusieurs méthodes de calcul, expérimentales, *ab initio* et empiriques.

#### VI.2. Rappel des résultats antérieurs

Plusieurs structures approchées ont été calculées. Les plus récentes sont celles établies par Berry et Harmony [89 Ber]:

	C-H	C≡C	C-Br	Réf
$r_m^{\rho}$	1.0608 (0)	1.2036 (1)	1.7908 (1)	89Ber
r <sub>s</sub>	1.0555	1.2040	1.7914	89Ber

Distance exprimées en Å. Les chiffres entre parenthèses désignent les incertitudes statistiques.

#### Tableau 6.9: structures de H-C≡ C-Br.

Ces structures sont empiriques, de plus la structure  $r_m^{\rho}$  est donnée avec une incertitude peu significative. Pour la vérifier, nous allons tester chaque paramètre.

#### \*) La liaison C-H.

En utilisant la relation empirique établie par Demaison et coll [94Dem1], nous avons déterminé la longueur de la liaison C-H à partir de sa fréquence de vibration v<sup>isolée</sup> (3334.274 cm<sup>-1</sup>) [95Vai]. D'autre part la corrélation empirique établie (dans le chapitre 5) pour la série H-CCX, où X = H, Cl, F, Br, CN, CH<sub>3</sub>, entre l'électronégativité de l'atome X et la longueur de la liaison C-H, a permis de recalculer celle-ci. La corrélation entre les structures expérimentales et *ab initio* établie par Demaison et coll. [94Dem2] a également permis de recalculer la liaison C-H. On peut aussi connaître la différence entre la longueur de la liaison C-H dans la molécule étudiée (HCCBr) et une autre molécule semblable, à savoir HCCCl. Pour cela nous avons mené deux calculs *ab initio* en utilisant la base 6-311+G(3df,2pd) et en se plaçant dans un cadre de théorie MP2 puis B3LYP. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (6.10) suivant:

	HCCC1	HCCBr	Différence	
MP2	1.0615	1.0618	0.0003	
<b>B3LYP</b>	1.0611	1.0616	0.0005	
Moyenne			0.0004	

Distance exprimées en Å. Différence =  $r(C-H)_{HCCBr}$ - $r(C-H)_{HCCCl}$ . Moyenne des différences

#### Tableau 6.10: comparaison des liaisons C-H dans HCCCl et HCCBr

Ces résultats montrent que la liaison C-H est plus longue de 0.0004 Å dans HCCBr que dans HCCCl. Les résultats obtenus en utilisant toutes les procédures citées sont regroupés dans le tableau (6.11), et leur analyse montre un bon accord entre toutes les structures car les écarts sont inférieurs à 0.001 Å.

	$r_m^{ ho}$	$r = f(v_{C-H}^{isol\ell})$	$\mathbf{r}=\mathbf{f}\left(\boldsymbol{\chi}\right)$	$r = f(r_{ab initio})$	r=r(HCCCl)+0.0004
С-Н	1.0608	1.0615	1.0613	1.0616	1.0609

a) RMP2/6-311 G\*\* + correction. Unité en Å

Tableau 6.11: comparaison des longueurs de liaison C-Hobtenues par différents moyens.

\*) La liaison C=C.

Bjørseth et coll [70Bjø] ont supposé que la structure de substitution peut être une bonne approximation de la structure à l'équilibre dans le cas d'une triple liaison C=C. Nous avons donc cherché à vérifier cette hypothèse en prenant quelques molécules bien connues telles que HCCH, HCCCl, HCCF, HCCCN et CH<sub>3</sub>CCH. Les équations de Kraitchman [84Gor] ont été utilisées pour calculer les longueurs de liaison  $r_s(C=C)$  et les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (6.12).

Molécules	r <sub>e</sub> (C≡C)	r <sub>s</sub> (C≡C)	r <sub>o</sub> (C≡C)	r <sub>e</sub> -r <sub>s</sub>	r <sub>e</sub> -r <sub>o</sub>	Réf
Н-С≡С-Н	1.2024(1)	1.2058	1.2086	-0.0034	-0.0062	80Kos, 64Laf
H-C≡ C-F	1.1961(2)	1.1975	1.1970	-0.0014	-0.0009	94Bot, 94Bor
H-C≡C-Cl	1.2030(2)	1.2038	1.2034	-0.0008	-0.0004	93Hor, 93LeG1
H-C≡C-CN	1.2058(5)	1.2041	1.2042	0.0017	0.0016	92Bot, 78Mal
CH <sub>3</sub> C≡CH	1.2040(10)	1.2066	1.2088	-0.0026	-0.0048	93LeG2, 93LeG2
Moyenne <sup>a</sup>				0.0020	0.0028	
écart type <sup>b</sup>				0.0010	0.0026	
Domaine <sup>c</sup>				0.0051	0.0078	

a, b) grandeurs calculées pour les valeurs absolues des résidus. c) calculée pour les résidus. Unité en Å

#### **Tableau 6.12:** Comparaison entre $r_e$ , $r_s$ et $r_o$ dans le cas de la liaison C=C.

L'analyse du tableau montre l'efficacité des structures  $r_s$  et  $r_0$  dans le cas des monohalogénocétylènes (HCCF et HCCCl). Dans le cas du bromoacétyléne les valeurs obtenues sont  $r_s(C \equiv C) = 1.2040$  Å et  $r_o(C \equiv C) = 1.2041$  Å. Or  $r_m^{\rho}(C \equiv C) = 1.2036$  Å, donc l'accord est bon. Pour vérifier davantage la longueur de la liaison  $C \equiv C$ , nous avons utilisé la corrélation établie au chapitre 4 entre les structures *ab initio* et expérimentale. Nous avons donc mené un calcul RMP2 en utilisant la base 6-311+G(2d, p) et après correction, la liaison  $C \equiv C$  vaut 1.2040 Å et elle est en accord parfait avec  $r_s$ ,  $r_0$  et  $r_m^{\rho}$  établie par Harmony.

