

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité : Physico Chimie Théorique et Chimie Informatique

Par : SIDI SAID Kahina

Sujet :

***Calcul quantique de potentiels intermoléculaires :
Application au phénomène d'adsorption***

Soutenu publiquement le 04/11/ 2008, devant le jury :

Mr H. ADDOUN
Mr M. NAIT ACHOUR
Mr B. MAUCHE
Mr H. MEGHEZZI

Professeur, USTHB.
Professeur, USTHB.
Professeur, USTHB.
Professeur, USTHB.

Président
Directeur de thèse
Examineur
Examineur

Dédicaces

A mes chers parents

A mes frères et mes sœurs

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique et de Modélisation Moléculaire, à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, sous la direction de Monsieur le Professeur Madjid NAIT ACHOUR.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur Madjid NAIT ACHOUR pour avoir dirigé cette thèse. Ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'il m'a toujours accordée m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Monsieur H. ADDOUN, Professeur à L'U.S.T.H.B, me fait le grand honneur d'accepter la présidence du jury de ce mémoire, je lui adresse mes sincères remerciements.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur B.MAUCHE, Professeur à l'U.S.T.H.B, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de le critiquer.

Je remercie vivement Monsieur H.MEGHEZZI, Professeur à l'U.S.T.H.B pour avoir accepté de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude

*J'adresse mes remerciements à tous les membres de notre Laboratoire :
Mmes S. DJENNANE, Y. AKACEM, Melle D. HAMMOUTENE et Mr.H. MEGHEZZI,
Enseignant- Chercheurs à la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B., ainsi que mes camarades de Laboratoire.*

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. à mes parents, à mes frères et sœurs, pour leur aide et leurs encouragements.

Je remercie tous ceux qui m'ont soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail

Je remercie les autorités de la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B pour avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
bibliographie	5

Chapitre I: Les méthodes quantiques utilisées

I.- Introduction	8
II.- Théorie des perturbations.....	9
III.- Méthode de Moller- Plesset.....	12
IV.-Théorie de fonctionnelle de la densité.....	14
1.- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
2.- Formalisme de Kohn et Sham	15
3.- Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC}	18
a.- Les approches locales	18
b.- Les approches non locales.....	18
b-1- Les fonctionnelles d'échanges GGA	18
b-2- Les fonctionnelles de corrélation GGA	19
c- Les approches hybrides	20
Bibliographie.....	21

Chapitre II: Etude du complexe [H₂O...pyrrole]

I.- Introduction	22
II.- Calculs et Résultats	23
III.- Conclusion	29
Bibliographie.....	30

Chapitre III: Etude de quelques complexes du pyrrole

I.- Introduction	32
II.- Présentation des différentes approches probables des fragments	34

III.- Choix d'une approche théorique d'étude des complexes.....	42
IV.- Aspect structural des complexes étudiés.....	44
IV.-a) Série I.....	44
IV.-b) Série II	52
V.- Charges atomiques	57
V.-a) Série I.	58
V.-b) Série II	60
VI.-Aspect énergétique des complexes étudiés	61
VI.-1 L'erreur de superposition des bases.....	61
VI.- a) Série I	63
VI.-b) Série II.....	63
VII.- Conclusion	67
Bibliographie	68

Chapitre IV: Adsorption de plusieurs molécules sur la surface pyrrolique

I.- Introduction	71
II.- Les différentes approches des complexe pyrrole-NH ₃) _n , (n=1, 2 et 3)	71
III.- Conclusion	75
Bibliographie.....	76
Conclusion générale	77

Introduction générale

L'importance des interactions intermoléculaires dans la biologie et les sciences des matériaux a incité les chimistes à explorer la nature de la variété de ces interactions [1]. Il a été constaté que beaucoup de phénomènes physiques et chimiques sont liés à l'interaction intermoléculaire faible comprenant la liaison hydrogène et les forces de Van der Waals [2-6].

La liaison hydrogène est une interaction essentiellement de type électrostatique entre un atome d'hydrogène de charge partielle positive et un atome électronégatif (O, C, N, F) [7]. Elle est en effet un type d'interaction intermoléculaire important, dans le domaine de la chimie et de la biologie [8-12], en particulier, dans la détermination de la conformation moléculaire et la structure des systèmes biologiques tels que les acides nucléiques [1]. Ces types d'interaction sont responsables de changements remarquables des propriétés de divers complexes pouvant être des solides, des liquides, ou de grands clusters [13-14].

Les interactions mettant en jeu la liaison hydrogène dans les complexes moléculaires sont d'un grand intérêt aussi bien théorique [15-21] qu'expérimental [19,22-25].

Les interactions dues aux forces de Van Der Waals peuvent être décomposées en plusieurs termes [26]:

- un terme électrostatique, résultant de l'interaction entre moments électriques permanents (charges, dipôle, quadrupôle,...)
- un terme d'induction, résultant de l'interaction des moments permanents d'une molécule avec les moments induits par polarisation dans l'autre molécule.
- Un terme de dispersion, résultant de l'interaction entre dipôles instantanés
- Un terme d'échange, toujours répulsif, qui se manifeste à courte distance intermoléculaire.

Parmi les phénomènes physico-chimiques liés à l'interaction intermoléculaire existe le phénomène d'adsorption. Ce phénomène rend compte de la fixation de molécules

gazeuses (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant ou support) sous l'effet de forces d'interaction entre les deux composés [27].

En 1881, Kayser [28] introduit la notion d'adsorption pour suggérer la condensation des gaz sur des surfaces "libres" (externe et interne) et la différencier de l'absorption qui se rapporte à la propriété qu'ont les solides et les liquides de retenir certains liquides ou gaz dans la totalité de leur volume. En 1909, McBain propose d'utiliser le terme "sorption" pour englober les deux phénomènes. [29] mais cette dénomination n'a jamais fait l'unanimité. Le plus souvent, le terme d'adsorption est utilisé pour désigner à la fois la condensation capillaire dans les pores et la condensation sur la surface externe.

Selon la nature des forces d'interaction mises en jeu au cours de l'accumulation des molécules de gaz à la surface du solide, l'adsorption peut être qualifiée de chimique ou physique [30, 31] :

- L'adsorption chimique, ou chimisorption, s'effectue avec formation ou rupture de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques). Dans ce cas, l'énergie mise en jeu est de l'ordre de 100 à 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'adsorption chimique est caractérisée par sa spécificité, son irréversibilité et le fait qu'elle s'effectue en monocouche.
- L'adsorption physique, ou physisorption, s'effectue sans formation de liaisons chimiques. C'est le phénomène le plus courant qui se produit dans la plupart des procédés de séparation par adsorption. Les interactions entre les molécules et le solide sont de nature intermoléculaire purement physiques (forces de type van der Waals) et mettent en jeu des énergies plus faibles que celles observées dans le cas de la chimisorption ($<100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [32]. L'adsorption physique est non spécifique, réversible et éventuellement multicouche.

Dans beaucoup de transformations chimiques, l'adsorption des molécules simples sur des surfaces est considérée comme une étape initiale pour la synthèse d'un grand nombre de composés, impraticable dans les conditions en phase gazeuse [33].

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été effectuées sur l'adsorption des composés organiques contenant l'atome d'azote [34-39]. Les hétérocycles contenant l'atome d'azote en effet, sont d'un grand intérêt en chimie organique car ce sont des composants intégraux de produits naturels, colorants, agrochimiques, et pharmaceutiques. Le noyau du pyrrole représente un des plus importants de ces hétérocycles, du fait qu'il est présent dans une grande variété de composés biologiquement naturellement actifs [40-46].

Le cycle pyrrolique est également un élément structural utile dans la chimie médicinale [47] et trouve une large application dans le développement de drogues pour le traitement de l'antibactérien, antiviral, anti-inflammatoire, anti tumoral et antioxydant [48]

Le pyrrole est un hétérocycle aromatique à cinq atomes dont un atome d'azote [49-50]. Les noyaux pyrroliques entrent dans la biosynthèse des porphyrines de l'hème, des chlorines et bactériochlorines de la chlorophylle et de l'anneau corrine de la vitamine B12 [48-51].

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'adsorption de deux séries de molécules iso-électroniques d'intérêt biologique et atmosphérique comprenant : CO, N₂, NO⁺, HCN, HNC et H₃O⁺, H₂O, CH₄ et NH₃ sur la molécule de pyrrole considérée comme support et ce, dans le cadre du modèle de la supermolécule .

Notre stratégie consiste à nous attacher à rechercher les approches les plus probables des différents substrats pour la formation de complexes stables. Sur le plan purement théorique, nous nous proposons de rechercher la (les) méthode(s) de calcul et la base de fonctions à utiliser pour une meilleure description des liens intervenant dans ce type de complexe et à analyser le type de lien intervenant dans les différents systèmes étudiés ici. Nous étudierons, d'autre part, dans quelle mesure la correction de superposition de base, en relation avec les déformations subies par les substrats dans le complexe, pourrait être prise en compte.

Après cette introduction générale, nous présentons dans le premier chapitre de ce mémoire, les principes généraux des méthodes de la chimie quantique en nous limitant, cependant, à celles utilisées dans ce travail.

Dans Le second chapitre, nous présentons une étude systématique du complexe $[H_2O...pyrrole]$ considéré comme prototype de complexes étudiés ici, en vue de dégager des résultats et des conclusions à même d'être utilisés dans la suite de notre travail.

Le troisième chapitre consiste en l'étude des complexes du pyrrole avec les deux séries de molécules isoélectriques citées précédemment.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption d'une ou plusieurs molécules NH_3 sur le support pyrrolique.

Nous terminons par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons les principaux résultats de notre travail ainsi que les perspectives qu'il ouvre.

Bibliographie :

- [1]- L. Jiang, X. Daiqian, Y. Guosen, J. Science In China., B, 46, 2003.
- [2]- Liu, J.D. Gu, X.J. Titan, W.L.Zhu, X.M. lu, H. L. Liang, R. Y. Ji, K.X.Chen, I. Silman, J. Sussman, J. Phys.Chem., A 105, 2001, 5431
- [3]- O. Takhashi, Y. Kohno, K. Saito, Chem. Phys. Lett., 378, 2003, 509
- [4]- J. Reynisson, S. Steenken, J. Mol. struct. (theochem)., 33, 2003, 635
- [5]- R.C .Dunbar, J.Phys. Chem., A, 104, 2000, 8067
- [6]- J. Z. Tan, H.M.Xiao, X.D.Gong, J.S. Li, Acta Phys. Chim. Sin.18 (4), 2002, 307
- [7]- Jože Koller, Acta Chim. Slov., 46(4),1999,493-500
- [8]- L.A. Curtiss, M. Blander, Chem.Rev.88, 1988, 827
- [9]- P.Hobza, R.Zahradnik, Chem. Rev., 88, 1988, 871
- [10]- A.D.Buckingham, P.W.Fowler, J.M. Hutson, Chem. Rev., 88, 1988, 893
- [11]- G.A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York, 1997
- [12]- S. Scheiner, Hydrogen Bonding, Oxford University Press, New York, 1997.
- [13]- G. A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen Bonding in Biological structures, Springer, Berlin, 1991
- [14]- P. R. Rablen, J.W. Lockman, W. L. Jorgensen, J. Phys. Chem., A, 102, 1998, 3782
- [15]- S. Aloisio, P.E.Hintze, V. Vaida, J. Phys. Chem., A, 106, 2002, 363
- [16]- P. G. Jasien, W. J. Stevens, J. Phys. Chem. 84, 1986, 3273
- [17]- A. Nowek, J. Leszczynski, J. Phys.Chem., A, 101, 1997, 3784
- [18]- K. Sankaran, V. Vidya, K.S. Viswanathan, L. George, S. Singh, J. Phys. Chem., A 102, 1998, 2944
- [19]- K. N. Kirschner, R.J. Woods, J. Phys. Chem., 105, 2001, 4150.
- [20]- E.S. Kryachko, M. T. Nguyen, T. Zeegers-Huyskens, J.Phys. Chem., 105, 2001, 1934
- [21]- B.Nelander, J. Chem. Phys., 72, 1980, 77.
- [22]- X.K. Zhang, E.G. Lewars, R. E. March, J. M. Parnis, J. Phys. Chem., 97, 1993, 4320

- [23]- A. Engdahl, B. Nelander, P. Astrand, J. Chem. Phys. 99,1993, 4894.
- [24]- L. George, K. Sankaran, K.S. Viswanathan, C.K. Mathews, appl. Spectrosc., 48, 1994.
- [25]- A. Given, H. Grothe, A. Loewenschuss, C. Nielsen, J. Phys. Chem. Chem. Phys., 4, 2002, 255
- [26]- J.L. Rivail, Eléments de Chimie Quantique à l'usage des chimistes, CNRS Editions, Paris, 1989
- [27]- S. J. Gregg et K.S.W. Sing. Adsorption, surface area and porosity. 2nd Ed. Academic press, London, 1977.
- [28]- H. Kayser. Wiedl. Ann, 451,1881.
- [29]- J. W. McBain. Z. Physik Chem., 38, 471, 1909.
- [30]- R. M. Barrer. Specificity in physical sorption. J. Colloid Interface Sci., 21, 415,1966.
- [31]- A. V. Kiselev. Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces. Disc. Far. Soc. Intermoleculaire Forces., 40, 205, 1965.
- [32]- R. M. Barrer. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic press, paris,1978.
- [33]- M. Nait Achour, M.R. Belmecheri, G. Berthier, R. Savinelli, Int. J. Quant. Chem., 108, 2008, 423-429
- [34]- E.C. Young, J.Y. Maeng, K. Sehn, J. Am. Chem. Soc., 125, 2003, 7514.
- [35]- C.M. Mate, G.A. Somorjai, H.W. Tom, X.D. Zhu, Y.R. Shen, J.Chem. Phys., 88, 1988, 441.
- [36]- W.A. Abdallah, A.E. Nelson, M.R. Gray, Surf. Sci., 569, 2004, 193.
- [37]- J.E. Whitten, Surf. Sci., 546, 2003, 107.
- [38]- M.P. Andersson, P. Uvdal, J. Phys. Chem., 105, 2001, 9458.
- [39]- V.H. Grassian, E.L. Muettterties, J. Phys. Chem., 91, 1987, 389.
- [40]- (a) G. W. Gribble, In Comprehensive Heterocyclic Chemistry II; A. R. Katritzky; C. W. Rees; E. S. V. Scriven, Eds. Pergamon Press: New York., Vol. 2, 1996, 207-257.

- (b) Le Quesne, P. W, Y. Dong, T. A. Blythe, Alkaloids: Chem. Biol. Perspect., 13, 1999, 237-287.
- (c) T. Janosik, Bergman, J. In Progress in Heterocyclic Chemistry; Gribble, G. W., Joule, J. A., Eds.; Pergamon: Amsterdam., Vol, 15, 2003, 140-166.
- [41]- E. D. Sternberg, D. Dolphin, C. Brückner, Tetrahedron., 54, 1998, 4151- 4202.
- [42]- M. S. Melvin, J. T. Tomlinson, G. R. Saluta, G. L. Kucera, N. Lindquist, R. A. Manderville, J. Am; Chem. Soc., 122, 2000, 6333-6334.
- [43]- A Fürstner, A. Angew. Chem., Int. Ed., 42, 2003, 3582–3603.
- [44]- A. Sato, L. McNulty, K. Cox, S. Kim, A. Scott, K. Daniell, K. Summerville, C. Price, S.Hudson, K. Kiakos, J. A. Hartley, T. Asao, M. J. Lee, Med. Chem., 48, 2005, 3903–3918.
- [45]- D. O'Hagen, Nat. Prod. Rep., 17, 2000 , 435–446.
- [46]- R. D'alessio; A .Margiotti; O.Carlini; F.Colotta; M. Ferrari; P.Gnocchi; A. M. Isetta; N. Mongelli; A Motta, P.; Rossi; M Rossi; M. Tibolla; E. Vanotti, J. Med. Chem., 43, 2000, 2557–2565.
- [47]- R.A. Jones, G.P. Bean, The Chemistry of Pyrroles, Academic, London, 1977.
- [48]- A Fürstner, Angew, Chem., Int. Ed., 42, 2003, 3528.
- [49]- M. H. Qiao, Y. Cao, J. F. Deng, and G. Q. Xu, Chem. Phys. Lett., 325, 2000, 508.
- [50]- A.L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, Phys. Chem. Phys., 4, 2002, 1093–1100.
- [51]- A. Stern, K. Thalmayer, Z. Phys. Chem., B, 31 , 1936, 403.

Chapitre I : Méthodes quantiques utilisées

I.- Introduction :

La chimie quantique consiste en généralement à l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1] :

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

où H , E et Ψ sont respectivement l'opérateur hamiltonien, l'énergie totale et la fonction d'onde du système..

Dans les calculs pratiques des propriétés moléculaires, la résolution d'une telle équation se fait généralement :

- en considérant le mouvement électronique indépendant du mouvement lent des noyaux qui sont alors supposés fixes : c'est l'approximation de Born Oppenheimer [2] ou approximation adiabatique.
- En négligeant la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dûs aux spins : c'est l'approximation non relativiste.

