



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

FACULTE DE CHIMIE

MEMOIRE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Magister en Chimie

Spécialité Chimie Théorique

Par

Monsieur BENMENSOUR Mohamed Ali

Sujet

**APPLICATION DES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE AU DOMAINE DE
L'ENVIRONNEMENT ET DES BIOMATERIAUX**
-Etude DFT des cumulènes soufrés d'intérêt interstellaire
-Etude PM3 et DFT de monomères diacrylates d'intérêt biodentaire

Soutenu le 25 juin 2005, devant le jury composé de :

Mr M. MOUZALI	Professeur, USTHB	Président.
Mme S. DJENNANE	Maitre de conférences, USTHB	Dteur de thèse
Mr S. MEKKELECHE	Maître de conférences, U. TLEMEN	Examineur
Mr H. MEGHEZZI	Maître de conférences, USTHB	Examineur.
Mme Y. AKACEM	Maître de conférences, USTHB	Examineur.
Mr M. BRAHIMI	Maître de conférences, USTHB	Examineur.

Avant propos

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire de la faculté de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENNE sous la direction de Madame DJENNANE SEMA, maître de conférences à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. Je tiens à remercier Madame DJENNANE SEMA pour les nombreux conseils, pour les enseignements et encouragements qu'elle m'a sans cesse prodigués. Je lui exprime ma reconnaissance pour sa disponibilité permanente au cours de la réalisation de ce travail.

Le thème de recherche qui fait l'objet de ce travail a été développé dans le cadre du projet de recherche CNEPRU-MERS n° E1602/01/2000 dont Monsieur Hacène MEGHEZZI est responsable (Structures moléculaires quantiques et matériaux), rattaché au Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire dirigé par Monsieur le professeur Ahmed AIT KACI. Une partie de ce travail est le fruit de la collaboration avec le Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire de l'Université de RENNES I, dans le cadre de l'accord programme n° 01 MDU 515 sous la responsabilité de Monsieur Jean François Halet directeur du projet et Monsieur Abdou Boucekkine Professeur à l'Université de RENNES I. Je saisis cette occasion pour leur exprimer ma profonde gratitude et mes vifs remerciements pour les conseils et les moyens mis à ma disposition afin de mener à bien ce travail.

Je voudrais remercier M^r Mohamed MOUZALI professeur à l'U.S.T.HB et spécialiste des matériaux composites, pour le grand honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

M^r MEKKELECHE, maître de conférences à l'université de Tlemcen a bien voulu faire le déplacement pour apporter sa touche de spécialiste en chimie théorique. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je remercie sincèrement M^r Hacène MEGHEZZI, maître de conférences à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse afin de juger ce travail.

M^{me} Yamina AKACEM, maître de conférences à l'U.S.T.H.B, fait partie du jury de cette thèse. Je voudrais lui exprimer mes sincères remerciements.

Mes vifs remerciements vont également à M^r Meziane BRAHIM, maître de conférences à l'U.S.T.H.B qui a bien voulu apporter sa contribution à l'examen de ce travail.

Pour leur amitié et leur soutien moral, mes remerciements vont aux membres du groupe de chimie théorique du laboratoire ,Mr HACENE MEGHEZZI, M^r MADJID NAIT-ACHOUR, M^{me} YAMINA AKACEM, M^{lle} DALILA HAMMOUTENE, Melle SOAD IBERSIENE, M^r REDHA BELMECHRI, Mr Abdelkader LADJARAFI ,M^{me} NABILA GUECHTOULI, M^{me} NADIA DJEBRA, M^{lle} NABILA ACHOUI, M^r YAZID BITAR, M^r MANSOUR AZAYEZ et M^{lle} KARIMA ZAIIOUA.

Une pensée en hommage à Madame Nabila AZZOUZ-LOKBANI et Monsieur Farouk AMRANI dont j'ai reçu beaucoup d'enseignements et qui ont su m'inculquer l'amour du savoir. Ils resteront pour moi des modèles de rigueur et de compétence dans le travail.

Je ne peux oublier de remercier tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, ainsi que les membres du groupe de chimie théorique du Laboratoire de Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire de l'Université de RENNES I pour leur collaboration fructueuse et leur amitié au cours de mon stage au sein de leur laboratoire.

Ma reconnaissance va également à Madame la Doyenne de la Faculté et au personnel de son administration pour les facilités accordées pour la réalisation de ce travail.

Un grand merci à ma très chère amie SELMA qui, malgré la distance qui nous sépare, a su rester présente à mes cotés en ne cessant de m'encourager et de me soutenir moralement.

Merçi à mes amis Rafik BELAZZOUGUI et Maammar OURAGHI pour leur aide et soutien permanents.

Merçi à ma très chère famille et particulièrement ma mère pour sa présence constante auprès de nous, pour sa patience et sa compréhension.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Bibliographie.....	5
Chapitre I: METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE	6
I-1. Equation de Schrödinger et approximation de Born-oppenheimer.....	7
I-2. Méthodes basées sur la fonction d'onde et modèle Hartree Fock.....	10
I-3. Equations de Roothaan et Hall.....	12
I-3-1. Formalisme RHF et équations de Roothaan et Hall	13
I-3-2. Formalisme UHF et équations de Berthier-Pople-Nesbet.....	14
I-4. Les bases d'orbitales atomiques.....	16
I-5. Limite Hartree Fock et énergie de corrélation.....	18
I-5-1. Les méthode d'interaction de configuration (IC)	18
I-5-2. Méthode de perturbation de Møller Plesset	20
I-6. Les méthodes semi empiriques	22
I-6-1. L'approximation NDDO(Neglect Diatomic of Differential Overlap):.....	23
I-6-2. La méthode MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap).....	24
I-6-3. Paramétrisation AM1 (Austin Model 1).....	26
I-6-4. Paramétrisation PM3 (Parametric Model 3).....	27
I-7. Méthodes basées sur la densité électronique. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	28
I-7-1. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité.....	28
I-7-2. Historique.....	29
I-7-3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	30
I-7-3-1. Enoncé du premier théorème de Hohenberg et Kohn et démonstration.....	30
I-7-3-2. deuxième théorème de Hohenberg et Kohn et principe variationnel.....	32
I-7-4. La méthode de Kohn-Sham.....	34
I-7-5. L'approximation locale LDA.....	39
I-7-6. L'approximation du gradient généraliséGGA (Generalized Gradient Approximation).....	41
I-7-7. Approximation des fonctionnelles hybrides.....	44
Bibliographie.....	46
Chapitre II : APPLICATION DE LA METHODE DFT A L'ETUDE DES DERIVES SOUFRES DES CUMULENES C_nS_2 ET DE LEURS PRODUITS DE PROTONATION $C_nS_2H^+$ (n=3-8)	48
II - 1 . Introduction.....	49
II - 2 . Méthode de calcul.....	50
II - 3 . Etude B3LYP/6-311G** des cumulènes soufrés C_nS_2 (n= 3-8).....	52
II - 3 - 1 . Stabilité relative des cumulènes soufrés C_nS_2 (n= 3-8).....	52
II - 3 - 2 . Densité électronique des cumulènes soufrés C_nS_2 (n= 3-8).....	53
II - 4 . Etude B3LYP/6-311G** de la réaction d'addition du proton sur les cumulènes soufrés C_nS_2 (n=3-8).....	54
II - 4 - 1 . Stabilité relative des différents produits de protonation $HC_nS_2^+$ de cumulènes soufrés (n= 3 - 8) et caractéristiques spectroscopiques.....	59
II - 4 - 2 . Affinité protonique de cumulènes soufrés C_nS_2 (n= 3 - 8).....	63
II - 5 . Conclusion.....	66
bibliographie.....	67

Chapitre III : APPLICATION DES METHODES PM3 ET DFT A L'ETUDE DE LA STRUCTURE ET DE LA PHOTOPOLYMERISATION DES MONOMERES DIACRYLATES D'INTERET BIODENTAIRE.....	68
III – 1 . Introduction.....	69
III – 2 . Présentation des composés étudiés.....	69
III – 3 . Procédure de calcul.....	71
III – 4 . Grandeurs caractéristiques de l'état fondamental des monomères acrylates.....	72
III – 4 – 1 . Stabilité relative des monomères acrylates.....	72
III – 4 – 2 . Géométrie optimisée des monomères (PM3/UHF et B3LYP/6-31G*).....	72
III – 4 – 3 . Distributions de charge électronique	77
III – 5 . Etude quantique de la photopolymérisation des monomères diacrylates.....	79
III – 5 – 1 . Approche statique de la réactivité	79
III – 5 – 2 . Distribution de la densité électronique de spin dans les radicaux obtenus après addition radicalaire sur les monomères diacrylates.....	82
III – 5 – 3 . Etude de l'étape de photoamorçage et stabilité relative des radicaux issus de la photodissociation.....	90
III – 5 – 4 . Etude PM3/UHF de l'étape d'initiation de la photopolymérisation des monomères diacrylates.....	90
III – 5 – 4 – 1 . Enthalpies de réaction de l'étape d'initiation.....	92
III – 5 – 4 – 2 . Energie d'activation PM3/UHF de l'étape d'initiation.....	93
III-6. Conclusion.....	101
Bibliographie.....	102
Chapitre IV : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	104

INTRODUCTION GENERALE

L'application des méthodes quantiques dans le cas de l'études des problèmes stationnaires, fait distinguer

$$H \psi = E \psi \quad (1)$$

- Les méthodes basées sur la fonction d'onde $\psi(r_n)$, qui regroupent les méthodes ab initio au niveau SCF (HF), au niveau post-SCF prenant en compte la corrélation électronique (MPn, CI, MCSCF, CCSD, CCSDT, CCSDTQ) et les méthodes semi-empiriques (AM1, PM3...) qui utilisent des paramètres empiriques ajustés sur l'expérience pour la détermination de certaines intégrales.

- Les méthodes dites DFT (Density functional Theory) qui sont basées sur l'idée que toutes les caractéristiques d'un système quantique sont déterminées à l'aide de la seule fonction densité électronique $\rho(\vec{r})$ à 3 variables (en particulier $E = E(\rho(r))$) et où l'énergie d'échange-corrélation est introduite.

L'application de l'une ou l'autre des méthodes de la chimie quantique à un système moléculaire, dépend de plusieurs facteurs dont les trois plus importants sont la nature de la molécule, le type d'information recherchée (structures moléculaires ou grandeurs énergétiques) et les performances des moyens physiques de calcul nécessaires pour cela. La conjugaison des développements informatiques avec l'augmentation de la puissance de calcul des machines permet des études théoriques de plus en plus précises et sur des systèmes relativement étendus. Cette précision est notamment obtenue par l'inclusion des effets de corrélation électronique. Le recours à une méthode basée sur la fonctionnelle densité qui ne dépend que de 4 variables et dans laquelle est introduite l'énergie d'échange-corrélation diminue considérablement le temps calcul avec une qualité et une précision des grandeurs calculées appréciables. Ces méthodes relativement récentes et en pleine expansion peuvent être, pour certaines applications, une alternative aux méthodes post-SCF sophistiquées très coûteuses en temps calcul. Il faut cependant souligner l'importance des méthodes semi-empiriques qui gardent tout leur intérêt pour l'analyse qualitative ou semi-quantitative des problèmes liés à l'étude des gros systèmes et séries homologues de molécules.

Au cours de ce travail, les deux méthodes DFT et PM3 seront appliquées à l'étude de composés de taille moyenne, les cumulènes soufrés d'intérêt interstellaire ¹, et à l'étude de la structure et de la photopolymérisation de monomères diacrylates d'intérêt biodentaire ², de taille relativement importante ; l'étude semi-empirique PM3 sera utilisée comme point de départ de l'étude plus quantitative DFT. Une grande partie des calculs DFT a été réalisée sur les serveurs SUN du pôle de calcul intensif de l'ouest (PCIO) de l'Université

de Rennes 1 dans le cadre de l'accord programme n° 01 MDU 515. Les autres calculs sur un microordinateur Pentium IV au sein de notre laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire .

La première partie de ce travail sera une contribution quantique DFT à la recherche d'espèces chimiques susceptibles d'exister dans le milieu interstellaire. L'identification de molécules interstellaires est d'un grand intérêt car elle est un des moyens de connaître les propriétés physiques et chimiques de ce milieu. La recherche dans le milieu interstellaire, de molécules complexes comme les acides aminés, sous-structures des protéines, peut aider à la compréhension de l'origine de la vie sur terre. Grâce aux méthodes spectroscopiques , plus d'une centaine de molécules ont été identifiées dans l'espace par leurs signatures spectrales. Parmi ces espèces, nous notons l'existence de composés à chaîne cumulénique (C_n), oxygénés, soufrés et azotés (C_nOH et CSH , HCN). La chimie quantique peut être une alternative ou un complément à l'expérience pour la caractérisation des interactions moléculaires, la prédiction des spectres et la simulation des réactions de formation de nouvelles molécules. Au cours de ce travail , la méthode DFT sera utilisée pour étudier des cumulènes soufrés C_nS_2 et les différents isomères de leurs formes protonées $C_nS_2H^+$ ($n = 3-8$) à l'état singulet et à l'état triplet. Tous les calculs DFT seront réalisés au moyen de la fonctionnelle hybride B3LYP et la base d'orbitales 6-311G** . Les grandeurs caractéristiques de l'état fondamental de ces composés (géométries , densités électroniques, énergies) seront déterminées avec optimisation complète de la géométrie, de même que celles relatives aux cumulènes de base correspondants C_nH_4 à des fins de comparaison. L'effet de la substitution sur ces grandeurs sera examiné. La stabilité relative des cumulènes soufrés C_nS_2 ($n= 3-8$) à nombre pair de carbones et celle à nombre impair de carbones sera également étudiée. L'état final de la réaction d'addition du proton sur la double liaison cumulénique sera étudié en considérant toutes les possibilités de fixation du proton sur les atomes de la chaîne; tous les isomères des formes protonées $C_nS_2H^+$ ($n = 3-8$) seront traitées au niveau B3LYP/6-311G** à l'état singulet et à l'état triplet. Une prédiction de la géométrie, des caractéristiques spectroscopiques et du spectre infrarouge des formes protonées les plus stables sera faite. Nous procéderons également à la détermination de l'affinité protonique en phase gazeuse des cumulènes soufrés et de l'enthalpie de la réaction d'échange en phase gazeuse du proton entre la base C_nS_2 et l'acide $HC_n'S_2^+$ ($n' < n = 3 - 8$) susceptible d'avoir lieu en milieu interstellaire.

Dans la deuxième partie de ce travail l'application de la méthode DFT sera étendue au domaine des biomatériaux. Les composites dentaires de restauration largement

utilisés en odontologie, sont des biomatériaux organiques essentiellement basés sur des monomères multifonctionnels utilisés en odontologie^{4, 5}. Les monomères difonctionnels qui font l'objet de notre étude, sont des composés issus de la réaction d'estérification d'un diol avec l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. Porteurs de deux fonctions acrylate (-OOC-CH=CH₂) ou méthacrylate (-OOC-C(CH₃)=CH₂), ils polymérisent facilement par voie photochimique (UV) en présence de photoamorceurs . La synthèse de ces monomères est bien maîtrisée ; la cinétique du processus de photopolymérisation a également été étudiée expérimentalement ⁴⁻⁹ mais à notre connaissance très peu de travaux théoriques ont été réalisés sur ce type de composés. Notre travail s'inscrit donc comme une contribution à l'étude quantique de la structure et de la réactivité radicalaire des monomères diacrylates BIS-AA (Bisphénol A diacrylate) , BIS-MA (Bisphénol A diméthacrylate) , BIS-GAA(2,2-bis (4-(2-hydroxy3-acryloyloxypropoxy) phényl) propane), BIS-GMA (2,2-bis (4-(2-hydroxy3-méthacryloyloxypropoxy) phényl) propane), TEGAA (TriEthylène Glycol diacrylate), TEGMA (TriEthylène glycol diméthacrylate). Nous procéderons tout d'abord à la détermination de toutes les caractéristiques structurales et énergétiques (géométrie, distribution électronique, enthalpie de formation de l'état fondamental de ces différents monomères. Les radicaux R1. et R2. issus du photoamorçage du Darocure et Bapo seront également optimisés. Ensuite nous avons entrepris l'étude de la photopolymérisation de ces composés : les deux possibilités d'addition de R1. sur la double liaison du monomère acrylate au cours de l'étape d'initiation seront envisagées. Les deux chemins réactionnels possibles pour chacune des réactions d'initiation seront établis et les valeurs des énergies d'activation et des enthalpies de cette réaction seront comparées aux valeurs expérimentales disponibles⁹.

Bibliographie

1. A. M. Benmensour, S. Djennane, A. Boucekkine, publication à soumettre dans une revue internationale d'astrochimie.
A. M. Benmensour, S. Djennane, A. Boucekkine, communication nationale soumise, à présenter aux 7ème Journées d'étude de chimie quantique JECQ7 (Taghit Novembre 2005).
2. A. M. Benmensour, S. Djennane, publication à soumettre dans une revue internationale.
A. M. Benmensour, S. Djennane, communication aux 6ème Journées d'étude de chimie quantique JECQ6 (Constantine Mai 2003).
A. M. Benmensour, S. Djennane, communication internationale au 29ème congrès international des chimistes théoriciens d'expression latine CHITEL (Marrakech, Septembre 2003)
A. M. Benmensour, S. Djennane, communication nationale aux Journées scientifiques et pédagogiques de la Faculté de Chimie 2004 USTHB (Alger, Avril 2004)
A. M. Benmensour, S. Djennane, communication nationale aux journées nationales de chimie ENSET (Oran, Novembre 2004)
3. W. M. Irvine, Adv. Space Res. Vol. 15, No. 3, pp (3)35-(3)43, 1995.
4. M. Gebelein, G.B. Koblitz , 'Biomedical and dental application of polymers' , plenum press, New york and london, 1981.
M. Carrega and Coll. 'Matériaux industriels , matériaux polymères' , éd. Dunod, Paris 2000.
5. M.J.M.Abadie, M.Rouby, O.Schaefer, L.Poureyron, Journal de biomateriaux dentaires, vol.11,129-140,1996.
6. Y.M.B. De Almeda, L.C.M. Carrera, and J.M. Abadie, Eur. Polym. J., Vol 32, N° 12, 1355-1360, 1996.
7. C. Decker, B. Elzaouk, Eur. Polym. J., Vol 31, N° 12, 1155-1163, 1996.
8. P. Bardonnnet, ' Résines époxydes Composants et propriétés ', Techniques de l'ingénieur, traité plastique. 08, 1992.
9. S. Bayou, thèse de Magister , U.S.T.H.B, ALGER, (janvier 2002).

CHAPITRE I
METHODES DE LA
CHIMIE QUANTIQUE

I-1. Equation de Schrödinger¹ et approximation de Born-oppheimer

L'équation de Schrödinger décrivant les états stationnaires (indépendant du temps) d'un système moléculaire comportant N électrons et M noyaux, est de la forme :

$$\Psi = E\Psi \quad (2)$$

où

Ψ est appelée fonction d'onde.

E est l'énergie totale du système

\hat{H}_T est l'opérateur hamiltonien du système qui s'écrit en u-a :

$$\hat{H}_T = - \sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2m} - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K e^2}{R_{iK}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K=1}^M \sum_{L>K}^M \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{KL}} \quad (3)$$

le premier terme décrit l'énergie cinétique des M noyaux.

le deuxième terme décrit l'énergie cinétique des N électrons.

le troisième terme décrit l'attraction coulombienne noyau-électron.

le quatrième terme est celui de répulsion coulombienne électron-électron.

le cinquième terme est la répulsion coulombienne noyau-noyau.

L'hamiltonien peut s'écrire de la façon suivante :

$$\hat{H}_T = \hat{T} + \hat{V} \quad (4)$$

$$\hat{T} = - \sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_i}{2m} \quad (5)$$

$$\hat{V} = - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K e^2}{R_{iK}} + \sum_{i=2}^N \sum_{j<i}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K=2}^M \sum_{L>K}^M \frac{Z_K Z_L e^2}{R_{KL}} \quad (6)$$

$\Delta_i = \frac{d^2}{dx_i^2} + \frac{d^2}{dy_i^2} + \frac{d^2}{dz_i^2}$ appelé opérateur laplacien.

R_{KL} et r_{ij} représentent les distances respectivement entre les noyaux K et L et entre les électrons i et j.

Z_K et Z_L : charge nucléaire de l'atome K et L.

La résolution de l'équation (2) ne pouvant se faire que de manière approchée, fait appel à plusieurs approximations telles que :

-l'approximation non relativiste qui consiste à négliger la variation des masses des particules du système avec leurs vitesses ainsi que le terme de couplage spin-orbite et spin-spin .

-l'approximation de Born-oppenheimer² qui consiste à séparer les mouvements des électrons de ceux des noyaux. L'introduction de cette approximation pour étudier des systèmes dans leurs états fondamentaux où les noyaux sont proches de leurs états d'équilibre et qui suppose les noyaux fixes à cause de leur masse très grande par rapport à celles des électrons et leur vitesse très faible devant celle de ces derniers se traduit par la définition d'une fonction d'onde qui s'écrira sous la forme

$$\Psi(r, R) = \Psi_n(R) \Psi_e(r, R). \quad (7)$$

avec :

r : ensemble de coordonnées des électrons.

R : ensemble de coordonnées des noyaux.

De plus le terme énergie cinétique des noyaux $\hat{T}_N = 0$, et le terme \hat{V}_{KL} de répulsion internucléaire devient égal à une constante C

l'équation(4) s'exprime alors.

$$\hat{H} = \hat{H}_e + C \quad (8)$$

avec \hat{H}_e l'hamiltonien électronique qui s'écrit en u.a.

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \Delta_i - \sum_{i=1}^N \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{iK}} + \sum_{i=2}^N \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (9)$$

Si on introduit l'hamiltonien du cœur h_i^c qui décrit l'électron i seul dans le champ de tous les noyaux supposés fixes qui s'écrit en u.a:

$$h^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{Ki}} \quad (10)$$

l'hamiltonien s'exprime alors :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \left[h^c(i) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] + C \quad (11)$$

avec

$$\hat{H}_e(1,2,3\dots n) = \sum_{i=1}^n \left[h^c(i) + \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \quad (12)$$

Selon cette approximation le problème revient à résoudre l'équation de Schrödinger polyélectronique.

$$H_e \Psi_e(r, R) = E_e(R) \Psi_e(r, R) \quad (13)$$

R n'étant plus une variable mais un paramètre fixe pour une géométrie donnée.

La résolution de cette équation pour toutes les configurations possibles du système aboutit à l'hyper surface d'énergie potentielle E(R), qui est l'ensemble des points E(R) obtenus pour différentes valeurs de R c'est à dire pour les différentes géométries.

La surface d'énergie potentielle du système est nécessaire pour la détermination des structures chimiques, pour avoir des informations sur les différents conformères ou isomères possibles d'une molécule, sur les intermédiaires réactionnels qui correspondent soit à des minima locaux ou bien à des états de transition qui sont des points d'énergie maximale. Nous devons souligner que l'équation (13) ne peut être résolue directement car elle n'est pas à variables séparables (à cause du terme de répulsion électronique $\frac{e^2}{r_{ij}}$), le passage à un problème

monoélectronique ne peut se faire qu'au moyen d'approximations supplémentaires. Un certain nombre de théories ont été mises au point de cette manière.

On distingue deux grandes classes de théories :

- La première classe de théories est basée sur la fonction d'onde. Ce sont les méthodes dans lesquelles on introduit l'approximation orbitalaire qui consiste à approcher la fonction d'onde totale par un produit antisymétrisé de fonctions d'onde moléculaires (OM) associées à chacun des électrons et où on décompose ces OM sur une base d'orbitales atomiques (méthodes de Hartree-Fock-Roothaan). Dans ces méthodes on distingue les méthodes non empiriques ou ab-initio où tous les termes sont calculés analytiquement et les méthodes semi empiriques qui se distinguent en plus par l'introduction de l'approximation du recouvrement différentiel nul

(RDN pour la méthode NDO, et RDDN pour la méthode NDDO) et de paramètres empiriques adaptés sur l'expérience, pour l'évaluation de certains termes difficiles à calculer .

- La deuxième classe de méthodes est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, où l'énergie du système est fonction de la densité électronique.

I-2. Méthodes basées sur la fonction d'onde et modèle de Hartree Fock³ :

Selon ce modèle à particules indépendantes, on suppose la définition de fonctions monoélectroniques appelées orbitales moléculaires (OM) et la fonction d'onde polyélectronique Ψ_e est écrite comme un produit antisymétrisé (déterminant de Slater)^{4, 5} de ces OM encore appelées spin orbitales $\Phi_k(i)$

Dans le cas d'un système où les n électrons occupent par paires les m OM de plus basse énergie (Formalisme RHF où n=2m)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \Phi_1(1)\bar{\Phi}_1(2)\Phi_2(3)\bar{\Phi}_2(4)\dots\Phi_m(n-1)\bar{\Phi}_m(n) \right| \quad (14)$$

avec

$$\Phi_1(i) = \mathbf{f}_1(i)\mathbf{a}(i) \quad (15)$$

$$\bar{\Phi}_1(i) = \mathbf{f}_1(i)\mathbf{b}(i) \quad (16)$$

$\mathbf{a}(i)$ et $\mathbf{b}(i)$ étant la fonction de spin associée à l'électron (i)

$\mathbf{f}_1(i)$ étant la fonction d'espace

l'énergie approchée est calculée selon :

$$E_e = \langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle \quad (17)$$

La fonction étant supposée normée.

La décomposition de l'intégrale aboutit à :

$$E = \sum_{k=1}^m \left[2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (18)$$

$$h_{kk}^c(i) = \left\langle \mathbf{f}_k(i) \left| h^c \mathbf{f}_k(i) \right. \right\rangle \quad (19)$$

J_{kl} est l'intégrale coulombienne, qui représente la répulsion entre les distributions

$$\mathbf{f}_k(i)\mathbf{f}_k(i) \text{ et } \mathbf{f}_l(j)\mathbf{f}_l(j) \quad (20)$$

$$J_{kl} = \left\langle \mathbf{f}_k(i)\mathbf{f}_k(i) \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \mathbf{f}_l(j)\mathbf{f}_l(j) \right. \right\rangle \quad (21)$$

K_{kl} est l'intégrale d'échange qui représente la répulsion entre les distributions $\mathbf{f}_k(i)\mathbf{f}_l(i)$ et $\mathbf{f}_k(j)\mathbf{f}_l(j)$

les indices k et l sont relatifs aux OM ; i et j aux électrons.

les OM Φ_k sont déterminées variationnellement en minimisant l'énergie totale par rapport à ces fonctions qui sont liées entre elles par la condition d'orthonormalité $\langle \mathbf{f}_k / \mathbf{f}_l \rangle = \mathbf{d}_{kl}$.

La méthode de recherche d'extremum avec contrainte généralement utilisée est celle des multiplicateurs de Lagrange qui consiste à minimiser la fonction :

$$f(\mathbf{f}_1, \dots, \mathbf{f}_m) = E(\mathbf{f}_1, \dots, \mathbf{f}_m) + \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m \mathbf{a}_{kl} \langle \mathbf{f}_k / \mathbf{f}_l \rangle \quad (22)$$

\mathbf{a}_{kl} étant les multiplicateurs de Lagrange.

Ce qui conduit aux équations mono électroniques de Fock qui sont de la forme.

$$\hat{F}_k(i)\mathbf{f}_k(i) = e_k \mathbf{f}_k(i) \quad (23)$$

$$\hat{F}(i) = h^c(i) + \sum_l \left(2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i) \right) \quad (24)$$

où \hat{J}_l est l'opérateur de coulomb tel que

$$\hat{J}_l(j)\mathbf{f}_k(j) = \mathbf{f}_k(j) \int_{\mathbf{t}_i} \mathbf{f}_l^*(i)\mathbf{f}_l(i) \frac{e^2}{r_{ij}} d\mathbf{t}_i \quad (25)$$

et \hat{K}_l l'opérateur d'échange

$$\hat{K}_l(j)\mathbf{f}_k(j) = \mathbf{f}_l(j) \int_{\mathbf{t}_i} \mathbf{f}_k^*(i)\mathbf{f}_k(i) \frac{e^2}{r_{ij}} d\mathbf{t}_i \quad (26)$$

$\hat{K}_l(j)$ échange l'électron j entre les OM \mathbf{f}_k et \mathbf{f}_l

La résolution des équations de Fock en vue de la détermination des OM \mathbf{f}_k ne peut s'effectuer que de façon itérative car \hat{F} dépend des \mathbf{f}_k (processus SCF).

Dans les méthodes dites de Hartree Fock on distingue deux types de formalisme

- le formalisme RHF (pour Restricted Hartree Fock) dans ce cas chaque fonction peut décrire deux électrons de spin opposé , et se dit ROHF (pour Restricted Open Hartree Fock) pour des systèmes à couches ouvertes.
- Le formalisme UHF (pour Unrestricted Hartree Fock) dans ce cas il n'y a pas de contrainte de spin chaque électron sera représenté par une fonction d'espace tout seul.

I.3- Equations de Roothaan et Hall

L'approximation de Roothaan est basée sur l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) les fonctions monoélectroniques \mathbf{f}_k sont construites à partir de fonctions \mathbf{j}_i qui sont les orbitales atomiques (OA) de la manière suivante :

$$\mathbf{f}_k = \sum_{i=1}^n C_{ik} \mathbf{j}_i \quad (27)$$

Pour obtenir la solution exacte du problème de Hartree Fock, la base de OA doit être infinie, mais dans la pratique on utilise une base limitée qui dépend du système étudié. Ainsi la détermination des OM est ramenée au calcul des coefficients C_{ik} .

I.3.1- Formalisme RHF et équations de Roothaan et Hall⁶ .

Après remplacement de l'expression des \mathbf{f}_k dans l'équation de Hartree Fock on aboutit alors aux équations de Roothaan qui est un pseudo problème aux valeurs propres.

$$\sum_{t=1}^n C_{tk} (F_{st} - \mathbf{e}_k S_{st}) = 0 \quad (28)$$

où :

S est la matrice des intégrales de recouvrement dont les éléments sont :

$$S_{st} = \langle \mathbf{j}_s | \mathbf{j}_t \rangle \quad (29)$$

F est la matrice de Fock dont les éléments sont :

$$F_{st} = \langle \mathbf{j}_s | \hat{F} \mathbf{j}_t \rangle \quad (30)$$

$$F_{st} = h^c_{st} + \sum_{p=1}^n \sum_{q=1}^n P_{pq} \left[(st/pq) - \frac{1}{2} (sp/tq) \right] \quad (31)$$

où

$$h^c_{st} = \langle \mathbf{j}_s | h \mathbf{j}_t \rangle \quad (32)$$

P_{pq} est un élément de matrice densité tel que :

$$P_{pq} = 2 \sum_{j=1}^{n/2} c_{pj} \cdot c_{qj} \quad (33)$$

$$(st/pq) = \left\langle \mathbf{j}_s(1) \mathbf{j}_t(1) \left| \frac{1}{r_{12}} \mathbf{j}_p(2) \mathbf{j}_q(2) \right. \right\rangle \quad (34)$$

la forme matricielle de l'équation (28) est :

$$FC = \mathbf{e}SC \quad (35)$$

Ce système d'équations n'ayant pas la forme d'un problème aux valeurs propres, on procède à un changement de base pour avoir :

$$F'C' = \mathbf{e}C' \quad (36)$$

avec

$$F' = S^{1/2} F S^{1/2} \quad (37)$$

et

$$C'_i = S^{1/2} C_i \quad (38)$$

l'opérateur de Fock dépendant des coefficients à déterminer, la résolution de l'équation aux valeurs propres ne pourra se faire que par voie itérative, et cela en prenant un jeu de coefficients de départ c_0 par exemple les vecteurs propres de h^c . On procède à une succession de calculs jusqu'à autocoherence. C'est la méthode du champ autocoherent (Self Consistent Field SCF).

L'énergie totale E calculée est selon l'équation (18) :

$$E = \sum_{k=1}^{n/2} \mathbf{e}_k + \frac{1}{2} \sum_r^n \sum_s^n P_{rs} \langle \mathbf{j}_r | h^c \mathbf{j}_s \rangle \quad (39)$$

$$\mathbf{e}_k = \langle \Phi_k | F \Phi_k \rangle = \sum_{k=1}^{n/2} \left[h_{kk}^c + \sum_{j=1}^{n/2} (J_{kj} - K_{kj}) \right] \quad (40)$$

Selon le théorème de Koopmans⁷ cette énergie changée de signe est approximativement, l'énergie d'ionisation correspondant à l'arrachement de l'électron représenté par l'OM Φ_i .