## \*) La liaison C-Br.

Pour vérifier la fiabilité de la longueur de la liaison C-Br, nous avons utilisé la corrélation r(C-Br) = f(r(C-Cl)) établie au chapitre 5. Ainsi, nous avons retrouvé la même valeur que celle établie expérimentalement, c'est-à- dire r(C-Br) = 1.7908 Å. D'autre part, nous avons mené des calculs *ab initio* sur BrCN et HCCBr qui ont permis d'obtenir pour la liaison C-Br les valeurs regroupées dans le tableau (6.13) puis d'estimer la liaison C-Br dans HCCBr connaissant la structure expérimentale de BrCN.

	BrCN	HCCBr	Différence <sup>a</sup>
MP2/6-311++G(3df,2pd)	1.7834	1.7882	0.0048
Exp	1.7875(1)	1.7923 <sup>b</sup>	

a) Différence =  $r(C-Br)^{ab initio}_{HCCBr} - r(C-Br)^{ab initio}_{BrcN}$ . b) Valeur estimée =  $r(C-Br)^{ab initio}_{BrcN} + 0.0048$ Unité en Å

Tableau 6.13: comparaison des liaisons C-Br dans BrCN et HCCBr.

La structure établie par Harmony peut être considérée comme étant une bonne approximation de la structure à l'équilibre. Cependant, on peut procéder a de légères améliorations surtout au niveau de la liaison C-H.

## VI.3. Calcul de structure.

Pour améliorer la structure proposée par Berry et Harmony, nous avons redéterminé la structure  $r_m^{\rho}$  en utilisant les constantes de rotation déterminées par Jones et coll. [77Jon] et en tenant compte de la vraie correction  $\delta r$  (H  $\rightarrow$ D) au lieu de la valeur standard proposée par Harmony (voir chapitre 2). Quant aux longueurs de liaison C=C et C-Br, les mêmes procédures et les mêmes corrélations que précédemment nous ont été utiles pour tester la fiabilité de nos résultats.

Pour calculer une structure  $r_m^{\rho}$  fiable nous avons proposé dans le chapitre 2 une procédure qui consiste à calculer la variation de la liaison C-H lorsqu'on substitue un atome d'hydrogène par un atome de deutérium.

Dans le cas du bromoacétylène le champ de force a été déterminé à plusieurs reprises par Venkateswarlu [68Ven], Hunt [61Hun] et Rogstal [74Rog]. Cependant la fiabilité de leurs résultats est douteuse car dans le meilleur des cas, seules dix fréquences de vibration, connues pour les espèces HCCBr et DCCBr ont été utilisées pour déduire huit constantes de forces. Nous avons donc utilisé la correction obtenue dans le cas d'une autre molécule semblable, le chloroacétylène pour laquelle  $\delta r (H \rightarrow D) = 0.0031$ Å. En utilisant cette correction, une structure  $r_m^{\rho}$  est recalculée, mais malheureusement le système s'est révélé très mal conditionné car  $\kappa = 144$ . Dans ce cas, il est intéressant de calculer d'autres types de structures, à savoir r<sub>0</sub> et r<sub>EI</sub>, pour étudier la sensibilité de chaque paramètre. Nous avons donc calculé, pour chacune des structures, le conditionnement, la proportion de décomposition de la variance et les erreurs statistiques sur chaque paramètre d'où les résultats du tableau (6.14).

Ces résultats montrent que les paramètres de structures sont très sensibles aux données et que les erreurs restent sous-estimées par rapport à ce qu'elles devaient être réellement. La situation peut être identique dans le cas d'autres molécules linéaires et le problème peut être résolu en utilisant des données supplémentaires.

	η		r(C-H)	r(C≡C)	r(C-Br)	ε (I)
r <sub>EI</sub>	284	π <sub>ij</sub>	0.203	0.691	1.000	0.831
		S	0.821e-4	0.125e-3	0.169e-3	0.991e-2
r <sub>o</sub> (a)	123	$\pi_{ij}$	0.390	0.999	0.998	-
		S	0.141e-3	0.253e-3	0.169e-3	-
r <sub>o</sub> (b)	284	$\pi_{ij}$	0.204	0.691	1.000	0.831
		S	0.901e-4	0.138e-3	0.186e-3	0.109e-1

a)  $r_0$  sans correction de Laurie. b)  $r_0$  avec correction de Laurie, soit  $\delta r = 0.0031$  Å;

 $\pi_{ij}$  désignent la proportion de décomposition de la variance.

s désignent les erreurs statistiques

## **Tableau 6. 14: les coefficients de proportion de décomposition de la variance et les erreurs statiques obtenues pour les structures,** $r_{\epsilon I}$ et $r_{0}$ .

Cependant dans le cas du bromoacétylène la structure  $r_m^{\rho}$  recalculée semble être fiable, puisque l'accord est bon avec les autres structures retrouvées par d'autres méthodes. Voir le tableau (6.15) suivant :

	r <sub>s</sub>	r <sub>EI</sub>	r <sub>o</sub> a	$r_m^{ ho}$
r(C-H)	1.0555	1.0555	1.0617	1.0614
r(C≡C)	1.2040	1.2039	1.2039	1.2036
r (C-Br)	1.7914	1.7913	1.7913	1.7907

a) r<sub>o</sub> calculée avec la correction de Laurie  $\delta r = 0.0031$  Å.

#### Tableau 6. 15: structures de HCCBr.

#### VI.4 Conclusion.

La nouvelle structure  $r_m^{\rho}$  que nous venons d'obtenir permet d'améliorer légèrement la valeur de la distance C-H.