En terme de la mécanique quantique, l'approximation de Born Oppenheimer équivaut à supposer que la fonction d'onde totale $\Psi(r, R)$, fonction des coordonnées d'espace r et R respectivement des électrons et des noyaux, est exprimable, pour une molécule, sous forme d'un produit de fonctions : électronique $\Psi_e(r, R)$ et nucléaire $\Psi_N(R)$:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \times \Psi_N(R)$$

Les principaux problèmes de la théorie de la structure moléculaire se ramènent le plus souvent à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3)$$

L'hamiltonien électronique H_e , pour une molécule comportant N électrons et M noyaux, est défini par:

$$H_e = -\sum_i^N \left(\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_K^M \frac{Z_K}{r_{Ki}} \right) + \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

Δ_i : l'opérateur laplacien, relatif à l'électron i , Z_k : la charge de noyau k .

r_{ij} : la distance entre les électrons i et j

Nous nous limitons ici à l'exposé des seules méthodes quantiques que nous avons utilisées dans le présent travail : la méthode des perturbations de Moller- Plesset) [3]. et la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT) [4] dans laquelle la connaissance de la fonction d'onde ne constitue pas un préalable pour la détermination des différentes observables

II.- Théorie des perturbations :

Dans l'approche de Rayleigh-Schrödinger, l'opérateur hamiltonien H est séparé en un opérateur de départ $H^{(0)}$ relatif à un système quantique connu et dont nous savons donc résoudre rigoureusement l'équation de Schrödinger, et un opérateur dit de perturbation noté V . On écrit :

$$H = H^{(0)} + V \quad (5)$$

Si l'on peut calculer les valeurs propres et les vecteurs propres exacts de $H^{(0)}$, et si la perturbation est suffisamment faible ($H^{(0)}$ n'est pas trop différent de H), on exprime H en fonction d'un coefficient λ comme suit :

$$H(\lambda) = H^{(0)} + \lambda V \quad (6)$$

L'équation de Schrödinger avec cet opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle = E_0(\lambda)|\Psi(\lambda)\rangle \quad (7)$$

Les solutions exactes Ψ de cette équation et les valeurs propres E sont développées en séries de Taylor :

$$\Psi(\lambda) = \Psi^0 + \lambda\Psi^{(1)} + \lambda^2\Psi^{(2)} + \lambda^3\Psi^{(3)} + \dots \quad (8)$$

où Ψ^0 est la fonction d'ordre zéro (qui correspond au problème non perturbé) et $\Psi^{(1)}, \Psi^{(2)}, \Psi^{(3)}$ les termes d'ordre supérieur à zéro de la fonction d'onde $\Psi(\lambda)$.

De même, l'énergie $E(\lambda)$ peut s'écrire :

$$E(\lambda) = E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (9)$$

où E^0 est l'énergie à l'ordre zéro et $E^{(1)}, E^{(2)}, E^{(3)}$ les termes d'ordre supérieur à zéro de l'énergie $E(\lambda)$

En insérant ces développements dans l'équation de Schrödinger et avec $\lambda = 0$, on se place dans le cas d'un calcul sans perturbation

$$H^{(0)}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)} \quad (10)$$

Que l'on suppose soluble

Pour que cette équation soit vérifiée quelle que soit la valeur de λ , il faut que les paramètres des différentes puissances de λ soient nuls, se qui revient à écrire :

Pour le terme en λ :

$$(\hat{H}^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(1)} + (\hat{V} - E^{(1)})\Psi^{(0)} = 0 \quad (11)$$

Pour le terme en λ^2 :

$$(H^{(0)} - E^{(0)})\Psi^{(2)} + (\hat{V} - E^{(1)})\Psi^{(1)} - E^{(2)}\Psi^{(0)} = 0 \quad (12)$$

en multipliant (11) à gauche par $\Psi^{(0)*}$ et en intégrant, il vient :

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | H^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle + \langle \Psi^{(0)} | \hat{V} | \Psi^{(0)} \rangle - E^{(0)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (13)$$

Par suite de l'hermiticité de $H^{(0)}$, on peut écrire :

$$\langle \Psi^{(0)} | H^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = \langle H^{(0)} \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle = E^{(0)} \langle \Psi^{(0)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (14)$$

d'où :

$$E_n^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{V} | \Psi^{(0)} \rangle \quad (15)$$

ou bien:

$$\lambda E^{(1)} = \langle \Psi^{(0)} | \lambda V | \Psi^{(0)} \rangle \quad (16)$$

On obtient ainsi la correction de l'énergie au premier ordre en λ , appelée perturbation au premier ordre.

La fonction $\Psi^{(1)}$ peut se développer dans la base orthogonale des fonctions non perturbées $\Psi^{(0)}$.

$$\Psi^{(1)} = \sum_m C_{nm} \Psi_m^{(0)} \quad (17)$$

En portant cette valeur dans (12), il vient :

$$\sum_m C_{nm} [H^{(0)} - E^{(0)}] \Psi_m^{(0)} = [\hat{V} - E^{(1)}] \Psi^{(0)} \quad (18)$$

En multipliant à gauche par $\Psi_l^{(0)*}$ et en intégrant, il vient :

$$C_{nl} [E_l^{(0)} - E^{(0)}] = -\langle \Psi_l^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle \quad (19)$$

$$C_{nl} = -\frac{\langle \Psi_l^{(0)} | V | \Psi^{(0)} \rangle}{E_l^{(0)} - E^{(0)}} \quad (20)$$

Cette relation définit les coefficients C_{nl} pour tout $l \neq n$.

III.- Méthode de Møller -Plesset :

La méthode de perturbation mise au point par Møller et Plesset [3], est basée sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger et est généralement notée MPn, n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6.

Cette méthode prend en considération la corrélation électronique. L'opérateur hamiltonien exact du système polyélectronique s'écrit sous la forme (6).

Cette méthode est caractérisée par le fait que l'opérateur hamiltonien H^0 est l'opérateur de Fock même et on écrit :

$$H_{exact} = H^0 + H^1 \quad (21)$$

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n h^c(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^{n/2} [2j_l(i) - K_l(i)] \quad (22)$$

et l'hamiltonien de perturbation est donné par :

$$H^1 = H_{exact} - H^0 \quad (23)$$

Les valeurs et fonctions propres de H^0 sont connues.

L'énergie totale E_0 de l'état fondamental, dans le cadre de cette méthode, prend la forme donnée par l'expression (9):

les énergies E_0^0 et E_0^1 sont respectivement les énergies à l'ordre zéro et la correction énergétique au premier ordre qui sont données par la relations :

$$E_0^0 = \sum_k^m e_k \quad (24)$$

où e_k est l'énergie de la $k^{\text{ième}}$ spin-orbitale.

$$E_0^1 = \langle \Psi_0 | H^1 | \Psi_0 \rangle \quad (25)$$

soit :

$$E_0^1 = \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i \sum_{l=1}^{n/2} (2j_l(i) - K_l(i)) \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (26)$$

L'énergie Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (27)$$

L'énergie de corrélation est donnée par la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un

La correction de l'énergie au second ordre prés est donnée par :

$$E_0^2 = \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \phi_0 | H^k | \phi_k \rangle \cdot \langle \phi_k | H^k | \phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_k^0} \quad (28)$$

Et l'énergie totale au second ordre prés (appelée énergie MP2) est donc :

$$E_{MP2} = E_0^{HF} + E_0^2 \quad (29)$$

La correction de l'énergie au troisième ordre est :

$$E_0^3 = \sum_{k,i=1} \frac{\langle \phi_0 | H^1 | \phi_k \rangle \cdot \langle \phi_k | H^1 | \phi_i \rangle \cdot \langle \phi_i | H^1 | \phi_0 \rangle}{(E_k^0 - E_0^0)(E_i^0 - E_0^0)} \quad (30)$$

où ϕ_k et ϕ_i sont des configurations diexcitées

$$E_0^{MP3} = E_0^{MP2} + E_0^3 \quad (31)$$

De même, la correction de l'énergie au quatrième ordre prés est donnée par :

$$E_0^4 = \sum_{k,i,j=1} \frac{\langle \phi_0 | H^1 | \phi_k \rangle \cdot \langle \phi_k | H^1 | \phi_i \rangle \cdot \langle \phi_i | H^1 | \phi_j \rangle \cdot \langle \phi_j | H^1 | \phi_0 \rangle}{(E_k^0 - E_0^0)(E_i^0 - E_0^0)} \quad (32)$$

et :

$$E_0^{MP4} = E_0^{MP3} + E_0^4 \quad (33)$$

IV.- Théorie de la fonctionnelle de la densité : (DFT)

La méthode de la fonctionnelle de la densité est basée sur une approche différente des méthodes ab initio « classiques ».

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le modèle proposé par Thomas [5] et Fermi [6] en 1927 selon lequel toutes les propriétés électroniques d'un système homogène, en particulier l'énergie de l'état fondamental d'une molécule, peuvent être décrites en terme de la fonctionnelle de la densité électronique [7]

1.- Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn [7], ont repris la théorie de Thomas - Fermi [5, 6] et ont montré que l'énergie E_0 , la fonction d'onde Ψ et toute autre propriété électronique de l'état fondamental peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité de probabilité électronique $\rho(x_i, y_i, z_i)$, fonction des coordonnées d'espace x_i, y_i, z_i des particules composant le système quantique objet d'étude. On écrit alors :

$$E = E[\rho] \quad (34)$$

L'introduction de la densité électronique ρ comme variable d'état est rendue possible grâce aux deux théorèmes suivants énoncés par Hohenberg et Kohn [7].

- La densité d'électrons est suffisante pour déterminer, à une constante additive près, le potentiel v dans lequel ces électrons se déplacent
- la densité ρ exacte d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de ce système. Ainsi, tout autre densité ρ' est telle que :

$$E[\rho'] \geq E_0[\rho] \quad (35)$$

Tout comme la connaissance de la fonction d'onde Ψ , dans les méthodes ab initio classiques, suffit pour déterminer l'énergie exacte E du système, la densité ρ suffit pour atteindre les propriétés de l'état fondamental d'un système à n électrons. En effet ρ détermine le nombre total N d'électrons et le potentiel v (celui des noyaux) dans lequel ces électrons se déplacent et par conséquent, l'hamiltonien complet du système. Hohenberg et Kohn [7] montrent que l'énergie totale E s'écrit comme suit :

$$E[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (36)$$

où $F_{HK}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui est indépendante du potentiel $v(r)$ mais dans l'expression analytique ou approchée est inconnue. De la sorte, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous indiquent pas comment trouver l'énergie E à partir de la densité ρ ou comment déterminer ρ avant d'avoir trouvé la fonction d'onde Ψ .

2- Formalisme de Kohn et Sham :

En 1965, Kohn et Sham [8] ont reformulé le problème (36) en introduisant des orbitales $\phi(x_i, y_i, z_i)$, fonctions des coordonnées x_i, y_i, z_i d'espace des électrons : ces orbitales sont appelées orbitales de Kohn-Sham. Celles-ci n'ont aucune signification physique réelle si ce n'est celle de permettre le calcul de la densité exacte ρ d'électrons qui, pour un système de N particules supposées non interagissant, est définie par la relation suivante établie par Kohn et Sham [8] :

$$\rho_{KS} = \sum_i^N |\rho_i|^2 \quad (37)$$

Tout comme pour le même système de référence, l'énergie cinétique $T(\rho)$ d'un électron v est définie par ces mêmes auteurs, comme suit :

$$T_{KS}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(v) | \Delta | \phi_i(v) \rangle \quad (38)$$

où Δ est l'opérateur laplacien.

Il faut noter que pour rendre les calculs plus simples, l'énergie cinétique T_{KS} n'est pas calculée à partir de ρ , mais seulement par intégration sur les orbitales ϕ_i .

Comme dans les méthodes ab initio classiques, les contributions à la fonctionnelle énergie totale d'un système, peuvent être énumérées comme suit :

- l'énergie cinétique $T[\rho_{KS}]$ des électrons.

- Les énergies potentielles classiques d'interaction coulombienne $J(\rho_{KS})$ identiques à celles de Hartree-Fock mais les spin-orbitales ϕ_i sont remplacées par celles φ_i de Kohn et Sham.
- Le potentiel $v(r)$ externe dû au champ dans lequel évoluent les électrons et qui n'est autre que celui des noyaux du système moléculaire.

A ces contributions s'ajoute un terme supplémentaire $E_{XC}[\rho_{KS}]$ appelé énergie d'échange-corrélation qui, d'une part contient les composantes non classiques de l'interaction électronique et d'autre part, corrige l'écart entre l'énergie cinétique réelle $T[\rho]$ et l'énergie cinétique $T[\rho_{KS}]$ donnée par la relation (38). Aussi, Kohn et Sham ont établi la relation suivante de la fonctionnelle énergie totale :

$$E_{KS}(\rho_{KS}) = T_{KS}(\rho_{KS}) + J(\rho_{KS}) + \int v(r)\rho_{KS}(r)dr + E_{XC}(\rho_{KS}) \quad (39)$$

L'énergie $E_{KS}(\rho_{KS})$ de Kohn-Sham peut être assimilée à celle de Hohenberg-Kohn.

Le calcul de l'énergie nécessite la connaissance de la fonctionnelle $T_{KS}[\rho_{KS}]$. Pour simplifier les calculs, il est préférable de minimiser E_{KS} par rapport aux orbitales φ_i plutôt que de chercher T_{KS} . La condition de minimisation en tenant compte de l'orthonormalité des orbitales φ_i s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial \varphi_i} \left[E_{KS}[\rho_{KS}] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_{ij} \int \varphi_i^*(r) \varphi_j(r) dr \right] = 0 \quad (40)$$

ξ_{ij} : Coefficients de Lagrange

Cette condition du minimum n'est satisfaite que lorsque les n équations monoélectroniques de Kohn –Sham suivantes, sont vérifiées :

$$F_{KS} \varphi_i = e_{i,KS} \varphi_i \quad (41)$$

où l'opérateur de Kohn-Sham F_{KS} est donné par :

$$F_{KS}(v) = -\frac{1}{2}\Delta_v - \sum_K \frac{Z_K}{r_{vK}} + \sum_{j=1}^n J_j(v) + V_{xc}(v) \quad (42)$$

Dans cette relation, $J_j(v)$ est l'opérateur de Coulomb défini par :

$$J_j(v)\phi_i(v) = \left[\int \frac{1}{r_{vu}} |\phi_j(\mu)|^2 d\tau_\mu \right] \phi_i(v) \quad (43)$$

et $V_{xc}(v)$ potentiel d'échange –corrélation et qui s'exprime comme la dérivée de E_{xc} par rapport à la densité ρ_{KS} Soit :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho_{KS}]}{\partial \rho_{KS}} \quad (44)$$

L'opérateur F_{KS} dépend de la densité ρ_{KS} par l'intermédiaire de V_{xc} . La résolution des équations (42) est itérative : on se donne une densité ρ de départ qui permet de construire F_{KS} et de résoudre les équations (42) pour définir une nouvelle densité ρ et ainsi de suite jusqu'à la convergence. L'énergie totale est calculée à partir de la formule suivante :

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\rho_i(\mu) | \Delta_\mu | \phi_i(\mu)) - \sum_K \int \frac{Z_K \cdot \rho(\mu)}{r_{K\mu}} d\tau_\mu + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(v)\rho(\mu)}{r_{uv}} d\tau_v d\tau_\mu + E_{xc}(\rho) \quad (45)$$

3- Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC} :

a.- Les approches locales où la plus simple est celle dite LDA (Local Density Approximation) qui suppose que la densité ρ varie faiblement avec la position des électrons est basée sur le comportement d'un gaz d'électrons homogènes [9-11]

- une version de l'approche LDA est l'approximation LSDA (Local Spin Density Approximation) qui utilise différentes orbitales et différentes densités ρ^α et ρ^β pour les électrons de spins différents.

b.- Les approches non locales dont les plus importantes sont les méthodes du gradient généralisé : GGA (Generalized Gradient Approximation). Les plus utilisées sont :

b-1- Les fonctionnelles d'échange GGA :

Mises au point successivement par Perdew et Wang [12] en 1986 puis par Becke [13] en 1988, ces fonctionnelles sont une modification des énergies d'échange respectivement LDA et LSDA et s'expriment par les relations (46) et (47) ci-dessous :

$$\zeta_X^{PW86} = \zeta_X^{LDA} F[s] \quad (46)$$

avec :

$$F[S] = \left(1 + as^2 + bs^4 + cs^6\right)^{1/5} \quad (47)$$

où a, b, c sont des contraintes valant respectivement 1.296, 14, et 0.2 et s est donnée par :

$$s = \frac{\Delta\rho}{6\pi^2\rho^{4/3}} \quad (48)$$

$$E_X^{B88} = E_X^{LDA} - b \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{4/3} \frac{x_{\sigma}^2}{1 + 6bx_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma}} dr \quad (49)$$

$\sigma = \alpha$ où β et $b=0.0042$ u.a. $x = \sqrt{r_e}$ où r_e est le rayon de la sphère représentant le volume d'un électron ($\frac{4}{3}\pi r_e^3 = \frac{1}{\rho}$).

Citons enfin, la nouvelle fonctionnelle énergie d'échange (PW91) [14] mise au point par Perdew et Wang en 1991 et qui, basée sur celle de Becke (B88) [13], a pour expression :

$$E_X^{PW91} = E_X^{LDA} = \left(\frac{1 + a.s.\sinh^{-1}(bs) + (c + de^{100s^2}).s^2}{1 + a.s.\sinh^{-1}(b.s) + e.s^5} \right) \quad (50)$$

où s est donnée par la relation (48) et où les différentes valeurs des paramètres a , b , etc... sont : $a = 0.19645$, $b = 7.7956$, $c = 0.2743$, $d = 0.1508$ et $e = 0.004$.

b-2- Les fonctionnelles de corrélation GGA :

La fonctionnelle de corrélation (E_C^{LYP}) la plus utilisée est celle proposée par Lee, Yang et Parr [15,16]. Celle-ci n'a aucun lien avec l'approche LDA et a pour expression :

$$E_C^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[c\rho^{8/3} + |\nabla\rho|^2 \times \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla\rho|^2 d \quad (51)$$

avec :

$$\omega = \frac{e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-1/3} \quad (52)$$

$$\delta = c\rho^{-1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (53)$$

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

c.- Les approches hybrides :

Le formalisme de Kohn et Sham suppose le système d'électrons non interagissant alors que le système réel physique d'électrons est complètement interagissant. La connexion dite adiabatique [17-19]: ACM (Adiabatique Connexion Method) tente d'exprimer la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ comme une intégration qui relie les deux limites: système non interagissant- système interagissant Ceci est possible par l'introduction d'un paramètre λ de couplage électronique : ce paramètre valant 0 dans le cas où le système est non interagissant et 1 lorsque le système est interagissant. Becke [20] a montré que la plus simple approximation de $E_{XC}[\rho]$ était une formule en deux points [half – and - half formula] et établit donc que :

$$E_{XC}^{ACM} = \frac{1}{2} [E_{XC\lambda=0} + E_{XC\lambda=1}] \quad (54)$$

avec :

$$E_{XC\lambda=0} = E_X^{HF} \quad (55)$$

$$E_{XC\lambda=1} = E_{XC}^{LDA} \quad (56)$$

où E_X^{HF} est l'énergie d'échange donnée par la méthode de Hartree-Fock.