I-3-2. Formalisme UHF et équations de Berthier-Pople-Nesbet^{8,9} :

Dans le cadre Unrestricted Hartree Fock (UHF) les OM ne seront plus doublement occupées, chaque OM ne décrit qu'un seul électron. Pour un système qui présente t électrons \mathbf{a} et u électrons \mathbf{b} avec ($t > u$), la fonction polyélectronique décrivant le système est un déterminant de Slater construit sur deux ensembles indépendants et orthonormés, un décrit les électrons $\mathbf{a}(\Phi_1^a \Phi_2^a \dots \Phi_t^a)$, l'autre décrit les électrons $\mathbf{b}(\Phi_1^b \Phi_2^b \dots \Phi_u^b)$.

On remarque alors que les équations de Hartree-Fock se classent en deux catégories.

En appliquant le principe variationnel qui nous conduit à deux équations de Hartree Fock, l'une qui correspond aux électrons \mathbf{a} et l'autre correspond aux électrons \mathbf{b} .

$$\hat{F}^s \Phi_i^s = \mathbf{e}_i^s \Phi_i^s \quad (41)$$

avec \mathbf{s} le symbole qui désigne la fonction de spin \mathbf{a} ou \mathbf{b} .

F^a et F^b ne diffèrent que par la partie où il y a le terme d'échange nul pour une paire d'électrons de spins différents

$$F^s(1) = h^c(1) + \sum_{j=1}^{t+u} J_j(1) - \sum_{j=1} K_j^s(1) \quad (42)$$

avec

$$K_j^s(1) \Phi_i^s(1) = \Phi_j^s(1) \int_{t_2} \Phi_j^{s*}(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i^s(2) dt_2 \quad (43)$$

Ce qui donne les deux équations suivantes

$$\hat{F}^a(1) = h^c(1) + \sum_i^t [J_i^a(1) - K_i^a(1)] + \sum_j^u J_j^b(1) \quad (44a)$$

$$\hat{F}^b(1) = h^c(1) + \sum_i^u [J_i^b(1) - K_i^b(1)] + \sum_j^t J_j^a(1) \quad (44b)$$

si on a

$$\Phi_i^s = \sum_{p=1}^n c_{pi}^s \mathbf{j}_p \quad (45)$$

en remplaçant Φ_i^s par leur expression dans l'équation (40), on obtient les équations de Berthier Pople Nesbet qui s'écrivent sous la forme matricielle :

$$F^s C^s = \mathbf{e}^s S C^s \quad (46)$$

avec :

$$F_{pq}^s = h_{pq}^c + \sum_{r=1}^n \sum_{s=1}^n [p_{rs}(pq/rs) - p_{rs}^s(pr/qs)] \quad (47)$$

avec p_{rs}^s un élément de la matrice densité \mathbf{a} ou \mathbf{b}

$$p_{rs}^s = \sum_{j=1} c_{rj}^{s*} c_{sj}^s \quad (48)$$

et

$$p_{rs} = p_{rs}^a + p_{rs}^b \quad (49)$$

les deux équations de Berthier Pople Nesbet sont indépendantes à cause des éléments p_{rs}^s qui interviennent dans chacune des deux. Ces deux équations se résolvent itérativement et simultanément comme pour les équations de Roothaan et Hall précédentes.

L'énergie électronique du système prend la forme :

$$E = \sum_{i=1}^{t=H} h_{ii}^c + \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^t \mathbf{e}_i^a + \sum_{j=1}^u \mathbf{e}_j^b \right] \quad (50)$$

I-4. Les bases d'orbitales atomiques¹⁰ :

Dans la méthode de Roothaan et Hall, les orbitales moléculaires sont développées sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). L'ensemble de ces orbitales atomiques constitue la base de fonctions.

Deux types de fonctions sont généralement utilisées dans les calculs :

-Les orbitales de Slater (STO¹¹ pour Slater Type Orbital).

-Les orbitales gaussiennes (GTO¹² pour Gaussian Type Orbital), qui ont la propriété de faciliter le calcul d'intégrales multicentres ; le produit de deux GTO situées sur deux centres différents conduisant à une gaussienne centrée entre les deux, les intégrales à quatre centres deviennent des intégrales à deux centres qui seront plus faciles à calculer. On utilise souvent les GTO malgré leur mauvais comportement au voisinage des noyaux et à grande distance. Afin de combler cela et d'atteindre une bonne précision, on doit prendre un très grand nombre de GTO, ce qui va engendrer l'augmentation :

- du nombre d'intégrales biélectroniques à calculer et de l'espace de stockage.
- du nombre de coefficients à calculer.
- du nombre d'OM virtuelles qui rend impossible un traitement IC.

Les gaussiennes contractées (CGTO pour Contracted Gaussian Type Orbital) peuvent être également utilisées.

Une CGTO¹³ \mathbf{j}_r est une combinaison linéaire de gaussiennes dites primitives G_g .

$$\mathbf{j}_r = \sum_g c_{rg} G_g \quad (51)$$

c_{rg} est le coefficient de contraction

$$G_g = x^i y^j z^k \exp(-\mathbf{a}_g r^2) \quad (52)$$

\mathbf{a}_g est l'exposant de la gaussienne primitive G_g .

La contraction d'une base ajoute à la flexibilité d'un calcul ab-initio, mais il faut éviter la surcontraction de bases car certaines propriétés moléculaires risquent d'être mal décrites.

si $i=j=k=0$ la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale de type s.

si $i+j+k=1$ la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale de type p.

si $i+j+k=2$ la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale de type d.

Selon le nombre de gaussiennes contractées qui interviennent dans la base on distingue :

- La base minimale ou SZ (Simple Zeta) où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée. Par exemple la base STO-3G qui consiste à remplacer chaque orbitale de Slater par une fonction gaussienne combinaison linéaire de trois gaussiennes primitives.
- la base de type N-Zeta (DZ,TZ,QZ) où chaque orbitale atomique est représentée par N(2,3,4) fonctions gaussiennes contractées.
- la base de type split valence N-Zeta où l'orbitale interne est représentée par une seule fonction ; les orbitales de valence sont décrites par N fonctions gaussiennes contractées. Par exemple la base 6-31G est une base simple Zeta pour les orbitales de cœur et double Zeta pour les orbitales de valence. La CGTO de cœur est contractée 6 fois (combinaison linéaire de 6 gaussiennes primitives) alors que les deux CGTO de valence sont contractées respectivement 3 et 1 fois.

Les orbitales de polarisation

L'utilisation des fonctions de polarisation qui permet de rendre compte de l'environnement d'un atome dans la molécule¹⁴ et de décrire les phénomènes d'hybridation et de polarisation

est souvent nécessaire. Ce sont des fonctions atomiques dont le nombre quantique l est supérieur à celui de fonctions de valence. Elles sont indiquées par une seule * dans le cas où les orbitales de polarisation concernent seulement les atomes autres que l'hydrogène, et par ** quand elles concernent tous les atomes y compris l'hydrogène.

Les orbitales diffuses

Elles permettent une bonne description de l'espace au delà des OA de valence. ce sont des gaussiennes de faible exposant déterminé par rapport aux états excités des atomes considérés. L'ajout des orbitales diffuses sera représenté par + : un seul + décrit des orbitales diffuses sur tous les atomes sauf l'hydrogène, et ++ concerne tous les atomes y compris l'hydrogène.

Les orbitales diffuses sont indispensables pour étudier les ions négatifs dont la distribution électronique est étendue dans l'espace, elles sont aussi nécessaires pour décrire correctement le comportement asymptotique de la dissociation des états conduisant à la formation des ions négatifs¹⁵.

I-5. Limite Hartree Fock et énergie de corrélation

Quelle que soit la qualité de la base, on remarque que l'énergie tend vers une limite qui s'appelle limite H.F, qui reste toujours supérieure à la valeur exacte de l'énergie du fait des approximations orbitales et de la corrélation électronique qui n'est pas prise en compte dans la méthode Hartree Fock, où la probabilité de présence d'un électron dans un volume élémentaire dv_1 se calcule indépendamment de celui d'un autre électron dans un volume dv_2 (en réalité les mouvements des électrons ne sont pas indépendants les uns des autres). L'énergie HF est toujours surestimée, la différence d'énergie entre la limite HF et l'énergie exacte s'appelle énergie de corrélation

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (53)$$

L'énergie de corrélation peut être déterminée au moyen d'un calcul post-SCF par les méthodes d'interaction de configuration (IC)^{16, 17} ou de perturbation Möller Plesset d'ordre 2, 3, 4 (MP2, MP3, MP4)¹⁸.

I-5-1. Les méthodes d'Interaction de Configuration (IC) :

La fonction d'onde totale électronique de l'état fondamental ou de l'état excité d'un système polyélectronique est développée sur la base de tous les déterminants de Slater

possibles , en faisant une ou plusieurs excitations(simplement, doublement, triplement,... excités)

$$\Psi = C_0 \Psi_0 + C_{a,p} \Psi_{a,p} + \sum_{ab,pq} C_{ab,pq} \Psi_{ab,pq} + \sum_{abc,pqr} C_{abc,pqr} \Psi_{abc,pqr} + \dots \quad (54)$$

avec $C_0, C_{a,p}, C_{ab,pq}, \dots$ sont des coefficients à déterminer.

$\Psi_0, \Psi_{a,p}, \Psi_{ab,pq}, \dots$ sont les déterminants qui décrivent respectivement l'état fondamental , l'état simplement excité, l'état doublement excité.....etc.

$$\Psi_0 = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_a \Phi_b \Phi_c \dots \Phi_n| \quad (55)$$

$$\Psi_{a,p} = |\Phi_1 \Phi_2 \dots \Phi_p \Phi_b \Phi_c \dots \Phi_n| \quad (56)$$

l'écriture simplifiée de l'équation (54)est la suivante :

$$\Psi = \sum_{J=1}^L C_J \Psi_J \quad (54')$$

Cette fonction permet d'avoir la valeur exacte d'énergie si L est infinie, ce qui n'est jamais réalisable en pratique à cause du traitement de matrices de taille infinie. Le développement sera donc limité à un nombre bien déterminé, par exemple CIS : seulement les déterminants monoexcités seront ajoutés au déterminant HF, et en CISDT contient en plus des déterminants monoexcités, les déterminants relatifs aux états doublement et triplement excités.

La méthode des variations sera utilisée pour déterminer la contribution de chaque configuration en calculant les coefficients C_J et l'énergie totale du système solution de l'équation séculaire.

$$\sum_J^L C_J (H_{JJ} - E S_{JJ}) = 0 \quad (57)$$

$$H_{JJ} = \langle \Psi_J | H | \Psi_J \rangle \quad (58)$$

$$S_{JI} = \langle \Psi_j / \Psi_I \rangle \quad (59)$$

I-5-2. Méthode de perturbation Møller Plesset

La méthode Møller Plesset prend en considération la corrélation électronique en utilisant la théorie de perturbation.

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \mathbf{I}V \quad (60)$$

Avec \hat{H}^0 l'hamiltonien d'ordre zéro

$$\hat{H}^0 = \sum_i F(i) = \sum_i [h^c(i) + \sum_j (J_j(i) - K_j(i))] \quad (61)$$

$\mathbf{I}V$ est l'opérateur de perturbation (\mathbf{I} est le paramètre qui mesure l'intensité de la perturbation varie entre 0 et 1).

$$\mathbf{I}V = \hat{H} - \hat{H}^0 \quad (62)$$

Ψ_0^0 : fonction propre de \hat{H}^0 et E_0^0 est l'énergie de l'état fondamental du système telle que :

$$E_0^0 = \sum_k^{occ} \mathbf{e}_k \quad (63)$$

$$\Psi_0 = \Psi_0^0 + \mathbf{I}\Psi_0^1 + \mathbf{I}^2\Psi_0^2 \dots \quad (64)$$

et que :

$$E_0 = E_0^0 + \mathbf{I}E_0^1 + \mathbf{I}^2E_0^2 \dots \quad (65)$$

L'équation de Schrödinger du système pour l'état fondamental s'écrit :

$$\hat{H}\Psi_0 = E_0\Psi_0 \quad (66)$$

En portant les deux équations 64 et 65 dans 66, après développement et identification on obtient au premier ordre de perturbation près les termes : E_0^0 , E_0^1 et E_0^2

$$E_0^1 = \langle \Psi_0^0 | \mathbf{V} | \Psi_0^0 \rangle \quad (67)$$

$$E_0^2 = \sum_{n \neq 0} \frac{|\Psi_0^0| \mathcal{V} \Psi_n^0|^2}{E_0^0 - E_n^0} \quad (68)$$

$$H_e = \sum_{i=1}^n h^c(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (69)$$

$$\mathbf{IV} = H_e - H^0 = \sum_i \sum_j 2J_j(i) - K_j(i) \quad (70)$$

Sachant que

$$E_0^0 = \langle \Psi_0^0 | H^0 \Psi_0^0 \rangle \quad (71)$$

$$E_0^1 = \langle \Psi_0^0 | \mathcal{V} \Psi_0^0 \rangle \quad (72)$$

$$E_0^0 + E_0^1 = \langle \Psi_0^0 | (H^0 + \mathbf{IV}) \Psi_0^0 \rangle = E_{HF} \quad (73)$$

la corrélation au premier ordre de la fonction d'onde est une combinaison linéaire des déterminants de Slater relatifs aux configurations excitées Ψ_j^0 qui sont aussi fonctions propres de H^0 .

$$\Psi^1 = \sum_J c_J \Psi_J^0 \quad (74)$$

E_0^2 correspond au déterminant diexcité $\mathbf{f}_n = \Phi_{ab}^{ij}$, avec a,b et i, j respectivement les spinorbitales occupées et virtuelles.

l'énergie au second ordre est donnée par :

$$E_0^2 = \sum_i \sum_j \sum_a \sum_b \iint \frac{\mathbf{f}_i(1) \mathbf{f}_j(2) (1/r_{12}) [\mathbf{f}_a(1) \mathbf{f}_b(2) - \mathbf{f}_b(1) \mathbf{f}_a(2)]}{(\mathbf{e}_a + \mathbf{e}_b - \mathbf{e}_j - \mathbf{e}_i)} \mathbf{d}\mathbf{r}_1 \mathbf{d}\mathbf{r}_2 \quad (75)$$

La spin orbitale \mathbf{f}_i d'énergie \mathbf{e}_i

La spin orbitale \mathbf{f}_j d'énergie \mathbf{e}_j

La spin orbitale \mathbf{f}_a d'énergie \mathbf{e}_a

La spin orbitale \mathbf{f}_b d'énergie \mathbf{e}_b

l'énergie au second ordre (énergie MP2) est alors égale :

$$E_{MP2} = E_0^{HF} + E_0^2 \quad (76)$$

Les deux méthodes de calcul de l'énergie de corrélation décrites précédemment sont efficaces dans les cas où la fonction d'onde monoconfigurationnelle représente une bonne approximation qualitative de la description de l'état considéré. Mais dans les cas où cette approximation n'est plus valable (région du croisement évité et dissociation homolytique), il serait nécessaire d'avoir recours à une méthode multiconfigurationnelle, comme MCSCF, dès la première étape de calcul.

I-6. Les méthodes semi empiriques

Les méthodes semi empiriques sont des méthodes de calcul intermédiaire entre le calcul ab-initio et le calcul empirique. Ces méthodes approchées sont très utiles pour l'analyse qualitative ou semi-quantitative des problèmes liés à l'étude des gros systèmes et des séries homologues de molécules. Paramétrées pour reproduire correctement des grandeurs expérimentales, les méthodes MNDO, AM1, PM3 donnent souvent des résultats appréciables pour l'étude des structures électroniques et géométriques, de la réactivité et en thermochimie. De plus une importante réduction du temps de calcul est notée par rapport aux méthodes sophistiquées, dûe aux approximations supplémentaires qui y sont introduites, à savoir que :

- seuls les électrons de valence sont traités.
- les orbitales atomiques de bases utilisées sont des STO (base minimale).
- l'approximation du recouvrement du recouvrement différentiel nul (RDN) est appliquée.

L'approximation du recouvrement différentiel nul¹⁹ (RDN) consiste à considérer que :

$$\mathbf{j}_r(i)\mathbf{j}_s(i)d\mathbf{t}_i = \mathbf{j}_r(i)\mathbf{j}_r(i)d\mathbf{t}_i \mathbf{d}_{rs} \quad (77)$$

où

\mathbf{d}_{rs} est le symbole de chronecker

$$\mathbf{d}_{rs} = 0 \quad si \quad r \neq s$$

$$\mathbf{d}_{rs} = 1 \quad si \quad r = s$$

Selon le degré d'application du RDN on distingue les méthodes basées sur CNDO²⁰ (Complete Neglect of Differential Overlap), les méthodes basées sur INDO²¹ (Intermediate

Neglect of Differential Overlap) et les méthodes basées sur NDDO (Neglect Diatomic of Differential Overlap).

I-6-1. L'approximation NDDO (Neglect of Diatomic of Differential Overlap)²²

Dans ce cas, seuls les recouvrements a deux centres sont négligés, ce qui entraîne des simplifications au niveau de la matrice de Fock dont l'élément F_{rs} devient:

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_t \sum_u P_{tu} [(rs/tu) - \frac{1}{2}(rt/su)] \quad (78)$$

avec

$$(rs/tu) = \left\langle \mathbf{j}_r \mathbf{j}_s \left| \frac{1}{r_{12}} \mathbf{j}_t \mathbf{j}_u \right. \right\rangle \quad (79)$$

et

a- les éléments non diagonaux F_{rs} :

-si \mathbf{j}_r et \mathbf{j}_s appartiennent au même atome R :

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_t^R \sum_u^R P_{tu} [(rs/tu) - \frac{1}{2}(rt/su)] + \sum_t^T \sum_u^T P_{tu} (rs/tu) \quad , T \neq R \quad (80)$$

$$h_{rs}^c = \sum_{s \neq k} V_{R,rs}$$

-si \mathbf{j}_r et \mathbf{j}_s n'appartiennent pas au même atome :

$$F_{rs} = h_{rs}^c - \frac{1}{2} \sum_t^R \sum_u^S P_{tu} (rt/su) \quad (81)$$

$$h_{rs}^c = \left\langle \mathbf{j}_r / h^c \mathbf{j}_s \right\rangle = \left\langle \mathbf{j}_r / (T - \sum_K V_K) \mathbf{j}_s \right\rangle \quad (82)$$

$$\mathbf{b}_{rs} = \left\langle r / (T - V_R) s \right\rangle \quad (83)$$

\mathbf{b}_{rs} étant l'intégrale de résonance.

b- les éléments diagonaux F_{rr} :

$$F_{rr} = h_{rr}^c + \sum_t^R \sum_u^R P_{tu} [(rr/tu) - \frac{1}{2} (rt/ru)] + \sum_t^T \sum_u^T P_{tu} [rr/tu] \quad , T \neq R \quad (84)$$

$$h_{rr} = U_{rr} + \sum_s V_{rr}^s \quad (85)$$

$$U_{rr} = \langle r | (T - V_R) r \rangle \quad (86)$$

U_{rr} étant l'énergie de \mathbf{j}_r appartenant à l'atome R

$$V_{rr}^s = \left\langle \mathbf{j}_r \left| \frac{Z_s e^2}{r_s} \right| \mathbf{j}_r \right\rangle \quad (87)$$

V_{rr}^s étant l'énergie d'attraction entre un électron de \mathbf{j}_r et le cœur S

I-6-2. La méthode MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap)²³

Dans la méthode MNDO, Dewar et Thiel ont introduit une nouvelle paramétrisation des intégrales NDDO pour les atomes :H, C, N et O, qui a été ensuite étendue au Si, P, S et Cl basée sur l'expérience et sur des résultats de calcul ab-initio (HF/STO-3G) en vue de l'évaluation :

- des intégrales monocentriques de cœur U_{rr} (méthode de Oléri) qui sont paramétrées de façon à reproduire les énergies des différents états de valence de l'atome et de ses ions ; de même que les intégrales biélectroniques monocentres et d'échange.
- Des intégrales de résonance de cœur \mathbf{b}_{rs} qui sont calculées selon :

$$\mathbf{b}_{rs} = \frac{1}{2} (\mathbf{b}_r(R) + \mathbf{b}_s(S)) S_{rs} \quad (88)$$

$\mathbf{b}_r(R)$ et $\mathbf{b}_s(S)$ sont des paramètres expérimentaux atomiques

- Des S_{rs} qui sont calculés analytiquement.
- Des intégrales de répulsion biélectronique à deux centres (rs/tu) qui sont développées comme énergies d'interaction multipole-multipole entre deux

distributions de charge : $e\mathbf{j}_s$ centrées sur un atome et $e\mathbf{j}_u$ centrées sur un autre atome, selon :

$$[M_{l_1 m}^S / M_{l_2 m}^S] = \frac{e^2}{2^{l_1+l_2}} \sum_{i=1}^{2l_1} \sum_{j=1}^{2l_2} f_1(R_{ij}) \quad (89)$$

$l_1, l_2 = 0$ (monopôle) , 1 (dipôle) , 2 (quadrupôle).

$f_1(R_{ij})$ est une fonction semi empirique et qui est évaluée empiriquement de façon à avoir un bon comportement aux bornes est donnée par :

$$f_1(R_{ij}) = \frac{1}{\sqrt{R_{ij}^2 + (p_{l_1}^R + p_{l_2}^S)^2}} \quad (90)$$

- des intégrales de pénétration : (attraction cœur électron)

$$\begin{aligned} (S / rs) = V_{rs,S} &= -Z_S (rs / ss) + f_2(R_{RS}) \\ &= -Z_S \mathbf{g}_{RS} + f_2(R_{RS}) \end{aligned} \quad (91)$$

- de la répulsion nucléaire : (interaction cœur cœur) $E_{RS}^{cœur}$ est une énergie de répulsion entre les noyaux ou cœurs des atomes R et S, évalué au moyen d'une relation empirique.

$$E_{RS}^{cœur} = Z_R Z_S (s^R s^R / s^S s^S) [1 + f_3(R_{RS})] \quad (92)$$

avec

$$f_3(R_{RS}) = \exp(-\mathbf{a}_R R_{RS}) + \exp(-\mathbf{a}_S R_{RS}) \quad (93)$$

$\mathbf{a}_R, \mathbf{a}_S$ sont des paramètres optimisables.

1°) les éléments non diagonaux :

-si \mathbf{j}_r et \mathbf{j}_s appartiennent au même atome R :

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_t^R \sum_u^R P_{tu} [(rs / tu) - 1/2(rt / su)] + \sum_{T \neq R}^T \sum_t^T \sum_u^T P_{tu} (rs / tu)$$

-si \mathbf{j}_r et \mathbf{j}_s n'appartiennent pas au même atome (\mathbf{j}_r centrée sur R et \mathbf{j}_s centrée sur S)

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_t^R \sum_u^S P_{tu} [-1/2(rt / su)]$$

2°) les éléments non diagonaux :

$$F_{rr} = h_{rr}^c + \sum_t^R \sum_u^R P_{tu} [(rr / tu) - 1/2(rt / ru)] + \sum_{T \neq R}^T \sum_t^T \sum_u^T P_{tu} (rr / tu)$$

L'énergie totale MNDO est calculée selon :

$$E_{tot}^{mol} = E_e + \sum_R \sum_S E_{RS}^{coeur} \quad (94)$$

et l'enthalpie de formation de la molécule selon

$$\Delta H_f^{mol} = E_{tot}^{mol} - \sum_{atome} E_{\text{électronique}}^{atome} + \sum_{R \text{ ou } S} \Delta H_f^{atome} \quad (95)$$

ΔH_f^{atome} est l'enthalpie de formation de l'atome.

Tous les paramètres utilisés dans la méthode MNDO sont des paramètres obtenus en utilisant les données expérimentales d'une liste de trente quatre composés, ces paramètres sont optimisés de telle sorte à reproduire les chaleurs de formation et les géométries moléculaires.

La méthode MNDO s'est avérée bien adaptée aux calculs de la plupart des grandeurs qui intéressent les chimistes : l'enthalpie de formation, géométrie moléculaire et constante de force, cependant cette méthode est incapable de décrire la liaison d'hydrogène car elle surestime les répulsions entre atomes à moyenne distance.

I.6.3- Paramétrisation AM1(Austin Model 1)²⁴

En vue de corriger les défauts de la méthode MNDO Dewar et ses collaborateurs ont modifié la fonction de répulsion de cœur E_{RS}^{coeur} dans MNDO, de la manière suivante :

$$E_{RS}^{coeur} = Z_R Z_S V_{SS} [1 + f_1(R)] + f_2(S) \quad (96)$$

$$V_{SS} = (s_R s_R / s_S s_S) \quad (97)$$

$$f_1(S) = \exp(-\mathbf{a}_R d_{RS}) + \exp(-\mathbf{a}_S d_{RS}) \quad (98)$$

$$f_2(R) = (Z_R Z_S / d_{RS}) \left(\sum_k a_{kR}^{bKR} \exp(d_{RS} - c_{kR})^2 + \sum_k a_{kS}^{bKS} \exp(d_{rs} - c_{kS})^2 \right) \quad (99)$$

avec $\mathbf{a}_R, \mathbf{a}_S, L_{Ri}, L_{Sj}, M_{Ri}, M_{Sj}, K_{Ri}$ et K_{Sj} des paramètres propres aux atomes R et S et qui sont adaptés empiriquement de façon à reproduire l'expérience.

I-6-4. Paramétrisation PM3 (Parametric Model 3)²⁵

Au cours de notre travail, nous avons utilisé la méthode PM3 qui est une version améliorée de la méthode MNDO, basée sur l'approximation NDDO qui permet d'annuler les intégrales de recouvrement et les intégrales de répulsion électroniques à trois et quatre centres. Mise au point par Stewart en 1989, cette méthode utilise une nouvelle procédure d'optimisation de dix huit paramètres par élément :

u_{ss} , u_{pp} , \mathbf{b}_s , \mathbf{b}_p , \mathbf{x}_s , \mathbf{x}_R , \mathbf{a} , a_1 , b_1 , c_1 , a_2 , b_2 , c_2 , aussi les paramètres relatifs aux intégrales monocentres (ss/ss), (ss/rr), (sr/sr), (rr/rr) et ($rr/r'r'$), ces cinq dernières paramètres sont optimisés selon une méthode différente de celle utilisée dans AM1 et MNDO. La paramétrisation PM3 concerne les éléments: C, H, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, I, Be, Mg, Zn, Ga, Ge, As, Se, Cd, In, Sn, Sb, Hg, Ti, Pb et Bi^{26, 27}, mais l'hydrogène ne sera représenté que par onze paramètres à cause de l'absence des orbitales p. Afin de bien décrire les propriétés chimiques observables, ces paramètres doivent être introduits dans la procédure d'optimisation. Stewart a utilisé des fonctions de référence qui sont définies pour des grandeurs moléculaires telles que la géométrie, le potentiel d'ionisation, le moment dipolaire et l'enthalpie de formation et de réaction de composés bien connus. Les paramètres sont ajustés par minimisation de la fonction d'erreur S (ecarts quadratiques) qui est la somme des carrés de la différence entre la fonction de la référence expérimentale $q_i(\text{exp})$ et la fonction référence calculée $q_i(\text{calc})$.

$$S = \sum_i (q_i(\text{calc}) - q_i(\text{exp}))^2. \quad (100)$$

Les valeurs expérimentales des fonctions de référence sont tirées des données des systèmes en phase gazeuse, sauf pour les géométries issues des mesures de RX à l'état solide. Toutes les enthalpies de formation sont relatives aux éléments dans leur état standard, les fonctions de référence calculées sont obtenus au moyen d'un processus SCF, la géométrie de départ étant celle de MNDO.

I-7. Méthodes basées sur la densité électronique. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-7-1. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité

La fonctionnelle et la dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui associe une fonction $F[f]$ à toute fonction f . En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est $F[f(r)]$, où r est une variable de la fonction f . la différentielle de F s'écrit :

$$dF = F[f + df] - F[f] = \int df \frac{dF[f]}{df} dr + \dots \quad (101)$$

D'après l'approche basée sur la fonction d'onde, l'énergie d'un système à N électrons est une fonctionnelle de la fonction d'onde normalisée Ψ à $4N$ variables (les $3N$ variables d'espace x, y, z plus les N variables de spin α ou β) qui est calculée selon:

$$E[\Psi] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (102)$$

D'après la théorie de Kohn et Hohenberg l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique selon

$$E = F[\rho] \quad (103)$$

La densité électronique est une densité de probabilité représentant la probabilité de trouver un des N électrons dans le volume élémentaire dv qui s'exprime par le carré de la fonction d'onde intégré sur les coordonnées des $N-1$ électrons. Les électrons sont indiscernables, celle-ci ne dépendra par conséquent que de 4 variables (3 variables d'espace : x, y, z , et une variable de spin) indépendamment du nombre d'électrons.

Calculer l'énergie à partir de la densité est à priori plus réaliste car contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une grandeur observable qui peut être mesurée par diffraction aux RX ; de plus le calcul est moins fastidieux , puisqu'on passe d'une fonction à $4N$ variables à une fonction à 4 variables. Le seul problème est que la correspondance entre la densité électronique d'un système et son énergie étant univoque, on ne connaît à peu près rien de la forme de la fonctionnelle F , hormis le fait qu'elle devrait exister. Le but des méthodes DFT est de trouver la bonne fonctionnelle reliant l'énergie d'un système à sa densité électronique .

La fonctionnelle énergie d'un système électronique peut être décomposée en une somme de fonctionnelles :

$$E[\mathbf{r}] = T[\mathbf{r}] + V_{eN}[\mathbf{r}] + V_{ee}[\mathbf{r}] + K \quad (104)$$

Où

$T[\rho]$ est la fonctionnelle énergie cinétique

$V_{eN}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron- noyau qui est

$$V_{eN}[\mathbf{r}] = \int \mathbf{n}(r) \mathbf{r}(r) dr \quad (105)$$

K est une constante.

si on considère que la charge d'un volume élémentaire de coordonnée r_1 est $\rho(r) dr$ et $v(r)$

le potentiel extérieur auquel est soumis l'électron i est égal à $\sum_K \frac{Z_{Ke}}{R_{iK}}$

$V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron constituée de deux fonctionnelles telle que :

$$V_{ee}[\mathbf{r}] = J[\mathbf{r}] + V_{xc}[\mathbf{r}] \quad (106)$$

$J(\rho)$ représente la fonctionnelle énergie due aux interactions coulombiennes classiques électron-électron telle que

$$J[\mathbf{r}] = \frac{1}{2} \iint \mathbf{r}(r_1) \mathbf{r}(r_2) dr_1 dr_2 \quad (107)$$

$V_{xc}(\rho)$ représente la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques . En général elle s'écrit comme la somme d'une fonctionnelle d'échange $V_x(\rho)$ et d'une fonctionnelle de corrélation $V_C(\rho)$.

L'énergie de répulsion noyau- noyau dans l'approximation de Born Oppenheimer est constante et est égale à K .

I-7-2. Historique

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi en 1927 qui énonce que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique. En traitant les électrons d'un système au moyen du modèle du gaz d'électrons libres non interagissants entre eux ²⁸, Thomas et Fermi calculent l'énergie totale du système en limitant l'interaction électronique à sa seule répulsion coulombienne classique. En 1930 Dirac introduit la fonctionnelle d'échange qui est calculée analytiquement²⁹, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste. En

1951 Slater met au point la méthode $X\alpha$ ³⁰ qui est une approximation des équations de Hartree-Fock, dans laquelle le potentiel d'échange et de corrélation est une fonction de la densité qui est la même, à un scalaire près, à celui proposé par Dirac. En 1964 Hohenberg et Kohn³¹ ont publié deux théorèmes qui ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi et de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le premier théorème démontre par un raisonnement par l'absurde, que l'énergie de l'état fondamental d'un système ne dépend que de sa densité électronique le deuxième montre que cet état fondamental est tel que cette densité minimise l'énergie. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS)³² qui ont proposé, en 1965, un jeu d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

I-7-3. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

I-7-3-1. Enoncé du premier théorème de Hohenberg et Kohn et démonstration

' le potentiel externe $v(r)$ est (à une constante additive près) une fonctionnelle unique de $\mathbf{r}(r)$ '

Rappelons que dans l'approximation de Born Oppenheimer la forme de l'hamiltonien H décrivant un système atomique à N électrons et à M noyaux

$$\hat{H}_e = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} + K \quad (108)$$

$$\hat{H}_e = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + \mathbf{n}(r_i) \right] + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + K \quad (109)$$

Avec $v(r_i) = \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{iK}}$; R_{iK} étant la distance entre l'électron i et le noyau K et r_{ij} la distance entre les électrons i et j.