## VII. Structure de l'iodoacétylène (H-C=C-I).

#### VII. 1. Introduction.

L'iodocétylène constitue la dernière molécule de la série des monohalogénoacétylènes, et elle est la moins étudiée de la série car son moment dipolaire est très faible. Cependant Schäfer et coll. [83Sch] ont obtenu le spectre micro-onde de l'espèce mère, un travail complété par Andresen et coll. [89And] qui ont obtenu les spectres des espèces isotopiques H-<sup>13</sup>C=C-I, H-C=<sup>13</sup>C-I et D-C=C-I dans la même gamme spectrale. Deux structures, r<sub>s</sub> et r<sub>o</sub>, -162-

ont été également établies mais leur fiabilité reste à prouver. Nous avons donc repris ce travail dans le but d'estimer une structure à l'équilibre fiable en procédant à différentes vérifications, comme nous l'avons fait dans le cas du bromoacétylène.

#### VII.2. Calcul de structure.

Compte tenu des données disponibles seule une structure effective (r<sub>o</sub>) peut être établie. On peut également établir une structure de substitution, r<sub>s</sub>, en utilisant la relation du centre de gravité pour déterminer les coordonnées de l'iode, qui ne possède pas d'isotope. Le champ de force établi par Rogstad [74Rog] peut être utile pour déterminer une structure  $r_z$ , qu'on peut extrapoler pour déduire une structure re. Mais, malheureusement il s'agit d'un champ de force peu fiable pour calculer une telle structure. Nous avons donc procédé à un calcul par moindres carrés en utilisant les moments d'inertie Io déterminés par Schäfer et Coll. [83Sch], et Andresen et coll. [89And]. Et pour une meilleure fiabilité nous avons tenu compte de la variation de la longueur de liaison C-H lors d'une substitution isotopique d'un atome d'hydrogène par un atome de deutérium. L'élongation de la liaison C-H dans l'espèce D-C=C-I est supposée égale à celle du chloroacétylène, soit  $\delta r = 0.0031$  Å, et nous avons obtenu une structure ro qui apparaît fiable car des procédures de vérification, semblables à celles utilisées dans le cas du bromoacétylène, montrent une convergence vers une même structure  $r_0$  (Voir tableau 6.16).

<u> </u>	r <sub>o</sub>	$r = f(\chi)$	$r = f(v_{C-H}^{isol\acute{e}})$	r <sub>s</sub>	$r(C-H) = f(r(C \equiv C))$
r(C-H)	1.0624	1.0618	1.0623		1.0618
r(C≡C)	1.2058	1.2064		1.2059	
r (C-I)	1.9891			1.9897	
r (C-I)	1.9891			1.9897	

nité en A

#### Tableau 6.16: structure approchée de HCCI.

L'examen de la fiabilité de la longueur de liaison r(C-I) a été réalisé en regroupant les autres molécules de la même série, c'est-à-dire HCCH, HCCCI, HCCF et HCCBr, et pour lesquelles nous avons examiné la différence  $r_e(C-X)$ - $r_o(C-X)$  en fonction de la masse de l'atome X = H, F, Cl, Br. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (6.17), et leur examen montre que plus l'atome X est lourd, plus l'écart  $r_e$ - $r_o$  est faible. Or, l'iode est l'atome le plus

Molécules	r <sub>e</sub> (C-X)	r <sub>0</sub> (C-X)	r <sub>e</sub> - r <sub>o</sub>
Н-С≡С-Н	1.0625	1.0569	0.0056
H-C≡ C-F	1.2765	1.2797	-0.0032
H-C≡C-Cl	1.6353	1.6380	-0.0027
H-C≡C-Br	1.7908	1.7914	-0.0006
H-C≡C-I		1.9891	

lourd de la série des halogènes, donc la structure  $r_0(C-I)$  ainsi obtenue est certainement une bonne approximation de la structure à l'équilibre.

Unité en Å

Tableau 6.17: évolution de l'écart  $r_e$  -  $r_o$  en fonction de la masse de l'atome X.

Un autre test de fiabilité peut être réalisé en établissant une corrélation entre la correction vibrationnelle  $\varepsilon(I_0-I_e)$  et l'électronégativité des atomes X dans la série H-C=C-X, où X = H, F, Cl, Br, I.

Le graphe (6.1) montre que cette corrélation n'est pas très importante lorsqu'on utilise pour le chloroacétylène la structure établie par Horn et coll. [93Hor]. Ceci se traduit par un coefficient de corrélation linéaire non pondéré qui vaut 0.678. Cependant, le problème est résolu lorsqu'on utilise la structure  $r_c$  établie par Demaison et Coll. [97Dem] puisque le coefficient de corrélation devient important et vaut 0.997.





Les données utilisées pour établir cette corrélation sont rassemblées dans le

Molécules	r(C-H)	r(C≡C)	r(C-X)	χ(x)(c)	(d)	Réf
Н-С≡С-Н	1.0625 (1)	1.2024 (1)	-	2.15	0.073701	80Kos
H-C≡ C-F	1.0591(2)	1.1961(2)	1.2765(2)	3.95	0.138514	94Bot
H-C≡C-Br	1.0614	1.2036	1.7907	2.80	0.096043	a
H-C≡C-I	1.0624	1.2059	1.9882	2.55	0.089735	а
H-C≡C-Cl	1.0605 (5)	1.2030 (2)	1.6353 (1)	3.00	0.169356	93Hor
H-C≡C-C	1.0616(18)	1.2033(15)	1.6360(12)	3.00	0.100505	97Dem

tableau (6.18).

a) Voir les paragraphes précédents de ce chapitre. <sup>c)</sup> réf [84Gor]. <sup>d)</sup>  $\varepsilon$  étant la correction vibrationnelle exprimée en uÅ<sup>2</sup>. Les longueurs de liaisons sont exprimées en Å.