Becke [21] a, en 1993 proposé une version généralisée de la méthode half-and-half en introduisant des paramètres semi-empiriques pour coupler les fonctionnelles d'échange-corrélation GGA à l'énergie d'échange Hartree-Fock. L'expression de la fonctionnelle E_{XC} la plus couramment utilisée est la fonctionnelle hybride B3LYP (ou Becke 3LYP) qui associe la fonctionnelle d'échange de Becke B88 et la fonctionnelle de corrélation LYP définie précédemment ; elle donnée par :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a_1)E_X^{LSDA} + a_1E_X^{HF} + a_2\Delta E_X^{B88} + E_C^{VWN} + a_3\Delta E_C^{LYP} \quad (57)$$

a_1 , a_2 , a_3 étant trois paramètres semi- empiriques.

Bibliographie:

- [1]- E. Schrodinger, Ann. Physik, 79, 1926, 361.
- [2]- M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 1927, 457.
- [3]- C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev., 46, 1934, 618
- [4]- R. G. Parr and W. Yang, Density Functionnal Theory of atoms and molecules Oxford University Press, New york, 1989.
- [5]- L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc.; 23, 1927, 713.
- [6]- E. Fermi, Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti; 6, 1927, 602
- [7]- P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, 1964, 864
- [8]- W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A, 140, 1965, 1133
- [9]- P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 1930, 376
- [10]- J. C. Slater, «The Self Consistent Field For Molecules Solids», Vol. 4 McGraw-Hill, Book Company, New York, 1974.
- [11]- S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys., 58, 1980, 1200
- [12]- J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B, 33, 1986, 8800
- [13]- A. D. Becke, Phys. Rev. B, 38, 1988, 3098
- [14]- J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., 45, 1992, 13244
- [15]- C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 1988, 785
- [16]- B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, Chem. Phys. Lett. 157, 1989, 200
- [17]- A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98, 1993, 5648
- [18]- A. D. Becke, J. Chem. Phys. 107, 8554, 1997
- [19]- H. L. Schmider and A. D. Becke, J. Chem. Phys. 108, 1998, 9624
- [20]- A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98, 1992, 1372
- [21]- A. D. Becke, J. Chem. Phys., 98, 1993, 5648

Chapitre II :

Etude du complexe [H₂O ...pyrrole]

I.- Introduction :

L'eau est d'une importance capitale puisqu'elle intervient dans tous les processus de la vie, tout comme elle intervient dans beaucoup de disciplines scientifiques telles la chimie, la biologie, la géologie, et la technologie des matériaux [1-10].

De nombreuses études expérimentales et théoriques sur l'adsorption de l'eau sont apparues dans la littérature ces dernières années. [1, 3, 10]; on peut, à titre d'exemples, citer les complexes : H₂O/H₂O [11], CO/H₂O [11], C₂H₅OH/H₂O [12], CH₃-C-CH/H₂O [13], HCOOH/H₂O [14], C₆H₆/H₂O [15-16], C₅H₅N/H₂O [17], HCN/H₂O [18], H₂O/para-Xylène [19].

Le complexe H₂O-pyrrole est l'un des agrégats qui jouent un grand rôle dans une variété importante de disciplines telles la chimie biologique et médicale [20], la chimie macromoléculaire et environnementale [21]. En raison de son importance, nous nous proposons de considérer, dans cette partie, ce complexe comme exemple, en vue de son étude théorique systématique, dans le but de dégager la méthode théorique et la base de fonctions adéquate que nous pourrons ensuite utiliser pour l'étude des autres complexes qui fait l'objet de ce mémoire.

L'application de la mécanique quantique pour les calculs des potentiels intermoléculaires entre entités chimiques (atomes ou molécules) A et B utilise généralement deux techniques différentes [22] :

- la première technique est celle des perturbations qui emploie deux options dont l'une est souvent utilisée pour le calcul des interactions à grandes distances dans le cadre de la méthode dite partitionnée, et l'autre est généralisée au traitement des interactions à courtes distances.
- La deuxième technique est celle basée sur le modèle de la supermolécule [23]. Celle-ci permet de décrire les interactions intermoléculaires à longues et courtes distances. Elle traite le complexe A...B en interaction comme un tout, c'est-à-dire comme une seule et unique molécule. L'énergie d'interaction intermoléculaire est, dans ce cas, donnée par :

$$\Delta E(AB) = E(AB) - E(A) - E(B)$$

(1)

où $E(AB)$ est l'énergie du complexe et $E(A)$, $E(B)$ sont les énergies des monomères A et B respectivement

II.- Calculs et Résultats:

Notre traitement du complexe H₂O...pyrrole, dans cette partie de notre travail, est effectué dans le cadre du modèle de la supermolécule. Ce modèle, en effet, présente l'avantage de pouvoir traiter aussi bien la formation de molécules réelles que l'étude des liaisons intermoléculaires faibles.

Selon ce modèle, le potentiel d'interaction n'est plus considéré comme une perturbation. Aussi, la fonction d'onde ϕ_{AB} du composé (A + B) est calculée pour chaque configuration du complexe (A...B). L'énergie d'interaction est donnée par [23]:

$$\Delta E_{AB} = \langle \phi_{AB} | H_{AB} | \phi_{AB} \rangle - \langle \phi_A | H_A | \phi_A \rangle - \langle \phi_B | H_B | \phi_B \rangle \quad (2)$$

Si on considère les fonctions de type Hartree-Fock, la fonction d'onde ϕ_{AB} coïncide avec $\xi \phi_A \phi_B$, où ξ est l'opérateur d'antisymétrie, lorsque la distance intermoléculaire devient suffisamment grande, et la relation (2) s'identifie à l'énergie d'interaction du premier ordre.

Pour les distances intermoléculaires très grandes, le recouvrement des fonctions centrées sur la molécule A avec celle centrées sur la molécule B tend vers zéro et l'opérateur d'antisymétrie ξ perd son effet.

Pour les petites distances intermoléculaires la contribution des forces répulsives est incluse dans l'équation (2), cela est dû à la structure totalement antisymétrique de ϕ_{AB} et l'opérateur hamiltonien H_{AB} . Cette méthode souffre, néanmoins, dans la pratique, de limitations. L'une d'entre elles provient du fait que les calculs sont bien souvent restreints à l'approximation Hartree-Fock. Cette approximation HF-SCF, limitée à un seul déterminant de Slater ne tient pas compte de l'énergie de dispersion qui dépend essentiellement de la corrélation entre les électrons se trouvant dans deux molécules séparées [24]. De ce fait, nous pouvons dire que l'emploi de l'approximation HF-SCF dans les calculs des énergies d'interaction aura plus de succès pour les

systèmes polaires ou les systèmes à énergie d'interaction électrostatique dominante « comme les liaisons hydrogène ». Pour les potentiels d'interactions faibles où les forces de dispersion dominent l'approximation HF-SCF devient totalement inadéquate.

Si nous voulons tirer profit de la méthode de la supermolécule nous devons utiliser des fonctions d'onde ϕ_{AB} , ϕ_A , ϕ_B au-delà de l'approximation HF-SCF, soit applicable dans les calculs des forces intermoléculaires, elle doit remplir la propriété dite « Size-Consistency » [25].

Suivant cette propriété, l'énergie de la supermolécule à l'infini $R \rightarrow \infty$, doit converger vers la somme des énergies des deux fragments isolés.

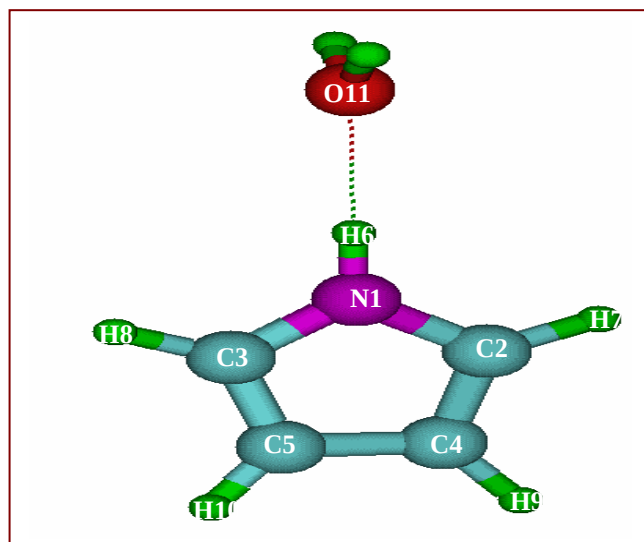
$$\lim_{R \rightarrow \infty} E_{AB} = E_A + E_B \quad (3)$$

Si la condition (3) n'est pas remplie, le terme (1) ne tend vers pas zéro lorsque la distance intermoléculaire devient infinie. L'approche de HF satisfait à la propriété « Size-Consistency » lors de son application à des systèmes fermés.

L'énergie d'interaction est une différence entre des énergies variationnelles $[E(A+B), E(A) \text{ et } E(B)]$ qui ont généralement de même ordre de grandeur. Cela signifie que l'énergie d'interaction intermoléculaire aura une valeur beaucoup plus petite que l'énergie de la supermolécule ou de l'un de ses fragments (généralement moins de deux ordres de grandeur).

L'énergie d'interaction intermoléculaire n'étant pas une grandeur variationnelle, les imprécisions comprises dans l'estimation des énergies $[E(A+B), E(A) \text{ et } E(B)]$, peuvent réduire la crédibilité du potentiel d'interaction obtenu par cette méthode.

Dans le cadre de la méthode de la supermolécule, des calculs préliminaires employant la méthode MP2 et la base 3-21G, nous ont montrés que parmi les différentes approches relatives possibles des deux substrats (H_2O et pyrrole), la plus probable est celle où l'atome d'oxygène est orienté vers l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote du cycle pyrrolique et où les deux atomes d'hydrogène de la molécule H_2O sont perpendiculaires au plan du cycle ainsi que le montre la figure ci-dessous :



Orientation relative des substrats.

Pour définir la méthode et la base de fonctions que nous pourrions utiliser dans la suite de notre travail, nous avons effectué des calculs d'optimisation totale de la géométrie au moyen de deux méthodes différentes : la méthode MP2 [26] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) dans ses options B3LYP [27] et PW91 [28] toutes deux implantées dans le logiciel Gaussian 2003 [29], en utilisant différentes bases telles que : 3-21G, 6-31G, 6-31++G**, 6-311++G**, 6-31G (spd), 6-311G(spd).

Signalons que les bases 6-311G (spd) et 6-31G (spd) sont respectivement des bases 6-311G et 6-31G augmentées de fonctions de polarisation et de fonction semi-diffuses dont les exposants ont été déterminés pour reproduire au mieux les polarisabilités électriques de molécules modèles. Les valeurs de ces exposants sont collectées dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I : Exposants des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses

	C	N	O	H
d	0.75	0.80	0.85	-
p	-	-	-	1.1
s,p	0.05	0.05	0.05	0.065
d	0.30	30	0.30	-

Ces calculs d'optimisation ont conduits aux résultats présentés dans le tableau II.

Tableau II : Distances d'approche (Å) des fragments et énergies de liaison (kcal/mol) dans le complexe.

Méthodes	Bases	$d_{(O...H-N)}$	$E_{(H_2O)}$	$E_{(pyrrole)}$	$E_{(COMPLEXE)}$	ΔE
B3LYP	3-21G	1.7389	-75.9740	-209.0127	-285.0107	15.0994
	6-31G	1.8154	-76.3861	-210.1141	-286.5149	9.2234
	6-31++G**	1.9862	-76.4341	-210.1883	-286.6315	5.6948
	6-311++G**	1.9836	-76.4585	-210.2306	-286.6981	5.6306
	6-31G(spd)	2.0106	-76.4354	-210.1898	-286.6335	5.0800
MP2	3-21G	1.7897	-75.7078	-208.1039	-283.83403	14.0333
	6-31G	1.8836	-76.1132	-209.1872	-285.3143	8.7829
	6-31++G**	1.9620	-76.2334	-209.5380	-285.7828	7.1158
	6-311++G**	1.9556	-76.2749	-209.6017	-285.8875	6.8319
	6-31G(spd)	1.9847	-76.2416	-209.5695	-285.8213	6.4005
	6-311G(spd)	1.9821	-76.2763	-209.6379	-285.9239	6.1196
PW91	3-21G	1.6966	-75.9436	-208.9274	-284.8984	17.1674
	6-31G	1.7643	-76.3571	-210.0335	-289.4088	11.4498
	6-31++G**	1.9378	-76.4061	-210.1039	-286.5207	6.6557
	6-311++G**	1.9397	-76.4305	-210.1458	-286.5868	6.5515
	6-31G(spd)	1.9649	-76.4077	-210.1056	-286.5229	6.0413
	6-311G(spd)	1.9689	-76.4328	-210.1505	-286.5925	5.7092

$d_{(O...H-N)}$: distance d'approche entre les deux fragments.

$E_{(H_2O)}$: Energie de la molécule H₂O.

$E_{(pyrrole)}$: Energie de la molécule pyrrole.

$E_{(COMPLEXE)}$: Energie du complexe pyrrole ...H₂O

ΔE : Energie non corrigée.

L'examen le tableau II nous amène à faire les commentaires suivants :

- Les valeurs des énergies de liaison dans ce complexe pris comme exemple, ainsi que celles des distances entre fragments à l'équilibre ne sont exactes et convergentes qu'au prix de l'utilisation d'une base très étendue de fonctions. Par comparaison des résultats obtenus avec différentes bases, nous notons que le meilleur accord avec ceux issus de l'emploi d'une base la plus étendue (6-311G (spd)) est obtenu avec la base 6-31G (spd) de taille relativement grande. Nous comptons, par conséquent, utiliser cette dernière base dans la suite de notre travail : la base 6-311G (spd) conduisant à des calculs très longs pour une faible amélioration de la qualité des résultats par rapport à ceux obtenus avec la base 6-31G (spd).
- La méthode DFT/PW91 conduit à des résultats (énergies de liaison et distances entre fragments) en meilleur accord avec ceux obtenus en méthode MP2 considérée comme référence, que la méthode DFT/B3LYP. Ainsi, avec la base 6-311++G** par exemple, les pourcentages d'erreur sur les distances entre fragments à l'équilibre sont 1,5 % et 0,5 % respectivement en B3LYP et PW91. Ces pourcentages sont 17 % et 4 % sur les énergies de liaison respectivement par ces deux méthodes. Cela nous amène à conclure que pour une meilleure description de ce type de complexes, la fonctionnelle PW91 est préférable à celle B3LYP.
- on obtient pratiquement une bonne convergence des résultats avec la base 6-31G (spd) comparés aux valeurs obtenus en base 6-311(spd). Remarquons que l'on obtient la même valeur de d en MP2 et PW91 pour la même base.
- Les calculs PW91 donnent la même évolution des ΔE .

- Les valeurs de d aussi bien en MP2 qu'en PW91 indiquent bien qu'il s'agit d'un ordre de grandeur de la longueur d'une véritable liaison hydrogène. En ce qui concerne la longueur de la liaison N-H du cycle pyrrolique, elle passe en effet de 1.0132Å à 1.0233 Å dans le cadre de la méthode PW91 et de 1.0089Å à 1.0148Å dans le cadre de la méthode MP2. Cette liaison s'allonge donc : ce qui confirme l'établissement de la liaison hydrogène en l'atome O de H₂O et l'hydrogène lié à N du cycle pyrrolique. L'angle N-H-O est par ailleurs égal à 179.985 degrés, donc quasiment plat.
- La charge de mulliken relative à l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote du cycle pyrrolique quant à elle, passe de 0.3007 à 0.3095 dans le cadre de la méthode PW91 et de 0.4109 à 0.5356 dans le cadre de la méthode MP2. Il y a donc un transfert de charge de l'atome d'oxygène de H₂O vers l'atome H lié à l'azote du cycle pyrrolique : ce qui confirme l'établissement de la liaison d'hydrogène H...O

III.- Conclusion :

L'adsorption de la molécule H₂O sur un support pyrrolique a été abordée dans cette partie, au moyen de deux méthodes différentes : MP2 et DFT dans ses options PW91 et B3LYP.

Nos calculs utilisant différentes bases de fonctions, dans le cadre du modèle de la supermolécule nous ont conduits aux résultats suivants :

- La fonctionnelle PW91 est préférable à la fonctionnelle B3LYP parce qu'elle donne des résultats en meilleur accord avec ceux obtenus en méthode MP2
Considérée comme référence.
- La base étendue 6-31G (spd) est suffisante pour une estimation correcte de l'énergie de liaison dans ce type de complexe mettant en jeu le cycle pyrrolique.
- Le lien dans ce type de complexe s'établit par liaison hydrogène et est donc de type essentiellement électrostatique.