On voit bien que c'est \hat{V}_{ext} qui détermine l'hamiltonien du système atomique et toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

Démonstration du premier théorème:

Hohenberg et Kohn font un raisonnement par l'absurde en considérant deux potentiels externes différents \hat{V}_{ext} et \hat{V}'_{ext} , donc deux hamiltoniens différents \hat{H} et \hat{H}' dont les fonctions propres sont deux fonctions d'onde de l'état fondamental différentes Ψ et Ψ' et les énergies de l'état fondamental correspondantes sont respectivement E_0 et E_0' avec E_0 différent de E_0' . Cependant ils supposent que les deux fonctions d'onde aboutissent à la même densité électronique.

Supposons que Ψ' est solution de \hat{H} , E_0 qui est l'énergie de l'état fondamental sera toujours inférieure à l'énergie $\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$ selon :

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (110)$$

Puisque les deux hamiltoniens diffèrent seulement par le potentiel externe

$$E_0 < E_0' + \langle \Psi' | \hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} | \Psi' \rangle \quad (111)$$

d'où
$$E_0 < E_0' + \int \mathbf{r}(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r} \quad (112)$$

De la même manière après application de \hat{H}' à la fonction d'onde Ψ nous obtenons : $E_0' < E_0 + \int \mathbf{r}(\vec{r}) \{V_{ext} - V'_{ext}\} d\vec{r}$.

Après addition membre à membre des deux dernières équations on obtient la contradiction suivante:

$$E_0 + E_0' < E_0 + E_0' \quad \text{ou} \quad 0 < 0$$

Ce résultat permet de conclure que deux potentiels externes différents ne peuvent correspondre à la même densité électronique d'un état fondamental. Ainsi il a été démontré que V_{ext} est une fonctionnelle unique de $\rho(\mathbf{r})$. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que la densité $\mathbf{r}(\mathbf{r})$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet

également déterminer les fonctions propres Ψ de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si N est le nombre d'électrons du système, on a :

$$\int \mathbf{r}(r).dr = N \quad (113)$$

Connaissant la densité électronique $\mathbf{r}(r)$ d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie de l'état fondamental $E[\mathbf{r}]$ qui peut s'écrire alors sous la forme :

$$E[\mathbf{r}] = T[\mathbf{r}] + \int \mathbf{n}(r)\mathbf{r}(r)dr + V_{ee}[\mathbf{r}] = \int \mathbf{r}(r)v(r)dr + F_{HK}[\mathbf{r}] \quad (114)$$

où

$$F_{HK}[\mathbf{r}] = T[\mathbf{r}] + V_{ee}[\mathbf{r}] \quad (115)$$

$F_{HK}[\mathbf{r}]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[\mathbf{r}]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des fonctionnelles approchées.

I-7-3-2. deuxième théorème de Hohenberg et Kohn et principe variationnel

La valeur exacte de la densité électronique de l'état fondamental d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de cet état'

Pour une densité électronique d'essai, $\tilde{\mathbf{r}}(r)$ telle que $\tilde{\mathbf{r}}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\mathbf{r}}(r)dr = N$, on doit toujours avoir :

$$E_v[\mathbf{r}] \prec E_v[\tilde{\mathbf{r}}]$$

$$\frac{dE_v}{d\mathbf{r}} = 0 \quad (116)$$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à annuler la dérivée fonctionnelle $\frac{dE_v}{d\mathbf{r}}$ avec la contrainte $\int \mathbf{r}(r).dr = N$. L'utilisation de multiplicateurs de Lagrange impose d'écrire

$$G[\mathbf{r}] = \int \mathbf{r}(r)dr - N = 0 \quad (117)$$

L'introduction de la fonctionnelle auxiliaire $A[\mathbf{r}]$ telle que :

$$A[\mathbf{r}] = E_v[\mathbf{r}] - mG[\mathbf{r}] \quad (118)$$

où m est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$dA[\mathbf{r}] = \int \frac{dA[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} d\mathbf{r} dr = 0 \quad (119)$$

Ou
$$d\left\{E_v[\mathbf{r}] - m\left[\int \mathbf{r}(r)dr - N\right]\right\} = 0 \quad (120)$$

La dérivée fonctionnelle de $A[\mathbf{r}]$ étant :

$$\frac{dA[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} = \frac{d}{d\mathbf{r}} \left\{E_v[\mathbf{r}] - m\left[\int \mathbf{r}(r)dr - N\right]\right\} = \frac{dE_v[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} - m \frac{d}{d\mathbf{r}} \left[\int \mathbf{r}(r)dr\right] = \frac{dE_v[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} - m \quad (121)$$

L'expression de $dA[\mathbf{r}]$ devient :

$$dA[\mathbf{r}] = \int \left[\frac{dE_v[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} - m \right] d\mathbf{r} dr = 0 \quad (122)$$

Ce qui entraîne

$$\int \frac{dE_v[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} d\mathbf{r} dr = \int m d\mathbf{r} dr \quad (123)$$

et

$$\int \frac{dE_v[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} = m \quad (124)$$

des équations (101) et (104), on tire :

$$\frac{dE_v[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} = V(r) + \frac{dF_{HK}[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} \quad (125)$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (124), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$m \frac{dE_v[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} = V(r) + \frac{dF_{HK}[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} \quad (126)$$

et qui montre bien que la minimisation de l'énergie de l'état fondamental par rapport à la densité dépend de la minimisation de la fonction universelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\mathbf{r}]$, dont l'expression est inconnue ; le traitement d'un tel problème devient alors impossible.

I-7-4. La méthode de Kohn-Sham

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[\mathbf{r}]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{ee}[\mathbf{r}]$. Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée $J[\mathbf{r}]$, et une partie d'origine quantique, $V_{xc}[\mathbf{r}]$. Kohn et Sham ont proposé en 1965³² de calculer une énergie cinétique approchée $T[\mathbf{r}]$ en introduisant les spin orbitales.

La formulation de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T[\mathbf{r}] = \sum_i^{n_i} n_i \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \Phi_i \right. \right\rangle \quad (127)$$

où les Φ_i sont les spin-orbitales naturelles du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif avec la condition $0 \leq n_i \leq 1$ imposée par le principe de Pauli . La densité électronique est donnée par l'expression:

$$\mathbf{r}(r) = \sum_i^{n_i} n_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (128)$$

Pour un système réel où les électrons sont sujets à des interactions, il y a un nombre infini de termes dans les expressions de T et de \mathbf{r} . Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i = 1$ pour N orbitales, et $n_i = 0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantes décrivant un système à N électrons sans interactions. Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée à partir des N spinorbitales selon l'expression :

$$T_s[\mathbf{r}] = \sum_i^N n_i \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \Phi_i \right. \right\rangle \quad (129)$$

$$\mathbf{r}(r) = \sum_i^N |\Phi_i(r)|^2 \quad (130)$$

Les Φ_i étant les fonctions propres de l'hamiltonien de ce système de référence sans interactions Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont repris la fonctionnelle $E[\mathbf{r}]$ faisant intervenir la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et prenant en compte tous les effets de corrélation:

$$E[\mathbf{r}] = \int \mathbf{r}(r)v(r)dr + F_{HK}[\mathbf{r}] \quad (131)$$

où

$$F_{HK}[\mathbf{r}] = T[\mathbf{r}] + V_{ee}[\mathbf{r}] \quad (132)$$

En ajoutant et retranchant $T_S[\mathbf{r}]$ puis $J[\mathbf{r}]$ nous avons

$$F_{HK}[\mathbf{r}] = T[\mathbf{r}] + V_{ee}[\mathbf{r}] + T_S[\mathbf{r}] - T_S[\mathbf{r}] + J[\mathbf{r}] - J[\mathbf{r}] \quad (133)$$

Ou encore

$$F_{HK}[\mathbf{r}] = T[\mathbf{r}] - T_S[\mathbf{r}] + V_{ee}[\mathbf{r}] - J[\mathbf{r}] + T_S[\mathbf{r}] + J[\mathbf{r}] \quad (134)$$

$$F_{HK}[\mathbf{r}] = E_{xc}[\mathbf{r}] + T_S[\mathbf{r}] + J[\mathbf{r}] \quad (135)$$

$E_{xc}[\mathbf{r}]$ étant égal à son expression $V_{ee}[\mathbf{r}] - J[\mathbf{r}]$ à laquelle il faut ajouter la différence $T[\mathbf{r}] - T_S[\mathbf{r}]$ due au remplacement par Kohn-Sham de l'énergie cinétique T par son expression T_S .

D'où donc

$$E[\mathbf{r}] = \int \mathbf{r}(r)v(r)dr + T_S[\mathbf{r}(r)] + J[\mathbf{r}(r)] + E_{xc}[\mathbf{r}(r)] \quad (136)$$

L'équation (126) devient alors :

$$\mathbf{m} = \frac{dE_v[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} = V(r) + \frac{dF_{HK}[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} = V_{eff} + \frac{dT_S[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}} \quad (137)$$

avec le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{dJ[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}(r)} + \frac{dE_{xc}[\mathbf{r}]}{d\mathbf{r}(r)} = V(r) + \int \frac{\mathbf{r}(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (138)$$

où V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\mathbf{r}]$ par rapport à $\mathbf{r}(r)$. L'équation 138 est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-intéragissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $v_{eff}(r)$. Afin de calculer l'énergie totale, on applique le principe variationnel pour minimiser celle-ci par rapport aux spinorbitales avec la contrainte d'orthonormalité

$$\int \Phi_i^*(r)\Phi_i(r)dr = \mathbf{d}_{ij} \quad (139)$$

Ce qui revient à satisfaire la condition suivante :

$$\frac{d}{d\Phi_i} \left[E[\mathbf{r}] - \sum_i^N \sum_j^N \mathbf{e}_{ij} \int \Phi_i^*(r)\Phi_i(r)dr \right] = 0 \quad (140)$$

on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock, appelées équations de Kohn et Sham que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r) \right] \Psi_i = \mathbf{e}_i \Psi_i \quad (141)$$

ou encore

$$H_{KS} \Psi_i = \mathbf{e}_i \Psi_i \quad i = 1 \dots N \quad (141')$$

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $V_{eff}(r)$. Les théories quantiques (Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent toutes à un système d'équations mono-électroniques, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique.

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\mathbf{r}(r) = \sum_i^N \sum_s |\Phi_i(r,s)|^2 \quad (142)$$

Comme $V_{eff}(r)$ dépend de ρ , les équations 141 ne peuvent être résolues que de façon itérative : on part d'une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ selon l'équation 138. En injectant $V_{eff}(r)$ dans l'expression 141 on obtient une nouvelle densité électronique 142. On reprend le processus jusqu'à autocoherence du potentiel effectif .

Sachant que

$$\mathbf{e}_i = \left\langle \Phi_i \left| \left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r) \right) \Phi_i \right. \right\rangle \quad (143)$$

et que

$$\sum_i^n \mathbf{e}_i = T_s[\mathbf{r}(r)] + \int \mathbf{r}(r)v(r)dr + \iint \frac{\mathbf{r}(r)\mathbf{r}(r')}{r-r'} drdr' + \int \mathbf{r}(r)v_{xc}(r)dr \quad (144)$$

L'énergie totale est calculée selon la formule :

$$E[\mathbf{r}] = \int \mathbf{r}(r)v(r)dr + T_s[\mathbf{r}(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\mathbf{r}(r)\mathbf{r}(r')}{r-r'} drdr' + E_{xc}[\mathbf{r}(r)] \quad (145)$$

$$E[\mathbf{r}] = \sum_i^N \mathbf{e}_i + \frac{1}{2} \iint \frac{\mathbf{r}(r)\mathbf{r}(r')}{r-r'} drdr' - \int \mathbf{r}(r)v_{xc}(r)dr + E_{xc}[\mathbf{r}(r)] \quad (146)$$

Nous voyons bien que l'énergie électronique n'est pas la somme des énergies \mathbf{e}_i des N spinorbitales car le modèle de Kohn et Sham n'est pas un modèle à particules indépendantes. Il faut encore ajouter que le terme $V_{\text{eff}}(r)$ ne contient pas d'opérateur de spin, et chaque solution pour \mathbf{e}_i est doublement dégénérée; les valeurs propres correspondantes sont $\mathbf{j}_i(r).\mathbf{a}$ et $\mathbf{j}_i(r).\mathbf{b}$.

La densité électronique au point r est calculée, dans le cas d'un système à couches fermées selon:

$$\mathbf{r}(r) = 2.\mathbf{r}^a(r) = 2.\mathbf{r}^b(r) = 2.\sum_i^{N/2} |\Phi_i(r)|^2 \quad (147)$$

Dans le cas d'un système à couches ouvertes selon:

$$\mathbf{r}(r) = \mathbf{r}^a(r) + \mathbf{r}^b(r) \quad (148)$$

où $\mathbf{r}(r)^a \neq \mathbf{r}(r)^b \quad (149)$

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles approchée d'échange-corrélation E_{xc} qui, bien qu'universelles, sont inconnues. La seule information que l'on a est que E_{xc} dépend du trou de Fermi d'échange et de corrélation dû au respect du principe de Pauli pour des électrons de même spin et également de la répulsion de coulomb qui empêche deux électrons de se trouver au même endroit au même moment. Les différentes fonctionnelles approchées qui ont été élaborées et qui sont à la base des différentes théories de la fonctionnelle de la densité admettent que l'énergie d'échange et de corrélation est la somme

d'une énergie d'échange E_x et d'une énergie de corrélation E_c qui sont exprimées en fonction de densité d'énergie (énergie par électron) e_x et e_c respectivement de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (150)$$

$$E_{xc}[\mathbf{r}] = \int \mathbf{r}(r) e_{xc}[\mathbf{r}] dr = \int \mathbf{r}(r) e_x[\mathbf{r}] dr + \int \mathbf{r}(r) e_c[\mathbf{r}] dr \quad (151)$$

I-7-5. L'approximation locale LDA

L'approximation locale LDA (Local Density Approximation) précise qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante : considérant que la contribution à l'énergie en chaque point d'un système ne dépend que de sa seule densité en ce point , on ne tient pas compte ainsi de la variation (inhomogénéité) de la densité d'un système. Selon cette approximation qui découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons, l'énergie d'échange-corrélation est partitionnée en deux (énergie d'échange E_x et énergie de corrélation E_c) telle que précisée ci-dessus et l'énergie d'échange est prise égale à l'énergie d'échange proposée par Dirac²⁹:

$$E_x^{LDA} = -C_x \int \mathbf{r}(r)^{\frac{4}{3}} dr = -C_x \int \mathbf{r}(r) \mathbf{r}(r)^{\frac{1}{3}} dr \quad (152)$$

nous avons alors
$$e_x = -C_x \mathbf{r}^{\frac{1}{3}} \quad (153)$$

avec
$$C_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\mathbf{p}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (154)$$

et le volume V_e de la sphère de rayon r_s représentant l'électron qui est dans ce cas :

$$v_e = \frac{4}{3} \mathbf{p}_s^3 = \frac{1}{\mathbf{r}} \quad (155)$$

$$e_x^{LDA} = \frac{0.485}{r_s} \quad (156)$$

Afin de tenir compte de la polarisation de spin , (lorsque les densités de spin α et β sont différentes) la fonctionnelle d'échange E_x^{LSDA} est utilisée

$$E_x^{LSDA} = \int \mathbf{r}(r) \mathbf{e}_x[\mathbf{r}] dr = -\sqrt[3]{2} C_x \int (\mathbf{r}_a^{\frac{4}{3}} + \mathbf{r}_b^{\frac{4}{3}}) dr \quad (157)$$

$$\mathbf{e}_x^{LSDA} = -\sqrt[3]{2} C_x (\mathbf{r}_a^{\frac{1}{3}} + \mathbf{r}_b^{\frac{1}{3}}) \quad (158)$$

La fonctionnelle de corrélation E_c la plus utilisée est basée sur l'énergie de corrélation par particule \mathbf{e}_c développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980³³. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

\mathbf{e}_c : densité d'énergie de corrélation VWN défini dans :

$$\mathbf{e}_c(x) = \frac{A}{2} \left[\text{Ln} \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\text{Ln} \frac{(x-x_0)^2}{X(x_0)} + 2 \frac{(b+2x_0)}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} \right) \right] \quad (159)$$

où $x = \sqrt{r_s}$, $X(x) = x^2 + bc + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$ et A, X_0, b, c sont des constantes ajustées dont les valeurs est :

$A = 0.0621814$, $X_0 = -0.409286$, $b = 13.0720$, $c = 42.7198$ si tous les électrons sont appariés. Sinon :

$A = 0.0310907$, $X_0 = -0.743294$, $b = 20.1231$, $c = 101.578$

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock mais ce type de méthodes dites locales ne sont applicables qu'à des systèmes où la densité est à peu près constante dans l'espace. Sous-estimant l'énergie d'échange et surestimant légèrement l'énergie de corrélation, cette approximation a tendance à donner des énergies de liaison plus grandes que les valeurs réelles. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %). Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique ; ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

I-7-6. L'approximation du gradient généralisé GGA³⁴⁻³⁸ (Generalized Gradient Approximation)

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient⁴¹.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \mathbf{r}(r) \mathbf{e}_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}, \nabla \mathbf{r}) dr \quad (160)$$

où \mathbf{e}_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de \mathbf{e}_{xc}^{GGA} de nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation.

Les fonctionnelles d'échange

Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88)³⁴ et de Perdew et Wang (PW 86, PW91)³⁵.

Ces derniers auteurs développent la densité d'énergie d'échange à partir de la densité d'énergie d'échange LSDA pondérée par une fonction $F(\mathbf{r}, \nabla \mathbf{r})$ telle que :

$$\mathbf{e}_x^{PW86} = \mathbf{e}_x^{LSDA} F(x) \quad (161)$$

avec
$$F(x) = (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{\frac{1}{15}} \quad (162)$$

et
$$x = \frac{|\nabla \mathbf{r}|}{\mathbf{r}^{\frac{4}{3}}} \quad (163)$$

a, b, c sont des constantes ajustées

La fonctionnelle d'échange de Becke (B88) est quant à elle l'énergie d'échange LSDA corrigée par un terme qui permet de rendre compte d'un bon comportement asymptotique de la densité selon

$$\mathbf{e}_x^{B88} = \mathbf{e}_x^{LSDA} - b \mathbf{r}^{\frac{1}{3}} \frac{x^2}{1 + 6bx \sinh^{-1} x} \quad (164)$$

β est un paramètre qui est déterminé par fittage à partir de données atomiques.

D'autres fonctionnelles d'échange telle que celle de Perdew et Wang (PW91) et de Becke et Roussel (BR) ont été également développées.

Les fonctionnelles de corrélation

Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86)³⁶, de Lee, Yang et Parr (LYP)³⁷ et de Perdew et Wang (PW91)³⁸. La plus populaire est celle de Lee, Yang et Parr (LYP) qui a pour forme :

$$E_c^{LYP} = -a \int \frac{\mathbf{r}}{1+d\mathbf{r}^{-1/3}} d\mathbf{r} - ab \int \mathbf{w} \mathbf{r}^2 \left[C_F \mathbf{r}^{8/3} + |\nabla \mathbf{r}|^2 \left(\frac{5}{12} - d \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \mathbf{r}^2 |\nabla \mathbf{r}|^2 d\mathbf{r} \quad (165)$$

où

$$\mathbf{w} = \frac{\exp(-c\mathbf{r}^{-1/3})}{1+d\mathbf{r}^{-1/3}} \mathbf{r}^{-1/3} \quad (166)$$

$$\mathbf{d} = c\mathbf{r}^{1/3} + \frac{d\mathbf{r}^{-1/3}}{1+d\mathbf{r}^{-1/3}} \quad (167)$$

$$C_F = \frac{3}{10} (3\mathbf{p}^2)^{2/3} \quad (168)$$

et $a=0.04918$, $b=0.132$, $c=0.2533$, $d=0.349$.

Perdew et Wang³⁸ ont aussi proposé une autre fonctionnelle de corrélation sous le nom PW91 à partir de la fonctionnelle VWN :

$$E_c^{PW91} = \int \mathbf{r} [\mathbf{e}_c(r_s) + H_1(t, r_s) + H_0(t, r_s)] \quad (169)$$

où r_s est définie dans

$$\frac{1}{r} = \frac{4}{3} \mathbf{p}_s^3 \quad (170)$$

t : gradient réduit définie dans :

$$S = \frac{\Delta \mathbf{r}}{2K_f \mathbf{r}} \quad (171)$$

avec $t = \frac{|\nabla \mathbf{r}|}{2g \mathbf{r} K_s}$

$$g = \frac{[(1+\mathbf{x})^{2/3} + (1-\mathbf{x})^{2/3}]}{2} \quad (172)$$

$$K_s = \left(\frac{4K_F}{\mathbf{p}} \right)^{1/2} \quad (173)$$

$$H_0 = g^3 \frac{\mathbf{b}^2}{2\mathbf{a}} \operatorname{Ln} \left[1 + \frac{2\mathbf{a}}{\mathbf{b}} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \quad (174)$$

$$H_1 = \mathbf{n} g^3 t^2 [C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x/7] \exp[100g^4 \frac{K_s^2}{K_F^2} t^2] \quad (175)$$

$$A = \frac{2\mathbf{a}}{\mathbf{b}} \frac{1}{\exp(-2\mathbf{a} \mathbf{e}_c(r_s)/g^3 \mathbf{b}^2 - 1)} \quad (176)$$

avec : $\mathbf{a} = 0.09$, $\mathbf{b} = \mathbf{n} C_c(0)$, $\mathbf{n} = (16/\mathbf{p})(3\mathbf{p}^2)^{1/3}$, $C_c(0) = 0.004235$

$C_x = -0.001667$.

Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

I-7-7. Approximation des fonctionnelles hybrides³⁹⁻⁴¹

Les fonctionnelles dites « hybrides » sont basées sur le formalisme de la connection adiabatique³⁹ dont le principe est d'utiliser l'énergie d'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connection adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. :

$$E_{xc} = \langle \Psi_I | V_{xc}(\lambda) | \Psi_I \rangle \quad (177)$$

λ est un paramètre de couplage qui prend :

la valeur 0 pour un système d'électrons non interagissants entre eux (l'énergie de corrélation est nulle et le terme d'échange est celui de Hartree Fock)

la valeur 1 pour un système complètement interagissant.

En fait E_{xc} est prise comme moyenne des deux valeurs extrêmes :

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | V_{xc}(0) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_{10} | V_{xc}(1) | \Psi_{10} \rangle \quad (178)$$

La première fonctionnelle de ce type qui a été proposée par Becke contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half »⁴⁰; le deuxième terme est l'énergie d'échange-corrélation donnée par l'approximation LSDA :

$$E_{xc} = \frac{1}{2} E_x^{exactHF} + \frac{1}{2} (E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}) \quad (179)$$

Ces fonctionnelles qui présentent l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF ont été améliorées par l'utilisation des fonctionnelles GGA qui associées à la partie d'échange HF ont donné naissance à la fonctionnelle connues sous le nom B3LYP. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local,

d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parselon :

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{exactHF} + (1-a)E_x^{LSDA} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{VWN} + c\Delta E_x^{LYP} \quad (180)$$

a, b, c sont les trois paramètres ajustés sur l'expérience. Cette fonctionnelle est la plus utilisée et donne des résultats très appréciables.

Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris⁴¹ afin de développer de nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres. A l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)⁴¹, qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques⁴². Peu coûteuses en temps calcul et donnant des résultats de même qualité ou de qualité meilleure que les méthodes HF, les théories DFT sont des méthodes qui souffrent cependant d'un manque de procédures systématiques qui permettent d'améliorer les fonctionnelles et les propriétés moléculaires calculées, ce qui n'est pas le cas avec les calculs *ab initio* pour lesquels il est à priori possible d'augmenter la qualité des résultats en augmentant le niveau de calculs. La seule limitation dans le cas *ab initio* est naturellement liée au temps requis pour effectuer de tels calculs. Les deux méthodes utilisées conjointement améliorent nettement les résultats ; la naissance dans un futur proche d'une nouvelle théorie mixte n'est pas à écarter⁴³.

BIBLIOGRAPHIE

1. E.Schrödinger, Ann.Physik, 79, 361, 1926.
2. M.Born et J.R.Oppenheimer, Ann.Physik, 84, 457, 1927.
3. a - D.R.Hartree, Proc.Cambridge Phil.Soc., 24, 89, 1928.
b - V.Fock, Z.Physik, 61, 126, 1930.
4. a - J.C.Slater, Phys.Rev., 34, 1293, 1929.
b - J.C.Slater, Phys.Rev., 35, 210, 1930.
c - J.C.Slater, Rev., 35, 509, 1930.
5. W.Pauli, Z.Physik, 31, 765, 1925.
6. a - C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys., 23, 69, 1951.
b - G.G.Hall, Proc.Roy.Soc.A205, 541, 1951.
7. T.A.Koopmans, Physica 1, 104, 1933.
8. G.Berthier, C.R.Acad.Sci.Paris 238, 91, 1954.
9. J.A.Pople and R.K.Nesbet, J. Chem. Phys. 22, 571, 1954.
10. W.J.Hehre, L.Radom, P.R.Schleyen, J.A.pople, 'Ab initio MO theory', p66, John Wiley and Sons New York, 1986.
11. J.C. Slater, Phys.Rev.36, 57, 1930.
12. S.F.Boys, Prod.R.Soc. A200, 542, 1950
13. a - S.Huzinaga, J.Chem.Phys., 42, 1293, 1965.
b - K.O.Ohata, H.Taketa, S.Huzinaga, J.Phys.Soc.Japan, 21, 2306, 1966.
c - S.Huzinaga and Y.Sakai, J.Chem.Phys., 50, 1371, 1969.
d - S.Huzinaga and C.Arnaud, J.Chem.Phys.,52, 2224, 1970.
14. a - P.E.Cade, K.D.Sales, A.C.Wahl, J.Chem.Phys., 44, 1973, 1966.
b - R.Ahlich, F.Driessler, H.Lischka and V.Staemmler, J.Chem.Phys., 62, 1235, 1975.
15. T.H.Dunning, P.J.Hay, in 'Modern Theoretical Chemistry', vol3, ed.Schaeffer, Plenum Press, 1977.
16. J.A.Pople, R.Seeger and R.Krishnan, Int.J.Quant.Chem.Symp. 11,14, 1977.
17. J.R.Foresman, M.H.Gordon, J.A.Pople and M.J.Frisch, J.Phys.Chem., 96, 135, 1992.
18. C.Möller and M.S.Plesset, Phys.Rev., 46, 618, 1934.
19. R.G.Parr, J.Chem.Phys., 20, 239, 1952.
20. J.A.Pople, D.P.Santry and G.A.Segal, J.Chem .Phys., 43, S219, 1965.
21. J. A. Pople, D. L. Beveridge et P. A. Doboch, J. Chem. Phys., 47, 2026, 1967.
22. M.J.S.Dewar, et W.Thiel, J.Am, Chem.Soc., 99, 4899, 1977.

23. a - M.J.S.Dewar, et W.Thiel, J.Am, Chem.Soc., 99, 4907, 1977.
b - M.J.S.Dewar, et W.Thiel, J.Am, Theor. Chem. Acta, 46, 89, 1977.
24. M.J.S.Dewar, E.G.Zoebish, E.F.Healy et J.J.P.Stewart, J.Am.Chem.Soc., 107, 3902, 1985.
25. J.J.P.Stewart, J.Comput.Chem.10, 209, 1989.
26. L.Oleari, L.Disipio, and G.Demichelis, Mol.Phys., 10, 97, 1966.
27. a - J.J.P.Stewart, J.Comput.Chem.11, 320, 1990.
b - J.J.P.Stewart, J.Comput.Chem.12, 320, 1991.
28. a- Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. 23, 452, 1927.
b- Fermi, E. Rend. Accad. 6, 602, 1927.
c- Fermi, E. Z. Phys. 48, 73, 1928.
d- Fermi, E. Rend. Accad. 7, 342, 1928.
29. Dirac, P.A.M. Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376, 1930 .
30. J.C.Slater, Phys. Rev. 81, 385.1951.
31. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. A 136, 864, 1964.
32. W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133, 1965.
33. S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, can. J. Phys. 58, 1200, 1980.
34. A.D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, 1988.
35. J.P. Perdew, Electronic Structure of Solids '91, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991.
36. J.P. Perdew, Phys. Rev. B 33, 8822, 1986.
37. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37, 785, 1988.
38. J.P.Perdew and Y.wang, Phys.Rev.B45, 13244 1992.
39. A.D. Becke, Phys. Rev. A 98, 1372, 1993.
40. A.D. Becke, Phys. Rev. A 98, 5648, 1993.
41. a- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, 1996.
b- J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 78, 1396, 1997.
42. P.J. Stephens, J.F. Devlin, C.F.Chabalowski, M. J. J. Frisch, Phys, Chem.98; 11623, 1994.
43. R.G. Parr, W. Yan, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, University Press, Oxford, 1989.

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA
METHODE DFT A
L'ETUDE DES DERIVES
SOUFRES DES
CUMULENES C_nS_2 ET DE
LEURS PRODUITS DE
PROTONATION $C_nS_2H^+$
(n=3-8)

II – 1 . Introduction

L'identification de molécules existant dans le milieu interstellaire (espace entre les astres et les étoiles) est d'un grand intérêt car elle est un des moyens de connaître les propriétés physiques et chimiques de ce milieu. La recherche dans le milieu interstellaire, de molécules complexes comme les acides aminés, sous-structures des protéines, peut aider à la compréhension de l'origine de la vie sur terre. Grâce aux méthodes spectroscopiques, plus d'une centaine de molécules ont été identifiées dans l'espace par leurs signatures spectrales. Parmi ces espèces, nous notons l'existence de composés à chaîne cumulénique (C_n), oxygénés, soufrés et azotés (C_nOH et CSH , HCN)¹.

La chimie quantique peut être une alternative ou un complément à l'expérience pour la caractérisation des interactions moléculaires, la prédiction des spectres et la simulation des réactions de formation de nouvelles molécules. On peut citer les travaux expérimentaux et théoriques de J. Tortajada et al.² de J.R. Durig et al.,³, de D.A. Fairley et al.⁴, de J. H. Bowie et al.⁵, de H. Ding et al.⁶, de J. E. Rode et al.⁷, théoriques de R. Kakkar et al.⁸, de Martin et al.⁹ de F. Cheikh et al.¹⁰. La plupart des travaux théoriques ont porté sur les cumulènes simples à trois et quatre atomes de carbone^{3,4,6,8,9,10}, sur leurs dérivés halogénés⁷ ou sur les espèces ioniques relatives aux cumulènes oxygénés en vue de la prédiction des caractéristiques structurales et spectrales de leurs homologues neutres^{2,5,10}. A notre connaissance, peu de travaux théoriques ont été réalisés sur les dérivés soufrés des cumulènes.

Notre travail s'inscrit donc, comme une contribution à l'étude quantique DFT de molécules susceptibles d'exister dans le milieu interstellaire, les dérivés soufrés des cumulènes C_nS_2 ($n = 3 - 8$) et de leur réactivité vis-à-vis du proton H^+ . De formule générale C_nS_2 , les cumulènes soufrés sont des composés qui ne comportent dans leur structure que des liaisons doubles (figure 1.). Très riches en électrons, ils sont très réactifs et se prêtent bien aux réactions d'addition avec des réactifs électrophiles tel que le proton H^+ . En général la protonation de ce type de composés est une réaction fortement exothermique qui se produit sans passage par un état de transition, ceci a été vérifié dans chaque cas. Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à l'état final de cette réaction en vue de la détermination de l'affinité pour le proton des cumulènes soufrés et des échanges de proton susceptible de se produire en milieu interstellaire. Une prédiction des caractéristiques spectroscopiques et des fréquences infrarouge des formes isomères les plus stables est faite.