#### Tableau 6.18.

#### VII.3 Conclusion.

La structure de l'iodoacétylène que nous proposons semble être fiable. Cependant, il serait intéressant de reprendre ce travail lorsque plus de données seront disponibles, en particulier le champ de force harmonique.

## VIII. ClNO<sub>2</sub>.

#### VIII. 1. Introduction.

La molécule de ClNO<sub>2</sub> est une source importante de radicaux de chlore dans la stratosphère, surtout au printemps, car cette molécule est rapidement dissociée par la lumière ultraviolette du soleil.

#### VIII.2. Rappel des résultats antérieurs.

La structure de ClNO<sub>2</sub> a été déterminée par Millen et Coll. [58Mil], puis par Endo et Coll. [79End].

La comparaison des structures expérimentales et *ab initio* (tableau 6.19) montre que:

- les structures expérimentales sont très imprécises, ce qui n'est pas surprenant puisqu'il s'agit des structures empiriques  $r_0$  et  $r_s$ .

- que les calculs *ab initio* ont du mal à converger. Il apparaît en particulier que les résultats au niveau MP2 ne sont pas fiables quelles que soient les bases utilisées, ce qui est en fait logique pour une molécule composée d'atomes très électronégatifs comme l'azote et l'oxygène.

	6-31G*	6-311+G*	cc-pVDZ	AUG-cc- pVDZ	6311+ G(3df)	TZ2p	AUG - cc-pVTZ	ccpVQZ
MP2	113.41	113.42	112.37	113.01				
B <sub>3</sub> LYP			113.23		113.77	113.54	113.65	113.63
CCSD(T)			113.30	113.81		114.00 <sup>(a)</sup>		

**Exp:**  $\theta_0 = 114.7 [58Mil], \theta_s = 114.55 [79End]. a)$  Réf [94Lee]. Unité en degré

#### Tableau 6.19: comparaison des angles (∠Cl-N=O) expérimentaux et *ab initio*.

## VIII.3. Calcul de structure.

Le champ de force harmonique de cette molécule a été déterminé expérimentalement par Orphal [95Orp], de plus les constantes de rotation sont connues pour quatre espèces isotopiques (ClNO<sub>2</sub>,  ${}^{37}C1NO_2$ , Cl<sup>15</sup>NO<sub>2</sub> et  ${}^{37}C1{}^{15}NO_2$ ) [79End]. Il semble donc possible de calculer une structure r<sub>z</sub>, puis d'estimer la structure r<sub>e</sub> par extrapolation.

La moyenne des amplitudes u et K, les contributions harmoniques ainsi que les constantes de rotation dans l'état fondamental utilisées sont rassemblées dans les tableaux (6.20) et (6.21).

" <u></u> ", <u>-</u> , <u></u> ",,-	<u>N=</u>	0	<u>_N-</u>	<u>C1</u>
	u	K	u	K
CINO <sub>2</sub>	0.038403	0.002461	0.061121	0.001015
<sup>37</sup> ClNO <sub>2</sub>	0.038401	0.002468	0.060736	0.001002
Cl <sup>15</sup> NO2	0.038085	0.002417	0.060684	0.000977
<sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> NO <sub>2</sub>	0.038093	0.002425	0.060294	0.000963

u et K sont calculées à partir du champ de force harmonique de [95Orp], et sont exprimées en Å. Tableau 6.20: les grandeur u et K.

	$\Delta A_z$ (i)	$\Delta B_{z}$ (i)	$\Delta C_z$ (i)	A <sub>0</sub> (j)	B <sub>0</sub> (j)	C <sub>0</sub> (j)	$\Delta I_z^{(k)}$
CINO <sub>2</sub>	- 27.86	-13.71	-3.27	13290.14	5175.51	3719.53	-0.0015938
<sup>37</sup> ClNO <sub>2</sub>	- 27.05	-13.11	- 3.21	13290.07	5020.61	3638.83	- 0.0211297
Cl <sup>15</sup> NO2	- 27.13	-13.65	- 3.27	13298.00	5156.83	3709.76	0.00652892
37Cl15NO2	- 26.93	-13.04	-320	13299.00	5001.2	3628.6	0.00541326

i) Calculées à partir du champ de force harmonique de [95Orp]. j)Ref [79End]. Les constantes de rotation dans l'état fondamental et les corrections harmoniques sont exprimées en MHz. Le défaut d'inertie est exprimé en  $uÅ^2$ . k)  $\Delta I_z = I_c - I_b - I_a$ 

Tableau 6.21: les constantes de rotation dans l'état fondamental et lescorrections harmoniques.

-166-

Les résultats du calcul sont regroupés dans le tableau (6.22), et il est remarquable de constater que l'angle  $\theta_z$  est en bon accord avec les valeurs CCSD(T)/TZ2P. La méthode B3LYP donne également des résultats satisfaisants, bien que moins précis que CCSD(T).

	r <sub>z</sub>	r <sub>e</sub>	CCSD(T) TZ2P <sup>(a)</sup>	B <sub>3</sub> LYP TZ2P	B3LYP AUG+cc-pVTZ	B <sub>3</sub> LYP cc-pVQZ
r(N-Cl)	1.8563	1.8465(27)				
r(N=O)	1.1943	1.1912 (15)				
∠Cl-N=O	113.98	113.98 (15)	114.00	113.54	113.65	113.63

a) Réf [94 Lee] ;  $a_z$  (N-Cl) = 1.931 Å<sup>-1</sup>,  $a_z$  (N=O) = 2.531 Å<sup>-1</sup>. Distances en Å, angles en degrés. Tableau 6.22: structure à l'équilibre de ClNO<sub>2</sub>.

Cependant, le système s'est révélé très mal conditionné car  $\kappa$  = 1771. De plus les coefficients de décomposition de la variance pour les trois paramètres de structure, sont supérieurs à 0.5 et valent 1.