Bibliographie:

- [1]- D. Mowla, DD. Do, K.Kaneko. Chem. Phys Carbon., 28, 2003, 229.
- [2]- R S. Vartapetyan, AM Voloshchuk. Usp Khim., 64, 1995, 1055.
- [3]- J. K. Brennan, T. J Bandosz, K.T. Thomson, K. E. Gubbins. Colloids Surf A Physicochem Eng. Asp., 539, 2001, 187–188.
- [4]- A.P. Terzyk. J.Colloid Interface Sci., 301, 2003, 268
- [5]- J. Alcaniz-Monge, A.Linares-Solano, B.Rand. J. Phys. Chem., B.,105,2001,7998.
- [6]- J. Alcaniz-Monge, A Linares-Solano, B. J. Rand Phys.Chem. B.,106, 2002, 3209.
- [7]- V.M.Gun'ko, V.V.Turov, V.M. Bogatyrev, Zarko VI, Leboda R, Goncharuk EV, et al. Adv Colloid Interface Sci.,125, 2005, 118
- [8]- A.P.Terzyk,G Rychlicki, M.S Ćwiertnia, P.A. Gauden, Kowalczyk P.Langmuir., 21, 2005, 12257.
- [9]- T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko. J. Am.Chem.Soc., 126, 2004, 1560.
- [10] PA Gauden, AP Terzyk, G Rychlicki, S Furmaniak, RP Wesołowski, M, et al. Wiśniewski In: Lehr Jay, Keeley Jack, Lehr Janet, Kingery III Thomas B, editors. Water Encyclopedia. Oceanography; meteorology; physics and chemistry; water law; and water history, art, and culture, USA: john wiley et sons.,399, 2005, 1-5.
- [11]- F. A. Alssandra vilela, R.P Barreto, Ricardo Gargano, R.M.Carlos Cunha, J. Chem. Phys., 427, 2007, 29-34
- [12]- L. Fritz, D. Hofmann, Polymer., Vol. 38 No. 5, 1997, 1035-1045,
- [13]- C.K. Lopes, J. Mol. Struct., 834-836, 2007, 258-261
- [14]- L. George, W. Sander,Spectrochimica Acta., A 60 ,2004, 3225-3232
- [15]-Y.Wu, L. Feng, X.D.Zhang, Acta Phys. Chim.,Sin., 24, 2008, 1-9
- [16]- M.Nait Achour, M.R. Belmecheri, G.Berthier,R. Savenilla, International Journal of Quantum Chemistry., 108, 2008, 423-429
- [17]- L. Yue, L. Richang, H. Yongjun, W. Xiuyan, Chemical Physics Letters 333, 2001, 153-161
- [18]- R. Rivelino, V.Ludwig, E.Rissi,S.Canuto, J.Mol.Struct.,615,2002, 257-266
- [19]- G. A. Badun, O. A. Soboleva, M. G. Chernysheva. *Mendeleev Commun.*, 17, 2007, 357–358.

- [20]- P.M. Spencer, Jordanin, D.J. Chadwick, K. Ackrill (Eds.), the Biosynthesis of the Tetrapyrrole Pigments, Wiley, New York, 1994
- [21]- G.P. Bean, in: E.C. Taylor (Ed.), the Chemistry of Heterocyclic Compounds 48, Wiley, New York, 1990.
- [22]- J. A. Pople, Faraday. Discuss. Chem. Soc.,73, 1982,7-17
- [23]- P. Carsky, and M. Urban, in "Lecture Notes in chemistry", Springer-verlag 1980.
- [24]- a- M. Dreyfus, and A.Pullman, theor. Chem. Acta.,19, 1970,20.
b- P. A. Kollman, and L.C. Allen, Chem. Rev.,72, 1972, 283.
c- P. A. Kollman, and L.C. Allen, J. Chem.Phys., 52, 1970, 5085
- [25]- a- R. J. Bartlett, Ann. Rev. Phys. Chem., 32, 1981,359
b- J. A. Pople, J. S. Binkley, and R.Seeger, Int. J. Q. Chem.Sym., 10, 1976, 1.
- [26]- S. P.A. Sauer, T. Enevoldsen and J. Oddershede, Chem. Phys., 98, 1993, 12.
- [27]- C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev., B, 37,1988, 785
- [28]- J. P. Perdiew, K. Burke, Y. Wang. Phys. Rev. B, 54, 1991,6533.
- [29]- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, 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, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

Chapitre III :

Etude de quelques complexes du pyrrole

I.- Introduction :

Les composés hétérocycliques contenant l'atome d'azote, tels que la quinoléine, l'indole, la pyrrolidine et le pyrrole ainsi que leurs dérivés sont d'un grand intérêt dans le domaine industriel, puisqu'ils interviennent comme intermédiaires des produits pharmaceutiques, des herbicides, des fongicides [1-3] des colorants [4], des pesticides [5,6]. L'adsorption sur ces hétérocycles est largement tenue comme mécanisme de réduction de beaucoup de maladies telle le cancer [7].

Beaucoup d'études théoriques et expérimentales sur l'adsorption de molécules sur un support pyrrolique sont apparues ces dernières années, à l'exemple du : dimère du pyrrole [8], C_4H_5N/Si [9], C_4H_5N/MX^+ où ($M=Be^{2+}$, Mg^{2+} et Ca^{2+} ; $X = H^-, F^-, Cl^-, OH^-, SH^-, CN^-$ et NH_2^- [10], C_4H_5N/Ge [11], $C_4H_5N/C_6H_5NH_2/H_2O$ [12], $C_4H_5N/NiMoS$ [13], C_4H_5N/Ar [14].

Les complexes pyrroles / N_2 , pyrrole / CO ont fait l'objet d'une étude théorique antérieure par K. Kanakaju, P. Koldaivel [15]. Ces auteurs ont appliqué les méthodes HF, MP2 et DFT/B3LYP, en utilisant la base 6-31G* pour rechercher les complexes les plus stables sur la base des différences d'énergies HOMO-LUMO et ont conclu que ces grandeurs ne peuvent constituer en elles-mêmes un critère de stabilité des différents complexes. Nous nous proposons, dans cette partie, de reprendre cette étude avec la méthode MP2 et DFT dans son option PW91, en utilisant la base étendue : 6-31G (spd) (la fonctionnelle PW91 étant préférable à la fonctionnelle B3LYP pour une estimation correcte de l'énergie de liaison, ainsi que nous l'avons montré dans la première partie de ce mémoire), en terme d'énergie de liaison et de distance relative d'approche entre les fragments en présence. Nous étendrons cette étude à celle des complexes formés par le pyrrole et la série de molécules comprenant HCN , NO^+ , HNC isoélectroniques de N_2 et de CO , ainsi qu'à la série de molécules isoélectroniques : H_2O , NH_3 , CH_4 , H_3O^+ . Nous comptons, pour cela, déterminer l'approche la plus privilégiée parmi les nombreuses approches envisageables entre les fragments en présence.

Nous aborderons ce problème d'adsorption dans le cadre du modèle de la supermolécule et nous tenterons de considérer dans quelle mesure la correction de la BSSE (Basis Set Superposition Error) et la correction ZPVE (Zero Point Vibrational Energy) influent sur l'énergie de liaison des complexes ainsi formés. Nous nous intéresserons, de plus, au cas où les différents fragments sont gelés (c'est-à-dire considérés dans leurs géométries optimisées à l'état isolé) ainsi qu'au cas où ces fragments sont relaxés où l'optimisation de la supermolécule sera donc totale et sans contrainte. Nous pensons que ces deux façons de mener cette étude nous permettront de mettre en évidence l'influence de la déformation des fragments sur l'estimation de la BSSE.

II.- Présentation des différentes approches probables des fragments :

De manière générale, nous avons successivement orienté les molécules à adsorber comme suit :

- parallèlement puis perpendiculairement au plan du cycle pyrrolique.
- vers l'atome d'hydrogène lié à l'azote du cycle pyrrolique.

Nous avons défini les paramètres géométriques (distances et angles), de sorte à orienter convenablement les substrats l'un par rapport à l'autre. Pour cela, nous avons introduit essentiellement la distance d'approche des fragments, un angle de valence par rapport au point visé par la molécule adsorbée et un angle dièdre entre les plans contenant les deux fragments en présence qui sont nécessaires pour repérer les deux substrats l'un par rapport à l'autre et permettre la construction de la z-matrice pour les différents complexes étudiés.

Les différentes approches que nous pensons ainsi envisageables, pour chacune des séries de molécules considérées, des différents fragments sont illustrées par les figures ci-après :

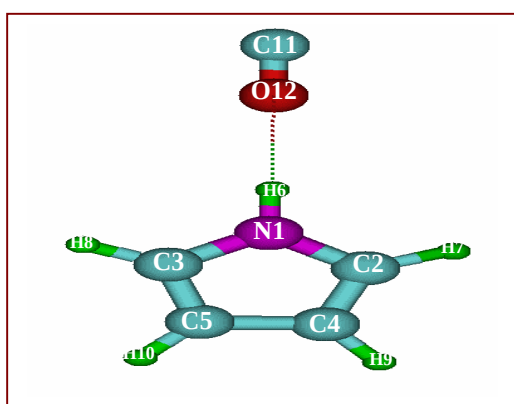
II.- a) Série I :

Cette série comprend HCN, HNC, NO^+ isoélectroniques de CO et N_2 adsorbées sur le pyrrole.

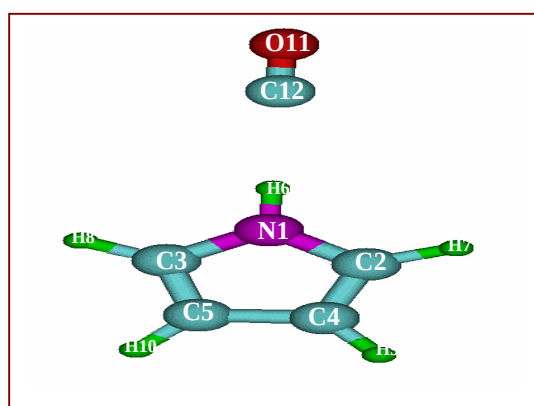
- (a1), (a2), (a3), (a4) pour les complexes CO...pyrrole
- (b1), (b2), (b3) pour les complexes N_2 ...pyrrole
- (c1) pour le complexe HCN...pyrrole.
- (d1) pour le complexe HNC...pyrrole.
- (e1), (e2), (e3), (e4) pour le complexe NO^+ ...pyrrole.

- Complexe pyrrole....CO

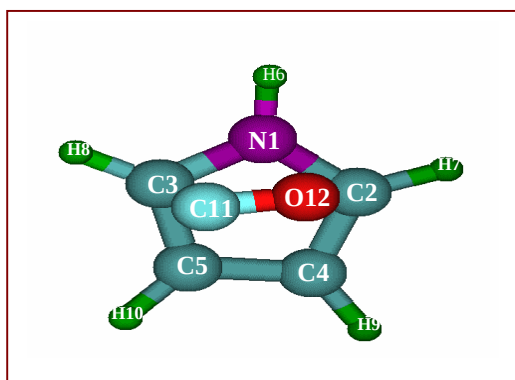
- (a1): l'atome O de CO est orienté vers l'atome H lié à N du cycle.
- (a2): l'atome C de CO est pointé vers H lié à N du cycle pyrrolique.
- (a3): la liaison C-O est parallèle au plan du cycle et les atomes C et O sont orientés vers les atomes de carbone du pyrrole.
- (a4): la liaison C-O est parallèle au plan du cycle pyrrolique, O étant vers N



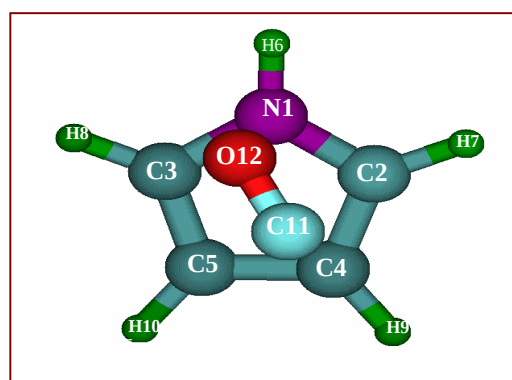
(a1)



(a2)



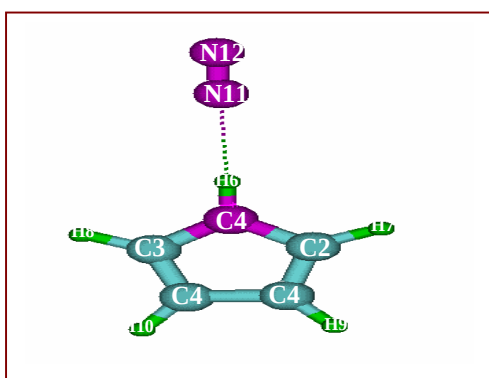
(a3)



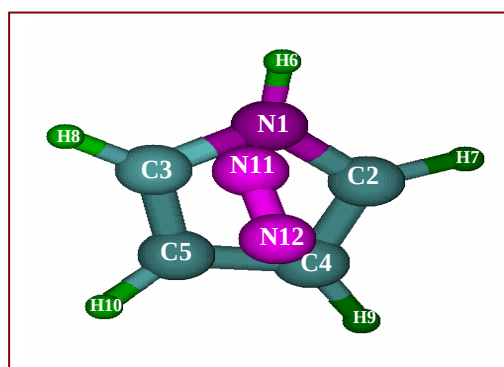
(a4)

- Complexe pyrrole....N₂

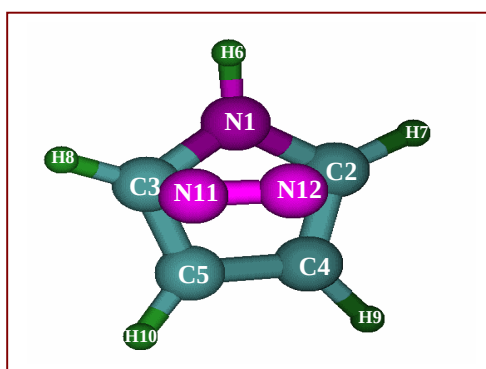
- (b1): l'atome N de N₂ pointe vers l'atome H lié à l'atome N du cycle.
- (b2): la liaison N-N est parallèle au plan du cycle : N de N₂ orienté vers N du cycle.
- (b3): la liaison N-N est parallèle au plan du cycle pyrrolique et les deux atomes de l'azote orientés vers les atomes de carbone du pyrrole.



(b1)



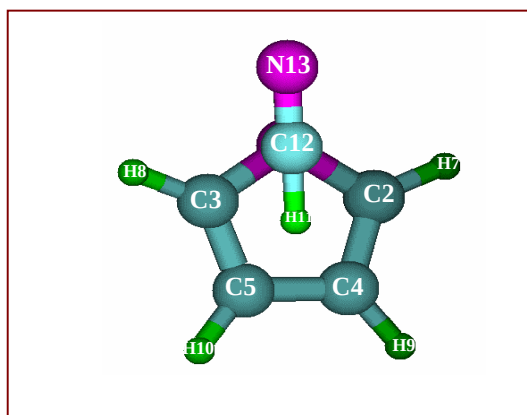
(b2)



(b3)

- Complexe pyrrole....HCN

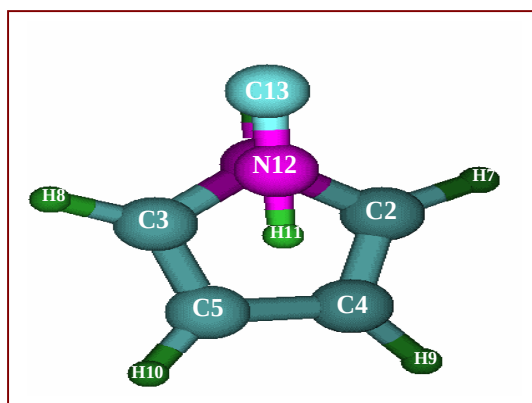
- (c1): L'atome H de HCN est orienté perpendiculairement au centre du cycle et vers le centre de celui-ci.



(c1)

- Complexe pyrrole....HNC

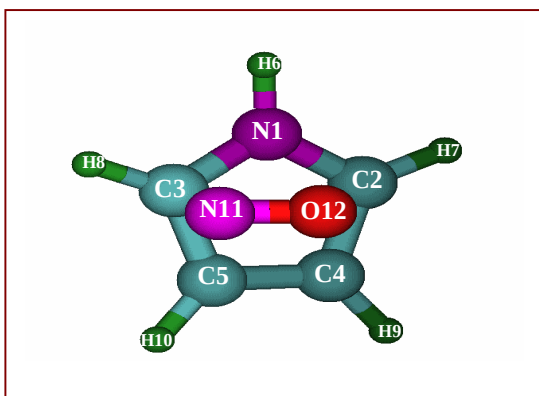
- (d1): L'atome H de HNC est orienté perpendiculairement au centre du cycle et vers le centre de celui-ci.



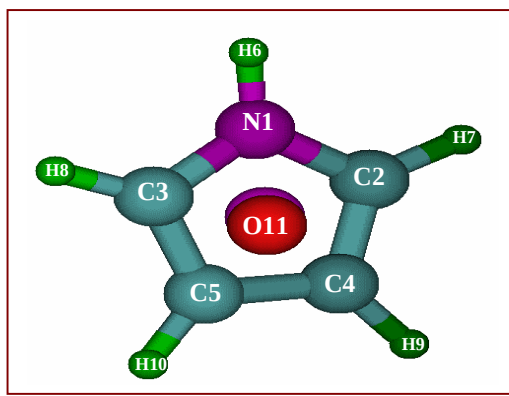
(d1)

- Complexe pyrrole....NO⁺

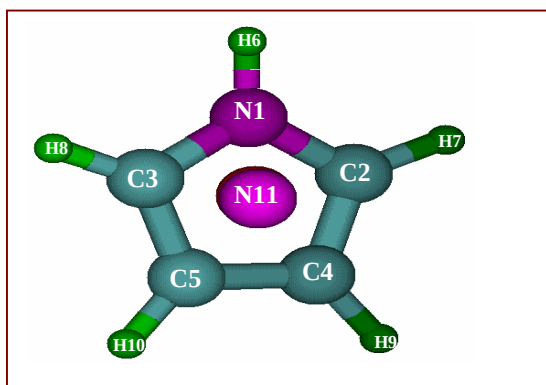
- (e1) : la liaison N-O est parallèle au plan du cycle pyrrolique et les atomes de l'azote et l'oxygène orientés vers les atomes de carbone du pyrrole.
- (e2) : L'atome N de NO⁺ est orienté perpendiculairement au centre du cycle.
- (e3) : L'atome O de NO⁺ est orienté perpendiculairement au centre du cycle.
- (e4) : la liaison N-O est parallèle au plan du cycle: O de NO⁺ orienté vers N du pyrrole.