II – 2 . Méthode de calcul

Tous les calculs ont été réalisés au moyen de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT)¹¹ avec la fonctionnelle B3LYP hybride de la fonctionnelle d'échange non locale de Becke¹² à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation non locale de Lee Yang et Parr¹³ et avec la base d'orbitales 6-311G** . Le programme de calcul utilisé est le Gaussian 98¹⁴ . Les grandeurs caractéristiques de l'état fondamental (géométries, densités électroniques, énergies totales) ont été déterminées avec optimisation complète de la géométrie. L'effet de la substitution sur ces grandeurs a été examiné. Dans chaque cas un calcul de fréquences a été réalisé en vue de la vérification de la nature des points stationnaires et de la détermination des fréquences de vibration . Les symétries D_{2h} et D_{2d} ont été considérées pour respectivement les cumulènes C_nH₄ à nombre pair et impair de carbones . Les dérivés soufrés ont été traités en considérant la symétrie D_{∞h}. L'état final de la réaction d'addition du proton sur la double liaison cumulénique a été étudié en considérant toutes les possibilités de fixation du proton sur les atomes de la chaîne; toutes les formes protonées des différents cumulènes soufrés ont été traitées au niveau B3LYP/6-311G** dans les deux états singulet et triplet. L'affinité protonique de ces composés a été déterminée, de même que les moments dipolaires, les constantes rotationnelles et les fréquences de vibration de leurs isomères protonés en vue d'une détection interstellaire.

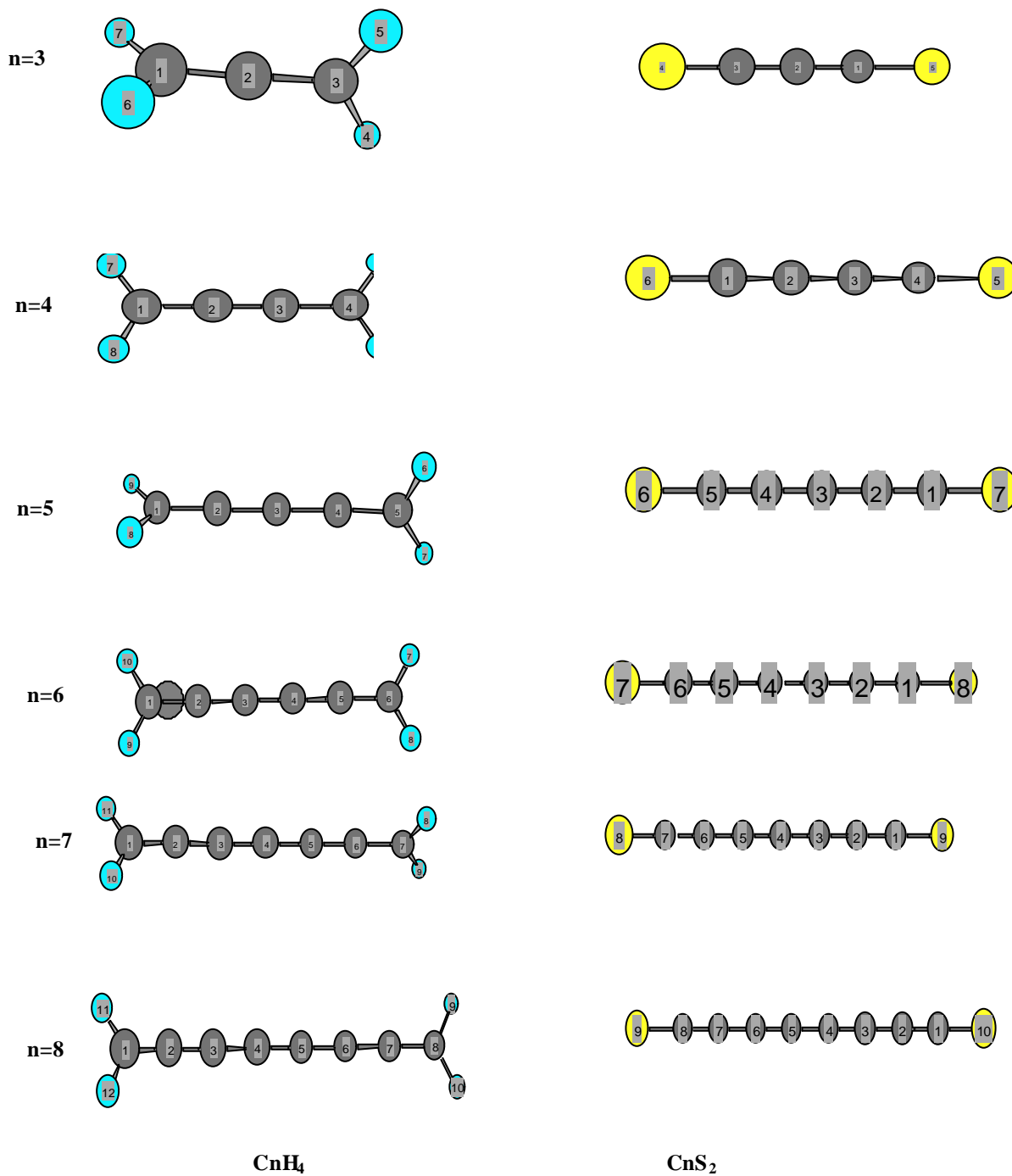


Figure 1. cumulènes C_nH₄ et cumulènes soufrés C_nS₂ (n= 3-8) étudiés avec la numérotation utilisée

II – 3 . Etude B3LYP/6-311G** des cumulènes soufrés CnS₂ (n= 3-8)

II - 3 – 1 . Stabilité relative des cumulènes soufrés CnS₂ (n= 3-8)

Dans le tableau 1 nous avons reporté les valeurs des énergies totales obtenues en B3LYP/6-311G** pour les différents cumulènes soufrés dans les deux états singulet et triplet. Y figurent également, à des fins de comparaison, celles relatives aux cumulènes de base correspondants CnH₄. L'interprétation de ces résultats montre que les composés substitués à nombre pair de carbone sont plus stables à l'état triplet alors que ceux à n impair sont plus stables à l'état singulet. Alors que les cumulènes simples CnH₄ sont tous plus stables dans leur état singulet. Donc la substitution fait apparaître deux séries de cumulènes soufrés à chaîne paire et impaire, qui se distinguent par des états différents de stabilité relative. De plus nous remarquons que la substitution des hydrogènes terminaux par le Soufre provoque une importante stabilisation, l'énergie des dérivés soufrés étant nettement inférieure à celle de leurs homologues hydrogénés.

Tableau 1. Energies B3LYP/6-311G des cumulènes soufrés CnS₂ (n= 3-8) et des cumulènes CnH₄ correspondants.**

n	Energie (en hartree)			
	CnS ₂		CnH ₄	
	Singulet	Triplet	Singulet	Triplet
3	-910.7183255	-910.6268738	-116.6576728	-116.5795906
4	-948.7580849	-948.7758182	-154.7307524	-154.6499126
5	- 986.8912034	-986.8289666	-192.8066254	-192.7575974
6	-1024.9421336	-1024.9565506	-230.8882823	-230.8102099
7	-1063.0656134	-1063.016174	-268.9608984	-268.8988159
8	-1101.1237526	-1101.1360128	-307.0385405	-306.99807

II – 3 – 2. Densité électronique des cumulènes soufrés CnS₂ (n= 3-8)

Le tableau 2 donne la distribution de charge électronique B3LYP/6-311G** sur les atomes de la chaîne cumulénique des CnS₂ et des CnH₄ (n= 3-8). L'examen des valeurs des charges nettes atomiques relatives à chacun des composés CnS₂ et la comparaison aux valeurs obtenues pour les atomes correspondants dans le CnH₄ fait apparaître :

- une forte densité en électrons le long de la chaîne cumulénique . Une alternance de charges positives et négatives apparaît à partir de n=7 où on note des charges positives sur les carbones 2, 4, 6 de C₇S₂ et sur les carbones 2,7 de C₈S₂.
- une densité électronique concentrée sur les carbones terminaux des CnS₂ et sur les carbones centraux à partir de n=6 : les charges nettes portées par les carbones C1 de tous les CnS₂ et par les carbones C3 à partir de C₆S₂ sont négatives .
- L'effet du soufre sur la densité électronique du cumulène de base se manifeste dans tous les cas par un déplacement de charges vers les carbones centraux ; par exemple nous remarquons que les charges nettes des carbones 1,2,3 passent respectivement de -0.558, 0.257, -0.056 dans C₆H₄ à -0.111, -0.060, -0.100 dans C₆S₂ . Ceci autorise donc d'envisager une approche du proton des atomes centraux du CnS₂.

Tableau 2. Distribution de charge électronique B3LYP/6-311G sur les atomes des CnS₂ et des CnH₄ entre parenthèses (n= 3 -8), en unité e.**

$$S1 = C1 = C2 = C3 = C4 = C5 = C6 = C7 = C8 = S1'$$

n	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	S1	S1'
3	-0.132 (-0.521)	-0.007 (0.372)	-0.132 (-0.521)						0.136	0.136
4	0.122 (-0.579)	-0.037 (0.235)	-0.037 (0.235)	0.122 (-0.579)					0.158	0.158
5	-0.083 (-0.611)	-0.033 (-0.032)	-0.044 (0.571)	-0.033 (-0.032)	-0.083 (-0.611)				0.137	0.137
6	-0.111 (-0.558)	-0.060 (0.257)	-0.100 (-0.056)	-0.100 (-0.056)	-0.060 (0.257)	-0.111 (-0.558)			0.151	0.151
7	-0.087 (-0.581)	0.056 (-0.519)	-0.291 (0.393)	0.359 (0.688)	-0.291 (0.393)	0.056 (-0.519)	-0.087 (-0.581)		0.142	0.142
8	-0.109 (-0.588)	0.104 (-0.124)	-0.115 (0.595)	-0.031 (-0.249)	-0.031 (-0.249)	-0.115 (0.595)	0.104 (-0.124)	-0.109 (-0.588)	0.151	0.151

II - 4 . Etude B3LYP/6-311G** de la réaction d'addition du proton H⁺ sur les cumulènes soufrés C_nS₂ (n= 3 - 8)

Nous avons effectué une étude de la réaction d'addition du proton sur la série des cumulènes soufrés (n= 3-8) au moyen de la méthode B3LYP/6-311G**. Au cours d'une étape préliminaire nous avons procédé, pour chaque composé à une exploration de la surface de potentiel du système réactionnel (H⁺---^d---C_nS₂) pour différentes valeurs de d de l'état initial à l'état final; celle-ci ne présente aucun maximum, et nous a permis de vérifier que cette réaction se fait sans passage par un état de transition. Nous nous sommes par conséquent intéressés à l'état final de la réaction d'addition du proton sur la double liaison . Pour chaque valeur de n , toutes les possibilités de fixation du proton sur les atomes de la chaîne cumulénique ainsi que sur le soufre terminal ont été envisagées toutes les formes isomères protonées HC_nS₂⁺ (figures 2 à 7) des différents dérivés soufrés des cumulènes ont été traitées au niveau B3LYP/6-311G** dans les deux états singulet et triplet. A des fins de comparaison, les isomères protonés HC_nH₄⁺ de la série des cumulènes de base correspondants ont également été traités.

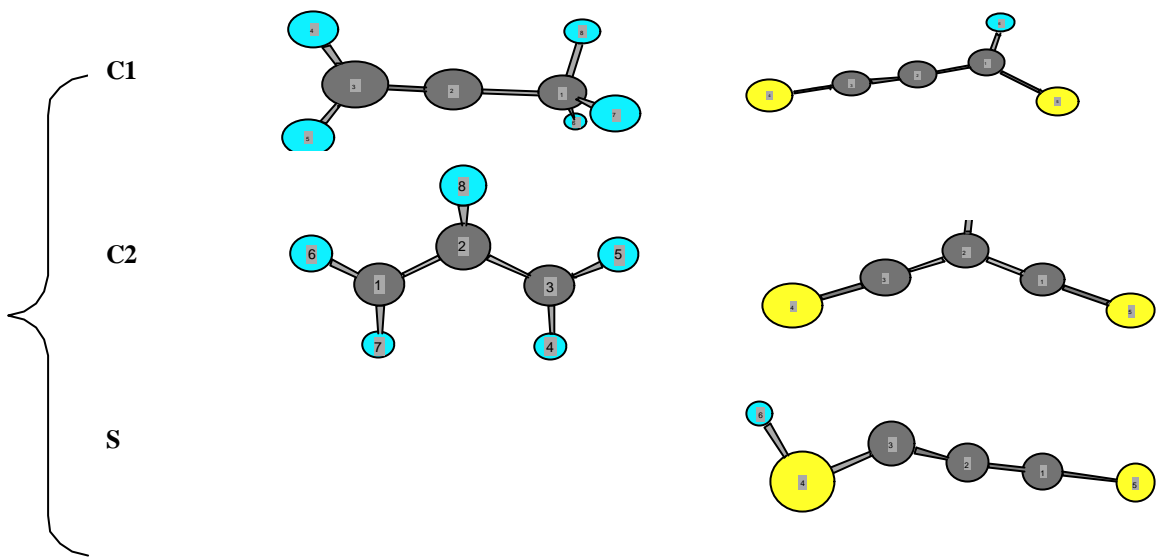


figure 2. isomères de position des différents produits de protonation HC_3H_4^+ et HC_3S_2^+

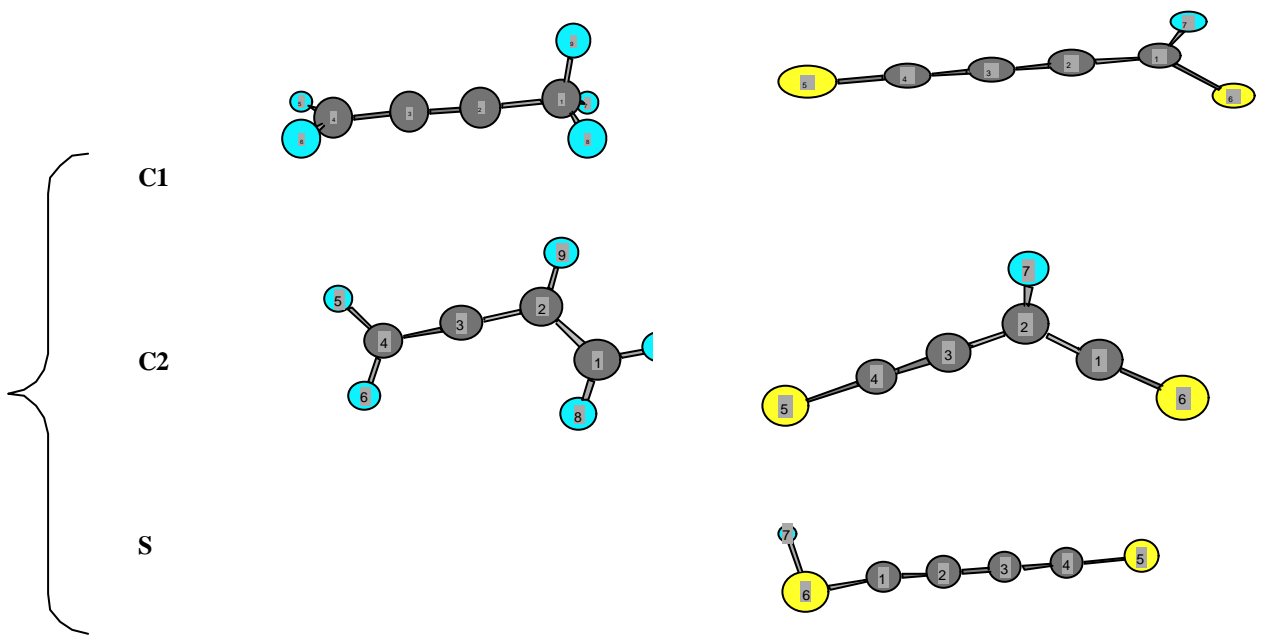


figure 3. isomères de position des différents produits de protonation HC_4H_4^+ et HC_4S_2^+

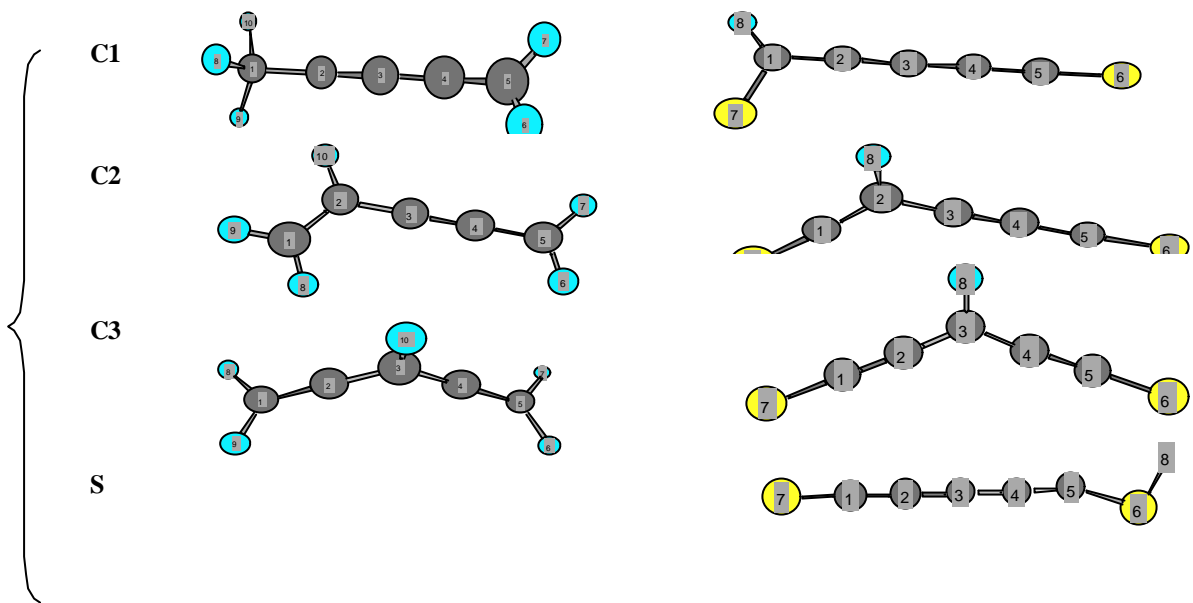


figure 4. isomères de position des différents produits de protonation HC_5H_4^+ et HC_5S_2^+

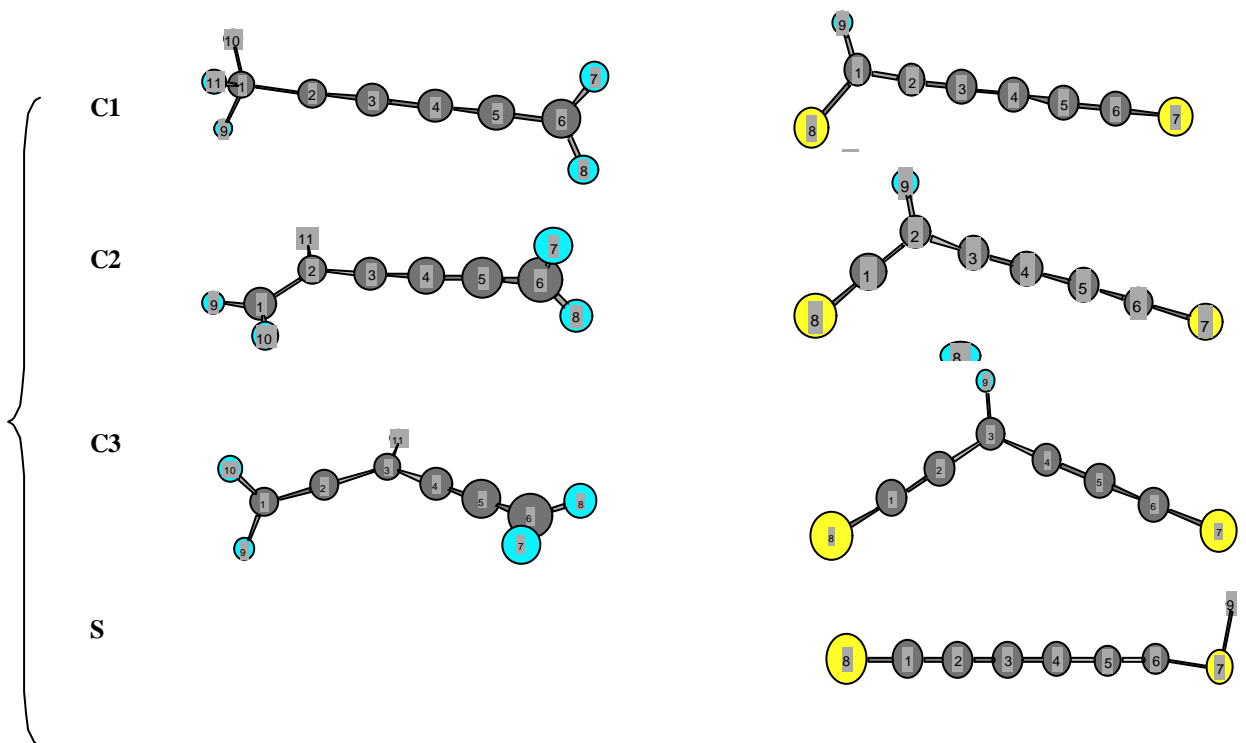


figure 5. isomères de position des différents produits de protonation HC_6H_4^+ et HC_6S_2^+

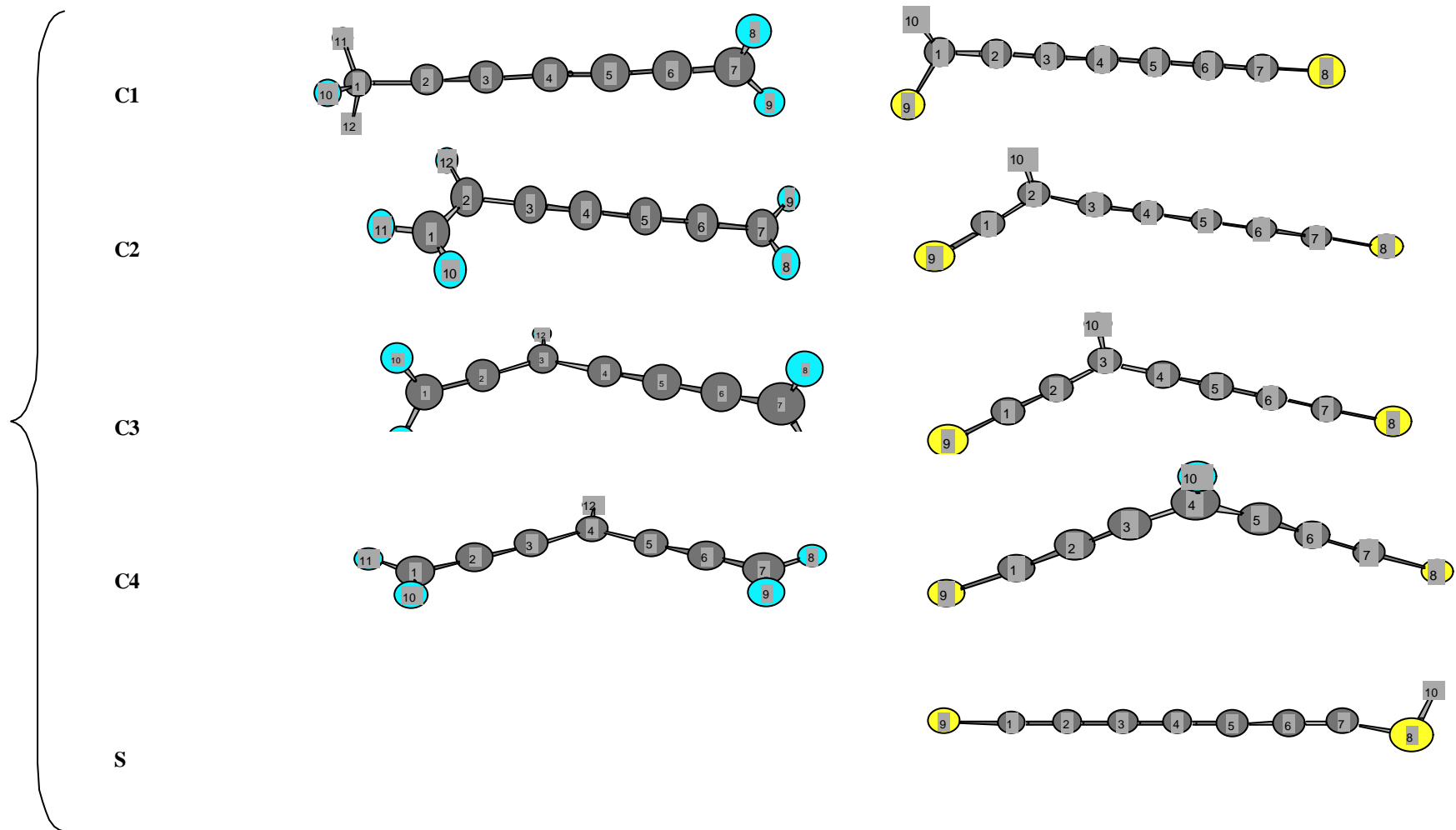


figure 6. isomères de position des différents produits de protonation HC_7H_4^+ et HC_7S_2^+

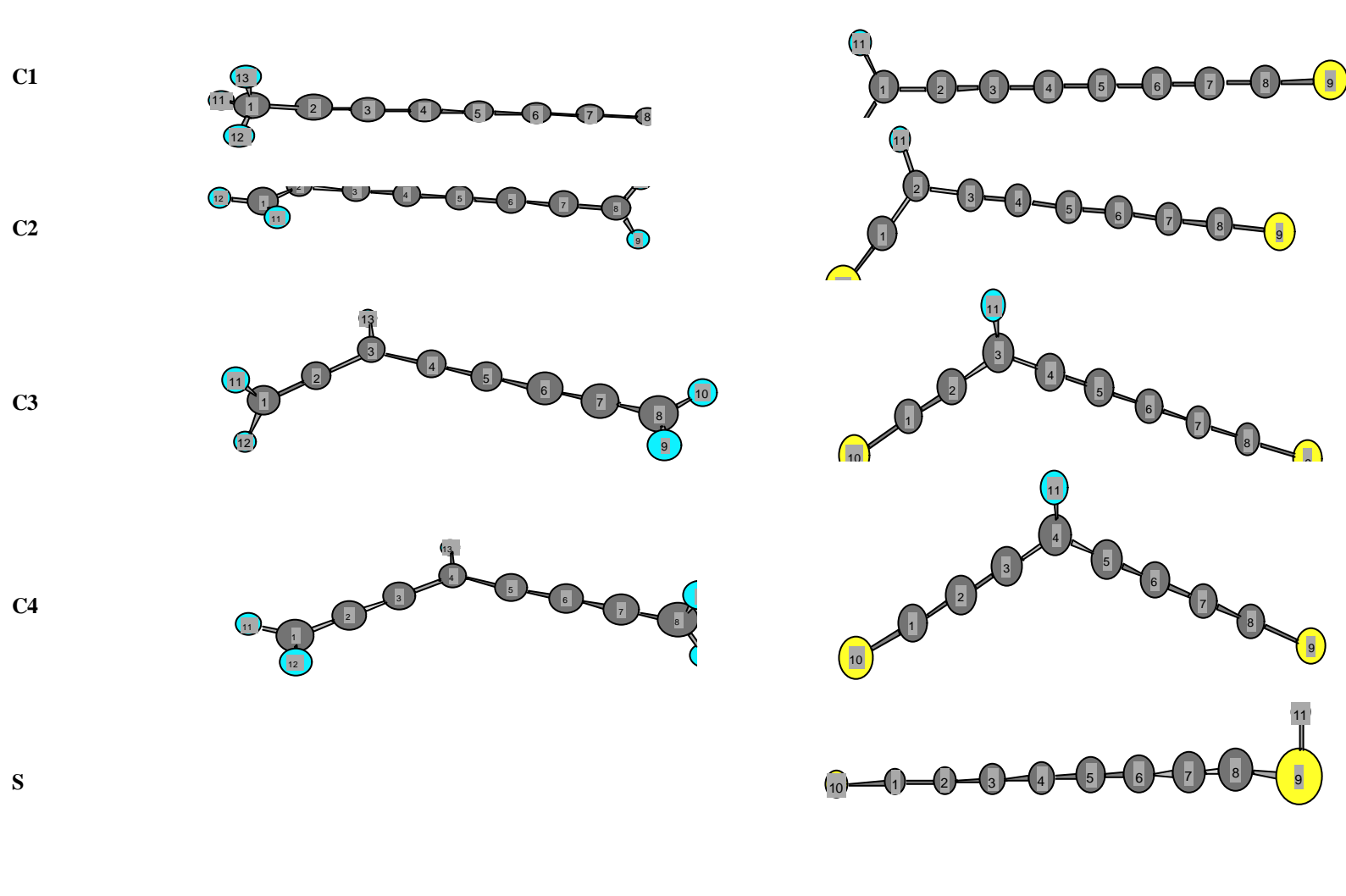


figure 7. isomères de position des différents produits de protonation HC8H4^+ et HC8S2^+

II - 4 - 1 . Stabilité relative des différents produits de protonation HCnS_2^+ de cumulènes soufrés (n= 3 - 8) et caractéristiques spectroscopiques.

Dans les tableaux 3. et 4. sont consignées respectivement pour les formes protonées HCnH_4^+ et HCnS_2^+ , les valeurs des énergies à l'état singulet et triplet pour chaque série identifiée par n. Y figurent également les valeurs des moments dipolaires et des constantes rotationnelles obtenues selon la même méthode. La connaissance de ces dernières grandeurs est nécessaire pour l'analyse des spectres infra rouge en vue de l'identification et la détection des espèces interstellaires. D'après ces résultats nous notons la plus grande stabilité des produits issus de la protonation des cumulènes soufrés par rapport à ceux issus des cumulènes simples ; Pour les deux types de composés, nous remarquons que, pour chaque série identifiée par n, la forme protonée la plus stable est celle résultant de la fixation du proton sur le carbone C2, à l'état singulet. Ce résultat va dans le même sens que celui obtenu par d'autres auteurs¹⁰ au cours de leur étude théorique sur la recherche des dioxydes polycarbonés CnO_2 dans le milieu interstellaire. Par ailleurs nous relevons des valeurs notables des moments dipolaires des produits de protonation pouvant permettre leur observation à partir de leur spectre de rotation. Une prédiction du spectre infrarouge et de la structure géométrique de la forme protonée sur le carbone 2, la plus stable au sein de chaque série est faite dans respectivement les tableaux 5 et 6.