## VIII.4 Conclusion.

La structure ClNO<sub>2</sub> que nous proposons est nettement meilleure que celles connues dans la littérature. Cependant, pour résoudre le problème de conditionnement, il serait intéressant d'étudier les espèces isotopiques  $Cl^{15}NO_2$  et  $ClN^{18}O_2$ .

## IX. Structure du nitroxyle (HNO).

## IX.1. Introduction.

La molécule du nitroxyle présente un intérêt atmosphérique et elle a fait l'objet de plusieurs études spectroscopiques. Sa structure a été déterminée par différents auteurs, mais malheureusement celle-ci reste très mal connue. Les calculs *ab initio* ont été utiles pour se rendre compte du manque de fiabilité des différentes structures calculées. Nous proposons alors une nouvelle structure à l'équilibre  $r_e$  déduite d'une structure  $r_z$ , calculée à partir du champ de force harmonique, par extrapolation.

## IX.2. Rappel des résultats antérieurs.

Les structures les plus connues de HNO ont été obtenues par Dalby

	Dalby [52Dol]	Bancroft [62Ban]	Ogilvie [76Ogi]	Hirota [86Hir]
r(N-H)	1.062	1.020	1.09026	1.0628(25)
r(N=O)	1.211	1.239	1.2090	1.2058(27)
∠H-N=O	108.6	114.4	108.47	109.09(24)

[52Dal], Bancroft [62Ban], Ogilvie [76Ogi] et Hirota [86Hir]:

Distances en À, angles en degrés.

Tableau 6.23 : structures de HNO.

Dalby [52Dal] a été le premier à étudier cette molécule et à établir une structure. Mais, malheureusement il est difficile de considérer que ses résultats sont corrects. En effet, Dalby a étudié un spectre optique de HNO en phase gazeuse en utilisant une technique de photolyse. Cette méthode ne fournit aucune information sur la structure vibrationnelle de la molécule, et la structure obtenue ne peut être que de nature empirique, soit r<sub>o</sub>. D'autre part Bancroft [62Ban] a proposé une structure qui ne peut être considérée comme une structure à l'équilibre et cela pour au moins deux raisons:

- la structure obtenue correspond à un état électronique excité A".

- la structure n'a pas été déterminée en utilisant une régression par les moindres carrés, mais en résolvant trois équations à trois inconnues :

$$I_{a}^{e})_{HNO} = f_{1} (r_{NO}, r_{NH}, \theta)$$

$$I_{b}^{e})_{HNO} = f_{2} (r_{NO}, r_{NH}, \theta)$$

$$et I_{b}^{e})_{DNO} = f_{1}^{\prime} (r_{NO}, r_{NH}, \theta), \ \theta = \angle H - N = O$$

La structure proposée par Ogilvie [76Ogi] est une structure effective ( $r_0$ ) dont la fiabilité est difficile à admettre surtout lorsqu'on connaît la forte anharmonicité de la liaison N-H. Enfin, Hirota [86Hir] a déterminé simultanément une structure à l'équilibre et les constantes de force anharmoniques à partir des constantes d'interaction rotation-vibration du second ordre  $\alpha_i$ . La structure proposée peut être très imprécise car d'autres constantes d'interaction rotation-vibration d'ordre supérieur peuvent être importantes. Le nombre de données utilisées est faible par rapport au nombre de paramètres à déterminer. En plus, le nitroxyle est une molécule légère donc la correction magnétique est sans doute importante.

## IX.3. Calcul de structure.

Les constantes de rotation utilisées sont celles de HNO et DNO déterminées par Johns et Coll. [83Joh], et elles ont été corrigées des contributions harmoniques calculées à partir d'un champ de force *ab initio* publié par Lee [93Lee] et qui a été obtenu lors d'un calcul CCSD(T)/TZ2P. Les longueurs de liaison r(N=O) et r(N-H) ont été également corrigées des effets isotopiques en utilisant les grandeurs u et K. Les données utilisées ainsi que les grandeurs calculées sont rassemblées dans les tableaux (6.24) et (6.25) suivants:

	N	=0	N	<b>І-Н</b>	
	u	K	u	K	
HNO	0.038512	0.000076	0.078539	0.005012	
DNO	0.038511	0.000169	0.066996	0.003295	

u et K sont calculées à partir du champ de force harmonique *ab initio* de [93Lee], et sont exprimées en Å. **Tableau 6.24: les grandeurs u et K.** 

	ΔAz	ΔBj	$\Delta C_z$	A <sub>0</sub>	B <sub>0</sub>	<b>C</b> <sub>0</sub>	$\Delta Iz^{(i)}$
HNO	- 13273.72	- 211.82	- 88.99	553898.62	42312.8124	39165.1415	-0.0055915
DNO	-6105.79	-199.58	- 70.05	315497.221	38735.0113	34350.6995	-0.0057208

Les constantes de rotation dans l'état fondamental et les corrections harmoniques sont exprimées en MHz. Le défaut d'inertie est exprimé en  $uÅ^2$ . i)  $\Delta I_z = I_c - I_b - I_a$ 

# Tableau 6.25: les contributions harmoniques et les constantes de rotationdans l'état fondamental des espèces HNO et DNO.

La structure obtenue est regroupée dans le tableau suivant où  $r_e$  est déduite de  $r_z$  par extrapolation.

	rz	ľe
r(N=O)	1.2124	1.2068
r(N-H)	1.0748	1.0701
∠H-N=O	108.28	108.28

 $a_z(N-H) = 2.194 \text{ Å}^{-1}$ ,  $a_z(N=O) = 2.531 \text{ Å}^{-1}$ 

Distances en Å, angles en degrés.

## Tableau 6.26: structure à l'équilibre de HNO.

Pour tester la fiabilité de cette structure, nous avons comparé les angles *ab initio* et expérimental (6.27) et on remarque que l'accord est bon bien que la méthode de B3P86 donne un résultat moins précis que les autres.