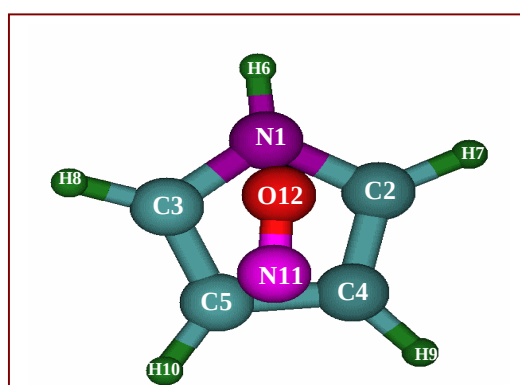
(e1)



(e2)



(e3)



(e4)

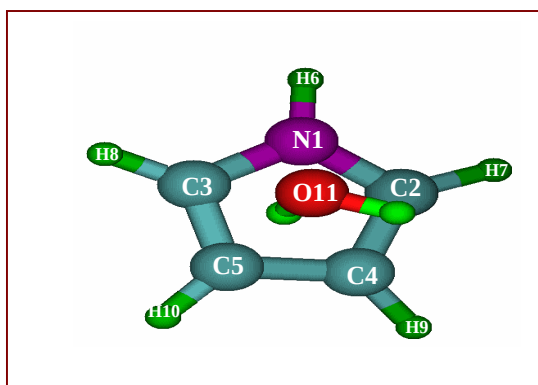
II.- b) Série II :

Cette série comprend les molécules isoélectroniques H_2O , NH_3 , CH_4 , H_3O^+ adsorbées sur le pyrrole.

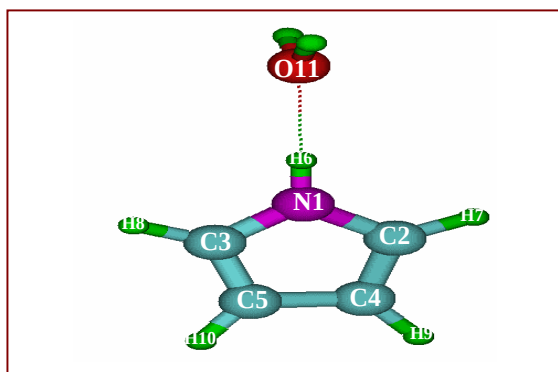
- (f1), (f2), (f3) pour le complexe $\text{H}_2\text{O} \dots \text{pyrrole}$.
- (g1), (g2), (g3) pour le complexe $\text{NH}_3 \dots \text{pyrrole}$.
- (h1), (h2) pour le complexe $\text{CH}_4 \dots \text{pyrrole}$.
- (i1), (i2) pour le complexe $\text{H}_3\text{O}^+ \dots \text{pyrrole}$.

- Complexe pyrrole... H_2O

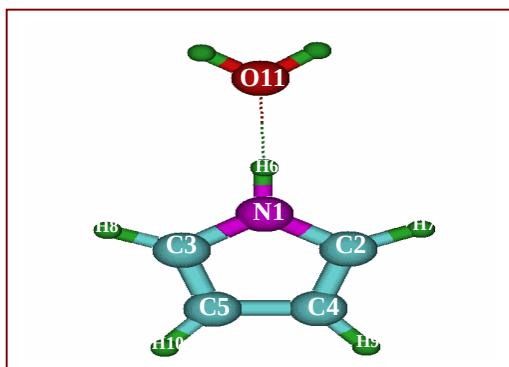
- (f1) : un des atomes H de H_2O est orienté vers le centre du cycle pyrrolique.
- (f2) : l'atome O de H_2O pointe vers l'hydrogène lié à N du cycle pyrrolique et les hydrogènes sont perpendiculaire au plan du cycle.
- (f3) : l'atome O de H_2O pointe vers l'hydrogène lié à N du cycle pyrrolique et les hydrogènes sont dans le même plan que celui du cycle pyrrolique.



(f1)



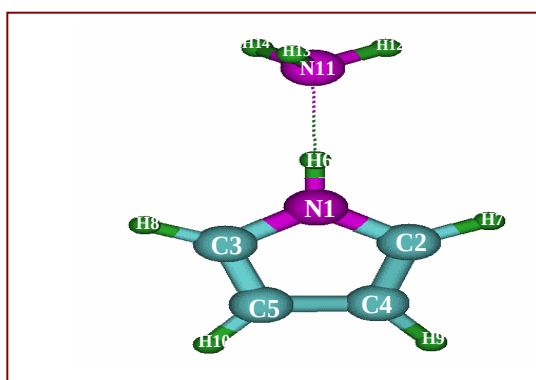
(f2)



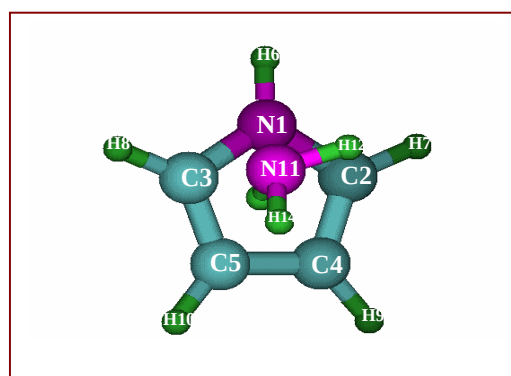
(f3)

- Complexe pyrrole...NH₃

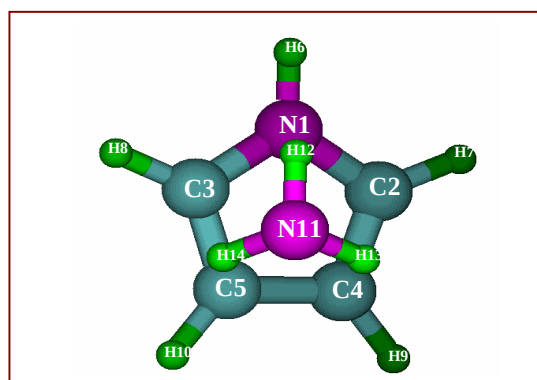
- (g1): l'atome N de NH₃ pointe vers H lié à N du cycle.
- (g2): l'atome H de NH₃ est orienté vers le centre du cycle pyrrolique.
- (g3): les hydrogènes de NH₃ sont orientés vers le centre du cycle : le plan formé par les atomes H de NH₃ étant perpendiculaire à celui du cycle pyrrolique.



(g1)



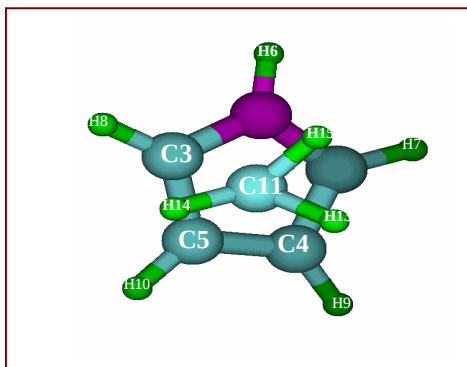
(g2)



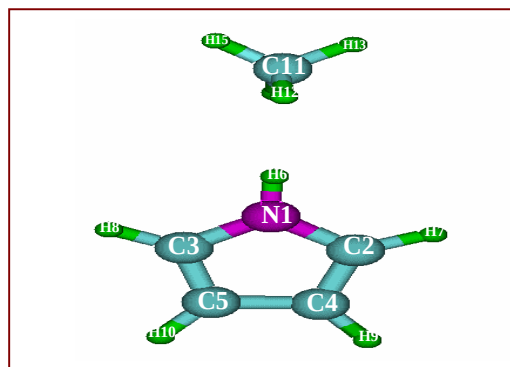
(g3)

- Complexe pyrrole...CH₄

- (h1): l'atome H de CH₄ orienté perpendiculairement au centre du cycle.
- (h2): l'atome C de CH₄ pointe vers l'atome H lié à N du cycle.



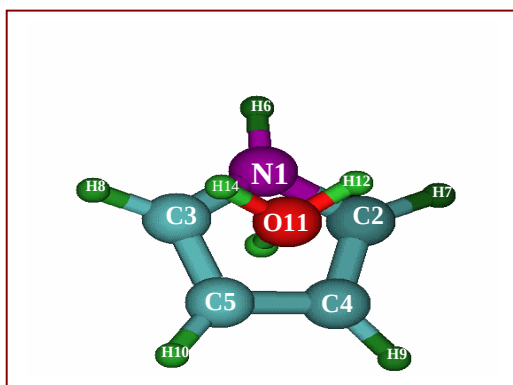
(h1)



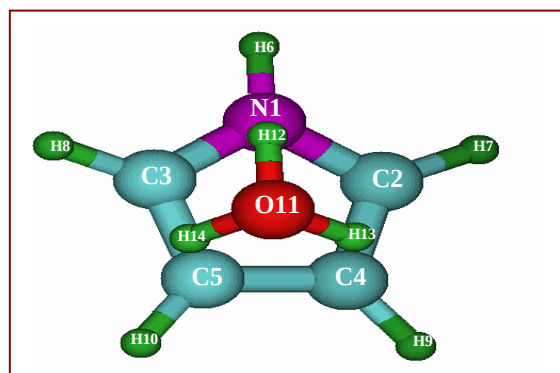
(h2)

- Complexe pyrrole...H₃O⁺

- (i1): l'atome H de H₃O⁺ orienté vers le centre de cycle pyrrolique.
- (i2): les hydrogènes de H₃O⁺ sont orientés vers le centre du cycle : le plan formé par les atomes H de H₃O⁺ étant perpendiculaire à celui du cycle pyrrolique



(i1)



(i2)

III.- Choix d'une approche théorique d'étude des complexes :

Afin d'estimer de manière assez rapide, les grandeurs énergétiques et électroniques des différents complexes étudiés, nous avons pensé, dans un premier temps, qu'une optimisation à fragments gelés (frozen fragments), c'est-à-dire une optimisation où les différentes molécules interagissantes gardent la géométrie optimisée qu'elles avaient dans leur état isolé, pourrait constituer une approche acceptable du problème que nous nous sommes posés. Dans le cadre de cette optimisation à fragments gelés, seuls les paramètres géométriques permettant de repérer les substrats l'un par rapport à l'autre sont alors optimisés. Une comparaison avec les résultats obtenus après une optimisation complète et totale de quelques complexes pris ici comme exemples, devrait pouvoir nous montrer si cette approche approximative par ailleurs, serait suffisante. Nous nous limitons, pour cela, à l'utilisation de la méthode MP2 avec la base de fonctions notée 6-31G (spd) décrite dans la première partie de ce mémoire, et aux complexes formés avec les molécules CO et H₂O que nous pensons représentatifs respectivement des deux séries de molécules considérées ici. Le tableau I rassemble les résultats obtenus à fragments gelés et à l'optimisation totale des complexes formés, dans différentes approches décrites précédemment. Nous avons noté d_{app} , ΔE et ΔE_{CORR} respectivement la distance d'approche optimisée entre les deux fragments, l'énergie de liaison respectivement non corrigée et corrigée de la BSSE du complexe. La manière de calculer les grandeurs ΔE et ΔE_{CORR} est décrite plus loin lorsque l'aspect énergétique des complexes est abordé.

Tableau III-1: Energies de liaison en (kcal/mol) et distances d'approches en (Å) de la première et la deuxième série avec l'optimisation à fragment gelé.

Séries	Complexes ...Pyrrole	Approches	d _{app}		ΔE _{CORR}	
			Fragments gelés	Optimisation totale	Fragment gelés	optimisation totale
I	CO...	(a1)	2.2678	2.2667	0.8964	0.8974
		(a2)	2.4099	2.4091	1.8320	1.8456
		(a3)	3.9316	3.1729	1.7686	1.7714
II	H ₂ O...	(f1)	2.3959	2.3889	3.9727	4.0048
		(f2)	1.9934	1.9847	4.9606	5.04019
		(f3)	2.0247	2.0170	4.4819	4.5831

D'après les résultats de ce tableau nous constatons que dans le cadre de l'approche où l'optimisation totale de complexes est effectuée, les énergies de liaison après la correction de la BSSE sont légèrement plus élevées et les distances d'approches entre fragments plus courtes par rapport à celles trouvées dans le cadre de l'approche à fragments gelés.

Dans le cadre de l'approche à fragment gelés il n'y a pas de déformation des fragments, en ce qui concerne l'approche en optimisation totale les énergies de déformation sont suffisamment élevées pour ne pas les négliger : nous montrerons cela plus loin.

Le calcul des fréquences de vibration estimé au moyen de la méthode DFT/PW91, à la géométrie MP2, a montré qu'il existe deux fréquences négatives valant -94.5302 cm^{-1} , -42.7570 cm^{-1} pour le complexe: H₂O...pyrrole et une seule fréquence imaginaire de l'ordre -16.2659 cm^{-1} pour le complexe CO...pyrrole. Ces valeurs négatives des fréquences de vibration confirment l'instabilité des complexes formés lorsque les fragments sont considérés gelés.

Par conséquent, seule une optimisation totale et complète des complexes, dans le cadre du modèle de la supermolécule, est à même de rendre compte de façon la plus exacte possible des propriétés structurales et énergétiques de ces complexes.

IV.- Aspect structural des complexes étudiés:

Dans le cadre du modèle de la supermolécule nous avons effectué des optimisations complètes des diverses approches des complexes au niveau MP2 et DFT/PW91 en utilisant la base 6-31G (spd) décrite dans la première partie de notre travail. Afin de vérifier la stabilité de chacun des complexes formés, et dans le but d'évaluer la correction de l'énergie au point zéro, nous avons procédé à des calculs des fréquences de vibration pour chacun de ces complexes. Pour des raisons de temps de calcul et de la place mémoire de l'ordinateur, ces calculs de fréquences n'ont été faits qu'au niveau DFT.

IV.-a) Série I :

La déformation des molécules à l'issue de leur association ne peut être mise en évidence que si, au préalable, nous avons déterminé leurs géométries à l'état isolé d'une part, et dans leur état associé d'autre part. Pour cela, nous présentons dans le tableau IV-1 les paramètres géométriques des molécules isolées qui constituent la première série étudiée dans ce mémoire. Les tableaux IV-2 à IV-6 rassemblent les principaux paramètres géométriques de ces mêmes molécules dans les complexes formés, en spécifiant, dans la troisième colonne de ces tableaux, les différentes approches des fragments.

Tableau IV-1: Longueurs des liaisons(Å) des molécules isolées.

Molécules	Liaison	Longueurs des liaisons		
		PW91	MP2	Exp
CO	C-O	1.1460	1.1522	1.1281 ^(c)
N ₂	N-N	1.1150	1.1326	
HCN	H-C	1.0761	1.0691	1.066 ^(a)
	C-N	1.1669	1.1806	1.153 ^(a)
HNC	H-N	1.0078	1.0026	
	N-C	1.1838	1.1892	
NO ⁺	N-O	1.0835	1.1031	
Pyrrole	C ₂ -N	1.3791	1.3766	1.370 ^(a, b)
	C ₂ -C ₄	1.3875	1.3914	1.382 ^(a, b)
	C ₄ -C ₅	1.4277	1.4239	1.417 ^(a, b)
	H-N	1.0132	1.0089	0.996 ^(a, b)
	H-C ₂	1.0858	1.0793	1.076 ^(a, b)
	H-C ₄	1.0869	1.0803	1.077 ^(a, b)

(a) : Références [16] et [17]

(b) : Référence [18]

(c) : Référence [19]

On note un bon accord d'ensemble entre les valeurs des paramètres géométriques obtenus aussi bien en DFT/PW91 qu'en MP2 avec les valeurs expérimentales, bien que les valeurs MP2 semblent souvent surestimées par rapport à celles issues des calculs PW91.

Tableau IV-2 : Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (degré) du pyrrole et la molécule CO dans le complexe pyrrole.....CO

Molécules	liaison	approches	Longueur		Angles de Valence	DFT	MP2
			PW91	MP2			
CO	C-O	(a1)	1.1466	1.1526		—	—
		(a2)	1.1437	1.1501			
		(a3)	1.1474	1.1530			
		(a4)	1.1472	1.1529			
pyrrole	C ₂ -N	(a1)	1.3787	1.3764	C ₂ -N-C ₃	109.971	110.190
		(a2)	1.3784	1.3757		109.891	110.132
		(a3)	1.3786	1.3760		110.066	110.309
		(a4)	1.3789	1.3760		110.093	110.314
	C ₂ -C ₄	(a1)	1.3879	1.3915	C ₂ -C ₄ -C ₅	107.413	107.428
		(a2)	1.3881	1.3921		107.377	107.387
		(a3)	1.3885	1.3921		107.456	107.465
		(a4)	1.3877	1.3918		107.448	107.457
	C ₄ -C ₅	(a1)	1.4276	1.4240	N-C ₂ -C ₄	107.601	107.476
		(a2)	1.4276	1.4237		107.677	107.547
		(a3)	1.4265	1.4229		107.511	107.381
		(a4)	1.4280	1.4236		107.505	107.386
	H-N	(a1)	1.0139	1.0090	H ₆ -N-C ₂	125.015	124.905
		(a2)	1.0164	1.0108		125.054	124.934
		(a3)	1.0135	1.0093		124.967	124.846
		(a4)	1.0134	1.0093		124.953	124.843

Tableau IV-3 : Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (degré) du pyrrole et la molécule N₂ dans le complexe pyrrole.....N₂

Molécules	liaison	approches	Longueur		Angles de Valence	DFT	MP2
			PW91	MP2			
N ₂	N-N	(b1)	1.1140	1.1317	—	—	—
		(b2)	1.1147	1.1333			
		(b3)	1.1148	1.1330			
Pyrrole	C ₂ -N	(b1)	1.3786	1.3761	C ₂ -N-C ₃	109.941	110.164
		(b2)	1.3791	1.3760		110.069	110.323
		(b3)	1.3791	1.3764		110.061	110.271
	C ₂ -C ₄	(b1)	1.3879	1.3917	C ₂ -C-C ₅	107.402	107.410
		(b2)	1.3875	1.3918		107.457	107.458
		(b3)	1.3877	1.3916		107.463	107.467
	C ₄ -C ₅	(b1)	1.4276	1.4238	N-C ₂ -C ₄	107.627	107.508
		(b2)	1.4279	1.4236		107.508	107.380
		(b3)	1.4274	1.4233		107.507	107.398
	H-N	(b1)	1.0146	1.0097	H ₆ -N-C ₂	125.029	124.918
		(b2)	1.0134	1.0092		124.966	124.834
		(b3)	1.0133	1.0093		124.970	124.864

Tableau IV-4 : Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (degré) du pyrrole et la molécule HCN dans le complexe pyrrole.....HCN