Tableau 3. Energies, moments dipolaires et constantes rotationnelles des formes protonées HCnH_4^+ ($n=3-8$)

molécule	site de protonation		énergie (u.a)	moment dipolaire (D)	Constantes de rotation (GHZ)		
					A_e	B_e	C_e
C3H5+	C1	singulet	-116.955204	0.375	100.74862	8.22701	8.02209
		triplet	-116.874647	1.053	101.39111	7.64324	7.43151
	C2	singulet	-116.972218	0.597	50.01982	10.90193	8.95103
		triplet	-116.883320	0.342	52.88016	9.37921	7.96625
C4H5+	C1	singulet	-155.047478	1.229	101.43633	3.66956	3.62035
		triplet	-154.987866	0.173	101.34563	3.58981	3.54843
	C2	singulet	-155.028699	1.756	46.68323	4.39819	4.01950
		triplet	-154.992974	0.530	52.56525	4.29389	3.96962
C5H5+	C1	singulet	-193.137646	0.489	101.61589	1.99324	1.98013
		triplet	-193.087576	1.019	101.72246	1.93558	1.92211
	C2	singulet	-193.145446	0.841	35.64382	2.34627	2.20137
		triplet	-193.096347	0.847	38.40744	2.23393	2.14276
	C3	singulet	-193.138274	0.597	20.87862	2.63338	2.41721
		triplet	-193.070302	0.915	36.91657	2.30886	2.20627
C6H5+	C1	singulet	-231.224511	1.379	101.98496	1.18672	1.18165
		triplet	-231.185581	0.132	101.65342	1.16766	1.1631
	C2	singulet	-231.231141	0.598	33.43105	1.34300	1.30285
		triplet	-231.185388	0.452	41.07273	1.28814	1.24897
	C3	singulet	-231.222872	1.149	16.31404	1.52317	1.40672
		triplet	-231.160520	0.354	31.89119	1.34921	1.29445
C7H5+	C1	singulet	-269.311776	0.771	101.94832	0.76753	0.76555
		triplet	-269.275496	1.013	101.96605	0.75417	0.75215
	C2	singulet	-269.316079	1.121	32.22403	0.84338	0.82187
		triplet	-269.282119	0.705	33.00106	0.82605	0.81043
	C3	singulet	-269.306905	0.934	13.63605	0.94748	0.89696
		triplet	-269.242551	0.521	27.36864	0.85238	0.83104
	C4	singulet	-269.306226	1.249	11.16832	0.98760	0.90737
		triplet	-269.263012	0.698	9.74761	1.00046	0.91269
C8H5+	C1	singulet	-307.396082	1.630	102.21453	0.52291	0.52194
		triplet	-307.314842	1.440	110.00841	0.52540	0.52413
	C2	singulet	-307.474804	0.819	31.20509	0.56412	0.55625
		triplet	-307.367563	0.701	32.60595	0.55469	0.54541
	C3	singulet	-307.390337	1.518	12.30822	0.62432	0.59664
		triplet	-307.355469	0.648	12.36987	0.61204	0.58795
	C4	singulet	-307.388807	1.262	8.46312	0.66627	0.62031
		triplet	-307.345246	0.765	11.61078	0.61629	0.58523

Tableau 4. Energies , moments dipolaires et constantes rotationnelles des formes protonées HCnS₂⁺ (n= 3 - 8)

molécule	site de protonation		énergie (u.a)	moment dipolaire (D)	Constantes de rotation (GHZ)		
					A _e	B _e	C _e
C3S2H+	C1	singulet	-910.967970	1.663	16.81358	1.36841	1.26542
		triplet	-910.961895	1.198	32.70605	0.99196	0.96276
	C2	singulet	-911.028653	0.574	18.94087	1.12898	1.06547
		triplet	-910.934165	1.044	22.70119	1.04499	0.99900
	S	singulet	-911.003085	1.214	278.0170	0.88743	0.88460
		triplet	-910.929660	2.373	88.47397	0.92047	0.91100
C4S2H+	C1	singulet	-949.085984	3.002	18.38832	0.68180	0.65742
		triplet	-949.067585	1.116	24.64578	0.63567	0.61968
	C2	singulet	-949.086130	3.304	10.22590	0.75830	0.70595
		triplet	-949.081655	0.878	13.93043	0.69010	0.65752
	S	singulet	-949.064648	2.666	202.3713	0.57115	0.56954
		triplet	-949.066173	1.530	265.1415	0.56235	0.56116
C5S2H+	C1	singulet	-987.158925	1.594	14.41983	0.50894	0.49159
		triplet	-987.156514	1.723	14.85666	0.45842	0.44469
	C2	singulet	-987.214822	0.569	10.46627	0.47339	0.45291
		triplet	-987.143081	1.795	12.02942	0.45249	0.43609
	C3	singulet	-987.156378	1.890	4.92880	0.67731	0.59548
		triplet	-987.161243	0.974	10.46960	0.45796	0.43877
	S	singulet	-987.191803	1.137	274.8082	0.38663	0.38608
		triplet	-987.132409	3.129	134.0434	0.38964	0.38851
C6S2H+	C1	singulet	-1025.27662	4.038	15.63982	0.31338	0.30722
		triplet	-1025.25606	1.454	19.83473	0.30163	0.29711
	C2	singulet	-1025.27787	3.973	7.42419	0.34488	0.32957
		triplet	-1025.27777	1.224	9.09681	0.32758	0.31620
	C3	singulet	-1025.27513	4.136	4.73178	0.37346	0.34614
		triplet	-1025.26923	0.623	6.69806	0.33838	0.32211
	S	singulet	-1025.25679	3.084	215.8938	0.27833	0.27798
		triplet	-1025.26004	1.590	261.5402	0.27603	0.27574
C7S2H+	C1	singulet	-1063.34630	1.455	12.78075	0.24968	0.24490
		triplet	-1063.34954	2.783	13.33626	0.23101	0.22708
	C2	singulet	-1063.39965	0.579	7.86271	0.24147	0.23428
		triplet	-1063.34163	2.819	8.55321	0.23581	0.22948
	C3	singulet	-1063.34361	1.953	3.23315	0.32923	0.29880
		triplet	-1063.35284	1.172	6.20203	0.24216	0.23306
	C4	singulet	-1063.39813	0.281	4.47122	0.25952	0.24528
		triplet	-1063.34190	0.640	2.44922	0.31962	0.28273
	S	singulet	-1063.37773	1.049	272.7743	0.20605	0.20590
		triplet	-1063.32801	3.741	185.2242	0.20634	0.20611
C8S2H+	C1	singulet	-1101.4643	5.154	13.67495	0.17240	0.17026
		triplet	-1101.44178	1.741	16.75052	0.16869	0.16700
	C2	singulet	-1101.46593	4.522	6.21109	0.18632	0.18089
		triplet	-1101.46810	1.478	7.26826	0.18039	0.17602
	C3	singulet	-1101.46254	5.181	3.43888	0.20161	0.19044
		triplet	-1101.45495	0.624	4.68049	0.18745	0.18023
	C4	singulet	-1101.46338	4.806	2.89765	0.20767	0.19378
		triplet	-1101.46231	0.858	3.66771	0.19447	0.18468
	S	singulet	-1101.44511	3.415	211.2278	0.15831	0.15819
		triplet	-1101.44949	1.561	259.5013	0.15744	0.15735

Tableau 5. Constantes rotationnelles et spectre infrarouge de la forme protonée en C2 la plus stable HC_nS₂⁺
 fréq : fréquence en cm⁻¹ ; I : unité arbitraire

HC3S2+		HC4S2+		HC5S2+		HC6S2+		HC7S2+		HC8S2+							
singulet		singulet		singulet		singulet		singulet		singulet							
fréq	I	fréq	I	fréq	I	fréq	I	fréq	I	fréq	I						
96	0	38	0	53	0	31	0	35	0	26	0						
360	20	188	3	108	3	86	1	55	2	50	1						
371	2	211	18	151	0	93	3	84	0	62	1						
406	0	361	0	367	2	245	7	167	0	142	0						
520	2	366	6	368	10	251	0	192	0	152	1						
674	27	468	9	405	0	362	0	353	7	267	6						
835	4	516	0	435	0	370	7	357	2	271	2						
971	4	745	23	453	1	396	2	372	9	371	0						
1256	13	797	20	495	0	427	2	380	3	373	7						
1733	47	849	11	688	34	477	1	398	2	381	0						
1759	1687	1259	19	706	6	536	0	409	0	400	0						
3098	94	1450	120	882	9	619	9	480	1	421	0						
		1659	728	1154	120	771	22	496	0	452	4						
		2021	85	1320	68	841	26	613	14	474	0						
		3093	19	1711	1979	1053	94	694	31	559	5						
				1801	161	1297	9	851	33	594	0						
				2228	2611	1543	70	971	98	754	24						
				3104	71	1671	1369	1236	7	812	70						
						1984	835	1390	105	897	29						
						2106	62	1735	2811	1202	4						
						3095	24	1764	1447	1326	31						
								2195	991	1602	368						
								2225	4228	1602	2506						
								3108	58	1680	2506						
										1946	317						
										2043	64						
										2159	1487						
										3098	26						
Constantes rotationnelles																	
Ae	Be	Ce	Ae	Be	Ce	Ae	Be	Ce	Ae	Be	Ce	Ae	Be	Ce	Ae	Be	Ce
18.94	1.128	1.066	10.22	0.758	0.705	10.46	0.473	0.452	7.424	0.344	0.329	7.862	0.241	0.234	6.211	0.186	0.180

Tableau 6. Principaux paramètres géométriques B3LYP/6-311G de la forme la plus stable HC_nS₂⁺**

n	état	Distances en Å								
		d ₁₋₂	d ₂₋₃	d ₃₋₄	d ₄₋₅	d ₅₋₆	d ₆₋₇	d ₇₋₈	d ₈₋₉	d _{C2-H}
3	singulet	1.359	1.359	1.515	-----	-----	-----	-----	-----	1.092
	triplet	1.368	1.368	1.541	-----	-----	-----	-----	-----	1.097
4	singulet	1.389	1.339	1.274	1.556	-----	-----	-----	-----	1.091
	triplet	1.357	1.364	1.261	1.571	-----	-----	-----	-----	1.093
5	singulet	1.354	1.364	1.238	1.307	1.525	-----	-----	-----	1.091
	triplet	1.364	1.362	1.251	1.305	1.548	-----	-----	-----	1.094
6	singulet	1.376	1.348	1.261	1.281	1.283	1.549	-----	-----	1.091
	triplet	1.354	1.367	1.249	1.295	1.276	1.555	-----	-----	1.092
7	singulet	1.350	1.370	1.236	1.310	1.247	1.300	1.531	-----	1.090
	triplet	1.360	1.363	1.247	1.305	1.261	1.294	1.550	-----	1.093
8	singulet	1.367	1.356	1.254	1.288	1.273	1.272	1.285	1.547	1.090
	triplet	1.351	1.370	1.244	1.301	1.265	1.280	1.281	1.550	1.091
n	état	Angles en degré								
		A(1,2,3)	A(2,3,4)	A(3,4,5)	A(4,5,6)	A(5,6,7)	A(6,7,8)	A(7,8,9)		
3	singulet	122.5	180.0	-----	-----	-----	-----	-----		
	triplet	128.8	180.0	-----	-----	-----	-----	-----		
4	singulet	115.9	180.0	180.0	-----	-----	-----	-----		
	triplet	124.1	180.0	179.9	-----	-----	-----	-----		
5	singulet	122.6	178.1	180.0	180.0	-----	-----	-----		
	triplet	126.8	180.0	180.0	180.0	-----	-----	-----		
6	singulet	117.3	178.8	180.0	180.0	180.0	-----	-----		
	triplet	123.3	178.2	180.0	180.0	180.0	-----	-----		
7	singulet	122.4	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	-----		
	triplet	125.2	178.2	180.0	179.9	180.0	180.0	-----		
8	singulet	118.2	179.5	180.0	178.8	180.0	178.2	180.4		
	triplet	122.9	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0		

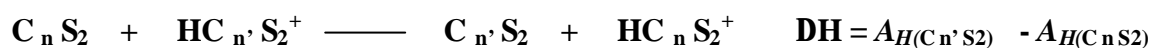
II – 4 - 2 . Affinité protonique de cumulènes soufrés CnS₂ (n= 3 - 8)

Selon la définition classique, l'affinité protonique (notée A_H) d'un composé est l'énergie libérée au cours de la réaction d'addition du proton H⁺ sur celui-ci ; Par exemple, dans le cas des cumulènes soufrés CnS₂ c'est l'énergie, changée de signe, de la réaction



La grandeur A_H qui est associée à CnS₂ caractérise la capacité de ce composé à capter le proton et peut donc permettre de mesurer la force acido-basique du couple HC_nS₂⁺/ CnS₂ en phase gazeuse; la basicité de CnS₂ variant dans le même sens que la valeur de A_H . Dans le tableau 7 nous avons reporté les valeurs B3LYP/6-311G** de l'affinité protonique et des charges atomiques des différents cumulènes soufrés CnS₂ . L'affinité protonique de chaque cumulène soufré CnS₂ (n = 3 - 8) est calculée par différence entre l'énergie corrigée par l'énergie au point

zéro, de C_nS_2 et celle de sa forme protonée, $HC_nS_2^+$. De l'interprétation de ces résultats, nous remarquons que pour les cumulènes soufrés à n impair, la plus grande affinité correspond à la fixation du proton sur le carbone 3 à l'état triplet alors que dans la série à n pair c'est celle qui résulte de la fixation de H^+ sur le carbone 2 à l'état singulet. La protonation de ce type de composés ne semble pas être à contrôle de charge puisque dans tous les composés c'est le carbone 1 qui a la plus forte densité électronique sauf dans le C_7S_2 où la plus forte charge électronique est portée par le carbone 3. Dans les deux séries nous notons que l'affinité protonique augmente avec la valeur de n indiquant que les cumulènes soufrés à longue chaîne sont des bases plus dures que les dérivés soufrés à chaîne courte. Dans le tableau 8 nous avons regroupé les valeurs des enthalpies de la réaction d'échange du proton entre la base C_nS_2 et l'acide $HC_{n'}S_2^+$ ($n' < n = 3 - 8$), susceptible de se produire en phase gazeuse en milieu interstellaire.

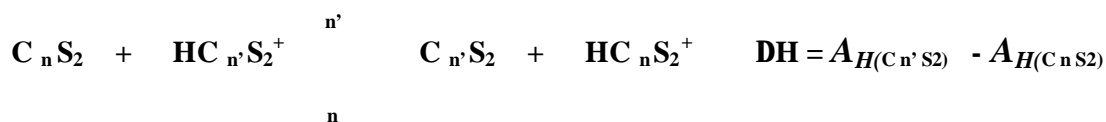


De l'examen de ce tableau, il apparaît que la compétition pour le proton entre les bases C_nS_2 et $C_{n'}S_2$ est en faveur de C_nS_2 ($n = 7$ et 8) puisque le sens favorisé est celui de la formation de leurs formes protonées correspondantes $C_7S_2H^+$ et $C_8S_2H^+$ ($\Delta H < 0$) qui est également celui de la formation des composés soufrés de petite ou de taille moyenne (de C_3S_2 jusqu'à C_6S_2) au détriment des cumulènes à chaîne cumulénique plus longue. Ce résultat pourrait être un des éléments d'explication de la prédominance dans l'espace interstellaire des espèces chimiques à chaîne courte par rapport aux espèces chimiques à longue chaîne. La non détection dans l'espace interstellaire, malgré leur relative stabilité, des formes protonées $C_nS_2H^+$ à chaîne longue peut être associée à un phénomène de réactions de dissociation très courante dans ce milieu.

Tableau 7. Affinité protonique B3LYP/6-311G en Kcal/mole et charges nettes atomiques des cumulènes soufrés C_nS₂ (n = 3 - 8)**

site protonat		C1	C2	C3	C4	S	
3	charge (e)	-0.132	-0.007	-----	-----	0.136	
	A _H	s	150.33	187.82	-----	-----	173.77
		t	199.81	156.63	-----	-----	183.85
4	charge (e)	-0.122	-0.037	-----	-----	0.158	
	A _H	s	198.26	198.46	-----	-----	186.87
		t	176.17	184.84	-----	-----	177.44
5	charge (e)	-0.083	-0.033	-0.044	-----	0.137	
	A _H	s	162.18	196.40	160.05	-----	184.41
		t	198.44	190.41	201.33	-----	185.39
6	charge (e)	-0.111	-0.060	-0.100	-----	0.151	
	A _H	s	193.87	199.08	192.82	-----	183.66
		t	181.82	195.22	189.62	-----	186.37
7	charge (e)	-0.087	0.056	-0.291	0.359	0.142	
	A _H	s	170.87	203.26	168.30	202.00	191.36
		t	202.20	197.27	204.29	197.43	190.69
8	charge (e)	-0.109	0.104	-0.115	-0.031	0.151	
	A _H	s	206.66	207.99	205.73	206.18	196.39
		t	186.43	202.83	193.96	198.34	192.90

Tableau 8. Enthalpie en Kcal/mol, de la réaction d'échange du proton entre les bases C_nS₂ et C_{n'}S₂ (entre parenthèses le sens favorisé, n pour le sens de formation de C_nS₂ et n' pour le sens de formation de C_{n'}S₂)



n' \ n	3	4	5	6	7	8
3	0	3.89	1.02	7.54	-1.94 (3)	-5.64 (3)
4	-3.89 (4)	0	-2.87 (4)	3.65	-5.83 (4)	-9.53 (4)
5	-1.02 (5)	2.87	0	6.52	-2.96 (5)	-6.66 (5)
6	-7.54 (6)	-3.65 (6)	-6.52 (6)	0	-9.48 (6)	-13.18 (6)
7	1.94	5.83	2.96	9.48	0	-3.7 (7)
8	5.64	9.53	6.66	13.18	3.7	0

II – 5 . Conclusion

Des calculs ont été réalisés au niveau DFT au moyen de la fonctionnelle B3LYP/ 6-311G** sur les dérivés soufrés des cumulènes C_nS_2 et les différents isomères de leurs formes protonées $C_nS_2H^+$ ($n = 3-8$) à l'état singulet et à l'état triplet. Nous avons noté la différence de stabilité entre la série des composés neutres à nombre pair de carbones et celle à nombre impair de carbones. Les caractéristiques géométriques (longueurs et angles de liaison) et spectroscopiques (moment dipolaire, constantes rotationnelles et fréquences infrarouge) des formes protonées les plus stables ont été déterminées. Le calcul de l'affinité protonique en phase gazeuse des cumulènes soufrés a montré que, dans la série des cumulènes soufrés à nombre impair de carbone ($n = 3, 5, 7$) c'est le carbone 3 des C_nS_2 à l'état triplet qui a la plus grande affinité pour le proton, alors que dans la série à n pair ($n = 4, 6, 8$) c'est le carbone 2 de C_nS_2 à l'état singulet qui a la plus grande affinité pour le proton. Les enthalpies B3LYP/6-311G** des réactions d'échange du proton en phase gazeuse, susceptible d'avoir lieu en milieu interstellaire entre les formes les plus stables de la base C_nS_2 et l'acide $HC_{n'}S_2^+$ ($n' < n = 3 - 8$), indiquent que c'est la réaction de formation des composés soufrés de petite ou de taille moyenne (de C_3S_2 jusqu'à C_6S_2) qui est favorisée, au détriment des cumulènes à chaîne cumulénique plus longue. Ce résultat pourrait être un des éléments d'explication de la prédominance dans l'espace interstellaire des espèces chimiques à chaîne courte par rapport aux espèces chimiques à longue chaîne. La non détection dans l'espace interstellaire, malgré leur relative stabilité, des formes protonées $C_nS_2H^+$ à chaîne longue peut être associée à un phénomène de réactions de dissociation très courantes dans ce milieu. L'étude de ce type de réactions fait partie de nos objectifs, de même que l'extension de ce travail à la série des cumulènes substituées par les atomes Se et Te du même groupe que le Soufre.

BIBLIOGRAPHIE

1. W. M. Irvine, *Adv. Space Res.* Vol. 15, No. 3, (3)35-(3)43, 1995.
2. J. Tortajada, G. Provot, J.-P. Morizur, J.-F. Gal, P.-C. Maria, R. Flamang, Y. Govaert, *International Journal of Mass Spectroscopy and Ion Processes* 141 241-255, 1995.
3. J. R. Durig, S. Bell, G.A. Guirgis, *Spectrochimica Acta Part A* 52, 1843-1859, 1996.
4. D.A. Fairly, D. B. Milligan, L. M. Wheadon, C. G. Freeman, R.G. A. R. Maclagan, M. J. McEwan, *International Journal of Mass Spectroscopy* 185/186/187, 253-261, 1999.
5. J. H. Bowie, S. Peppe, S. Dua, S. J. Blanksby, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 21, 357-364, 2003.
6. H. Ding, T.Pino, F.Guthe, J. P. Maier, *J Am. Chem. Soc.*, 125,14626-14630, 2003.
7. J. E. Rode, J. C. Dobrowolski, *Journal of Molecular structure (Theochem)*, 635, 151-159, 2003.
8. R. Kakkar, R. Garg, P. Chadha, *Journal of Molecular structure (Theochem)*, 617, 141-147, 2002.
9. P. S. Martin, K.Yates and I. G. Csizmadia, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 170, 107-119, 1988.
10. F. Cheikh, F. Pauzat, *Astron. Astrophys.*, 348, 17-24, 1999.
F. Cheikh, F. Pauzat, Y. Ellinger : *Chemical Physics* 290, 147-162, 2003.
F. Cheikh, Thèse de doctorat d'état, option chimie physique, U.S.T.H.B, ALGER (Janvier 2002).
11. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, A1133, 1965.
12. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, 5648, 1993.
A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* ,104,1040, 1996.
A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* ,107, 8554, 1997.
13. C.Lee, W. Lang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, 37B,785, 1988.
14. Gaussian 98, Revision A.9,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr.,
R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam,
A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,
V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,
S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,
K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari,
J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul,
B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi,
R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham,
C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez,
M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

**CHAPITRE IV
APPLICATION DES
METHODES PM3 ET DFT A
L'ETUDE DE LA
STRUCTURE ET DE LA
PHOTOPOLYMERISATION
DE MONOMERES
DIACRYLATES
D'INTERET BIODENTAIRE**

III – 1 . Introduction

Les composites dentaires de restauration largement utilisés en odontologie, sont des biomatériaux organiques essentiellement basés sur des monomères multifonctionnels ^{1,2}. Les monomères difonctionnels qui font l'objet de notre étude, sont des composés porteurs de deux fonctions acrylate (-OOCCH=CH₂) ou méthacrylate (-OOC(CH₃)CH=CH₂), qui polymérisent facilement par voie photochimique ; l'amorçage photochimique est réalisé sur des photoamorceurs tel que le DAROCURE et le BAPO. La synthèse de ces résines est bien maîtrisée ; la cinétique du processus de photopolymérisation a également été étudiée expérimentalement ¹⁻⁶.

Théoriquement, à notre connaissance, très peu de travaux théoriques ont été réalisés. On peut cependant citer les études théoriques semi-empiriques AM1 du processus de dimérisation radicalaire du méthyl acrylate, méthyl méthacrylate et éthyl acrylate dont les valeurs des enthalpies de polymérisation semblent être en bon accord avec l'expérience ⁷. Notre travail s'inscrit comme une contribution à l'étude quantique de la structure et de la réactivité radicalaire des monomères diacrylates. Les méthodes PM3/UHF ⁸ et B3LYP/6-31G* seront d'abord appliquées pour la détermination de toutes les caractéristiques structurales (géométries) énergétiques et électroniques (charges) de l'état fondamental de ces différents monomères ; les radicaux issus du photoamorçage du DAROCURE et du BAPO seront également optimisés. Nous entreprendrons ensuite l'étude de la photopolymérisation de ces composés ; les différentes possibilités d'addition du radical sur la double liaison du monomère diacrylate, au cours de l'étape d'initiation, seront envisagées. Les deux chemins réactionnels possibles pour chacune des réactions d'initiation seront établis pour tous les monomères et les énergies d'activation et enthalpies de réaction d'initiation seront déterminées.

III – 2 . Présentation des composés étudiés

Les composés étudiés, le BIS-AA (bis phénol diacrylate), le BIS-MA (bis phénol diméthacrylate), le BIS-GAA (bisphénol glycéryl diacrylate), le BIS-GMA (bisphénol glycéryl diméthacrylates), le TEGAA (tétra éthylène glycol diacrylate) et le TEGMA (tétra éthylène glycol diméthacrylate), sont issus de la réaction d'estérification d'un diol avec l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. Sur les figures numérotées de 8 à 13 sont données les réactions de formation de ces différents monomères, de même que celles représentant le photoamorçage du BAPO et du DAROCURE et l'obtention des radicaux désignés respectivement R1[•] et R2[•], après coupure homolytique de liaison sous l'action de la lumière UV. Les formules développées et les numérotations des atomes des composés étudiés sont également données sur ces figures.

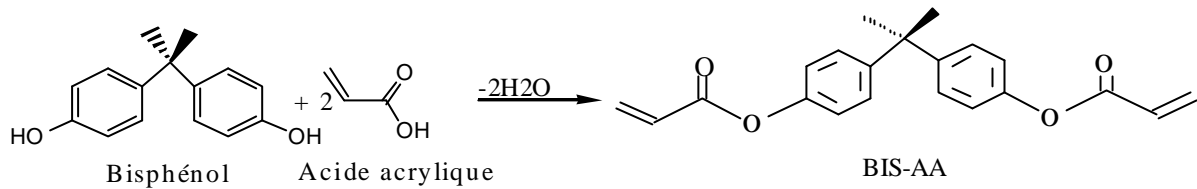


figure 8. réaction de formation du BIS-AA

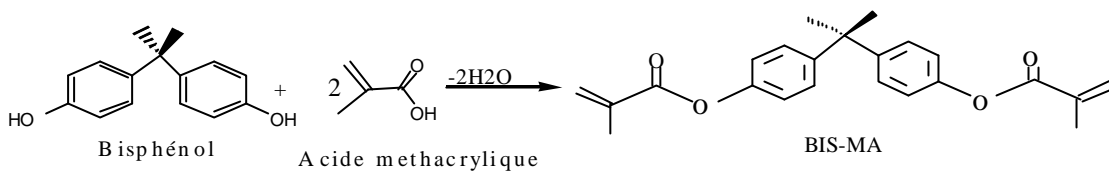


figure 9. réaction de formation du BIS-MA

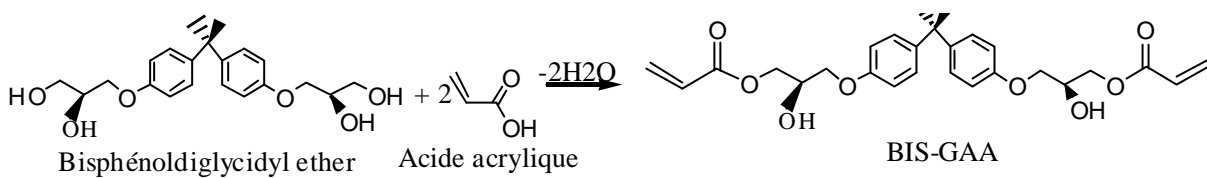


figure 10. réaction de formation du BIS-GAA

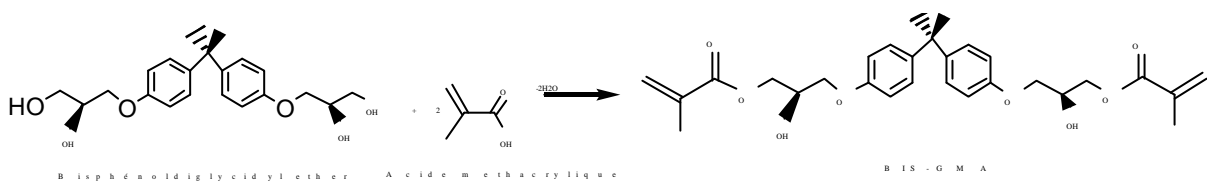


figure 11. réaction de formation du BIS-GMA

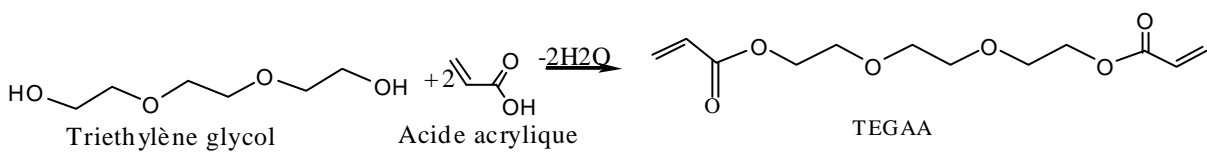


figure 12. réaction de formation du TEGAA

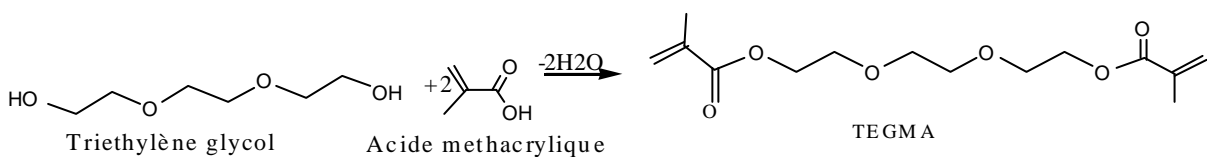


figure 13. réaction de formation du TEGMA

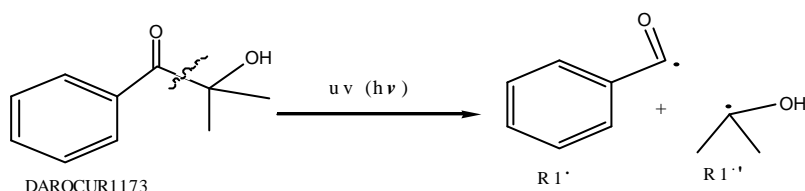


figure 14. photoamorçage du DAROCURE 1173

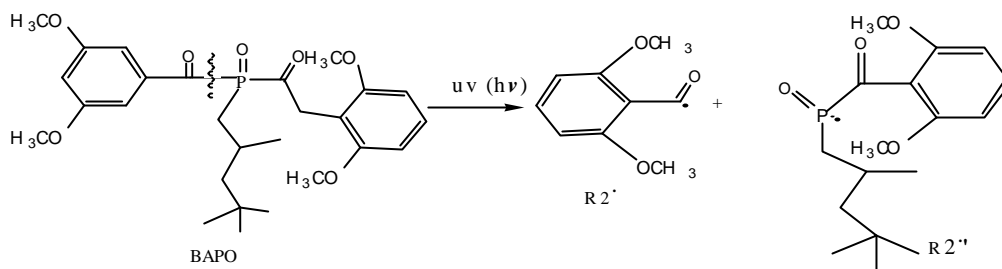


figure 15. photoamorçage du BAPO

III – 3 . Procédure de calcul

Les diverses grandeurs de l'état fondamental, géométries, enthalpies de formation standard, énergies d'ionisation, affinités électroniques, distributions de charge, électronique ont été calculées au moyen des deux méthodes PM3/UHF et DFT(B3LYP/6-31G*). Tous nos calculs ont été effectués avec optimisation complète de la géométrie, à partir d'une géométrie standard sans aucune contrainte de symétrie. Cette procédure de minimisation de l'énergie totale par rapport aux différents paramètres géométriques (distances internucléaires, angles de liaison et angles de torsion) de Berny implantée dans la chaîne de programmes GAUSSIAN98 est basée sur le programme écrit par H.B Schlegel⁹. Tous les calculs B3LYP/6-31G* relatifs à cette partie ont été réalisés sur un PC Pentium IV, Disque Dur de 40 Go et une RAM de 256 Mo avec un temps calcul nettement supérieur à celui des calculs PM3/UHF. Nous avons noté qu'une simple optimisation de la géométrie du monomère BIS-AA a nécessité un temps CPU de 48h et de 5 mn respectivement pour un calcul B3LYP/6-31G* et PM3/UHF. Pour ces raisons, l'exploration de la surface de potentiel dans la région réactive du système monomère-radical a été effectuée au moyen de la méthode semi-empirique PM3/UHF dont la validité pour étudier ce type de réactions a été montré au cours d'un précédent travail¹⁰, et en vue de la localisation des points stationnaires (structures d'état d'équilibre et d'état de transition) sur cette surface d'énergie potentielle. La théorie B3LYP/6-31G* a été utilisée pour l'optimisation des états initiaux. Des calculs de fréquences ont également été réalisés en vue de

l'identification et la vérification des états de transition qui se caractérisent par une seule valeur propre négative de la matrice Hessienne (matrice des dérivées secondes de l'énergie).

III – 4 . Grandeurs caractéristiques de l'état fondamental des monomères acrylates

III – 4 – 1 . Stabilité relative des monomères acrylates.

Dans le tableau 9 nous avons reporté les valeurs des énergies B3LYP/6-31G* des différents monomères diacrylates. Les résultats de ce tableau mettent bien en évidence l'effet stabilisant du groupement méthyle, en effet les valeurs des énergies B3LYP/6-31G* des composés méthylés (BIS-MA, BIS-GMA, TEGMA) sont toutes inférieures à celles des composés de base correspondants (BIS-AA, BIS-GAA, TEGAA). De plus nous remarquons que la stabilité des monomères acrylates obtenus par réaction de l'acide acrylique sur un alcool dépend de la nature de cet alcool. Nous relevons que les monomères issus du Bis-phénol diglycidyléther (BIS-GAA et BIS-GMA) et du Bisphénol (BIS-AA et BIS-MA) sont plus stables que ceux obtenus à partir du triéthylène glycol (TEGAA et TEGMA).

Tableau 9. Energies B3LYP/6-31G* des monomères diacrylates.

monomère	Energie B3LYP/6-31G* en u.a
BIS-AA	-1113.14720
BIS-MA	-1191.78579
BIS-GAA	-1649.85652
BIS-GMA	-1728.50902
TEGAA	-919.39648
TEGMA	-998.03615

III – 4 – 2 . Géométrie optimisée des monomères (PM3/UHF et B3LYP/6-31G*)

Dans les tableaux 10, 11 et 12 nous donnons les valeurs optimisées PM3/UHF des principaux paramètres géométriques autour de la double terminale; de même que les valeurs obtenues au moyen de la théorie B3LYP/6-31G* ; l'examen de ces tableaux montre que :

-les deux branches du BIS-AA et du BIS-MA reliées par le Carbone n°12 restent planes après optimisation. Cependant on note une déviation des deux plans l'un par rapport à l'autre : l'angle $\alpha(16,15,12,9)$ de torsion obtenu après optimisation de la géométrie égale à 84 degrés (en PM3/UHF) et à 52 degrés (en B3LYP/6-31G*), est différent de 0 et de 180 degrés, de même que pour le BIS-GAA et le BIS-GMA.

