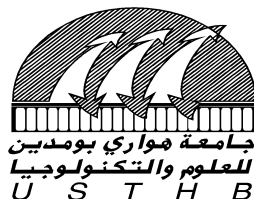


N° d'ordre: 01 / 2011-D / CH

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



THESE

Présenté pour l'obtention du grade de

DOCTORAT

EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et Théorique

Par: *DJEBRA - BELMESSAOUD NADIA*

Sujet:

**ETUDE THEORIQUE DE REACTIONS CHIMIQUES
EN MILIEU ATMOSPHERIQUE**

Soutenue publiquement le 10 / 02 / 2011, devant le jury composé de :

Mr Mahrez DRIR	Professeur	USTHB	Président
Mr Madjid NAIT ACHOUR	Professeur	USTHB	Directeur de thèse
Melle Valérie VALLET	Maître de Conférences	LILLE1- France	Examinatrice
Mr Ali RAHMOUNI	Professeur	Université de Saïda	Examineur
Mr Messaoud HACHEMI	Professeur	UMBB-Boumerdés	Examineur
Mr Hacene MEGHEZZI	Professeur	USTHB	Examineur

A mes parents

A mon fils Salah

Et A mon mari

Hommage

Nous tenons à rendre ici un vibrant hommage à Monsieur **Gaston Berthier**, Directeur de Recherche au CNRS (France), qui nous a quitté le 30 Décembre 2009 à l'âge de 87 ans alors qu'il arrivait à son laboratoire. Monsieur Berthier fut un acteur majeur de la chimie quantique sur la scène mondiale et est le père de plusieurs théories qui marquèrent le développement de la discipline (méthode UHF, méthode MCSCF...). Nous avons eu la chance de travailler pendant des années en collaboration avec Monsieur G. Berthier auprès duquel nous avons beaucoup appris. Nous avons bénéficié de son immense expérience à travers ses discussions pertinentes qui nous ont été d'une aide précieuse, en particulier pour mener à bien ce travail. Sans son aide, les calculs CCSD(T) et MP2 qui figurent dans le deuxième chapitre de notre mémoire seraient impossibles à réaliser dans notre Laboratoire. Monsieur Berthier restera à jamais inoubliable pour nous tant pour ses qualités humaines que pour ses compétences scientifiques dont l'impact est considérable.

AVANT PROPOS

== == == == == ==

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Thermodynamique et de Modélisation Moléculaire, de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène (Alger), sous la direction de Monsieur M. NAIT ACHOUR, Professeur.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur M. NAIT ACHOUR, Professeur à l'U.S.T.H.B., d'avoir dirigé ce travail avec une disponibilité permanente. Ses compétences et sa rigueur m'ont été d'une aide précieuse pour mener à bien ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Monsieur M. DRIR, professeur à l'U.S.T.H.B., nous fait le grand honneur d'accepter, malgré ses multiples tâches en qualité de Vice-Recteur chargé de la Recherche Scientifique et des Relations Extérieures, de présider le jury de cette thèse. Nous lui adressons nos respectueux remerciements.

Nous remercions chaleureusement Mademoiselle V. Vallet, Maître de conférences à l'Université de LILLE1(France), de bien vouloir effectuer un déplacement de France pour juger ce travail et y apporter sa contribution. Elle nous fait un grand honneur en participant au jury.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur A. RAHMOUNI, professeur à l'Université de Saïda, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de juger ce travail et de participer au jury.

Nous remercions respectueusement Monsieur M. HACHEMI, Professeur à l'Université de Boumerdés, de s'être intéressé à notre travail et de le critiquer.

Que Monsieur H. MEGHEZZI, Professeur à l'U.S.T.H.B., trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

Nos remerciements vont aussi à tous les membres de notre laboratoire pour leur sympathie et leur soutien.

Je remercie tous ceux qui m'ont soutenue et encouragée durant la réalisation de ce travail en particulier ma famille.