Molécules	liaison	approches	DFT	MP2	Angles de valence	DFT	MP2
HCN	H-C N-C	(c1)	1.0773 1.1672	1.0705 1.1813	HCN	176.986	177.085
pyrrole	C ₂ -N	(c1)	1.3777	1.3748	C ₂ -N-C ₃	110.115	110.350
	C ₂ -C ₄	(c1)	1.3889	1.3928	C ₂ -C ₄ -C ₅	107.385	107.388
	C ₄ -C ₅	(c1)	1.4286	1.4248	N-C ₂ -C ₄	107.557	107.437
	H-N	(c1)	1.0139	1.0099	N-C ₂ -H ₇	124.943	124.825

Tableau IV-5 : Longueurs de liaison (Å) et les angles de valence (degré) du pyrrole et la molécule HNC dans le complexe pyrrole...HNC

Molécules	Longueurs de liaison (Å)				Angles (degré)		
	Liaison	approches	DFT	MP2	Angles de Liaison	DFT	MP2
HNC	H-N C-N	(d1)	1.0157 1.1849	1.0099 1.1906	HNC	159.112	161.202
Pyrrole	C ₂ -N	(d1)	1.3775	1.3745	C ₂ -N-C ₃	110.152	110.391
	C ₂ -C ₄	(d1)	1.3889	1.3928	C ₂ -C ₄ -C ₅	107.348	107.350
	C ₄ -C ₅	(d1)	1.4306	1.4265	N-C ₂ -C ₄	107.576	107.455
	H-N	(d1)	1.0140	1.0100	N-C ₂ -H ₇	124.924	124.805

Tableau IV-6 : Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (degré) du pyrrole et la molécule NO⁺ dans le complexe pyrrole...NO⁺

Molécules	Longueurs de liaison (Å)				Angles (degré)		
	liaison	approches	DFT	MP2	Angles de valence	DFT	MP2
NO ⁺	N-O	(e1)	1.1335	1.1435	—	—	—
		(e2)	1.1337	1.1462			
		(e3)	1.1280	1.1586			
		(e4)	1.1275	1.1440			
Pyrrole	C ₂ -N	(e1)	1.3733	1.3701	C ₂ -N-C ₃	109.652	109.910
		(e2)	1.3750	1.3711		110.312	110.423
		(e3)	1.3753	1.3703		110.030	110.091
		(e4)	1.3802	1.3803		110.832	111.495
	C ₂ -C ₄	(e1)	1.4197	1.4182	C ₂ -C ₄ -C ₅	107.359	107.364
		(e2)	1.4096	1.4121		107.352	107.357
		(e3)	1.4091	1.4192		107.354	107.372
		(e4)	1.3908	1.3880		107.253	107.414
	C ₄ -C ₅	(e1)	1.3979	1.3970	N-C ₂ -C ₄	107.815	107.860
		(e2)	1.4161	1.4095		107.492	107.432
		(e3)	1.4130	1.3988		107.631	107.583
		(e4)	1.4476	1.4510		107.330	106.839
	H-N	(e1)	1.0185	1.0146	H ₆ -N-C ₂	125.174	125.045
		(e2)	1.0193	1.0152		124.844	124.789
		(e3)	1.0185	1.0148		124.985	124.954
		(e4)	1.0199	1.0172		124.584	124.253

L'analyse des résultats présentés dans les tableaux IV-1 à IV-6 rassemblant les valeurs des paramètres géométriques des différentes approches des complexes de la série I étudiées, nous permet de dégager les remarques suivantes :

- un raccourcissement de la liaison C-N et un allongement de la liaison H-N du cycle pyrrolique dans les différentes approches des complexes, dans le cadre des deux méthodes : DFT/PW91 et MP2.

- Une augmentation de la longueur de la liaison C₂-C₄ dans toutes les approches des complexes par rapport aux valeurs des grandeurs avant la formation des complexes.

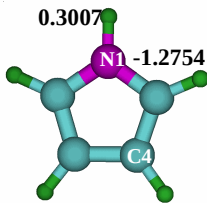
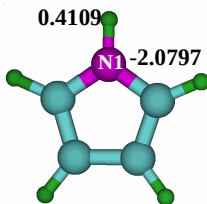
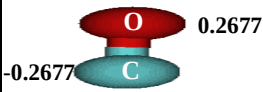
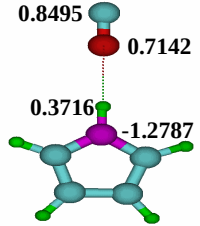
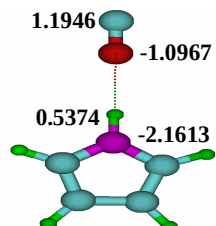
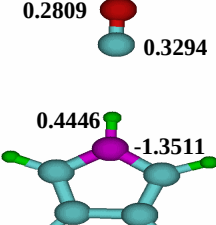
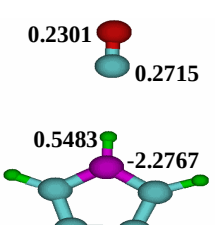
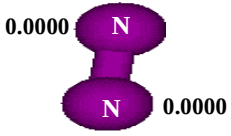
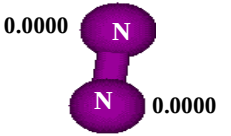
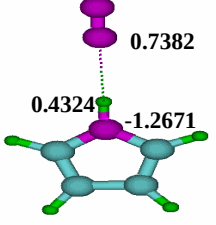
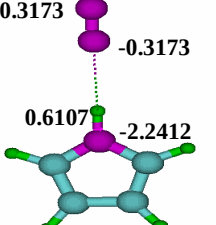
- Une diminution de la longueur de la liaison C₄-C₅ sauf pour les approches (a4), (b2) et (e4) respectivement des complexes suivants : CO...pyrrole, N₂...pyrrole, NO⁺...pyrrole, où les axes internucléaires des molécules CO, N₂, NO⁺ sont parallèles au cycle pyrrolique, pour lesquels on note une augmentation la longueur de la liaison dans le cadre de la méthode DFT/PW91. Ce résultat n'est, par contre pas retrouvé en méthode MP2.

- En ce qui concerne les angles de valences on note la fermeture de l'angle C₂NC₃ dans toutes les approches sauf pour les approches (e2) et (e4) relatives au complexe chargé NO⁺...pyrrole. Rappelons que ces approches (e2) et (e4) sont celles où l'axe internucléaire N-O est parallèle au plan du cycle pyrrolique

- l'ouverture de l'angle HNC du cycle pyrrolique des approches (a1), (a2) du complexe pyrrole...CO et l'approches (b1) du complexe pyrrole...N₂.

Les angles de valence C-O...H, O-C...H, N-N...H des approches (a1), (a2) et (b1) sont respectivement 179.633, 179.820, 179,944 degré dans le cadre de la méthode DFT/PW91. Ces angles valent respectivement 179.979, 179.814, 179.902 degré dans le cadre de la méthode MP2. En définitive, ces angles sont quasiment plats dans tous les complexes étudiés dans le cadre de ces approches : ce qui constitue un argument supplémentaire confirmant le lien de type hydrogène entre les substrats en présence. Ce résultat est tout à fait en accord avec les valeurs des

charges des atomes engagés dans la liaison hydrogène, ainsi que le montrent les figures ci-dessous :

DFT		MP2	
			
DFT	MP2	DFT	MP2
			
			
			

IV.- b) Série II :

Les paramètres géométriques obtenus à l'optimisation des molécules isolées et différentes approches des complexes de la série II sont rassemblés dans les tableaux IV-7 à IV-12.

Tableau IV-7 : Longueurs de liaison (Å) des molécules isolées de la série II

Molécules	Longueurs de liaison (Å)			
	Liaison	PW91PW91	MP2	Exp
H ₂ O	O-H	0.9712	0.9645	0.958 ^(d) 0.9571 ^(e)
NH ₃	N-H	1.0240	1.0161	1.012 ^(g)
CH ₄	C-H	1.0982	1.0897	1.0938 ⁽ⁱ⁾
H ₃ O ⁺	O-H	0.9894	0.9825	

Tableau IV -8 : Angles de valence des molécules isolées de la série I

Molécules	Angles (degré)			
	Angle de valence	PW91	MP2	Exp
H ₂ O	H-O-H	104.4935	104.4322	104.45 ^(e) 104.34 ^(e)
NH ₃	N-H-H	105.951	106.4556	106.7 ^(g)
CH ₄	C-H-H	109.4696	109.4713	
H ₃ O ⁺	H-O-H	111.5636	111.1127	
Pyrrole	C-N-C	110.064	110.269	109.8 ^(d)
	C-C-C	107.460	107.462	107.4 ^(d)
	N-C-C	107.508	107.404	107.7 ^(d)
	N-C-H	121.134	121.189	121.5 ^(d)
	C-C-H	125.633	125.458	125.5 ^(d)
	H-N-C	124.968	124.866	

(d) : Référence [20] (f) : Référence [22]

(e) : Référence [21] (g) : Références [23], [24], [25]

(i) : Référence [26]

Tableau IV -9: Longueurs de liaison (Å) et angles de valence (degré) du pyrrole et la molécule H₂O dans le complexe pyrrole...H₂O

Molécules	Longueurs de liaison (Å)				Angles (degré)		
	liaison	approches	PW91	MP2	Angles de liaison	PW91	MP2
H ₂ O	O-H	(f1)	0.9750	0.9675	H-O-H	104.032	103.887
		(f2)	0.9721	0.9647		105.093	105.461
		(f3)	0.9709	0.9646		105.428	105.235
pyrrole	C ₂ -N	(f1)	1.3779	1.3752	C ₂ -N-C ₃	110.172	110.398
		(f2)	1.3774	1.3748		109.656	109.943
		(f3)	1.3771	1.3746		109.691	109.927
	C ₂ -C ₄	(f1)	1.3890	1.3930	C ₂ -C ₄ -C ₅	107.388	107.405
		(f2)	1.3893	1.3929		107.266	107.287
		(f3)	1.3893	1.3930		107.263	107.284
	C ₄ -C ₅	(f1)	1.4296	1.4250	N-C ₂ -C ₄	107.526	107.396
		(f2)	1.4272	1.4238		107.906	107.741
		(f3)	1.4272	1.4233		107.891	107.752
	H-N	(f1)	1.0136	1.0095	H ₆ -N-C ₄	124.914	124.801
		(f2)	1.0233	1.0148		125.172	125.028
		(f3)	1.0212	1.0148		125.155	125.036

Tableau IV-10 : Longueurs de liaison (Å) et angles du pyrrole et la molécule NH₃ dans le complexe pyrrole.....NH₃.

Molécules	liaison	approches	Longueurs		Angles De liaison	PW91	MP2
			PW91	MP2			
NH ₃	N-H	(g1)	1.0238	1.0167	H ₁₄ -N-H ₁₅	106.321	106.492
		(g2)	1.0270	1.0191		105.624	105.813
		(g3)	1.0252	1.0182		105.071	104.937
pyrrole	C ₂ -N	(g1)	1.3766	1.3745	C ₂ -N-C ₃	109.481	109.765
		(g2)	1.3788	1.3761		110.109	110.331
		(g3)	1.3790	1.3764		110.066	110.284
	C ₂ -C ₄	(g1)	1.3901	1.3937	C ₂ -C ₄ -C ₅	107.180	107.233
		(g2)	1.3882	1.3922		107.441	107.445
		(g3)	1.38794	1.3918		107.451	107.459
	C ₄ -C ₅	(g1)	1.4269	1.4233	N-C ₂ -C ₄	107.079	107.866
		(g2)	1.4283	1.4243		107.504	107.389
		(g3)	1.4277	1.4238		107.516	107.400
	H-N	(g1)	1.0328	1.0223	H ₆ -N-C ₇	125.259	125.098
		(g2)	1,0135	1.0095		124.945	124.834
		(g3)	1.0134	1.0093		124.967	124.858

Tableau IV-11 : Longueurs de liaison(Å) et angles du pyrrole et la molécule CH₄ dans le complexe pyrrole.....CH₄.

Molécules	liaison	approches	Longueur		Angles de Liaison	DFT	MP2
			PW91	DFT			
CH ₄	C-H	(h1)	1.0983	1.0900	H15-C-H17	109.353	109.298
		(h2)	1.0995	1.0910		109.676	109.657
Pyrrole	C ₂ -N	(h1)	1.3791	1.3766	C ₂ -N-C ₃	110.062	110.286
		(h2)	1.3789	1.3764		110.019	110.235
	C ₂ -C ₄	(h1)	1.3877	1.3916	C2-C4-C5	107.460	107.471
		(h2)	1.3877	1.3915		107.435	107.441
	C ₄ -C ₅	(h1)	1.4276	1.4237	N-C2-C4	107.509	107.387
		(h2)	1.4278	1.4241		107.556	107.442
	H-N	(h1)	1.0133	1.0092	H ₆ - N-C ₂	124.969	124.857
		(h2)	1.0142	1.0093		124.991	124.883

Tableau IV-12 : Longueurs de liaison (Å) et angles de valence du pyrrole et la molécule H_3O^+ dans le complexe pyrrole..... H_3O^+ .

Molécules	liaison	approches	longueur		Angles de Liaison	DFT	MP2
			MP2	DFT			
H_3O^+	O-H	(i1)	1.0122	0.9993	$\text{H}_{15}\text{-O-H}_{13}$	109.213	107.513
Pyrrole	$\text{C}_2\text{-N}$	(i1)	1.3794	1.3770	$\text{C}_2\text{-N-C}_3$	110.343	110.522
	$\text{C}_2\text{-C}_4$	(i1)	1.3946	1.3978	$\text{C}_2\text{-C}_4\text{-C}_5$	107.293	107.348
	$\text{C}_4\text{-C}_5$	(i1)	1.4356	1.4295	$\text{N-C}_2\text{-C}_4$	107.536	107.391
	H-N	(i1)	1.0170	1.0129	$\text{H}_6\text{-N-C}_2$	124.824	124.773

L'analyse des résultats présentés dans les tableaux IV-7 à IV-12 des molécules isolées et des complexes: pyrrole... H_2O , pyrrole... NH_3 , pyrrole... CH_4 , pyrrole... H_3O^+ nous permet de dégager les remarques suivantes:

- un allongement de liaison H-N et un raccourcissement de la liaison C-N du cycle pyrrolique dans les complexes pyrrole... H_2O , pyrrole... NH_3 , pyrrole... CH_4 .
- les valeurs des longueurs de liaisons O-H, N-H, C-H passent de 0.9712, 1.0240 et 1.0982Å respectivement dans les molécules H_2O , NH_3 et CH_4 aux valeurs 0.9750, 0.9721, 0.9709 Å et 0.9709, 1.0244, 1.0249Å et 1.0983, 1.0995Å respectivement dans les trois approches des complexes pyrroles... H_2O et pyrrole... NH_3 et deux approches du complexe pyrrole... CH_4 dans le cadre de la méthode de DFT/PW91 et de 0.9645, 1.0161, 109.4713 Å à 0.9675, 0.9647, 0.9646 Å et 1.0167, 1.0191, 1.0182Å et 1.0900, 1.09104 Å dans le cadre de la méthode MP2.
- Une fermeture des angles de valences HOH, HNH, HCH des molécules H_2O , NH_3 , CH_4 et l'ouverture l'angle CNC du pyrrole dans les approches f1, g2, g3 et h1

- l'angle de valence OHN est respectivement égal à 179.985, 179.969 degré dans les approches f2 et f3 du complexe pyrrole...H₂O dans le cadre de la méthode DFT/PW91 et 179.494, 179.922 degré dans le cadre de la méthode MP2 même l'angle de valence NHN du complexe pyrrole...NH₃ est par ailleurs égal à 179.693 degré dans le cadre de la méthode DFT et 179.784 dans le cadre de la méthode MP2.

L'examen du tableau IV-12 nous amène à faire les commentaires suivants :

Les valeurs des longueurs de liaison O-H de la molécule H₃O⁺ et C-N, H-N de la molécule pyrrole dans le complexe sont grandes par rapport à celles de l'état isolé. L'ouverture des angles de valence HOH et CNC.

En définitive, bien que l'on constate quelques modifications des paramètres géométriques des molécules en interaction par rapport à ce qu'elles étaient à l'état isolé, il n'en demeure pas moins que ces modifications sont très faibles, sauf dans le cas d'adsorption de molécules chargées. Ces modifications de géométries, bien que faibles, influeraient-elles de manière significative sur les énergies de liaison dans les différents complexes ? Nous tenterons de répondre à cette question en abordant l'aspect énergétique de ces complexes, en particulier, en évaluant les énergies de déformation des molécules interagissantes.

V.- Charges atomiques :

Le transfert des charges dans les complexes sont une caractéristique importante dans la recherche chimique et biochimique pendant plusieurs décennies [27, 28]. L'analyse du transfert de charges entre les atomes des fragments formant les complexes qui nous intéressent ici, pourrait aider à comprendre le type de lien entre ces fragments. Afin d'éviter de surcharger le texte de ce mémoire, nous nous limitons à présenter les charges des atomes des molécules à l'état isolé et, pour comparaison, celles des complexes considérés dans une seule des approches envisagés dans le cadre de notre travail. De plus, nous nous bornons, pour

simplifier, à ne présenter ici que celles relatives aux atomes directement engagés dans l'interaction et à ceux qui leur sont les plus proches.