-une structure en zig-zag régulière est obtenue après optimisation pour le TEGAA et le TEGMA.

- le groupement méthyle n'a pratiquement aucun effet sur la géométrie des monomères acrylates. On n'observe aucune variation notable des paramètres géométriques lorsqu'on passe du monomère du base au monomère méthylé. Par les deux méthodes utilisées, l'effet du groupement méthyle sur la géométrie se manifeste, dans tous les cas par une légère modification des valeurs des paramètres géométriques : il n'influe pratiquement pas sur les longueurs de liaison alors qu'une faible variation des angles est notée.

Tableau 10. Principaux paramètres géométriques PM3/UHF et B3LYP/6-31G* autour de la double liaison terminale du BIS-AA et du BIS-MA

Paramètres géométriques		BIS-AA		BIS-MA	
		PM3/UHF	B3LYP/6-31G*	PM3/UHF	B3LYP/6-31G*
distance	r21	1.32	1.33	1.33	1.33
	r228	1.09	1.08	1.48	1.50
	r32	1.48	1.48	1.49	1.49
	r43	1.21	1.21	1.21	1.21
	r53	1.37	1.36	1.37	1.37
	r65	1.39	1.39	1.39	1.39
	r76	1.39	1.39	1.39	1.39
	r87	1.38	1.39	1.38	1.39
	r98	1.39	1.39	1.39	1.40
angle de valence	a321	121.6	120.5	120.9	116.7
	a432	128.4	125.9	127.7	125.6
	a532	111.6	109.2	111.8	110.2
	a653	118.5	121.7	118.5	121.3
	a765	119.9	123.7	119.8	123.4
	a876	118.7	118.9	118.7	119.0
	a987	121.1	121.9	121.1	121.9
	a1098	119.0	117.4	119.0	117.4
angle de torsion	d4321	1.6	0.1	103.2	0.5
	d5321	-178.3	-179.6	-77.0	-179.3
	d6532	179.7	179.3	179.6	179.6
	d8765	173.6	176.4	173.7	176.2
	d9876	0.0	0.1	0.0	-0.1
	d10987	-0.4	0.0	-0.4	0.0
	d11653	-100.2	-140.9	-98.9	-137.9

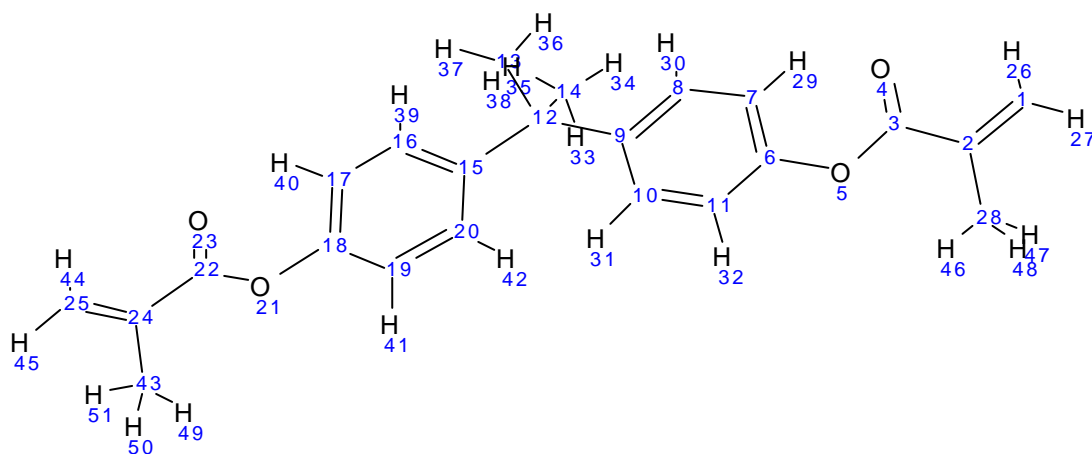
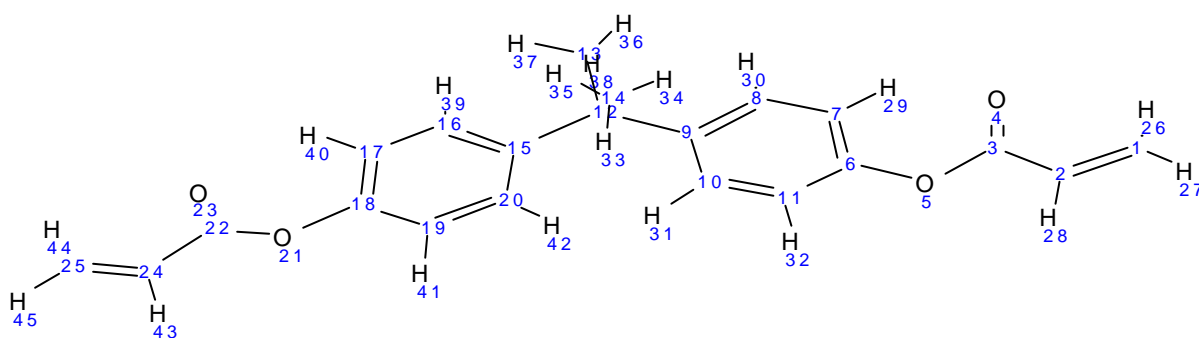


Tableau 11. Principaux paramètres géométriques PM3/UHF et B3LYP/6-31G* autour de la double liaison terminale du BIS-GAA et du BIS-GMA

Paramètres géométriques		BIS-GAA		BIS-GMA	
		PM3/UHF	B3LYP/6-31G*	PM3/UHF	B3LYP/6-31G*
distance	r21	1.32	1.33	1.33	1.33
	r32	1.47	1.49	1.49	1.49
	r43	1.21	1.21	1.21	1.21
	r53	1.36	1.36	1.36	1.35
	r65	1.41	1.43	1.42	1.43
	r76	1.54	1.52	1.54	1.51
	r87	1.54	1.52	1.54	1.52
	r97	1.41	1.41	1.41	1.41
angle de valence	a321	122.0	119.7	121.0	121.1
	a432	128.2	123.0	127.5	123.5
	a532	123.7	118.6	112.6	113.4
	a653	120.4	122.5	118.3	115.5
	a765	111.1	107.5	106.3	107.7
	a876	109.0	110.9	109.0	110.7
	a976	106.6	107.7	106.6	108.2
	a1087	106.4	105.6	111.5	105.5
angle de torsion	d4321	5.1	0.8	-113.9	-176.1
	d5321	182.8	-179.5	66.7	4.0
	d6532	6.5	0.0	-177.6	-178.1
	d8765	150.0	164.9	155.4	170.0
	d9765	-89.7	-74.2	-83.9	-68.9
	d10876	-170.6	176.2	-159.7	176.4
	d111087	-168.5	-176.0	-89.7	-176.0

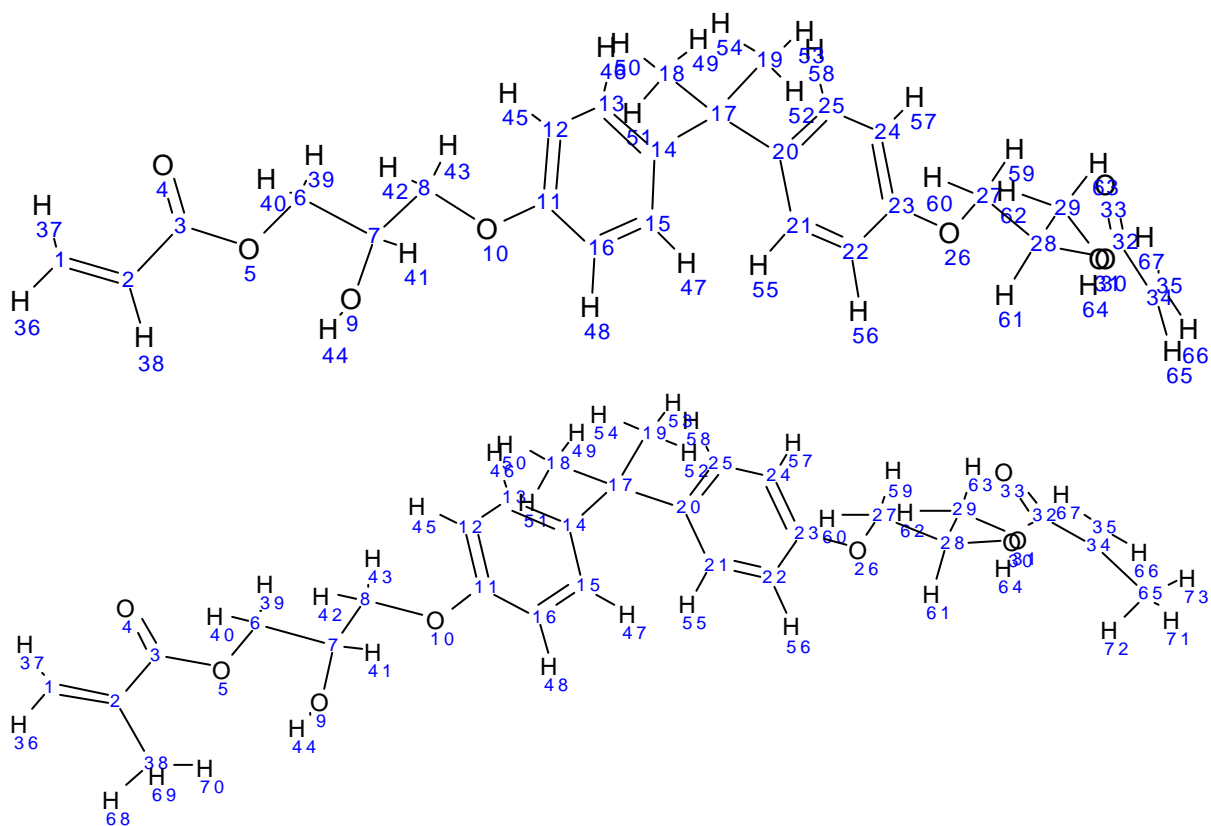
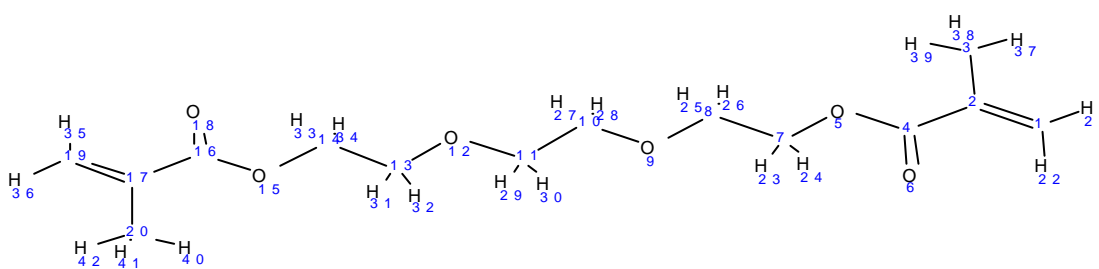
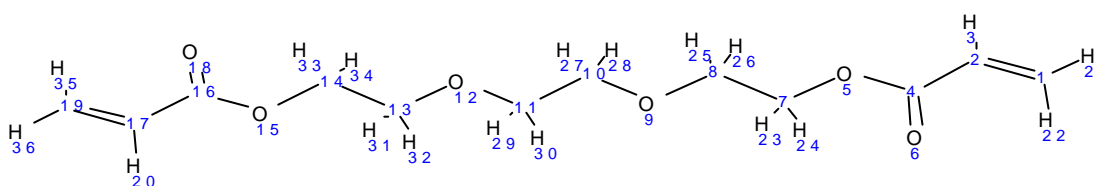


Tableau 12. Principaux paramètres géométriques PM3/UHF et B3LYP/6-31G* autour de la double liaison terminale du TEGAA et TEGMA.

Paramètres géométriques		TEGAA		TEGMA	
		PM3/UHF	B3LYP/6-31G*	PM3/UHF	B3LYP/6-31G*
distance	r21	1.32	1.33	1.33	1.33
	r24	1.48	1.48	1.48	1.49
	r54	1.37	1.35	1.36	1.35
	r64	1.21	1.21	1.21	1.21
	r75	1.41	1.43	1.41	1.43
	r87	1.53	1.52	1.53	1.52
	r98	1.41	1.41	1.41	1.41
angle de valence	a321	121.5	120.6	123.6	123.8
	a421	112.1	110.5	121.0	116.9
	a542	128.1	125.9	112.3	111.1
	a642	119.8	115.6	127.4	125.4
	a754	108.5	106.4	119.8	116.5
	a875	105.8	106.5	111.5	110.6
	a987	112.8	114.8	105.8	106.7
	a8910	105.9	112.2	112.8	113.2
angle de torsion	d5421	-0.4	-0.1	74.2	-179.8
	d6421	-178.1	179.9	-105.7	0.2
	d7542	-82.4	179.5	-178.4	-178.5
	d8754	-165.2	-179.5	-82.4	-85.5
	d9875	-176.3	-174.3	-165.2	-173.5
	d10987	-179.2	-82.9	-176.2	-177.6



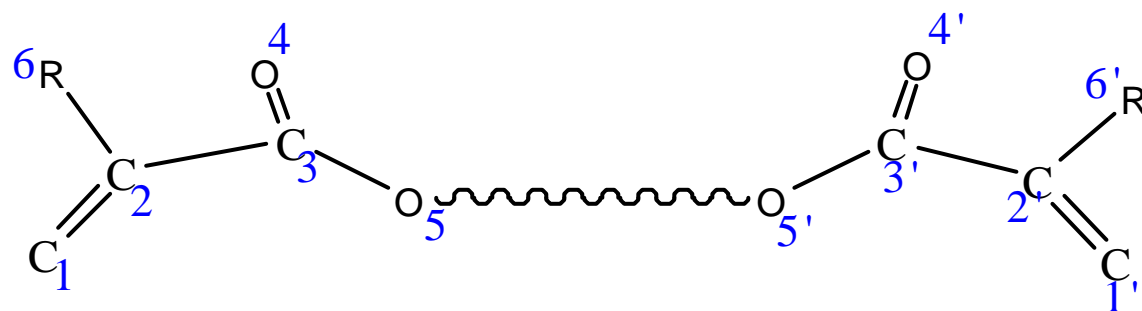
III – 4 – 3 . Distributions de charge électronique :

Les valeurs des charges nettes de Mulliken PM3/UHF et B3LYP/6-31G* des Carbones 1, 2 ou 1', 2' des deux doubles liaisons terminales ainsi que celles des atomes 3, 4, 5, 6 et 3', 4', 5', 6' autour de celles-ci sont rassemblées dans le tableau 13 pour tous les monomères.

L'examen de ce tableau montre que chacune des deux méthodes signale que les deux doubles liaisons terminales et les liaisons qui leur sont adjacentes ont la même polarisation avec une distribution de charge électronique à peu près identique sur les deux branches ; nous retrouvons par les deux méthodes, la charge positive du C3 et C3' dûe à la proximité des O4, O5, et O4', O5' fortement électro-négatifs. Cependant nous remarquons que la méthode PM3/UHF conduit à une polarité de la double liaison, inverse de celle obtenue par la méthode DFT (B3LYP/6-31G*) sauf pour les monomères méthylés (R=CH₃). Ce résultat n'est pas surprenant car il est bien connu que les méthodes basées sur l'approximation NDDO paramétrées pour bien rendre compte des enthalpies de formation, reproduisent mal les distributions de charge électronique.

Tableau 13.Charges atomiques nettes autour des sites réactifs des monomères (en unité e).

Atome	BIS-AA		BIS-MA		BIS-GAA		BIS-GMA		TEGAA		TEGMA	
	PM3/UHF	B3LYP	PM3/UHF	B3LYP	PM3/UHF	B3LYP	PM3/UHF	B3LYP	PM3/UHF	B3LYP	PM3/UHF	B3LYP
C 1	-0.224	-0.300	-0.266	-0.355	-0.209	-0.300	-0.264	-0.369	-0.223	-0.301	-0.267	-0.356
C 2	-0.299	-0.137	-0.163	0.122	-0.317	-0.157	-0.165	0.124	-0.300	-0.134	-0.162	0.126
C 3	0.437	0.601	0.445	0.582	0.427	0.600	0.451	0.600	0.437	0.612	0.445	0.587
O 4	-0.376	-0.471	-0.366	-0.471	-0.357	-0.455	-0.391	-0.490	-0.393	-0.486	-0.383	-0.478
O 5	-0.226	-0.534	-0.222	-0.537	-0.246	-0.456	-0.265	-0.476	-0.273	-0.484	-0.270	-0.488
C 6	----	----	-0.263	-0.503	----	----	-0.262	-0.500	----	----	-0.262	-0.503
C 6'	----	----	-0.263	-0.500	----	----	-0.263	-0.510	----	----	-0.268	-0.504
O 5'	-0.238	-0.537	-0.222	-0.540	-0.287	-0.500	-0.284	-0.484	-0.276	-0.482	-0.271	-0.487
O 4'	-0.283	-0.465	-0.367	-0.465	-0.392	-0.483	-0.381	-0.500	-0.387	-0.486	-0.382	-0.482
C 3'	0.437	0.604	0.445	0.588	0.446	0.617	0.453	0.596	0.441	0.612	0.449	0.592
C 2'	-0.371	-0.135	-0.163	0.120	-0.301	-0.136	-0.163	0.127	-0.280	-0.135	-0.162	0.126
C 1'	-0.227	-0.308	-0.265	-0.366	-0.217	-0.298	-0.265	-0.354	-0.239	-0.300	-0.263	-0.356



avec R=CH3 ou H

III – 5 . Etude quantique de la photopolymérisation des monomères diacrylates

Les monomères diacrylates qui entrent dans la composition chimique des résines dentaires⁵ polymérisent facilement en présence d'un amorceur et par un processus photochimique (rayonnement UV) pour donner des matériaux réticulés. La synthèse de ces composés diacrylates est bien maîtrisée, de même que leur réaction de polymérisation pour lesquels nous disposons de quelques valeurs expérimentales⁶. Le but de cette étude est d'utiliser une méthode quantique accessible à l'expérimentateur, peu coûteuse en temps calcul pour reproduire au mieux les grandeurs thermodynamiques et cinétiques de la photopolymérisation réticulée de cette série de monomères diacrylates. Une approche statique de la réactivité sera tout d'abord envisagée pour examiner la distribution de densité de spin électronique dans les radicaux obtenus après addition radicalaire sur les différents monomères diacrylates. La méthode semi-empirique PM3 sans contrainte de spin sera utilisée comme point de départ pour étudier la structure de l'état de transition et de l'état final des différentes étapes de la polymérisation. Pour cela, après étude de l'étape d'amorçage et de la stabilité relative des radicaux amorceurs, nous considérerons l'étape d'initiation pour laquelle nous nous proposons de déterminer l'enthalpie de réaction et l'énergie d'activation, et de déterminer les structures de l'état de transition et d'équilibre correspondants.

III-5-1. Approche statique de la réactivité¹¹

L'étude de la réactivité des monomères vinyliques peut être abordée, dans un premier temps, sur la seule base de la structure électronique de l'état fondamental de ces molécules. Ce type d'approche permet généralement une prédiction assez correcte des sites d'attaque nucléophile, électrophile et radicalaire. En effet, on peut considérer, en première approximation, qu'un réactif électrophile se dirigera préférentiellement vers le sommet de plus grande densité électronique (de charge négative), alors qu'un réactif nucléophile s'orientera vers un sommet chargé positivement.

Les coefficients et énergies des orbitales moléculaires (OM) \mathbf{f}_k étant respectivement notés c_{rK} et e_K , et les orbitales atomiques (OA) \mathbf{j}_r , on a les relations .

$$\mathbf{f}_k = \sum_r \mathbf{j}_r c_{rK}$$

avec

$$\hat{h}\mathbf{f}_k = e_k \mathbf{f}_k$$

\hat{h} représente l'opérateur hamiltonien monoélectronique de la méthode empirique ou semi-empirique utilisée.

Si n est le nombre total d'OA ou d'OM, m le nombre d'OM occupées, u_k le degré d'occupation de l'OM f_k , Z_R le nombre d'électrons apportés par l'atome R, les différents indices de réactivité, se définissent comme suit :

densité électronique orbitale q_r

$$q_r = \sum_{k=1} u_k c_{rk}^2$$

densité électronique atomique Q_R

$$Q_R = \sum_{r \in R} q_r$$

charge atomique nette C_R :

$$C_R = Z_R - Q_R$$

densité d'électron frontière f_r :

on appelle orbitales frontières, la dernière OM occupée f_m et la première OM vacante f_{m+1} ; ainsi on définit :

$$\begin{aligned} f_r^+ &= 2c_{rm}^2 \\ f_r^- &= 2c_{r,m+1}^2 \\ f_r &= \frac{1}{2}(f_r^+ + f_r^-) \end{aligned}$$

f_r^+ , f_r^- , f_r , peuvent être utilisés comme indices de réactivité, respectivement, dans le cas d'une attaque électrophile, nucléophile et radicalaire.

En méthode de HUCKEL, d'autres indices peuvent être définis :

- l'ordre de liaison π qui mesure le caractère p de chaque liaison.

$$P_{rs} = \sum_{K=1} u_K c_{rK} c_{sK}$$

- l'indice de valence libre F_r qui mesure "l'affinité résiduelle" de chaque atome, c'est-à-dire son aptitude à échanger de nouvelles liaisons.

$$F_r = N_r - \sum_{rs} P_{rs}$$

où N_r est une constante caractéristique de chaque type d'atome.

- Les indices de superpolarisabilité S_r mesurent l'énergie de stabilisation \mathbf{p} résultant d'une interaction de type \mathbf{p} , entre un atome r de la molécule et un réactif monocentre de nature électrophile (S_r^+), nucléophile (S_r^-) ou radicalaire (S_r^\cdot). Un réactif donné se dirigera préférentiellement vers le sommet de plus grande super délocalisabilité.

$$S_r^+ = \sum_{K=1}^m \frac{2c_{rK}^2}{-X_K \mathbf{b}_0}$$

$$S_r^- = \sum_{j=m+1}^n \frac{2c_{rj}^2}{X_j \mathbf{b}_0}$$

$$S_r^\cdot = \frac{1}{2}(S_r^+ + S_r^-)$$

l'énergie e_K de l'OM \mathbf{f}_K étant écrite sous la forme :

$$e_K = \mathbf{a}_0 - X_K \mathbf{b}_0$$

\mathbf{a}_0 et \mathbf{b}_0 représente l'intégrale coulombienne et de résonance de la méthode de HUCKEL traditionnelle.

La densité électronique de spin

la densité de spin électronique sur un atome T (\mathbf{r}_T^{spin}) est l'excédent de densité de spin \mathbf{a} par rapport à celle de spin \mathbf{b} sur cet atome. Si on note \mathbf{r}_T^a la densité électronique de spin \mathbf{a} sur l'atome T et \mathbf{r}_T^b la densité électronique de spin \mathbf{b} sur le même atome on a :

$$\mathbf{r}_T^{spin} = \mathbf{r}_T^a - \mathbf{r}_T^b$$

$$\mathbf{r}_T^a = \sum_{t(T)}^{na} \mathbf{r}_t^a = \sum_{t(T)}^{na} \sum_u^n P_{tu}^a S_{tu}$$

$$\mathbf{r}_T^b = \sum_{t(T)}^{nb} \mathbf{r}_t^b = \sum_{t(T)}^{nb} \sum_u^n P_{tu}^b S_{tu}$$

où \mathbf{r}_t^a est la densité de spin \mathbf{a} sur l'orbitale t .

r_t^b est la densité de spin b sur l'orbitale t .

P_{tu}^a et P_{tu}^b sont respectivement les éléments de la matrice densité de spin a et de spin b dont l'expression est :

$$P_{tu}^a = \sum_k^{occ^a} C_{tk}^a C_{uk}^a$$

$$P_{tu}^b = \sum_k^{occ^b} C_{tk}^b C_{uk}^b$$

ces grandeurs sont obtenues, comme pour la densité électronique, au moyen de l'analyse de population de Mulliken et peuvent être utilisées comme indices statiques de réactivité pour des systèmes à couches ouvertes et en particulier sur l'étude des réactions d'addition radicalaire.

III – 5 – 2 . Distribution de la densité électronique de spin dans les radicaux obtenus après addition radicalaire sur les monomères diacrylates

Nous nous proposons d'examiner la variation de la densité électronique de spin atomique dans les différents monomères acrylates après addition d'un radical sur la double liaison terminale de ceux-ci. Les valeurs PM3/UHF reportées dans les tableaux 14 à 19 sont donc relatives uniquement aux atomes du monomère acrylate avant et après addition du radical considéré qui est le R1. radical amorceur utilisé plus loin. L'examen de ces valeurs fait apparaître pour tous les monomères :

- que seuls les atomes autour de la double liaison subissent l'addition du radical : par exemple dans le BIS-AA et le BIS-MA, nous observons une importante variation de la densité électronique de spin des atomes C1, C2, C3, O4, H26, H27, C28 avant et après addition du radical et ce, quelque soit le type d'addition envisagée, sur le carbone 1 ou le carbone 2 (valeurs en gras dans les tableaux).

- une forte densité de spin du carbone 1 (1.2565 par exemple pour le C1 du BIS-AA) ou du carbone 2 (1.1401 pour C2 dans le BIS-AA) selon que l'addition se fasse sur le carbone 2 ou le carbone 1 respectivement.

- que l'addition du radical sur le carbone 2 aboutit à des valeurs de densité de spin du carbone 1 supérieure à celles du carbone 2 (lors de l'addition sur le carbone 1). En d'autres termes la densité de spin du carbone du radical primaire obtenue est plus importante que celle du carbone du radical secondaire ou tertiaire. L'électron non apparié semble donc mieux se localiser lorsque le radical est primaire que lorsqu'il ne l'est pas. De plus, nous notons dans le

radical secondaire ou tertiaire résultant de l'addition sur le carbone 1, une délocalisation du spin électronique sur les atomes autour du site réactif (valeurs soulignées dans les tableaux) alors que cette tendance n'apparaît pas dans le radical primaire. Ce résultat semble être à l'origine de la plus grande stabilité des radicaux tertiaires et secondaires par rapport aux radicaux primaires.

- dans le cas de l'addition sur le carbone sur le carbone 1, une diminution des valeurs des densités de spin des atomes directement liés aux carbones 1 et 2 lorsqu'on passe du radical acrylate au radical méthacrylate due à une délocalisation du spin électronique sur les atomes du groupement CH₃ directement lié au carbone 2 de la double liaison, en faveur d'un effet stabilisant du groupement méthyle par délocalisation électronique (effet d'hyperconjugaison). La tendance inverse est observée lorsque l'addition radicalaire se fait sur le carbone 2 aboutissant à un radical primaire.

Tableau 14. Distribution de la densité de spin PM3/UHF avant et après addition du radical sur le BIS-AA

addition atome		avant	en 1	en 2	addition atome		avant	en 1	en 2
1	C	0.000418	<u>-0.146813</u>	1.256524	24	C	0.000793	0.000659	0.000654
2	C	-0.000208	<u>1.140140</u>	-0.146964	25	C	-0.000607	-0.000858	-0.000850
3	C	0.005893	<u>-0.155640</u>	0.012755	26	H	-0.000036	0.046408	-0.107313
4	O	-0.000073	<u>0.141638</u>	-0.002494	27	H	-0.000006	0.063656	-0.108687
5	O	-0.006851	0.004035	0.007034	28	H	0.000008	-0.098209	0.061039
6	C	0.140912	-0.150623	-0.134925	29	H	0.012207	-0.012827	-0.011707
7	C	-0.146790	0.154050	0.140810	30	H	-0.012901	0.013509	0.012380
8	C	0.148638	-0.155882	-0.142591	31	H	-0.012360	0.012962	0.011870
9	C	-0.152858	0.160106	0.146753	32	H	0.012252	-0.012875	-0.011731
10	C	0.147507	-0.154767	-0.141554	33	H	0.000401	-0.000408	-0.000387
11	C	-0.147303	0.154595	0.141145	34	H	0.000944	-0.000969	-0.000920
12	C	0.029103	-0.029889	-0.028338	35	H	0.000869	-0.000898	-0.000847
13	C	-0.007317	0.007584	0.007102	36	H	0.000687	-0.000709	-0.000669
14	C	-0.006094	0.006233	0.005885	37	H	0.000929	-0.000956	-0.000899
15	C	-0.152157	0.153117	0.150401	38	H	0.000872	-0.000887	-0.000848
16	C	0.150291	-0.151162	-0.148570	39	H	-0.012991	0.013068	0.012843
17	C	-0.148914	0.149746	0.147210	40	H	0.012390	-0.012460	-0.012248
18	C	0.143003	-0.143808	-0.141359	41	H	0.012409	-0.012478	-0.012265
19	C	-0.149127	0.149961	0.147411	42	H	-0.013002	0.013077	0.012850
20	C	0.150136	-0.151004	-0.148416	43	H	0.000181	-0.000182	-0.000179
21	O	-0.007030	0.007098	0.006980	44	H	-0.000074	0.000079	0.000078
22	C	0.006024	-0.006082	-0.005981	45	H	-0.000064	0.000070	0.000069
23	O	-0.000103	0.000114	0.000114	-----	-----	-----	-----	-----

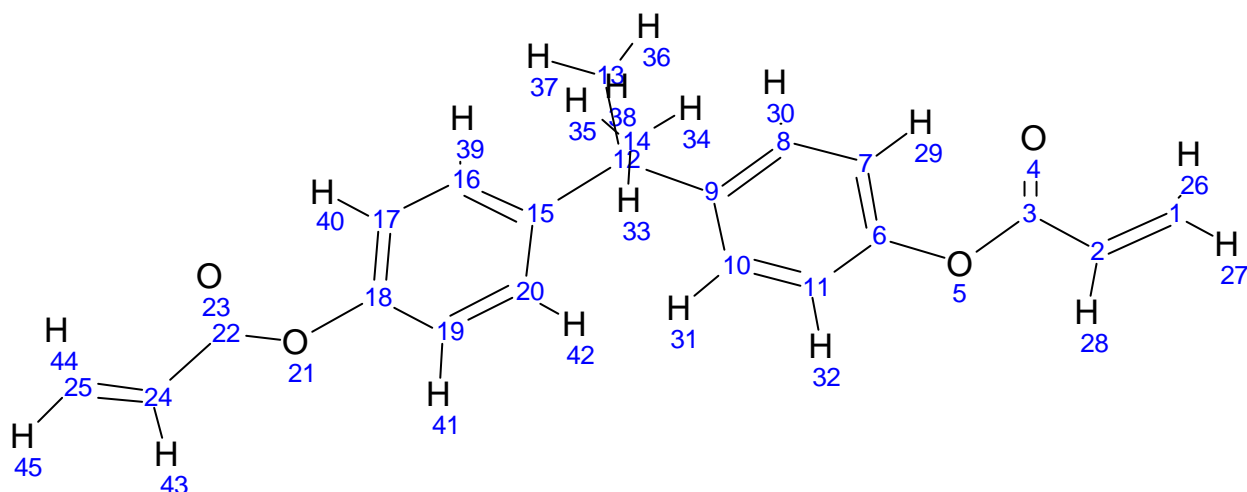


Tableau 15. Distribution de la densité de spin PM3/UHF avant et après addition du radical sur le BIS-MA

addition atome		avant	en 1	en 2	addition atome	avant	en 1	en 2	
1	C	0.001631	<u>-0.130167</u>	1.267453	27	H	-0.000143	0.036795	-0.109238
2	C	-0.001247	<u>1.084913</u>	-0.130716	28	C	0.000221	-0.143079	0.055050
3	C	0.005898	<u>-0.144331</u>	0.019361	29	H	0.012117	-0.013003	0.012049
4	O	-0.000059	<u>0.127183</u>	-0.002758	30	H	-0.012802	0.013671	-0.012734
5	O	-0.006875	0.003437	-0.006791	31	H	-0.012267	0.013119	-0.012220
6	C	0.139841	-0.152051	0.139570	32	H	0.012164	-0.013006	0.012100
7	C	-0.145678	0.156052	-0.144902	33	H	0.000400	-0.000409	0.000394
8	C	0.147515	-0.157683	0.146800	34	H	0.000940	-0.000975	0.000936
9	C	-0.151749	0.161978	-0.150999	35	H	0.000866	-0.000906	0.000864
10	C	0.146395	-0.156628	0.145710	36	H	0.000684	-0.000714	0.000683
11	C	-0.146184	0.156272	-0.145439	37	H	0.000924	-0.000962	0.000918
12	C	0.028997	-0.030082	0.028869	38	H	0.000869	-0.000888	0.000861
13	C	-0.007281	0.007666	-0.007261	39	H	-0.012992	0.013081	-0.012948
14	C	-0.006069	0.006234	-0.005998	40	H	0.012389	-0.012471	0.012346
15	C	-0.152181	0.153319	-0.151677	41	H	0.012418	-0.012496	0.012373
16	C	0.150305	-0.151315	0.149791	42	H	-0.013001	0.013089	-0.012955
17	C	-0.148921	0.149887	-0.148406	43	C	0.000227	-0.000229	0.000226
18	C	0.143000	-0.143953	0.142510	44	H	-0.000146	0.000150	-0.000148
19	C	-0.149163	0.150127	-0.148644	45	H	-0.000143	0.000150	-0.000146
20	C	0.150142	-0.151157	0.149630	46	H	-0.000060	0.051424	0.029528
21	O	-0.006997	0.007129	-0.007012	47	H	-0.000008	-0.010909	-0.008732
22	C	0.006016	-0.006121	0.006024	48	H	-0.000062	-0.014397	-0.035769
23	O	-0.000048	0.000082	-0.000063	49	H	-0.000061	0.020181	0.039531
24	C	-0.001272	0.001331	-0.001302	50	H	-0.000008	0.019356	-0.109238
25	C	0.001662	-0.001740	0.001698	51	H	-0.000063	-0.019324	0.055050
26	H	-0.000141	0.010311	-0.107880	-----	-----	-----	-----	