	$\theta_{z}$	CI cc-pVDZ	CCSD(T) cc-pVTZ	CCSD(T) cc-pVQZ	B3P86 cc-pVTZ
<hno< td=""><td>108.28</td><td>108.1</td><td>108.09</td><td>108.24</td><td>108.65</td></hno<>	108.28	108.1	108.09	108.24	108.65

Unité en degré;

Tableau 6.27: comparaison des angles (∠H-N=O) expérimental et *ab initio*.

#### IX.4. Conclusion.

La structure de HNO que nous proposons semble être meilleure que celles proposées dans la littérature. Cependant ce travail mérite d'être repris dès que plus d'informations sont disponibles, en particulier les constantes de rotation d'autres espèces isotopiques et un champ de force fiable.

## X. Structure de chlorure de cyanogène (ClCN).

#### X.1. Introduction.

Le chlorure de cyanogène est une molécule linéaire de type  $C_{\infty v}$ . Cette molécule possède un intérêt atmosphérique car sa dissociation sous l'action des rayons solaires entraîne un dégagement du chlore dans l'atmosphère d'où l'impact nocif sur la couche d'ozone. Pour faciliter sa détection, plusieurs auteurs se sont intéressés à ces spectres de rotation-vibration pour fournir des paramètres spectroscopiques. Ceux-ci nous ont permis de déduire une structure à l'équilibre fiable.

## X.2. Rappel des résultats antérieurs.

Les structures à l'équilibre de ClCN les plus connues sont celles établies par Cazzoli et coll. [77Caz] et Whiffen [78Whi]

	Cazzoli [77Caz]	Whiffen [78Whi]
r(C-Cl)	1.6290	1.62995
r(C≡N)	1.1606	1.15923

## Unité en Å

Tableau 6.28: Structures à l'équilibre de ClCN.

La structure proposée par Cazzoli [77Caz] est obtenue à l'aide des constantes de rotation B<sub>o</sub> corrigées des contributions harmoniques  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  des espèces isotopiques ClCN et <sup>37</sup>ClCN. Quant à la structure proposée par Whiffen [78Whi], elle a été obtenue à l'aide d'une méthode itérative qui a permis de

déterminer simultanément la structure et les champs de force harmonique et anharmonique.

## X.3. Calcul de structure.

Les structures proposées peuvent être améliorées en utilisant des données plus récentes et plus précises. En effet, Saolu et coll. [94Sao] a repris l'étude spectroscopique du chlorure de cyanogène en utilisant un spectromètre à transformée de Fourier de résolution importante. La forte résonance de Fermi entre les états  $v_1$  et  $2v_2$  a été prise en compte et d'autres résonances classiques de type  $\ell$  ont été prises en considération.

En plus des constantes d'interaction rotation-vibration du second degré, d'autres constantes du troisième ordre ont été obtenues. Les constantes de rotation à l'équilibre sont alors regroupées dans le tableau (6. 28) suivant:

	CICN	<sup>37</sup> CICN	Réf
B <sub>e</sub> (MHz)	5982.84776(540)	5858.88928 (570)	94Sao

## Tableau 6.28: les constantes de rotation à l'équilibre de ClCN et <sup>37</sup>ClCN.

La résolution d'un système d'équations a deux inconnues nous a permis de déduire une structure à l'équilibre  $r_e$ . En parallèle une structure  $r_c$  a pu être déterminée en calculant d'abord les constantes de rotation des espèces multisubstituées à partir de celles des espèces monosubstituées en utilisant la fonction F décrite dans le chapitre 1. Les données utilisées sont rassemblées dans le tableau (6.29).

	B <sub>o</sub> <sup>(a)</sup> exp	B <sub>o</sub> cal	B <sub>c</sub>
CICN	5970.8318	-	5982.2106
Cl <sup>13</sup> CN	5939.7487	-	5951.7547
Cl C <sup>15</sup> N	5748.0617	-	5759.1766
<sup>37</sup> Cl CN	5847.24456		5858.4146
$Cl^{13}C^{15}N$	-	5721.719	5733.4648
<sup>37</sup> Cl <sup>13</sup> C N	-	5814.662	5826.4446
<sup>37</sup> Cl C N	-	5626.411	5637.3167
<sup>37</sup> Cl C N	-	5598.677	5610.1991

a) Réf [94Sao]. Unité en MHZ.

Tableau 6.29: les constantes de rotation du chlorure de cyanogène.

Les structures  $r_e$  et  $r_c$  ainsi obtenues sont rassemblées dans le tableau (6.30) et elles sont en très bon accord entre elles.

	r <sub>e</sub>	r <sub>c</sub>
r(C-Cl)	1.6296	1.6296(26)
<u>r(C≡N)</u>	1.1598	1.1599(34)

Unité en Å

## Tableau 6.30: structure à l'équilibre de CICN

## X.4. Conclusion.

La fiabilité de la structure à l'équilibre de ClCN semble être acquise puisque  $r_e$  et  $r_c$  sont en bon accord entre elles.

## Bibliographie

52Dal.	F. W. Dalby, Can J. Phys. 36, 1336 (1952).	
58Mil.	D. J. Millen, K. M. Sinnot, J. Chem. Soc. 4/4, 350 (1958).	
61Hun.	G. R. Hunt, M. K. Wilson, J. Chem. Phys. 34, 1301 (1961).	
62Ban.	J. L. Bancroft, J. M. Hollas, D. A. Ramsay, <i>Can. J. Phys.</i> <b>40</b> , 322 (1962).	
63Tyl.	J.K. Tyler, J. Sheridan, Trans Faraday. Soc. 59, 2661 (1963).	
64Laf.	W. J. Lafferty, R. J. Thibault, J. Mol. Spectrosc. 14, 79 (1964).	
68Ven.	K. Venkateswarlu, M.P. Mathew, Z. Naturforsch. 23b, 1296 (1968)	
69Mor.	M. Morillon-Chapey, G. Graner, J. Mol. Spectrosc. 31, 155 (1969).	
70Bjø.	A. Bjørseth, E. Kloster-Jensen, K-M. Marstokk, H. Møllendal, J. Mol. Struct, 6, 181 (1970).	
70Dun.	J. L. Duncan, J. Mol. Struct. 6, 447 (1970).	
74Rog.	A. Rogstad, S. J. Cyvin, J. Mol. Struct., 20, 273 (1974).	
76Ima.	M. Imachi, T. Tanaka, E. Hirota, J. Mol. Spectrosc. 63, 265 (1976)	
76Ogi.	J. F. Ogilvie, J. Mol. Struct. 31, 407 (1976).	