V.-a) série I :

Tableau V-1: Charges des atomes des fragments dans les complexes (série I)

Complexes ...pyrrole	Atomes	Etat isolé		Etat dans le complexe	
		PW91	MP2	PW91	MP2
...CO	N1	-1.2754	-2.0797	-1.2787	-2.1613
	H6	0.3007	0.4109	0.3716	0.5374
	C11	0.2677	0.4463	0.8495	1.1946
	O12	-0.2677	-0.4463	-0.7142	-1.0967
...N ₂	N1	-1.2754	-2.0797	-1.2671	-2.2412
	H6	0.3007	0.4109	0.4324	0.6107
	N11	0.0000	0.0000	0.7382	0.3173
	N12	0.0000	0.0000	-0.6516	-0.3173
...HCN	N1	-1.2754	-2.0797	-1.2824	-2.0595
	H6	0.3007	0.4109	0.2883	0.3886
	H11	0.3343	0.4277	0.3175	0.4018
	C12	0.1002	-0.1141	0.0368	-0.1146
	N13	-0.4346	-0.3136	-0.3634	-0.3103
...HNC	N1	-1.2754	-2.0797	-1.3055	-2.0214
	H6	0.3007	0.4109	-0.3078	-0.3206
	H	0.4050	0.4850	0.4211	0.5353
	N	-0.2060	-0.5932	-0.3574	-0.7716
	C	-0.1989	0.1082	-0.0964	0.2243

D'après les résultats donnés dans le tableau IV-1, nous remarquons que la charge de Mulliken de l'atome d'hydrogène (H6) lié à l'azote du cycle pyrrolique des complexes suivants pyrrole...CO et pyrrole...N₂ augmentent en valeur algébrique en passant de l'état isolé à l'état dans le complexe. En ce qui concerne les charges des atomes O de la molécule CO et l'atome d'azote de la molécule N₂ du complexe diminuent dans le cadre des deux méthodes : MP2 et DFT : ce qui confirme le transfert d'électron de l'atome O de CO et de l'atome N de N₂ vers l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote du cycle pyrrolique : ce qui confirme un lien entre CO et N₂ et le cycle pyrrolique. Cette constatation est également valable dans le cas des complexes formés par le pyrrole et la série d'hydrures ainsi que le montrent les résultats consignés dans le tableau V-2.

V.-b) série II :

Tableau V-2: Charges des atomes des fragments dans les complexes (série II)

Complexes pyrrole...	Atomes	Etat isolé		Etat dans le complexe	
		PW91	MP2	PW91	MP2
H ₂ O	N1	-1.2754	-2.0797	-1.2233	-2.1547
	H6	0.3007	0.4109	0.3095	0.5356
	O	-0.4573	-0.6253	-0.1668	-0.4993
	H	0.2286	0.3126	0.1513	0.2714
NH ₃	N1	-1.2754	-2.0797	-1.6904	-2.4887
	H6	0.3007	0.4109	0.5412	0.6638
	N	-0.5446	-0.7957	-0.1235	-0.5709
	H	0.1815	0.2652	0.0853	0.2025
CH ₄	N1	-1.2754	-2.0797	-1.4855	-2.3623
	H6	0.3007	0.4109	0.3735	0.4935
	C4	-0.4950	-0.8847	-0.4910	0.2550
	H6	0.1238	0.2212	0.1632	0.2614
H ₃ O ⁺	N1	-1.2754	-2.0797	-1.2377	-2.1652
	H6	0.3007	0.4109	0.2905	0.4281
	O10	-0.1703	-0.3842	-0.2635	-0.3638
	H	0.3901	0.4614	0.2411	0.3138

VI.- Aspect énergétique des complexes étudiés :

Dans cette partie, les énergies d'interaction ont été évaluées avec prise en compte des énergies de vibration du point zéro (ZPVE) et des erreurs dites de superposition de base (BSSE) comme préconisée par Boys et Bernardi [29]

VI.-1 L'erreur de superposition des bases :

Tous les calculs *ab initio* se font en utilisant des bases de fonctions limitées. Cette limitation de la taille des bases, inhérente à ce type de calcul théorique, introduit inévitablement une erreur, en particulier, sur la valeur de l'énergie d'interaction intermoléculaire, lorsque le modèle de la supermolécule est adopté. Il est convenu d'appeler cette erreur « Erreur de superposition de base » ou Basis Set Superposition Erreur (BSSE). Plusieurs approches théoriques à même de corriger la BSSE existent [30-41] dont la plus populaire est celle dite méthode du contreponds « counterpoise method » de Boys et Bernardi. De nos jours, la BSSE où méthode de contreponds est toujours la plus largement répandue dans la littérature. Cette technique permet d'éliminer l'excès de stabilité de l'énergie d'interaction intermoléculaire dû à la superposition des bases des molécules interagissantes. Johanson, Kollman et Rothenberg avaient constaté que cette correction de la BSSE pourrait, lors de l'emploi de petites bases, être surestimée et fournir ainsi des potentiels d'interaction exagérément répulsifs. De fait, lorsque l'on s'intéresse à un problème d'interaction moléculaire, il convient d'utiliser des bases suffisamment étendues

Pour obtenir des résultats en meilleur accord avec l'expérience, Johanson et al ont introduit un facteur de correction empirique [33]. Cette idée avait été émise par Boys et Bernardi, et suggère que seules les orbitales vides de chaque molécule interagissante pourraient participer réellement à l'amélioration des orbitales moléculaires de l'autre molécule.

Nous considérons deux systèmes A et B agissant l'un sur l'autre, formant un complexe AB. L'énergie d'interaction non corrigée ($\Delta E^{NCP}(AB)$) s'écrit :

$$\Delta E^{NCP}(AB) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta} - E_A^{\alpha}(A) - E_B^{\beta}(B) \quad (1)$$

où $E_A^{\sigma}(B)$ représente l'énergie du système B dans la géométrie A calculé avec la base $\sigma(\alpha, \beta$ et $\alpha\cup\beta$ représentent les bases utilisées pour calculer les énergies des systèmes respectivement des (A),(B) et (AB))

L'énergie d'interaction corrigée ($\Delta E^{CP}(AB)$) s'écrit comme suit:

$$\Delta E^{CP}(AB) = E_{AB}^{\alpha\cup\beta} - E_A^{\alpha\cup\beta} - E_B^{\alpha\cup\beta} \quad (2)$$

Dans les tableaux VI-1 et VI-2 de la série I et II sont présentées nos résultats DFT/PW91 et MP2 : les valeurs des distances d'approches d_{app} et les énergies de liaisons ΔE et ΔE_{CORR} respectivement non corrigée et corrigée de la BSSE. L'énergie de vibration au point zéro est notée $\Delta ZPVE$ et est estimée, dans ce travail, au moyen de la méthode DFT/PW91. Les différentes approches des substrats sont portées dans la deuxième colonne de ces tableaux.

VI.- a) Série I :

Tableau VI-1 : Distances d'approches en (Å), énergies de liaison et $\Delta ZPVE$ en (kcal/mol) de la série I des complexes.

Complexes Pyrrole....	Approches	d_{app}		ΔE		ΔE_{def}		ΔE_{corr}		$\Delta ZPVE$
		PW91	MP2	PW91	MP2	PW91	MP2	PW91	MP2	PW91
CO	(a1)	2.3175	2.2667	1.5063	2.0711	0.1627	0.0010	1.0317	0.8974	0.5222
	(a2)	2.3836	2.4091	2.3953	2.8633	0.2787	0.0120	2.0137	1.8456	0.6921
	(a3)	3.3215	3.1729	1.8275	3.2142	0.0052	0.0019	1.2045	1.7714	0.3949
	(a4)	3.7322	3.3334	1.6124	3.1845	0.1531	0.0010	1.1878	1.7767	0.6039
N ₂	(b1)	2.3534	2.3258	1.7866	2.3893	0.0695	0.0034	1.2854	1.2904	0.6821
	(b2)	3.6451	3.0070	0.7093	3.4116	0.4960	0.9569	0.7759	1.8842	0.6553
	(b3)	2.3535	3.3226	0.8136	2.4927	0.2809	0.0006	0.6707	1.1495	0.2421
HCN	(c1)	3.2378	3.0549	1.3368	5.1204	1.9314	0.0537	0.9729	3.8812	0.3375
HNC	(d1)	2.7491	2.6577	3.2043	5.8449	1.2194	0.7324	3.9357	5.0016	0.8759
NO ⁺	(e1)	2.5483	2.5809	65.0660	47.8838	5.1558	3.0633	63.9440	47.5385	1.4257
	(e2)	2.3348	2.3114	61.1005	42.5227	8.9482	2.8036	59.7871	41.7824	0.8381
	(e2)	2.5262	2.4332	52.9322	35.5776	6.7242	4.6692	52.0534	32.4956	0.8595
	(e4)	2.3031	2.7077	56.9031	42.4947	6.3749	2.5545	55.7788	41.0756	0.8381

Ces résultats indiquent que :

- Pour le complexe CO...pyrrole, toutes les approches conduisent à des complexes stables. Cependant, compte tenu des énergies d'interaction et des distances d'approche, le complexe obtenu dans le cas de l'approche **(a1)**, où l'atome carbone de CO orienté vers l'hydrogène lié à l'azote du cycle pyrrolique, s'avère la meilleure surtout après correction de la BSSE. L'angle de valence C-H-N est 179.372 degré, 179.389 degré et les distances d'approches 2.3836Å, 2.4091Å respectivement dans le cadre de la méthode DFT/PW91 et MP2, ce qui confirme l'établissement la liaison hydrogène [42].
- Dans le cas du complexe N₂...pyrrole, l'approche où l'atome N de N₂ pointe vers l'atome H lié à l'atome N du cycle est la meilleure surtout après la correction de la BSSE et pour laquelle les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul sont concordants.
- en ce qui concerne le complexe formé avec HCN et HNC, les approches (g1) et (h1) conduisent à des complexes stables, mais l'écart relatif entre les énergies de liaison non corrigées de la BSSE obtenues en MP2 et en DFT étant très élevés.
- Les approches considérées ici, dans le cas du complexe NO⁺.....pyrrole, conduisent à des complexes stables. Mais l'approche où : la liaison N-O est parallèle au plan du cycle pyrrolique et les atomes de l'azote et l'oxygène orientés vers les atomes de carbone du pyrrole est la meilleure car cette dernière possède une énergie de liaison plus forte. Nous voyons que dans ce cas d'ion positif pris comme exemple, l'énergie de liaison du complexe est bien plus forte que dans tous les autres cas d'espèces neutres[43].
- Les valeurs des énergies de déformation des molécules dans les complexes indiquent que ces grandeurs sont importantes. De ce fait, il y a lieu d'en tenir compte dans l'évaluation de la correction de la BSSE dans le calcul des énergies de liaison dans les complexes

VI.-b) série II

Tableau VI-2 : Distances d'approches en (Å), énergies de liaison et ZPVE en (kcal/mol) de la première série des complexes

Complexes Pyrrole....	approches	d _{app}		$\Delta E_{(NON\ CORR)}$		$\Delta E_{\text{déf}}$		$\Delta E_{(CORR)}$		$\Delta ZPVE$
		PW91	MP2	PW91	MP2	PW91	MP2	PW91	MP2	PW91
H ₂ O	(f1)	2.5343	2.3889	4.8350	5.9420	0.0210	0.0205	3.8938	4.0048	1.2513
	(f2)	1.9649	1.9847	6.0413	6.4005	0.0912	0.0596	5.2771	5.04019	1.3981
	(f3)	1.9939	2.0170	4.8328	5.7789	0.6441	0.0552	4.8096	4.5831	2.0006
NH ₃	(g1)	1.9806	2.0318	7.4223	7.7750	0.5003	0.1502	6.9730	6.6449	1.3501
	(g2)	2.8649	2.7072	2.2553	3.7715	0.1456	0.0152	2.0724	2.5403	0.8282
	(g3)	3.4504	3.1805	0.8957	1.9426	0.2058	0.0653	0.8660	1.0071	0.5816
CH ₄	(h1)	3.1954	2.8972	0.6702	1.9169	0.1924	0.0050	0.6324	0.8834	0.329
	(h2)	2.8040	2.7419	0.9242	1.3774	0.1100	0.0269	0.8542	0.7746	0.5479
H ₃ O ⁺	(i1)	1.9699	1.9880	29.1565	30.0069	5.8417	0.6622	28.3479	28.4213	0.1564

- En ce qui concerne le complexe formé avec H_2O , l'approche (f2) où l'atome O de H_2O pointe vers H lié à N du pyrrole et où les atomes d'hydrogènes de H_2O se trouvent dans un plan perpendiculaire au plan du cycle pyrrolique, est de loin la meilleure aussi bien en énergie de liaison qui est plus grande, qu'en distance d'approche des fragments qui est plus courte. Il semble qu'il y a concordance entre les valeurs obtenues en MP2 et DFT pour la distance d'approche d, dans ce complexe.
- pour les complexes $\text{NH}_3\ldots\text{Pyrrole}$ on constate que l'approche (g1), où l'atome N de NH_3 lié à l'hydrogène du cycle pyrrolique, est la meilleure car elle possède une énergie de liaison plus élevée et la distance d'approche entre fragments la plus courte.
- L'approche (h2) où l'atome C de CH_4 orienté vers l'hydrogène lié à N du cycle pyrrolique, dans le cas du complexe formé avec CH_4 , est la meilleure surtout après la correction de l'énergie totale et ce, quelle que soit la méthode (DFT ou MP2) utilisée.
- pour les complexes $\text{H}_3\text{O}^+\ldots\text{Pyrrole}$, on constate que l'approche (i1), où les hydrogènes de H_3O^+ sont orientés vers le centre du cycle : le plan formé par les atomes H de H_3O^+ étant perpendiculaire à celui du cycle pyrrolique est la meilleure car elle possède une énergie de liaison plus élevée et la distance d'approche entre fragments la plus courte. Signalons que le complexe obtenu dans le cas de l'approche (i2) décrite dans la présentation des autres complexes étudiés, les résultats de nos calculs conduisent à un complexe instable du fait des valeurs négatives obtenus pour les fréquences de vibration.

VII.- Conclusion :

Le problème de l'adsorption de molécules neutres et chargées sur le noyau aromatique du pyrrole a été abordé dans cette partie en considérant plusieurs approches relatives probables des substrats.

Nos calculs, incluant la corrélation électronique, dans le cadre du modèle de la supermolécule, avec la base double zéta augmentée de fonctions de polarisation et de fonctions diffuses, montrent que les énergies de liaisons dans les complexes formés sont suffisamment élevées, au point où l'on peut parler d'un véritable lien entre le pyrrole et les molécules adsorbées : ces énergies demeurent cependant très inférieures à celle des complexes de type pyrrole-systèmes cationiques du fait de l'interaction de type dipôle-multipôle dans ce dernier cas. Nous notons, d'autre part, que les hydrures X-H s'adsorbent plus facilement que les autres molécules des séries étudiées : ceci peut être lié au caractère acide beaucoup plus prononcé dans les cas des hydrures que dans celui d'autres espèces neutres. La correction de la BSSE est, par ailleurs beaucoup plus faible dans le cas d'adsorption d'espèces neutres que dans celle des molécules cationiques, mais cela n'est que relatif compte tenu des énergies de liaison dans les complexes formés d'une part, avec les espèces neutres et d'autre part, avec les espèces cationiques.

Bien que sur le plan de la structure géométrique on ne note qu'une faible modification des paramètres des fragments entre leur état isolé et leur état dans le complexe, l'énergie de déformation est cependant relativement élevée pour qu'elle ne soit pas négligée dans l'évaluation de la correction de la BSSE.

Bibliographie:

- [1]- G. Collin, H. Höke, in: B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, G. Schulz (Eds.), Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry., Vol. A14, VCH, Weinheim, 1989, 167.
- [2]- G. Collin, H. Höke, in: B. Elvers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz (Eds.), Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 22A, VCH, Weinheim, 1993, 465.
- [3]- A.F. Pozharskii, A.T. Soldatenkov, A.R. Katritzky, Heterocycles in Life and Society, Wiley, New York, 1997.
- [4]- J.-M. Lehn, "Supramolecular Chemistry." VCH, Weinheim, 1995.
- [5]- C. Tomlin (Ed.), The Pesticide Manual, British Crop Protection Council and The Royal Society of Chemistry, UK., 475, 1994, 580, 740.
- [6]- S.R. Dixon, C.H.J. Wells, Pestic. Sci, 14, 1983, 444.
- [7]- L.R. Ferguson, P.J. Harris, Studies on the role of specific dietary fibres in protection against colorectal cancer, Mutat. Res. 350, 1996, 173–184.
- [8]- H. Park, S. Lee, J. Chem. Phys. Lett; 301, 1999, 487-492.
- [9]- K. Seino, W.G. Schmidt, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Surface Science, 532–535, 2003, 988–992
- [10]- Fu-Qiang Shi, Jing-Yi An, Jia-Yong Yu, J. Mol. struct (Theochem) 716, 2005, 131-136
- [11]- Do Hwan Kim, Dae Sik Choi, Ansoon Kim, Sung-Soo Bae, Suklyun Hong, Sehun Kim. J. Phys. Chem., B, 110, 2006, 7938-7943
- [12]- T. Nakanaga, N. K. Piracha, F. Ito, J. Chem. Phys. Lett; 346, 2001, 407-412.
- [13]- Mingyong Sun, Alan E. Nelson, John Adjaye, J. Catalysis; 231, 2005, 223–231.
- [14]- K. Bohn, K. W. Hillig, R. L. Kuczkowski, J. Phys. Chem; 93, 1989, 3456-3459.
- [15]- R. Kanakaraju, P. Kolandaivel, Int. J. Mol. Sci., 3, 2002, 777-789

- [16]- G. Herzberg; K. P. Huber. Molecular spectra and Molecular structure IV.Constants of diatomic molecules. New York: Van Nostrand, 1979
- [17]- G. Domotor; L.L. Stacho; M.I .Ban, J. Mol. Struct. (Theochem), 455, 1998, 219.
- [18]- L. Nygaard; J. T. Nielson; J. Kirchheiner; G. Maltsen; J. Rastrup-Andersen; G.O. Sorensen, J. Mol. Struct. 3, 1969, 491
- [19]- M.W. Chase Jr., Nist- Janaf Thermochemical Tables, fourth ed., J.Phys. Chem, Ref. Data, Monograph, vol. 9, 1998, pp. 1-1995.
- [20]- L.Nygaard, J.T. Nielson, J. Kirchheineir, G. Maltsen, J. Rastrup-Andersen, G.O. Sorensen, J. Mol.Struct. 3, 1969, 491.
- [21]:R.C. West, M.J. Astle, W.H. Beyer (eds), CRC Handbook of Chemistry and Physics,65th edn., CRC Press, Inc., Boca Raton,1985.
- [22]- D. Feller. J. Chem. Phys. 96, 1992, 6104
- [23]- J. H. Callomon, E. Hirota, K. Kuchitsu, W. J. Lafferti, A. G. Makli, and C. S. Pote, structure Data On Free Polyatomic Molecules (Springer, Berlin, 1976.
- [24]- J.L. Duncan and I.M. Mills, Spectrochim. Acta 20, 1964, 523
- [25]- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 77th ed., D. R Lide, Editorin-Chief,CRC Press, Boca Raton, 1996.
- [26]- O. Kahn, M.F. Koenig, Données fondamentales pour la chimie. Edition Hermann, 1972
- [27]- R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, Wiley, New York, 1969.
- [28]- R. Foster, Organic Charge Transfer Complexes, Academic Press, London, 1969
- [29]- F.S. Boys, and F. Bernardi, Mol. Phys. 19, 1970, 533
- [30]- E. Clementi, J. Chem. Phys., 46, 1967, 3851
- [31]- N. R. Kestner, J. Chem. phys, 48, 1968, 252
- [32]- A. Meunier, B. Levy, and G. Berthier, Theoret. Chim. Acta (Berl.), 29, 1973, 49

- [33]- A. Johanson, P.Kollman, and S.Rothenberg, Theoret. Chim. Acta, (Berl.), 29, 1973, 167
- [34]- N. Urban, and P. Hobza, Theoret. Chim. Acta (Berl), 36, 207 et 215 (1975)
- [35]- B. jonsson, G. Karlstrom, and H.Wennerstrom, Chem. Phys. Lett., 30, 1975, 58.
- [36]- A. Pullman, and H. Berthod, and N.Gresh, Int. J. Quant.Chem.Sys., 10, 1976, 56
- [37]- N. S. Ostlund, and D.L. Merrifield, Chem. Phys. Lett., 39, 1976, 612
- [38]- P. E. S. Wormer, and A. van der Avoird, J. Chem. Phys., 62, 1975, 33
- [39]- D. Kocjan, J. Koller, and A. Azman, J. Mol. struct, 34, 1976, 145
- [40]- M. Bulski, and chalasinski, Theoret. Chim. Acta (berl.), 44, 1977, 39
- [41]- T. P. Goen, and F. B. van Duijneveldt, cité dans G. H. F. diercksen, A. J. Sadlej, Mol. Phys., 59, 1986, 889
- [42]- K. Sidi Said, M. Nait Achour, 3rd International Meeting On Molecular Chemistry and Development, 22-24/11/07, Marrakesh-Morocco, 2007
- [43]- K. Sidi Said, M. Nait Achour. Les Huitièmes Journées de Chimie théorique, 30-31/10 /07, Alger, 2007.