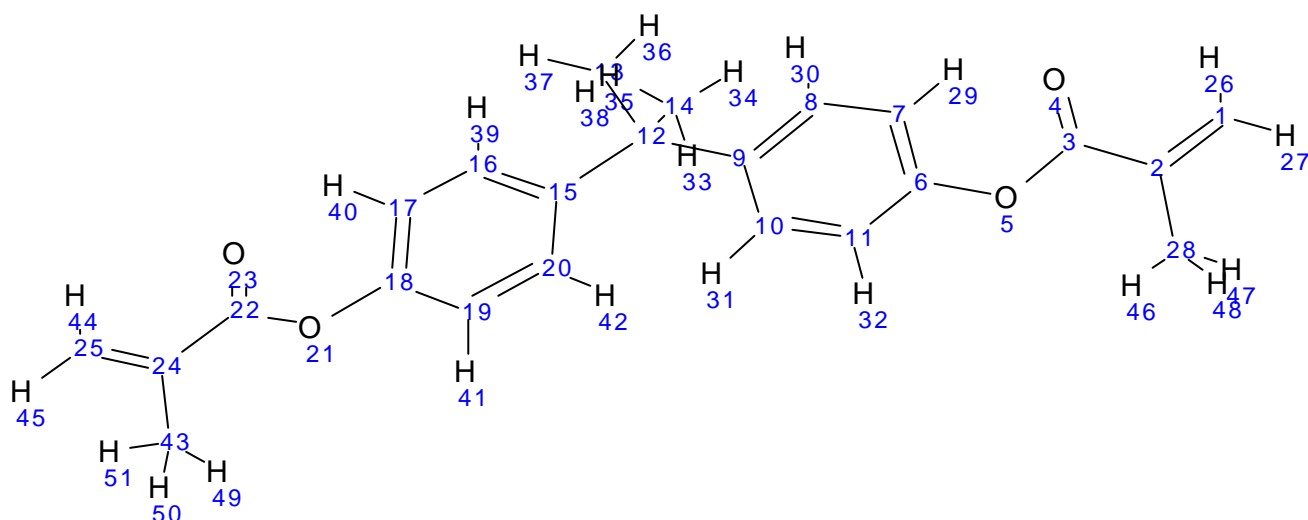


Tableau 16. Distribution de la densité de spin PM3/UHF avant et après addition du radical sur le BISGAA

addition atome		avant	en 1	en 2	addition atome		avant	en 1	en 2
1	C	-0.000001	<u>-0.145433</u>	1.255677	35	C	0.000001	-0.000001	0.000004
2	C	0.000001	<u>1.144164</u>	-0.150885	36	H	0.000000	0.070241	0.066728
3	C	0.000001	<u>-0.161335</u>	0.018462	37	H	0.000000	0.035729	0.000001
4	O	0.000002	<u>0.157588</u>	-0.003418	38	H	0.000000	-0.102095	-0.108240
5	O	-0.000005	-0.001512	0.000522	39	H	-0.000008	0.002431	-0.107171
6	C	0.000212	-0.002370	0.000494	40	H	-0.000022	0.000051	-0.000041
7	C	-0.001023	0.000585	0.000954	41	H	0.000075	-0.000089	-0.000050
8	C	0.008459	-0.008455	0.001639	42	H	-0.000970	0.000970	-0.000064
9	O	0.000014	0.000002	0.000102	43	H	-0.000025	0.000020	-0.000731
10	O	-0.006127	0.006155	0.006456	44	H	-0.000011	0.000015	-0.000666
11	C	0.168428	-0.168322	0.186811	45	H	0.014812	-0.014796	-0.000097
12	C	-0.176654	0.176512	-0.199763	46	H	-0.014821	0.014801	0.017170
13	C	0.176068	-0.175896	0.199247	47	H	-0.015377	0.015365	-0.016709
14	C	-0.183104	0.182947	-0.208402	48	H	0.014601	-0.014589	-0.017295
15	C	0.177290	-0.177158	0.199842	49	H	0.000843	-0.000841	0.016730
16	C	-0.175736	0.175583	-0.200900	50	H	0.001032	-0.001031	0.000926
17	C	0.035417	-0.035360	0.038979	51	H	0.001107	-0.001106	0.001135
18	C	-0.007136	0.007139	-0.007955	52	H	0.000477	-0.000478	0.001234
19	C	-0.008929	0.008916	-0.009929	53	H	0.001067	-0.001064	0.000538
20	C	-0.188166	0.187693	-0.199633	54	H	0.001147	-0.001146	0.001171
21	C	0.184687	-0.184227	0.194892	55	H	-0.015982	0.015943	0.001259
22	C	-0.182171	0.181687	-0.193958	56	H	0.015433	-0.015392	-0.016838
23	C	0.169051	-0.168562	0.181627	57	H	0.015444	-0.015404	0.016671
24	C	-0.185051	0.184578	-0.195581	58	H	-0.015740	0.015699	0.016304
25	C	0.182492	-0.182013	0.194256	59	H	0.000598	-0.000605	-0.016757
26	O	0.008014	-0.008070	0.005874	60	H	0.000544	-0.000554	-0.000694
27	C	0.000099	-0.000066	0.001784	61	H	0.000044	-0.000043	-0.000711
28	C	-0.000370	0.000374	0.001137	62	H	-0.000001	0.000001	-0.000153
29	C	-0.000022	0.000024	-0.000080	63	H	0.000000	0.000000	0.000010
30	O	0.000008	-0.000008	-0.000014	64	H	-0.000006	-0.000001	-0.000001
31	O	-0.000004	0.000004	0.000015	65	H	0.000000	0.070241	0.000051
32	C	-0.000001	0.000001	0.000000	66	H	0.000000	0.035729	0.000000
33	O	0.000000	0.000000	0.000000	67	H	0.000000	-0.102095	0.000000
34	C	-0.000002	0.000002	-0.000002					

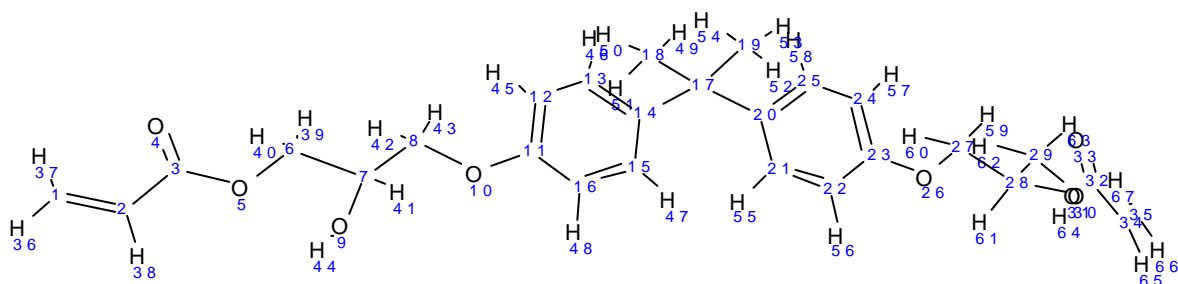


Tableau 17. Distribution de la densité de spin PM3/UHF avant et après addition du radical sur le BIS -GMA

addition atome		avant	en 1	en 2	addition atome		avant	en 1	en 2
1	C	-0.000003	-0.131880	1.266642	38	C	0.000000	-0.143598	0.013166
2	C	-0.000003	1.093003	-0.137919	39	C	0.000000	0.000000	0.000000
3	C	-0.000009	-0.129752	0.040352	40	H	0.000009	0.000280	-0.000068
4	O	0.000000	0.107642	-0.001892	41	H	0.000011	0.000276	-0.000046
5	O	-0.000010	-0.000228	0.001176	42	H	0.000071	-0.000108	-0.000065
6	C	-0.000138	-0.002967	0.000671	43	H	0.000730	-0.000729	-0.000733
7	C	-0.000956	0.001283	0.000952	44	H	0.000674	-0.000652	-0.000682
8	C	-0.001648	0.001412	0.001717	45	H	0.000087	-0.000074	-0.000081
9	O	-0.000090	0.000078	0.000083	46	H	-0.017170	0.017211	0.017104
10	O	-0.006302	0.006295	0.006153	47	H	0.016709	-0.016747	-0.016650
11	C	-0.186932	0.187476	0.186370	48	H	0.017296	-0.017336	-0.017232
12	C	0.199768	-0.200260	-0.199047	49	H	-0.016732	0.016774	0.016670
13	C	-0.199219	0.199674	0.198487	50	H	-0.000926	0.000927	0.000923
14	C	0.208346	-0.208818	-0.207557	51	H	-0.001133	0.001131	0.001125
15	C	-0.199847	0.200330	0.199122	52	H	-0.001232	0.001231	0.001225
16	C	0.200901	-0.201425	-0.200178	53	H	-0.000537	0.000538	0.000532
17	C	-0.038934	0.038938	0.038753	54	H	-0.001172	0.001173	0.001168
18	C	0.007940	-0.007924	-0.007880	55	H	-0.001259	0.001259	0.001252
19	C	0.009929	-0.009942	-0.009887	56	H	0.016808	-0.016771	-0.016717
20	C	0.199278	-0.198863	-0.198272	57	H	-0.016640	0.016599	0.016551
21	C	-0.194540	0.194108	0.193521	58	H	-0.016274	0.016236	0.016187
22	C	0.193605	-0.193134	-0.192600	59	H	0.016728	-0.016688	-0.016640
23	C	-0.181273	0.180786	0.180315	60	H	0.000691	-0.000687	-0.000686
24	C	0.195218	-0.194766	-0.194194	61	H	0.000709	-0.000704	-0.000703
25	C	-0.193903	0.193448	0.192896	62	H	0.000152	-0.000151	-0.000150
26	O	-0.005886	0.005946	0.005885	63	H	-0.000011	0.000011	0.000011
27	C	-0.001774	0.001749	0.001754	64	H	0.000001	-0.000001	-0.000001
28	C	-0.001133	0.001133	0.001128	65	H	-0.000051	0.000051	0.000051
29	C	0.000080	-0.000080	-0.000080	66	H	0.000000	0.000000	0.000000
30	O	0.000014	-0.000015	-0.000015	67	H	0.000000	0.000000	0.000000
31	O	-0.000015	0.000015	0.000015	68	H	0.000000	0.053170	-0.003315
32	C	0.000001	-0.000001	-0.000001	69	H	0.000000	0.053291	-0.001750
33	O	0.000000	0.000000	0.000000	70	H	0.000000	0.009502	-0.001553
34	C	-0.000003	0.000003	0.000003	71	H	0.000000	0.000000	0.000000
35	C	0.000001	-0.000001	-0.000001	72	H	0.000000	0.000000	0.000000
36	H	0.000000	0.017869	-0.108721	73	H	0.000000	0.000000	0.000000
37	H	0.000000	0.022227	-0.108460					

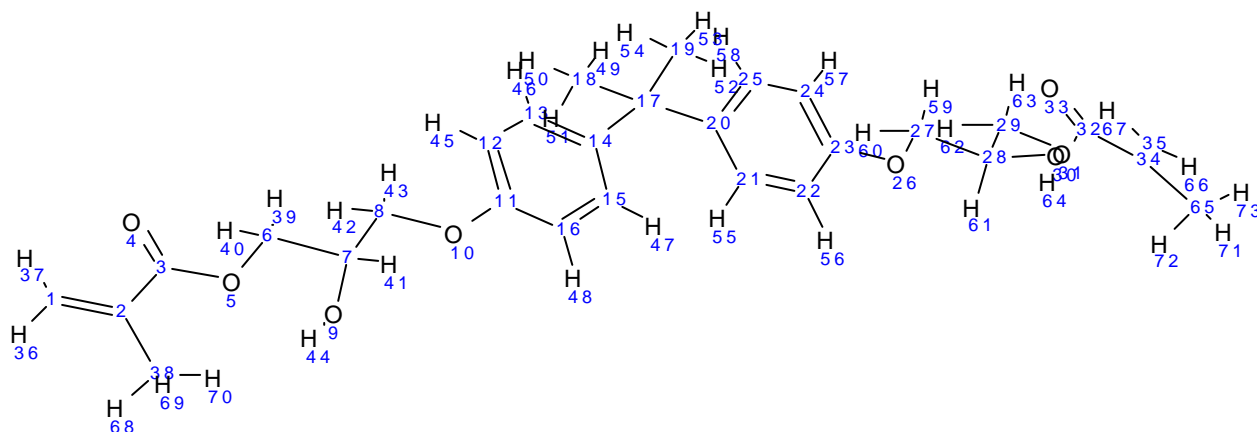


Tableau 18. Distribution de la densité de spin PM3/UHF avant et après addition du radical sur le TEGAA

addition atome		avant	en 1	en 2	addition atome		avant	en 1	en 2
1	C	0.000000	<u>-0.145188</u>	1.257692	19	C	0.000000	0.053376	-0.109045
2	C	0.000000	<u>1.140560</u>	-0.147682	20	H	0.000000	0.055034	-0.106529
3	H	0.000000	<u>-0.145725</u>	0.012630	21	H	0.000000	-0.098138	0.058211
4	C	0.000000	<u>0.135956</u>	-0.000190	22	H	0.000000	0.000387	-0.000001
5	O	0.000000	<u>-0.000912</u>	-0.002404	23	H	0.000000	0.000383	-0.000012
6	O	0.000000	<u>-0.003361</u>	0.000139	24	H	0.000000	0.000004	0.000003
7	C	0.000000	0.000131	-0.000057	25	H	0.000000	0.000004	0.000004
8	C	0.000000	-0.000172	0.000006	26	H	0.000000	-0.000017	0.000000
9	O	0.000000	-0.000025	-0.000001	27	H	0.000000	0.000002	0.000000
10	C	0.000000	0.000004	0.000000	28	H	0.000000	-0.000001	0.000000
11	C	0.000000	-0.000001	0.000000	29	H	0.000000	0.000000	0.000000
12	O	0.000000	0.000000	0.000000	30	H	0.000000	0.000000	0.000000
13	C	0.000000	0.000000	0.000000	31	H	0.000000	0.000000	0.000000
14	C	0.000000	0.000000	0.000000	32	H	0.000000	0.000000	0.000000
15	O	0.000000	0.000000	0.000000	33	H	0.000000	0.000000	0.000000
16	C	0.000000	0.000000	0.000000	34	H	0.000000	0.000000	0.000000
17	C	0.000000	0.000000	0.000000	35	H	0.000000	0.000000	0.000000
18	O	0.000000	0.000000	0.000000	36	H	0.000000	0.000000	0.000000

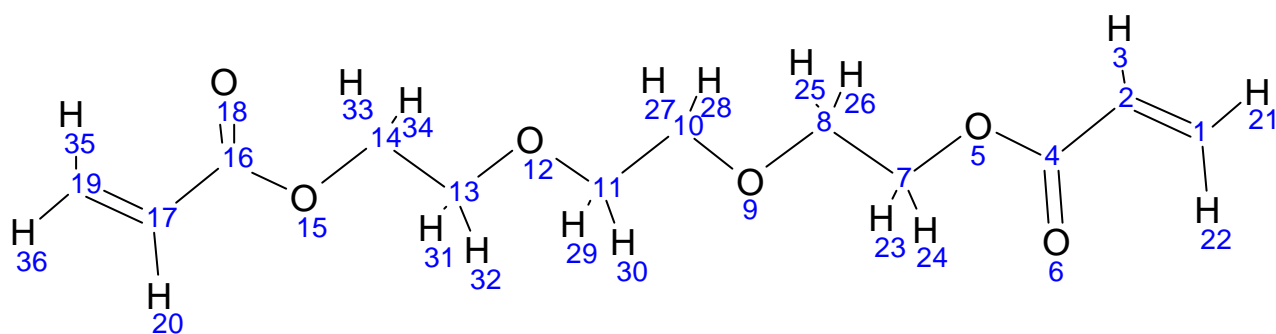
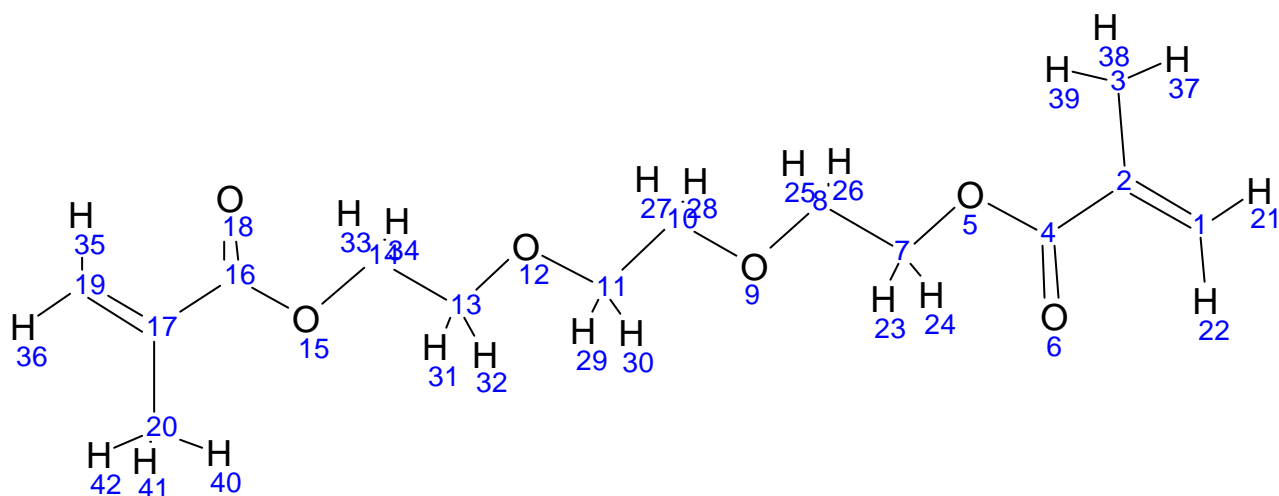


Tableau 19. Distribution de la densité de spin PM3/UHF avant et après addition du radical sur le TEGMA

addition atome		avant	en 1	en 2	addition atome		avant	en 1	en 2
1	C	0.000000	<u>-0.129973</u>	1.265805	22	H	0.000000	0.025173	-0.108480
2	C	0.000000	<u>1.085021</u>	-0.135380	23	H	0.000000	0.011000	-0.002158
3	C	0.000000	<u>-0.143038</u>	0.015143	24	H	0.000000	0.062128	-0.003214
4	C	0.000000	<u>-0.137419</u>	0.047988	25	H	0.000000	0.041792	-0.001501
5	O	0.000000	<u>-0.002786</u>	0.003287	26	H	0.000000	-0.000148	0.000232
6	O	0.000000	<u>0.126513</u>	-0.006039	27	H	0.000000	0.000354	-0.000281
7	C	0.000000	-0.002910	0.002585	28	H	0.000000	-0.000078	0.000008
8	C	0.000000	0.000460	-0.000231	29	H	0.000000	0.000000	0.000013
9	O	0.000000	-0.000066	0.000101	30	H	0.000000	0.000000	-0.000001
10	C	0.000000	0.000007	0.000007	31	H	0.000000	0.000000	-0.000001
11	C	0.000000	-0.000002	0.000007	32	H	0.000000	0.000000	-0.000001
12	O	0.000000	0.000000	0.000001	33	H	0.000000	0.000000	-0.000001
13	C	0.000000	0.000000	0.000000	34	H	0.000000	0.000000	0.000000
14	C	0.000000	0.000000	0.000000	35	H	0.000000	0.000000	0.000000
15	O	0.000000	0.000000	0.000000	36	H	0.000000	0.000000	0.000000
16	C	0.000000	0.000000	0.000000	37	H	0.000000	0.000000	0.000000
17	C	0.000000	0.000000	0.000000	38	H	0.000000	0.000000	0.000000
18	O	0.000000	0.000000	0.000000	39	H	0.000000	0.000000	0.000000
19	C	0.000000	0.000000	0.000000	40	H	0.000000	0.000000	0.000000
20	C	0.000000	0.000000	0.000000	41	H	0.000000	0.000000	0.000000
21	H	0.000000	0.014647	-0.107816	42	H	0.000000	0.000000	0.000000



III – 5 – 3 . Etude de l'étape de photoamorçage et stabilité relative des radicaux issus de la photodissociation

Les amorceurs utilisés expérimentalement pour la photopolymérisation des différents monomères diacrylates sont le DAROCUR 1173 et le BAPO, qui sous l'action d'un rayonnement ultra-violet donnent lieu à la formation de radicaux par coupure homolytique de liaison C – C selon les réactions des figures 14 et 15 précédemment données. Les radicaux R1 \cdot et R2 \cdot issus de la photodissociation ont été traités par les méthodes PM3/UHF et B3LYP/6-31G*. Les valeurs des enthalpies standard de formation PM3/UHF et des énergies B3LYP/6-31G* qui sont reportés sur le tableau 20 montrent que R2 \cdot est plus stable que R1 \cdot (ce qui indique que ce dernier est le plus réactifs) . Par conséquent le radical que nous avons considéré dans la suite de notre étude est R1 \cdot , car d'une part il est plus réactif que R2. , d'autre part étant moins volumineux que R2 \cdot , son approche du centre actif serait plus favorable. Par ailleurs puisque le même ordre de stabilité relative des radicaux a été obtenu au moyen de la théorie B3LYP/6-31G*, nous retenons la méthode semi-empirique PM3/UHF pour entreprendre l'étude de l'étape d'initiation de la réaction de polymérisation de chacun des monomères diacrylates de cette série de composés homologues.

Tableau 20. Enthalpies de formation PM3/UHF^{*} et Energies B3LYP/6-31G* des radicaux obtenus par photodissociation du DAROCURE1173 et du BAPO

Radical	Enthalpie de formation	Energie totale
	PM3/UHF(kcal/mole)	B3LYP/6-31G* (Hartree)
R1.	14.11	-344.92
R2.	-61.28	-573.96

*** programme de calcul : MOPAC97**

III – 5 – 4 . Etude PM3/UHF de l'étape d'initiation de la photopolymérisation des monomères diacrylates

La réaction étudiée est la fixation du radical R1 \cdot sur l'un des deux carbones de la double liaison terminale du monomère. Le modèle d'étude que nous avons considéré consiste en une approche du radical R1. suivant un plan parallèle au plan de la

double liaison, avec possibilité de fixation de $R1\cdot$ sur le carbone 1 ou sur le carbone 2 de la double liaison (figures 16 et 17). Nous nous proposons de déterminer l'énergie d'activation de réaction de l'étape d'initiation et l'enthalpie de cette réaction, et de déterminer les structures d'état de transition et d'équilibre correspondantes. La méthode semi empirique PM3/UHF implantée dans la chaîne de programme GAUSSIAN98 ou dans le programme MOPAC97 a été utilisée pour cela. Les structures d'état de transition et d'énergie minimale ont été optimisées. Un calcul de fréquences nous a permis de vérifier l'existence de ces structures qui se caractérisent par une seule fréquence négative pour une structure d'état de transition et par des constantes de forces toutes positives pour une structure d'énergie minimale.

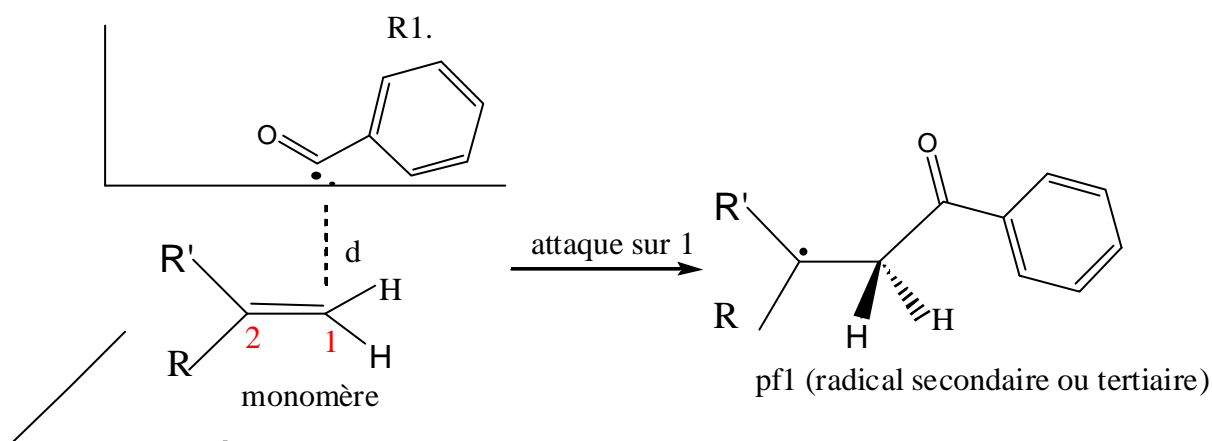


figure 16. Modèle d'approche de $R1\cdot$ du carbone 1

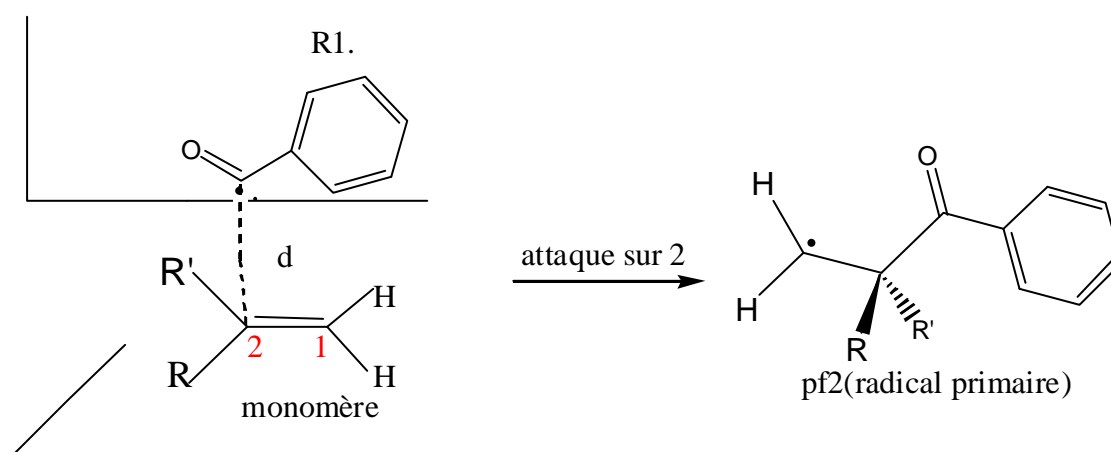


figure 17. Modèle d'approche de $R1\cdot$ du carbone 2

III – 5 – 4 – 1 . Enthalpies de réaction de l'étape d'initiation

Dans le tableau 21 sont reportées les valeurs des enthalpies standards PM3/UHF de la réaction de formation des radicaux résultant de la fixation de R1· sur le carbone 1 de la double liaison (pf1) ou sur le carbone 2 de la double liaison (pf2). D'après les valeurs reportées sur ce tableau, nous notons que la fixation de R1· sur le carbone n°1 de la double liaison donne un radical plus stable que celui correspondant à la fixation de R1· sur le carbone n°2. Ce résultat est en accord avec la nature du radical obtenu à savoir que le pf1 est un radical tertiaire ou secondaire alors que pf2 est un radical primaire. Il apparaît également que les valeurs de l'enthalpie de la réaction dépendent fortement du site de fixation de R1. sur le monomère puisque l'écart entre les valeurs obtenues pour l'addition sur le carbone 1 et sur le carbone 2 est important ; donc l'attaque du radical R1., thermodynamiquement la plus favorable est celle sur le carbone n°1 de la double liaison puisque nous notons, dans tous les cas, que l'enthalpie standard de la réaction correspondante est toujours négative et inférieure à celle relative à l'addition du radical sur le carbone 2 de la double liaison. Cependant les valeurs PM3/UHF des enthalpies standards de réaction du BIS GAA (-28.03 Kcal/mol) et du TEGAA (-21.27 Kcal/mol) aboutissent à un ordre d'exothermicité inverse de celui prévu par l'expérience pour les réactions de photopolymérisation de ces monomères²².

Tableau 21. Enthalpies standards * de la réaction de formation PM3/UHF des produits finaux en Kcal/mol * au cours de l'étape d'initiation

Composés	Enthalpie de formation des réactifs en Kcal/mol	Enthalpie de formation des produits en Kcal/mol	Enthalpie de réaction en Kcal/mol
Pf1Bis-aa	-56.98	-78.99	-22.01
Pf2Bis-aa		-69.81	-12.83
Pf1Bis-ma	-72.21	-96.46	-24.25
Pf2Bis-ma		-77.30	-5.09
Pf1Bis-gaa	-224.23	-252.26	-28.03
Pf2Bis-gaa		-245.51	-21.28
Pf1Bis-gma	-241.31	-267.91	-26.60
Pf2Bis-gma		-255.16	-13.85
Pf1Tegaa	-190.05	-211.84	-21.27
Pf2Tegaa		-203.18	-13.13
Pf1Tegma	-205.25	-228.18	-22.93
Pf2Tegma		-212.85	-7.61

- *programme de calcul : MOPAC 97

III – 5 – 4 – 2 . Energie d'activation PM3/UHF de l'étape d'initiation

Afin de vérifier le non croisement des deux chemins réactionnels possibles, nous avons calculé, pour tous les monomères, l'énergie totale du système radical-monomère pour différentes valeurs de la coordonnée de réaction (d) avec optimisation totale de la géométrie, et ce, pour les deux possibilités d'addition du radical sur le carbone 1 (chemin1) et sur le carbone 2 (chemin 2). Les courbes représentant la variation de l'énergie totale du système radical-monomère en fonction de la coordonnée de réaction (d) ont été tracées pour tous les monomères (figure 13 à 18). L'examen de ces courbes montre que, pour tous les monomères, le chemin de la réaction relative à l'addition du radical R1[·] sur le carbone n°1 (chemin1) est de plus basse énergie que celui relatif à la fixation du radical sur le carbone n°2 (chemin2). Nous n'observons aucun croisement des chemins réactionnels 1 et 2, l'attaque sur le C1 conduit ainsi à des produits finaux d'énergie plus basse que celle des produits finaux issus de l'attaque sur le C2. Dans le tableau 22, sont données les valeurs des énergies d'activation PM3/UHF relatives aux deux possibilités d'addition de R1[·] sur la double liaison, de même que les valeurs disponibles de l'expérience ⁶ ; entre parenthèses nous notons la valeur de la coordonnée de réaction (d) à l'état de transition. L'examen de ces valeurs montre que la structure de l'état de transition de cette étape est de type réactant-like (toutes les valeurs de d sont supérieures à 2 Angströms), résultat attendu à cause de la faible valeur de l'énergie d'activation pour ce type de réactions. La méthode PM3/UHF surestime les valeurs des énergies d'activation. Comme pour les enthalpies de réaction, cette méthode aboutit à des énergies d'activation de l'étape d'initiation de la photopolymérisation du BIS- GAA (19.6 KJ/mol) et du TEGAA (18.4 KJ/mol), qui ne sont pas dans le même ordre que les énergies d'activation observées expérimentalement pour la photopolymérisation de ces monomères ⁶ (5.39 et 7.64 KJ/mol respectivement). Nous pouvons conclure que la réaction d'initiation n'est pas l'étape qui détermine la thermodynamique et la cinétique de la photopolymérisation de ces deux monomères. Une prise en considération des étapes de propagation et de terminaison est nécessaire pour cela. Cette étude fait partie de nos objectifs , de même que l'examen du problème de la réticulation.