- 77Caz. G. Cazzoli, P.G. Favero, C.D. Esposti, Chem. Phys. Lett. 50, 336 (1977).
- 77Jon. H. Jones, J. Sheridan, Z. Naturforsch. 32a, 866 (1977).
- 78Bro. S. Brodersen, J. Mol. Spectrosc. 71, 312 (1978).
- 78Mol. P.D. Mallinson, R. L. De Zafra, Mol. Phys. 36, 827 (1978).
- 78Whi. D. H. Whiffen, Spectrochim. Acta. 34A, 1173 (1978).
- 79Dös. K-F. Dössel, D. H. Sutter, Z. Naturforsch. 349, 469 (1979).
- 79End. K. Endo, Nippon Kagaku Kaishi. 9, 1129 (1979).
- 80Dil. C. Di Lauro, C. Alamichel, J. Mol. Spectrosc. 81, 390 (1980).
- 80Kos. E. Kostyk, H. L. Welsch, Can. J. Phys. 58, 912 (1980).
- 80Pen. S. A. Penkett, R. G. Derwent, P. Fabian, R. Borders, U. Schmidt, *Nature London*, **283**, 58 (1980).
- 81Gra. G. Graner, J. Mol. Spectrosc. 90, 394 (1981).
- 81Jen. P. Jensen, S. Brodersen, G. Guelachvili, J. Mol. Spectrosc. 88, 378 (1981).
- 81Pas. R. Paso, E. Kyrö, R. Anttila, Can. J. Phys. 65, 703 (1987).
- 83Har. K. Harada, K. Tanaka, T. Tanaka, J. Mol. Spectrosc. 98, 349 (1983).
- 83Joh. J. W. C. Johns, A. R.W. McKellar, E. Weinberger, *Can J. Phys.* 61, 1106 (1983).
- 83Sch. Z. Schäfer, J. J. Christiansen, J. Mol. Struct. 97, 101 (1983).
- 84Gor. W. Gordy, R. L. Cook, "Microwave Molecular Spectra", Wiley, New York (1984).
- 85Mit. A. Mito, J. Sakai, M. Katayama, J. Mol. Spectrosc. 112, 252 (1985).
- 85Wlo; G. Wlodarczak, *Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle*. Université de Lille 1 (1985).
- 86Hen. N. F. Henfrey, B. A. Thrush, J. Mol. Struct. 146, 71 (1986).
- 86Hir. E. Hirota, Chem. Soc. Japan. 11, 1438 (1986).
- 86Pas. O. I. Baskakov, B. I. Polevoi, O. I. Sukhno, A. S. Shevyrev, M. N. Efimenko, S. F. Dyubko, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii*, **44**, 419 (1986).

87Pas.	R. Paso, J. Kauppinen, R. Anttila, Can. J. Phys. 65, 703 (1987).	
88Bet.	M. Betrencourt, M. Morillon-Chapey, G. Blanquet, J. Walrand, J. Mol. Spectrosc. <b>128</b> , 433 (1988).	
88Mey.	F. Meyer, C. Meyer, J. Chim. Phys. , 7/8, 85 (1988).	
88Sak.	J. Sakai, M. Katayama, J. Mol. Struct. 190, 113 (1988).	
89And.	U. Andresen, N. Heineking, H. Dreizler, J. Mol. Spectrosc. 137, 296 (1989).	
89Ber.	R. J. Berry, M. D. Harmony, Struct. Chem. 1, 49 (1989).	
89Cho.	H-G. Cho, R.H. Schwendeman, J. Mol. Spectrosc. 138, 181 (1989).	
89Dup.	J. Dupré, J. Dupré-Maquaire, A-M Tolonen, J. Chim. Phys, 86, 2 (1989)	
91Dup.	J. Dupré-Maquaire, J. Dupré, F. Meyer, C. Meyer, M. Koivusaari, J. Mol. Spectrosc. <b>146</b> , 369 (1991).	
91LeG.	M. Le Guennec, W. Chen, G. Wlodarczak, J. Demaison, R. Eujen, H. Bürger, J. Mol. Spectrosc. <b>150</b> , 493 (1991).	
91Sot.	M. R. Soto, M. Page, Chem. Phys. Lett. 187, 335 (1991).	
92Bot.	P. Botschwina, M. Horn, S. Seeger, J. Flügge, J. Mol. Phys. 78, 191 (1992).	
92Sch.	W. Schneider, W. Thiel, Chem Phys. 159, 49 (1992).	
93Bot.	P. Botschwina, M. Oswald, J. Flügge, A. Heyl, R. Oswald, <i>Chem.</i> Phys. lett, <b>209</b> , 117, 215, 681 (1993).	
93Hor.	M. Horn, P. Botschwina, J. Flügge, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 89, 3669 (1993).	
93Lee.	T. J. Lee, J. Chem. Phys. 99, 9783 (1993).	
93LeG1.	M. Le Guennec, G. Wlodarczak, J. Demaison, J. Mol. Spectrosc. 158, 357 (1993).	
93LeG2.	M. Le Guennec, J. Demaison, G. Wlodarczak, C. J. Marsden, J. Mol. Spectrosc. <b>160</b> , 471 (1993).	
94Boc.	R. Bocquet, W. D. Chen, D. Papousek, G. Wlodarczack, J. Demaison, J. Mol. Spectrosc. <b>164</b> , 456 (1994).	
94Bor.	A. F. Borro, I. M. Mills, J. Mol. Struct. 320, 237 (1994).	