**« La Chimie Quantique :
Un magasin de confection adossé à un atelier de haute couture ».**

Gaston Berthier
dans : « *Nécessaire de Chimie Théorique* »
p. 3, Ellipses Edition (2009)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Bibliographie	11
Chapitre I METHODES DE CALCUL	
I. Méthodes de calculs	
I.1. La méthode d'interaction de configurations.....	15
- Méthode du Cluster Couplé (CC).....	17
I.2. La méthode Möller Plesset.....	20
I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	23
- La fonctionnelle d'énergie d'échange PW91.....	24
II. Erreur de superposition de base.....	25
Bibliographie	29
Chapitre II LES COMPLEXES HCN/HNC AVEC LES MOLECULES D'EAU	
I. Introduction.....	32
II. Evaluation quantique des énergies des isomères.....	34
II.1. Méthodes de calculs.....	34
II.2. Le choix de la fonctionnelle et de la base de fonctions.....	35
II.3. La paire HCN/HNC.....	38
III. Les complexes avec une et deux molécules d'eau.....	40
III.1. Complexes à fragments gelés.....	41
III.2. Complexes à fragments relaxés.....	45
IV. Les complexes avec trois molécules d'eau.....	47
IV.1. Présentation du trimère (H ₂ O) ₃	47
IV.2. L'approche de HCN/HNC du trimère.....	48
V. Effet de la complexation, par des molécules d'eau, sur la différence d'énergie des deux isomères.....	51

VI. Influence de l'erreur de superposition de base et de l'énergie de vibration au point zéro sur l'énergie des complexes.....	54
VI. 1. Erreur de superposition de la base, BSSE.....	54
VI. 2. Energie de vibration au point zéro, ZPVE.....	56
VII. Effet du solvant sur la différence d'énergie de HCN et HNC.....	58
VIII. Caractérisation de la liaison hydrogène.....	59
VIII.1. Aspect géométrique.....	60
VIII.2. Aspect énergétique.....	62
VIII.3. Aspect spectroscopique.....	65
IX. Conclusion.....	67
Bibliographie	69

Chapitre III **ETUDE THEORIQUE DE QUELQUES REACTIONS DANS LE MILIEU INTERSTELLAIRE**

Partie A:

ISOMERISATION DE HCN/HNC, EN PRESENCE DE L'EAU COMME CATALYSEUR, EN COMPETITION AVEC LA REACTION DE L'HYDROLYSE DE HCN

I. Introduction.....	72
II. La réaction d'isomérisation HCN / HNC.....	73
II. 1. En absence de molécules d'eau.....	73
II. 2. En présence de trois molécules d'eau.....	75
III. La réaction d'hydrolyse de HCN avec une molécule d'eau.....	79
IV. Conclusion.....	81
Bibliographie	83

Partie B:

REACTION D'ISOMERISATION DES NITRILES RCN / RNC

I. Introduction.....	84
II. Résultats et discussion.....	84
a- <u>Série N°1</u> : ($R_1 = \text{CH}_3 ; \text{C}_2\text{H}_5 ; \text{C}_3\text{H}_7 ; \text{C}_4\text{H}_9$).....	85
b- <u>Série N°2</u> : ($R_2 = \text{CH}_2\text{F} ; \text{CHF}_2 ; \text{CF}_3 ; \text{CH}_2\text{CN} ; \text{CH}_2\text{NO}_2$).....	91
c- <u>Série N°3</u> : ($R_3 = \text{CN et NO}_2$).....	96
III. Conclusion.....	99
Bibliographie	100
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	102
ANNEXE	106

Introduction générale

La première détection de molécules dans le milieu interstellaire date de 1941. Les progrès spectaculaires dans ce domaine ont été réalisés grâce au développement de la radioastronomie. En 1963, la raie caractéristique du radical hydroxyle OH a été mise en évidence, la molécule d'eau est ensuite détectée en 1968 puis ce fut le tour de l'ammoniac et de formaldéhyde en 1969. La détection des molécules interstellaires se fait par leurs signatures spectrales en absorption ou en émission. Leurs spectres s'étendent de l'ultraviolet lointain à la région des micro-ondes [1]. Les observations sont faites par l'intermédiaire de satellites ou à partir de la terre à l'aide des télescopes.