Tableau 22. Energies d'activation de l'étape d'initiation en KJ/mol .

monomères	E _a PM3/UHF (d en Angstroms)		E _a exp ⁶ (polymérisation)
	attaque en 1	attaque en 2	
BIS-AA	19.6 (2.10)	37.2 (2.09)	-
BIS-MA	16.0 (2.10)	54.1 (2.10)	-
BIS-GAA	19.6 (2.10)	32.6 (2.10)	5.39
BIS-GMA	18.4 (2.06)	56.4 (2.10)	-
TEGAA	18.4 (2.12)	32.4 (2.10)	7.64
TEGMA	16.6 (2.14)	57.6 (2.10)	-

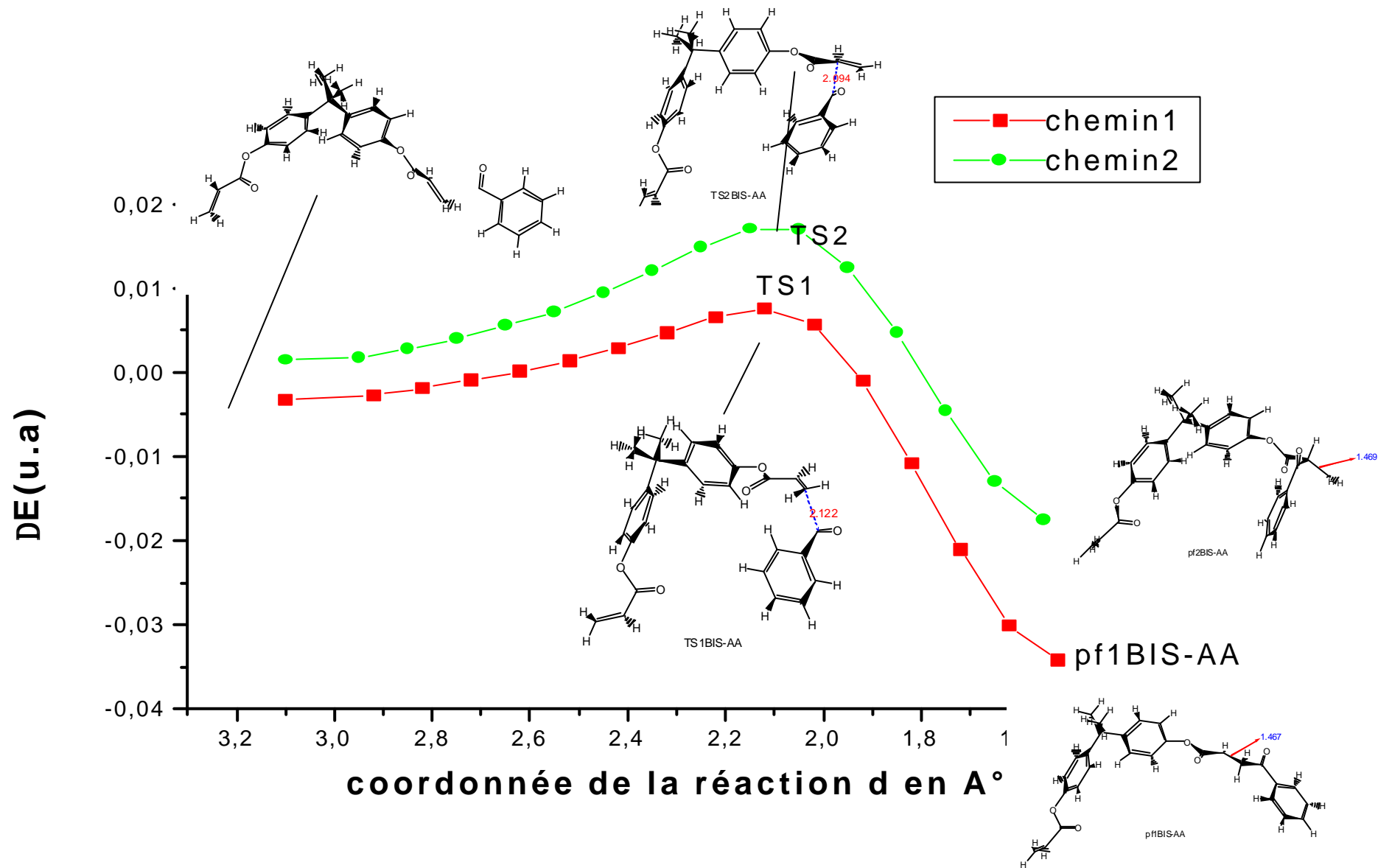


figure 13. chemins réactionnels du BIS-AA

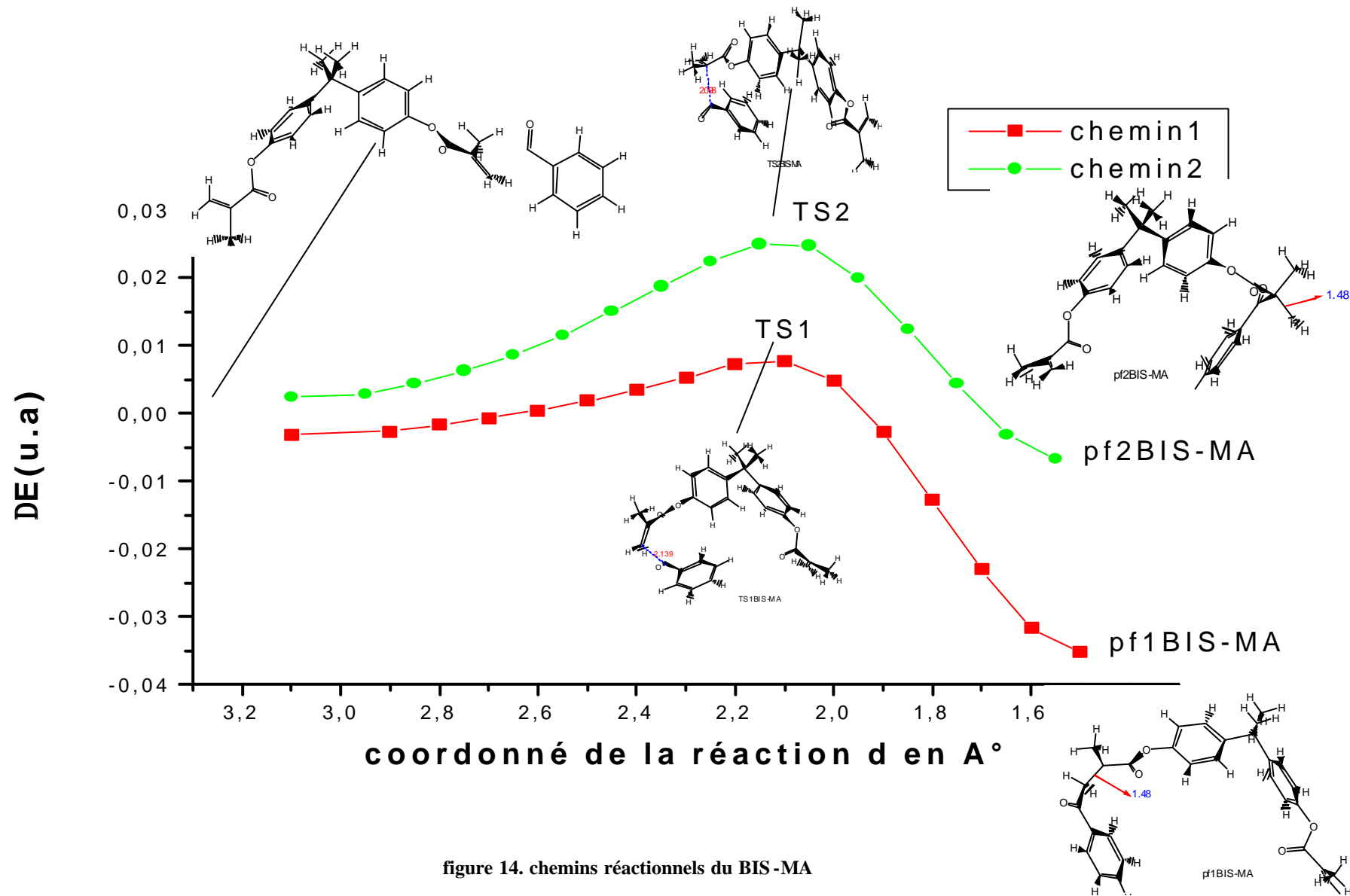


figure 14. chemins réactionnels du BIS-MA

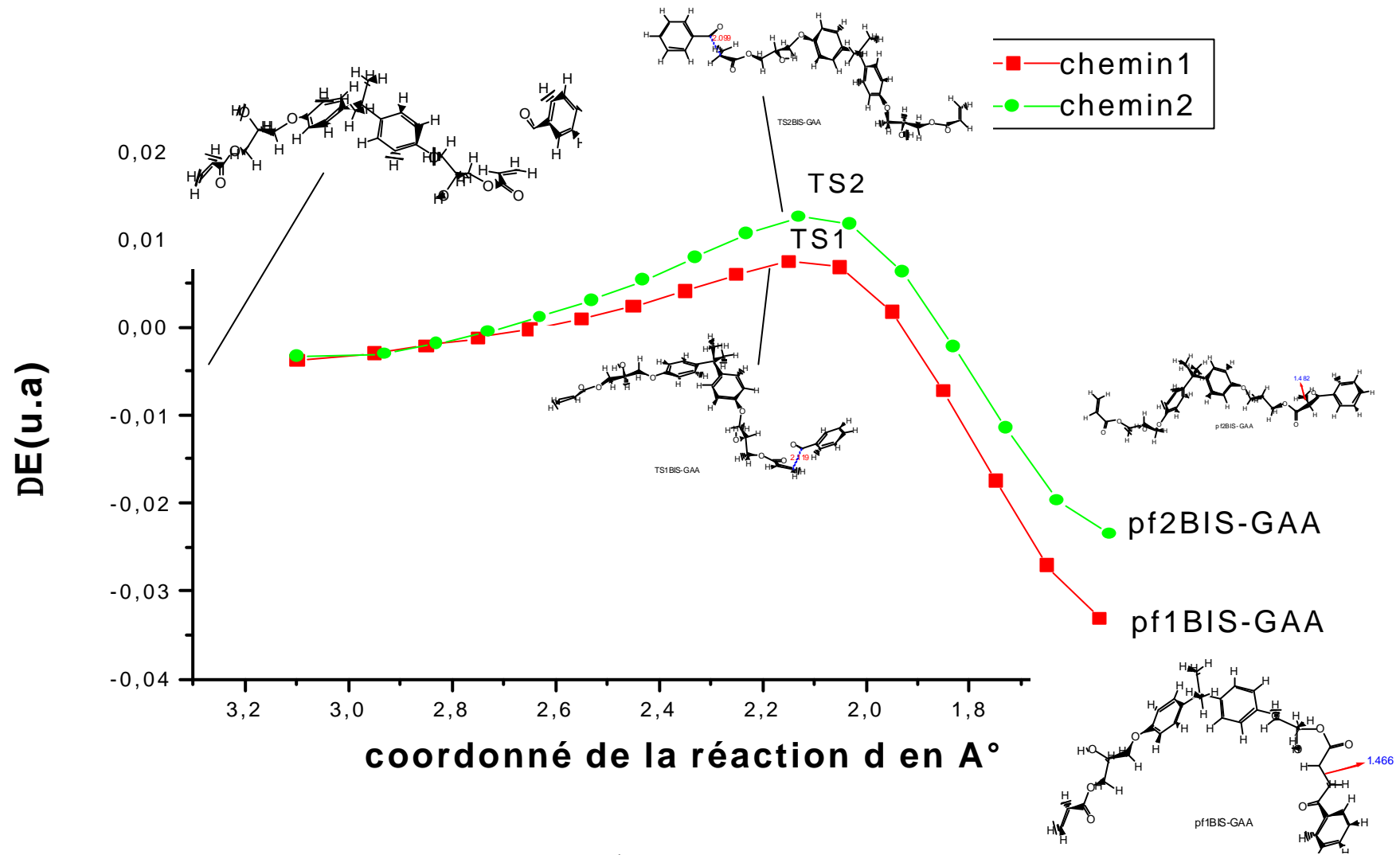


figure 15. chemins réactionnels du BIS-GAA

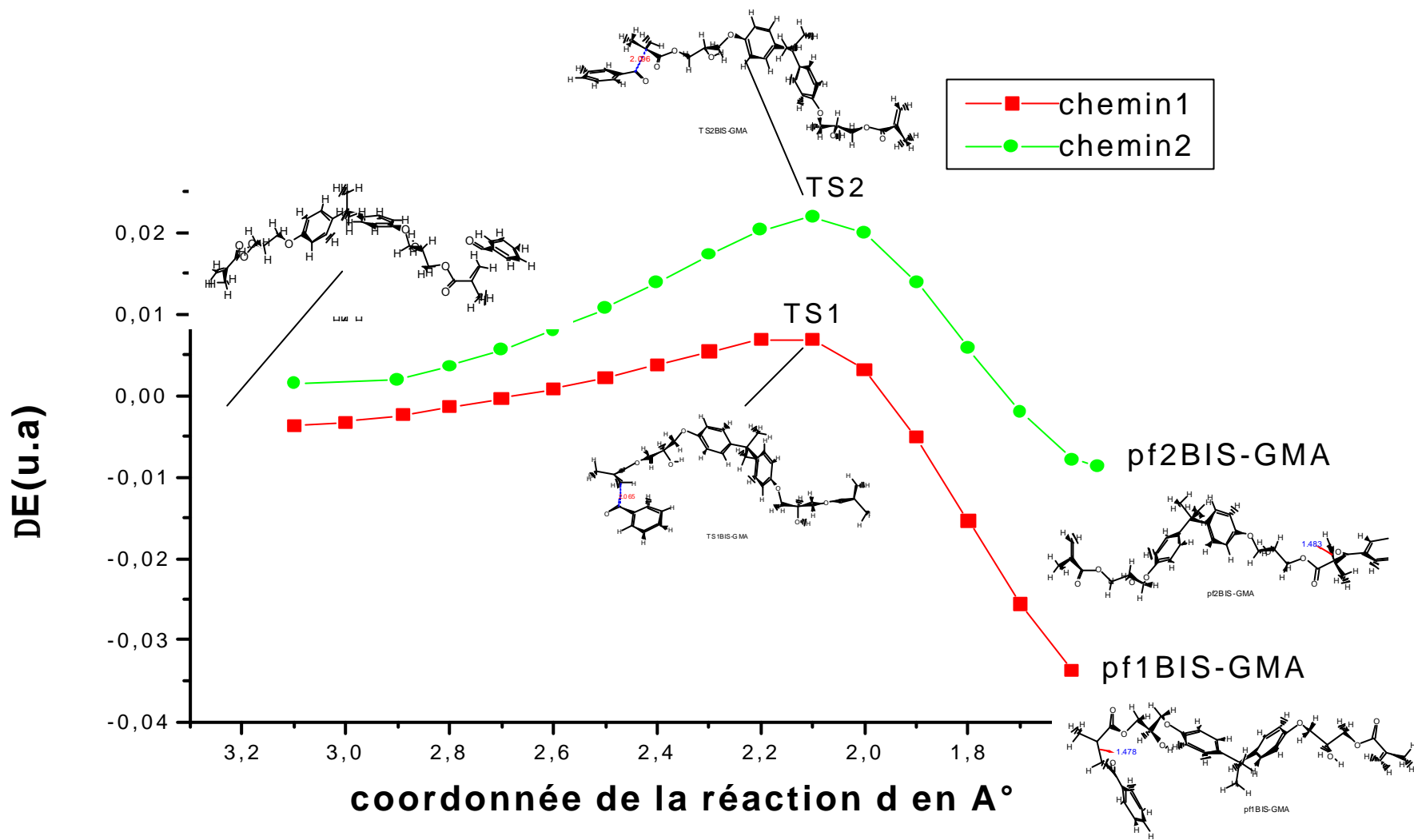


figure 16. chemins réactionnels du BIS-GMA

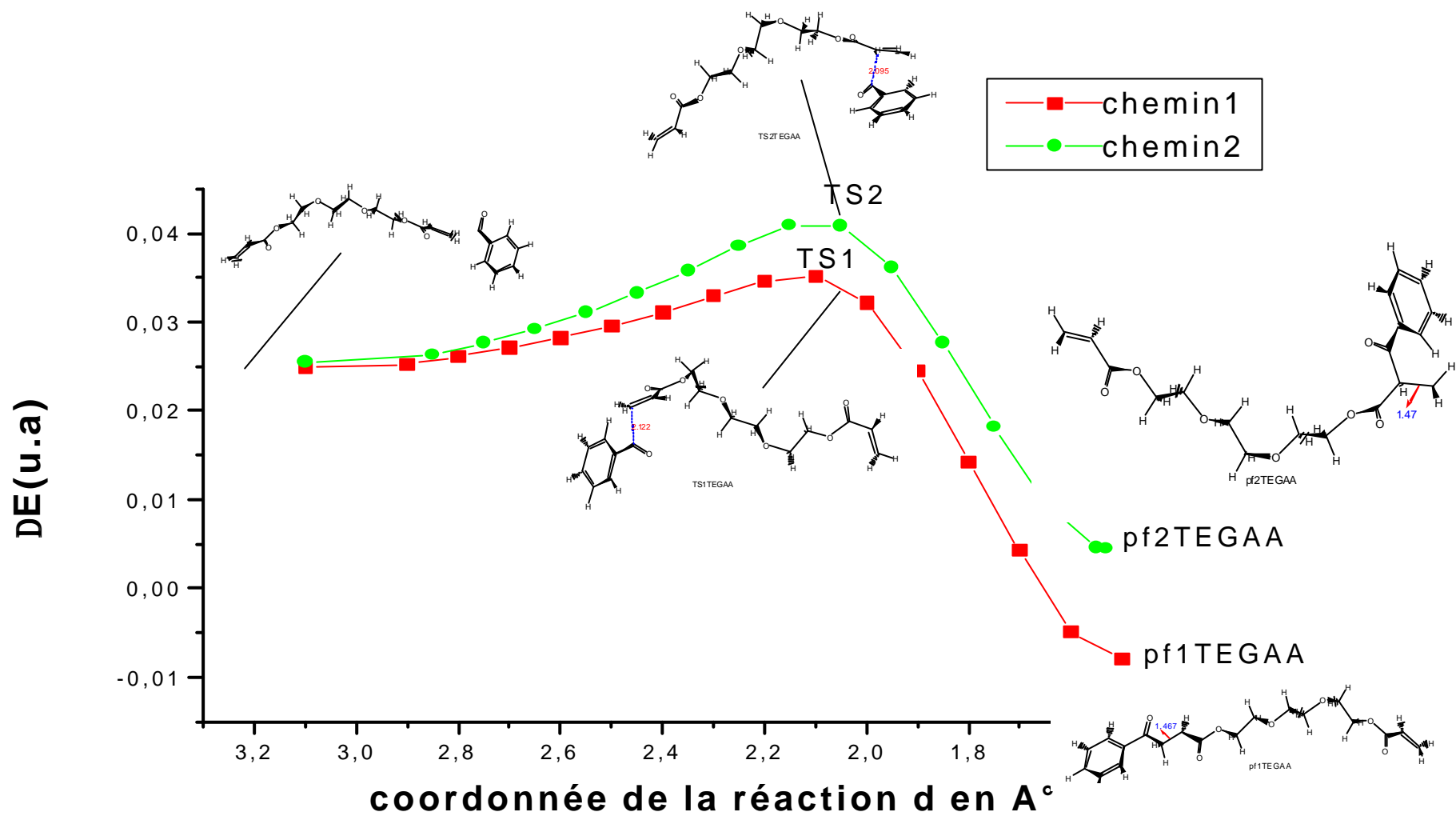


figure 17. chemins réactionnels du TEGAA

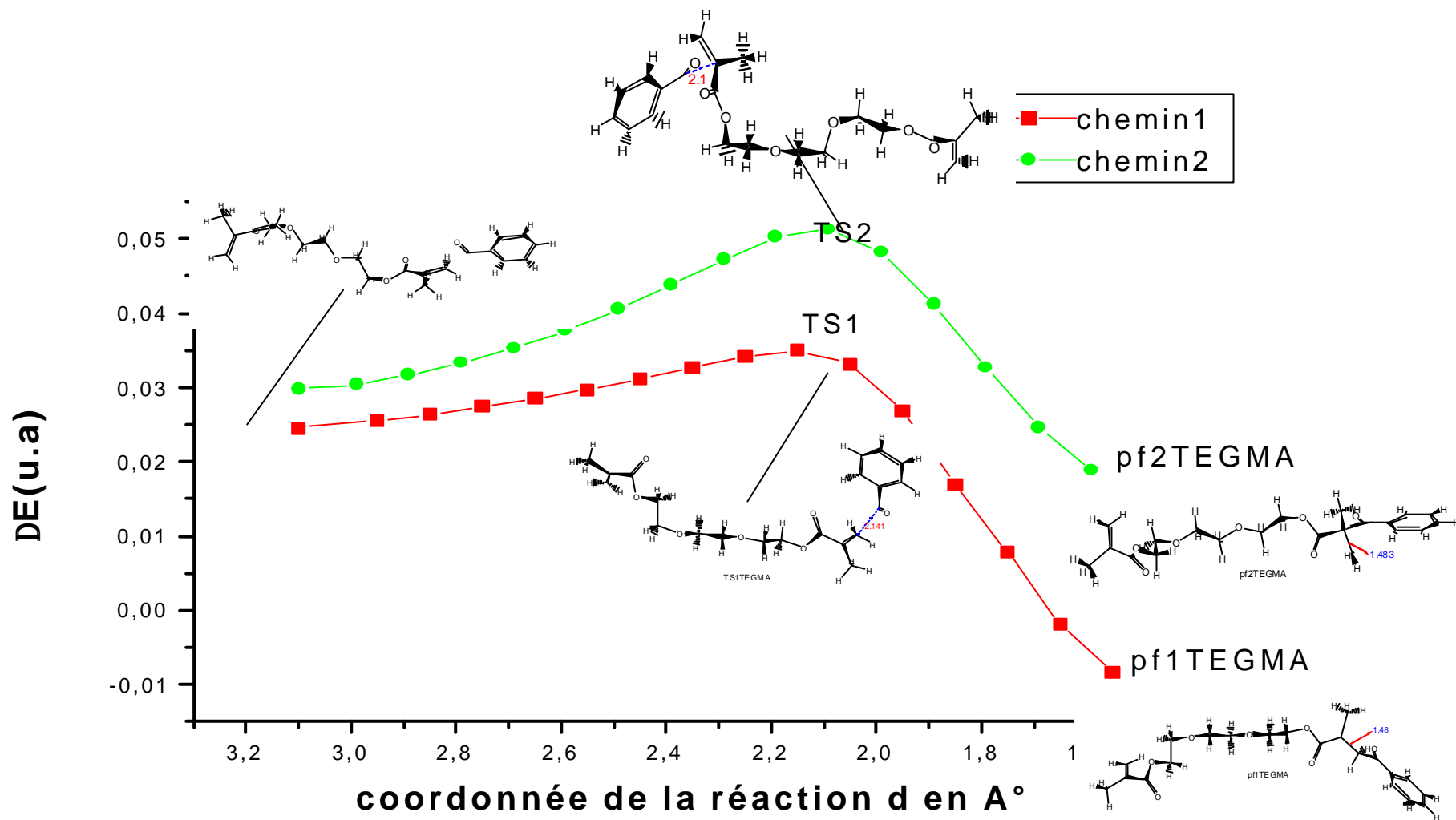


figure 18. chemins réactionnels du TEGMA

III-6. CONCLUSION

Une étude quantique PM3/UHF et DFT(B3LYP/6-31G*) de la structure et de la réactivité radicalaire des monomères diacrylates a été réalisée pour la détermination de toutes les caractéristiques structurales et énergétiques (géométries, distributions de charge électronique et énergies) de l'état fondamental de ces différents monomères. Nous avons entrepris ensuite l'étude de la photopolymérisation de ces composés ; les deux possibilités d'addition du radical R1. issu de l'amorçage, sur la double liaison du monomère diacrylate, ont été envisagées et les enthalpies de la réaction d'initiation ont été calculées dans les deux cas possibles et pour chacun des composés. Pour tous les monomères, l'attaque du radical R1', thermodynamiquement la plus favorable est celle sur le carbone n°1 de la double liaison, cependant les valeurs PM3/UHF des enthalpies standards de réaction du BIS GAA et du TEGAA aboutissent à un ordre d'exothermicité inverse de celui prévu par l'expérience pour les réactions de photopolymérisation de ces monomères. Pour chacun des monomères, les deux chemins réactionnels possibles ont été suivis ; les énergies d'activation de la réaction d'initiation et la structure de l'état de transition ont été déterminées. Cette dernière est de type réactant-like. Comme pour les enthalpies de réaction, la méthode PM3/UHF aboutit à des énergies d'activation de l'étape d'initiation de la photopolymérisation du BIS- GAA et du TEGAA, qui ne sont pas dans le même ordre que les énergies d'activation observées expérimentalement pour la photopolymérisation de ces monomères. Les résultats PM3/UHF confirment donc que la réaction d'initiation n'est pas l'étape qui détermine la cinétique et la thermodynamique de la photopolymérisation de ces deux monomères. L'étude PM3/UHF préliminaire à l'étude plus quantitative DFT a permis de montrer, que la prise en compte des étapes de propagation et de terminaison pour reproduire les valeurs expérimentales relatives à la photopolymérisation des monomères diacrylates est nécessaire. Cette étude DFT fait partie de nos objectifs, de même que l'examen du problème de la photoréticulation.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Gebelein, G.B. Koblitz , 'Biomedical and dental application of polymers' , plenum press, New york and London, 1981.
M. Carrega and Coll. 'Matériaux industriels , matériaux polymères' , ed. Dunod, Paris 2000.
2. M.J.M.Abadie, M.Rouby, O.Schaefer, L.Poureyron, Journal de biomateriaux dentaires, vol.11,129-140,1996.
3. Y.M.B. De Almeda, L.C.M. Carrera, and J.M. Abadie, Eur. Polym. J., Vol 32, N° 12, 1355-1360, 1996.
4. C. Decker, B. Elzaouk, Eur. Polym. J., Vol 31, N° 12, 1155-1163, 1996.
5. P. Bardonnnet, ' Résines époxydes Composants et propriétés ', Techniques de l'ingénieur, traité plastique. 08, 1992.
6. S. Bayou, thèse de Magister , U.S.T.H.B, ALGER, (Mars 2001).
7. M. A. Mora, M. Rubio, Polymer, Vol 38, N° 14, 3601-3608, 1997.
8. J.J.P.Stewart, J.Comput.Chem.10, 209,1989.
J.J.P.Stewart, J.Comput.Chem.12, 320,1990.
J.J.P.Stewart, J.Comput.Chem.12, 320,1991.
9. H. B. Schlegel, ' Optimization of Equilibrium Geometries and Transition States', J.Comput.Chem. 3, 214, 1982.
10. S. Djennane, Thèse de doctorat d'état es Sciences Physiques, option chimie théorique, U.S.T.H.B, ALGER (Janvier 1999).
- 11- a. G. Klopman ed., ' Chemical reactivity and reaction paths ', John Wiley & Sons, New York (1974).
b. .R. Daudel, ' théorie quantique de la réactivité chimique', Gautier-Villars, Paris (1967).

CONCLUSION GENERALE

IV. CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été appliquée au domaine de l'environnement et des biomatériaux. La première partie de ce travail est une contribution quantique à la recherche et l'identification d'espèces chimiques susceptibles d'exister dans le milieu interstellaire. Les calculs B3LYP/6-311G** réalisés sur les dérivés soufrés des cumulènes C_nS_2 et les différents isomères de leurs formes protonées $C_nS_2H^+$ ($n = 3-8$) à l'état singulet et à l'état triplet nous ont permis de noter la différence d'état de stabilité entre la série des composés neutres à nombre pair de carbones et celle à nombre impair de carbones et de procéder à une prédiction des caractéristiques géométriques (longueurs et angles de liaison) et spectroscopiques (moment dipolaire, constantes rotationnelles et fréquences infrarouge) des formes protonées les plus stables. Le calcul de l'affinité protonique en phase gazeuse des cumulènes soufrés a montré que, dans la série des cumulènes soufrés à nombre impair de carbone ($n=3,5,7$) c'est le carbone 3 des C_nS_2 à l'état triplet qui a la plus grande affinité pour le proton, alors que dans la série à n pair ($n = 4, 6, 8$) c'est le carbone 2 de C_nS_2 à l'état singulet qui a la plus grande affinité pour le proton. Les enthalpies B3LYP/6-311G** des réactions d'échange du proton en phase gazeuse, susceptible d'avoir lieu en milieu interstellaire entre les formes les plus stables de la base C_nS_2 et l'acide $HC_nS_2^+$ ($n < n = 3-8$), indiquent que c'est la réaction de formation des composés soufrés de petite ou de taille moyenne (de C_3S_2 jusqu'à C_6S_2) qui est favorisée, au détriment des cumulènes à chaîne cumulénique plus longue. Ce résultat pourrait être un des éléments d'explication de la prédominance dans l'espace interstellaire des espèces chimiques à chaîne courte par rapport aux espèces chimiques à longue chaîne. La non détection dans l'espace interstellaire, malgré leur relative stabilité, des formes protonées $C_nS_2H^+$ à chaîne longue peut être associée à un phénomène de réactions de dissociation très courantes dans ces milieux extrêmes. L'étude de ce type de réactions fait partie de nos objectifs, de même que l'extension de ce travail à la série des cumulènes substituées par les atomes Se et Te du même groupe que le Soufre.

Dans la deuxième partie de ce travail, l'application de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été étendue au domaine des biomatériaux utilisés en odontologie et basés sur les monomères diacrylates BIS-AA, BIS-MA, BIS-GAA, BIS-GMA, TEGAA, TEGMA. Les méthodes PM3/UHF et B3LYP/6-31G* ont été utilisées pour étudier la structure et

la réactivité radicalaire de cette série de composés. Nous avons tout d'abord procédé à la détermination de toutes les caractéristiques structurales et énergétiques (géométrie, enthalpie de formation, distribution électronique) de l'état fondamental de ces différents monomères diacrylates. Nous avons entrepris ensuite l'étude de la photopolymérisation de ces composés; les deux possibilités d'addition du radical R1. issu de l'amorçage, sur la double liaison du monomère diacrylate, ont été envisagées; Les enthalpies de la réaction d'initiation calculées pour les deux possibilités d'approche et pour tous les monomères, montrent que l'attaque du radical R1., thermodynamiquement la plus favorable est celle sur le carbone n°1 de la double liaison. Cependant les valeurs PM3/UHF des enthalpies standards de réaction du BIS GAA et du TEGAA aboutissent à un ordre d'exothermicité inverse de celui prévu par l'expérience pour les réactions de photopolymérisation de ces monomères. Pour chacun des monomères, les chemins réactionnels ont été tracés; les énergies d'activation de la réaction d'initiation et la structure des états de transition ont été déterminées. Ces derniers sont de type réactant-like. Comme pour les enthalpies de réaction, la méthode PM3/UHF aboutit à des énergies d'activation de l'étape d'initiation de la photopolymérisation du BIS- GAA et du TEGAA, qui ne sont pas dans le même ordre que les énergies d'activation observées expérimentalement pour la photopolymérisation de ces monomères. Les résultats PM3/UHF confirment donc que la réaction d'initiation n'est pas l'étape qui détermine la cinétique et la thermodynamique de la photopolymérisation de ces deux monomères. Une prise en considération des étapes de propagation et de terminaison est nécessaire pour cela. Cette étude fait partie de nos objectifs, de même que l'examen du problème de la photoréticulation.