•

94Bot.	P. Botschwina, S. Seeger, J. Mol. Struct. 320, 243 (1994).
94Dem1	J. Demaison, G. Wlodarczak, Struct. Chem. 5, 57 (1994).
94Dem2.	J. Demaison, J. Cosléou, R. Bocquet, A. Lesarri, J. Mol. Spectrosc. 167, 400 (1994).
94Lee.	T. J. Lee, J. Phys. Chem. 98, 11 (1994).
 94Sao.	A. Saolu, I. Dubois, J. F. Blavier, H. Bredhol, G. Blanquet, C. Meyer, F. Meyer, J. Mol. Spectrosc. 165, 349 (1994).
95Lee.	T.J. Lee, G.E. Scuseria, Quantum Mechnical Electronic Structure Calculation with chemical Accuracy, S. R. Langhoff. Eds., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, V13, 47 (1995).
95Orp.	J. Orphal, Thèse de Doctorat, Université de Paris Sud (1995).
95Vai.	O. Vaittanen, T. Lukka, L. Halonen, H. Bürger, O. Polanz, J. Mol. Spectrosc. 172, 503 (1995).
97Dem.	J. Demaison, G. Wlodarczak, H. D. Rudolph, "Advances in Molecular Structure Research, <b>V3</b> , 1 (1997).
97Koi.	M. Koivusaari, Ph. D. Oulu (1997)
98Bre.	J. Breidung, Communication privée (1998).

## Conclusion générale:

La détermination de structure à l'équilibre d'une molécule polyatomique est une tâche très difficile à accomplir du fait du grand nombre de données expérimentales nécessaires pour atteindre cet objectif (corrections vibrationnelles magnétiques, et de distorsion centrifuge). Ceci justifie l'utilisation des méthodes approchées dont la fiabilité et la réussite restent variées. Certaines structures, telles que r<sub>z</sub> et r<sup>ρ</sup><sub>m</sub>, ont dû être améliorées. En effet, la structure moyenne r<sub>z</sub> dépend des effets isotopiques. Ces derniers peuvent être corrigés si l'on réussit à déterminer correctement le paramètre d'anharmonicité de Morse "a" qui représente l'élongation des liaisons. Nous avons montré que "a" varie beaucoup, pour une liaison X-Y donnée, d'une molécule à l'autre. Nous sommes parvenus aussi à établir des corrélations empiriques pour les liaisons C-F, CC et C-H. Ces résultats nous ont été très utiles pour améliorer la structure  $r^{\rho}_{m}$  d'Harmony, déjà proche de la structure à l'équilibre. L'hypothèse simpliste et grossière que la substitution de l'hydrogène par le deutérium entraîne une variation de la liaison X-H d'une quantité fixe  $\delta r = 0.0028$  Å est rejetée et remplacée par une hypothèse plus réaliste et justifiée où  $\delta r$  est calculée à partir du potentiel de Morse.

L'utilisation de la méthode des moindres carrés se heurte souvent à des problèmes de conditionnement. La résolution (au moins partielle) du problème est rendue possible grâce à l'utilisation des données supplémentaires issues des calculs *ab initio* ou/et des corrélations empiriques.

En effet, dans le cas des angles de valence, l'utilisation de la méthode MP2 et de bases étendues permet d'aboutir, dans la plupart des cas, à une convergence des calculs *ab initio*. Par contre dans le cas des longueurs de liaisons l'erreur devient systématique. Par conséquent, nous avons pu établir des "Offsets" pour corriger les longueurs de liaisons C-Cl et C=C obtenues à l'aide d'un calcul MP2 et une base 6-3-11+G(2d, p). Cependant la méthode MP2 devient rapidement difficile à appliquer aux grosses molécules car le temps de calcul devient très important. Dans ce cas, les méthodes DFT, en particulier les B3LYP et B3P86, semblent être plus intéressantes puisqu'elles sont moins coûteuses et capable de donner des résultats comparables à ceux obtenus si l'on utilise la méthode MP2.

Quant aux corrélations empiriques, nous avons présenté les plus importantes et les plus utiles avant de proposer quelques nouvelles relations. Il s'agit de corrélations intramoléculaires qui relient la structure d'une molécule à d'autres propriétés de cette molécule telles que fréquence de vibration C-H "isolées", électronégativité des atomes halogènes, etc... Nous avons donc pu montrer que pour chaque famille de molécules il existe souvent des corrélations de ce type qui permettent soit de prévoir la valeur de certains paramètres géométriques inconnus, soit de vérifier leur précision.

Il s'agit aussi des corrélations intermoléculaires qui relient la structure d'une molécule à des structures de molécules voisines. Cette partie a dû être complétée en utilisant des données issues des calculs *ab initio* car on ne disposait pas de suffisamment de données expérimentales fiables. Nous avons donc pu montrer que lorsqu'on passe de la première ligne à la deuxième ligne du tableau de Mendeliev les corrélations empiriques ne fonctionnent pas bien sauf si l'on classe les molécules par famille. Par contre, pour des atomes plus lourds et lorsqu'on passe de la deuxième ligne à la troisième ligne les corrélations sont très importantes.

L'intérêt des travaux précédents a pu être validé en procédant à une série d'applications sur neuf molécules pour lesquelles des problèmes se posaient. Nous avons pu montrer que la cohérence des résultats expérimentaux avec les calculs *ab initio* et avec différentes corrélations établies permet souvent de renforcer la fiabilité de la structure d'une molécule donnée.