Chapitre IV :

Adsorption de plusieurs molécules sur la surface pyrrolique

I.- Introduction :

Dans la littérature, plusieurs études théoriques et expérimentales ont été consacrées à l'adsorption physique ou chimique des clusters et l'adsorption de plusieurs molécules sur des cycles aromatiques. A cet effet, nous pouvons citer notamment les systèmes : $C_4H_5N/(H_2O)_n$ [1] ($n=2,3,4,5$), dimère de NH_3 [2], $(NH_3-NX)_n$ ($n=1,2,4$; $X=F, Cl, Br$) [3], $C_6H_6/(NH_3)_n$ [4] ($n=2$), $(HCN)_n$ ($n=1, 2, 3, 4, \dots$) [5], C_4H_5N/TMA (tétraméthylammonium)/indole)[6]

Les clusters H_2O /pyrrole ont fait l'objet de certaines études théoriques par Irmgard Frank et Konstantina Damianos [1]. Ces auteurs ont appliqué la dynamique moléculaire en utilisant le code CPMD (Car-Parrinello molecular Dynamics) [7-8] pour étudier la dynamique de l'état excité de ces clusters.

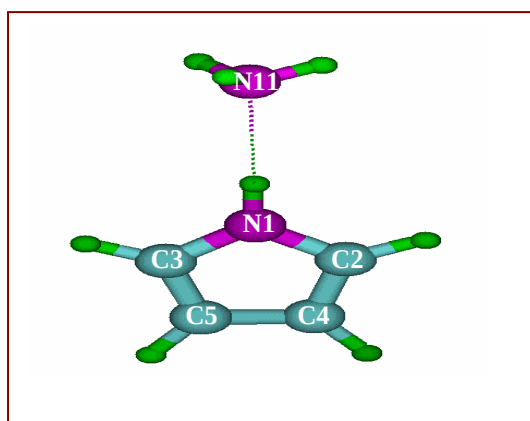
Afin de déterminer le type d'interaction qui existe entre les deux séries de molécules isoélectroniques : 14 électrons (CO, N_2, HCN, NO^+, HNC) et 10 électrons (H_2O, NH_3, CH_4, H_3O^+) et la surface du pyrrole et étudier l'aspect structural des complexes, nous nous proposons, dans cette partie de notre mémoire de considérer la possibilité de l'adsorption simultanée de plusieurs molécules sur la molécule de pyrrole. Nous appliquons pour cela les méthodes : MP2 et DFT de son option PW91, en utilisant la base 6-31G (spd) et adoptant le modèle de la supermolécule, tout comme dans les parties précédentes de ce travail. Nous avons considéré pour cela, et à titre d'exemple, l'adsorption de molécules $(NH_3)_n$ ($n = 1, 2$ ou 3) sur la molécule de pyrrole.

II.- Les différentes approches de complexe pyrrole... $(NH_3)_n$, ($n=1, 2$ et 3) considérées :

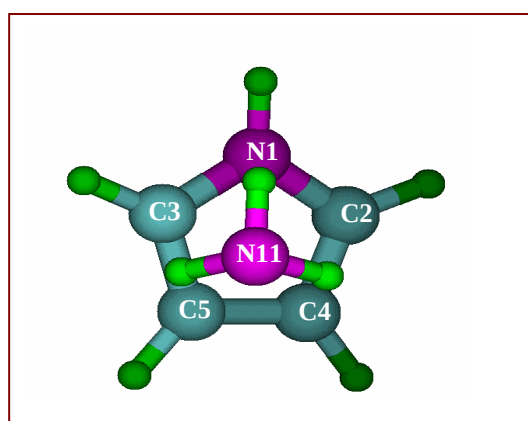
- (a): l'atome N de NH_3 pointe vers H lié à N du cycle.
- (b): les hydrogènes de NH_3 sont orientés vers le centre du cycle : le plan formé par les atomes H de NH_3 étant perpendiculaire à celui du cycle pyrrolique.
- (c): Les deux molécules de NH_3 sont orientées vers le centre du cycle pyrrolique, l'une devant et l'autre derrière le plan du cycle pyrrolique.

Chapitre IV : Adsorption de plusieurs molécules sur la surface pyrrolique

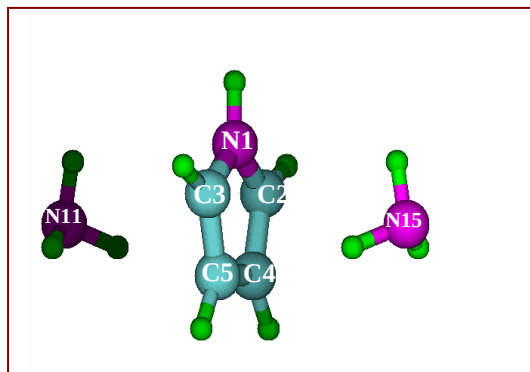
- (d) : l'atome d'azote de la première molécule de NH_3 est orienté vers l'hydrogène lié à l'atome d'azote du cycle pyrrolique et les trois hydrogènes de la deuxième molécule de NH_3 sont pointés vers le centre du cycle pyrrolique.
- (e) : L'azote de la première molécule de NH_3 est pointé vers l'hydrogène qui est lié à l'azote du cycle et les deux autres molécules de NH_3 sont pointées l'une devant et l'autre derrière le plan du cycle pyrrolique.



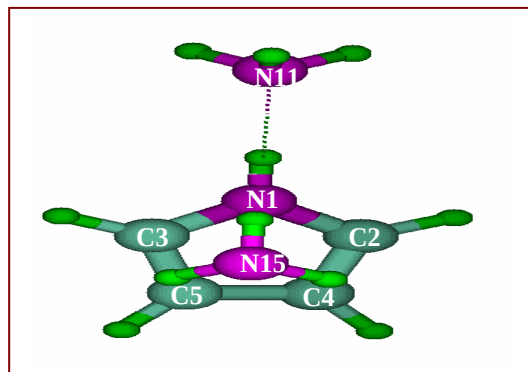
(a)



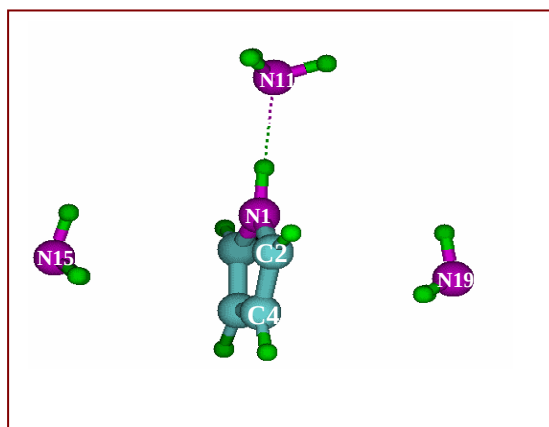
(b)



(c)



(d)



(e)

Chapitre IV : Adsorption de plusieurs molécules sur la surface pyrrolique

Dans le tableau I sont présentés nos résultats DFT/PW91 et MP2. Les valeurs des distances d'approches entre fragments sont notées d_{app} et les énergies de liaisons respectivement corrigée de la BSSE et de l'énergie de vibration du point zéro sont notées ΔE_{corr} et $\Delta ZPVE$. Les différentes approches de substrats sont portées dans la deuxième colonne de ce tableau, conformément aux schémas ci-dessus.

Tableau I : Distances d'approches, énergie de liaison ΔE_{corr} et $\Delta ZPVE$ en (kcal/mol) des différentes approches entre fragments dans les complexes

Complexe pyrrole....	Approches	d_{app}		$\Delta ZPVE$	ΔE_{corr}	
		PW91	MP2		PW91	MP2
NH ₃	a	1.9806	2.0318	1.3501	6.9730	6.6449
	b	3.4504	3.1805	0.5816	0.8660	1.0071
(NH ₃) ₂	c	3.4798	3.1832	2.2367	1.5733	1.8930
	d	d =1.9743 d1=3.3637	d=2.0212 d1=3.1109	2.7862	7.3282	8.1051
(NH ₃) ₃	e	d=1.9664 d1=3.3700	d=2.0110 d1=3.1311	3.7859	8.7858	8.9198

d est la distance entre l'atome d'azote de NH₃ et l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote du cycle. d1 est la distance entre le plan déterminé par les trois hydrogène de chacune de deux molécule NH₃ et le plan du cycle pyrrolique. Nous signalons que les approches (a) et (b) ont déjà fait l'objet d'étude dans la partie précédente de ce travail où il a été révélé que l'approche (a) est la plus probable. Nous reportons, néanmoins, ces résultats dans le tableau I ci-dessus en vue d'une comparaison plus aisée.

Chapitre IV : Adsorption de plusieurs molécules sur la surface pyrrolique

D'après les résultats du tableau I on constate que :

- - L'approche (d) pour le complexe formé avec deux molécules NH_3 , où N de NH_3 est orienté vers l'hydrogène lié à N du cycle pyrrolique pour le premier fragment NH_3 et les hydrogènes de la deuxième molécule NH_3 orientés vers le centre du cycle et la plus stable par rapport à l'approche (c) où les atomes d'hydrogènes des deux molécules de NH_3 sont orientés vers le centre pyrrolique.
- Les complexes (a) et (d) possèdent des énergies de liaison plus élevées et des distances d'approches plus courtes et la correction ZPVE plus importante par rapport aux approches(b) et (c)
- Nous constatons d'autre part, que les énergies de liaison dans les complexes augmentent et les distances d'approches des fragments diminuent lorsque le nombre de molécules NH_3 adsorbées augmentent [9].
- La comparaison des distances d'approche d entre les approches (a), (d) et (e) nous amène à conclure que les pourcentages d'erreurs sur les distances entre fragment ne sont que de 1% dans le cadre des deux méthodes MP2 et DFT.
- Le calcul des fréquences de vibration a montré que chacun des complexes suivants (c), (e) est stable.
- La charge de l'atome d'azote de premier fragment de la molécule NH_3 dans l'approche (d) diminue en passant de l'état isolé respectivement (0.5446 et 0.7957) vers l'état dans le complexe (0.1021 et 0.5319) dans le cadre des deux méthodes DFT/PW91 et MP2 et celle de l'atome d'hydrogène qui est lié à l'atome d'azote du cycle pyrrolique augmente en passant de l'état isolé respectivement (0.3007, et 0.4109) vers l'état dans le complexe (0.5871 et 0.6850) dans le cadre des deux méthodes DFT et MP2 ce qui confirme l'établissement de la liaison d'hydrogène entre les deux fragments.

III.- Conclusion :

L'étude des complexes d'adsorption d'une molécule ou plusieurs molécules NH_3 sur le noyau pyrrolique a été abordée dans cette partie de notre travail, au moyen de deux méthodes théoriques différentes : MP2 et DFT/PW91. Nos calculs utilisant la base 6-31G augmentée de fonctions de polarisation et de fonctions diffuses, dans le cadre du modèle de la supermolécule, avec prise en compte des corrections BSSE et ZPVE, nous ont conduits aux résultats suivants :

- plusieurs orientations relatives des substrats NH_3 et pyrrole sont possibles pour conduire à des complexes d'adsorption stables.
- parmi les nombreuses approches possibles, nous avons pu dégager les plus privilégiées.
- les énergies de liaison dans les complexes augmentent et les distances d'approche des fragments diminuent lorsque le nombre de molécules NH_3 adsorbées augmentent.

Les valeurs élevées des énergies de liaison dans les différents complexes nous permettent d'affirmer qu'il s'établit un véritable lien de type hydrogène entre le pyrrole et les molécules adsorbées.

Bibliographie:

- [1]- I. Frank, K. Damianos, Chemical physics., 343, 2008, 347-352
- [2]- F. F. Muguet, G. W. Robinson, J. Chem. Phys., 102 (9), 1995, 3648-3654
- [3]- Bob. Cherng, Fu-Ming Tao, J. Chem. Phys., Vol. 114, No. 4 1720-1726.
- [4]- C. Dedonder- Lardeux et al, Chem. Phys. Lett., 240, 1995, 97-104.
- [5]- M. Adrian-Scotto, D. Vasilescu. J. Mol. Struct.(Theochem), 803,2007, 45-60
- [6]- L. Tong, Z. Weiliang, G. Jiandu, S.Jianhua, L. Xiaomin, C. Gang, M. P. Chum, S. Israel, C. Kaixian, L. joel, J. Hualiang, J. Phys. Chem.,A,108, 2004, 9400-9405
- [7]- D. Marx, J. Hutter, Ab initio molecular dynamics : theory and implementation, in : J. Grotendorst (ed.), Modern Methods and Algorithms of quantum chemistry, Forschungszentrum Jülich, Nic series, vol. 1, 2000, 301
- [8]- J. Hutter et al., CPMD, version 3.6, Max-Planck-institut für Festkörperforschung and IBM zurich Research Laboratory, 1995
- [9]- K. SIDI SAID, M. NAIT ACHOUR, International Symposium of Theoretical Chemistry, ISTC'08, 30/05-1/06/08, Alger, 2008

Conclusion générale

Conclusion générale :

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption des molécules isoélectroniques à 10 et 14 électrons sur la molécule de pyrrole. L'étude a été réalisée au moyen des méthodes DFT/PW91 et MP2 avec une base étendue de fonction (la 6-31G augmentée de fonctions diffuses et de fonctions de polarisation dont les paramètres ont été déterminés pour reproduire au mieux les polarisabilités électriques de molécules modèles). Le modèle de la supermolécule est, par ailleurs, été adopté.

Une étude systématique du complexe $\text{H}_2\text{O} \dots$ pyrrole pris comme exemple, nous a permis de dégager la meilleure fonctionnelle à utiliser dans le cadre de la méthode DFT ainsi que la meilleure base de fonctions à utiliser dans une telle étude. Il en ressort que la fonctionnelle PW91 est préférable à la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G (spd) est suffisante pour une estimation correcte de l'énergie de liaison dans ce type de complexe.

Après un choix justifié de la fonctionnelle et la base de fonction, nous nous sommes intéressés dans le troisième chapitre à l'étude de l'adsorption de molécules neutres et chargées sur le noyau aromatique du pyrrole en considérant plusieurs approches probables des substrats dont nous avons dégagé les plus probables. Nous avons évalué les énergies d'interaction en tenant en compte de l'erreur de superposition de bases (BSSE) et de la correction de l'énergie de vibration au point zéro (ZPVE). Nos résultats confirment des études de la littérature faites sur plusieurs systèmes.

L'étude de ces complexes nous a montré que les énergies de liaisons dans les complexes formés sont suffisamment élevées, au point que l'on peut parler d'un véritable lien entre le pyrrole et les molécules adsorbées : ces énergies demeurent cependant très inférieures à celle des complexes de type pyrrole-système cationique du fait de l'interaction de type dipôle- multipôle dans ce dernier cas. Nous notons, d'autre part, que les hydrures XH s'adsorbent plus facilement que les autres molécules des séries étudiées : ceci peut être lié au caractère acide beaucoup plus prononcé dans les cas des hydrures que dans celui d'autres espèces neutres. La correction de la BSSE est, par ailleurs beaucoup plus faible dans le cas d'adsorption d'espèces neutres que dans celle des cations.

L'étude de la possibilité d'adsorption simultanée de plusieurs molécules NH_3 sur le noyau pyrrolique au moyen de deux méthodes théoriques différentes : MP2 et DFT/PW91, a été également abordée dans ce travail. Nos résultats montrent, en particulier, que trois molécule NH_3 peuvent s'associer par lien hydrogène à la même molécule de pyrrole : ce qui conduit à un complexe apparemment plus stable que lorsqu'il s'agit de l'adsorption d'une ou de deux molécule NH_3 sur la même surface. Nous nous proposons d'approfondir cette question dans un travail ultérieur, en considérant, en particulier, des molécules autres que NH_3 .

Nous comptons poursuivre ce travail, en appliquant des techniques de calculs plus performantes (de type CCSD (T)) et en utilisant plusieurs molécules isoélectroniques: et des supports variés d'intérêt biologique et contenant plusieurs hétéroatomes.