Le cyanure et l'isocyanure d'hydrogène, HCN et HNC respectivement, sont observés dans les nuages interstellaires sombres [2,3], dans les régions de formation des étoiles [4], et dans les comètes [5-7]. Leur abondance relative varie considérablement d'une région à l'autre; dans les nuages sombres froids, par exemple, le rapport $\frac{HNC}{HCN}$ dépasse l'unité ce qui représente une déviation à l'équilibre chimique, puisque HNC est plus haut en énergie de 0.62 eV que HCN [8].

HCN est la première molécule détectée, par « les longueurs d'ondes millimétriques », dans la comète Hale-Bopp en 1996, elle est ensuite détectée dans 23 autres comètes [9]. HNC est détecté, depuis 1996, dans 4 comètes : la première fois où il a été observé était dans la comète Hyakutake avec une abondance relative à HCN de 6% [10], il est ensuite détecté dans les comètes Hale-Bopp et Lee. L'abondance relative $\frac{HNC}{HCN}$ dans Hale-Bopp augmente considérablement quand la comète s'approche du soleil : elle passe d'une valeur inférieure à 2% à une valeur de 16% [5]; dans la comète Lee, cette abondance est de près de 12%.

N. Biver et al. [9,11] ont observé la comète Hale-Bopp de 1995 à 2002, la vitesse de production de huit molécules (CO, HCN, CH₃OH, H₂CO, H₂S, CS, CH₃CN, et HNC) est surveillée en fonction de la distance héliocentrique (r_h). Les auteurs ont détecté HCN dans la période allant de mai 1996 à janvier 1998, HNC est détecté durant la période de novembre 1996 à août 1997.

D.C.Lis et al. [12] ont observé cette même comète de la période allant de décembre 1996 à avril 1997, l'abondance relative $\frac{HCN}{HNC}$ varie de 4% à 17%. Par ailleurs, Dominique Bockelée-Morvan et al. [13] ont montré que le rapport $\frac{HNC}{HCN}$ varie de 3% à 20%, il est fonction de r_h^α ($\alpha = -2.5$ [14], $\alpha = -2.2$ et -0.9 [15]).

W.M.Irvine et al.[16] ont déterminé l'abondance relative de ces isomères dans deux comètes récentes (C/2000 WM1 appelée aussi LINEAR et C/2002 C1 ou IKEYA-ZHANG), l'abondance dans la comète Ikeya-Zhang augmente quand la distance héliocentrique diminue comme il a été observé dans la comète hale-Bopp. Ces deux récentes comètes présentent un rapport $\frac{HNC}{HCN}$ qui varie de 0.09% à 0.19%, ce qui indique que l'origine de HNC ne provient pas uniquement du noyau mais une partie peut être produite de certains composés organiques tels que les polymères de HCN.

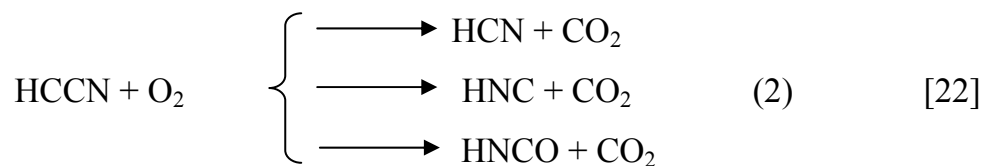
Dans les nuages interstellaires, la question de l'abondance relative de ces deux isomères est abordée par plusieurs auteurs. En 1998 D. Talbi et al. [17] ont constaté que le rapport $\frac{HNC}{HCN}$ dépend de la température puisque dans les nuages sombres et froids sa valeur est de 1.55 (TMC-1) alors que dans la région de formation des étoiles (OMC-1) il varie de $\frac{1}{80}$ à $\frac{1}{5}$.

A.Y. Magdy [18] s'est intéressé à la chimie en phase gazeuse de la région W3IRS4 qui est un géant nuage moléculaire, en utilisant des modèles chimiques à $T=55$ K. L'auteur propose plusieurs réactions de formation de HCN et de HNC.

W.M. Irvine explique l'origine de la variation de $\frac{HNC}{HCN}$ dans les nuages moléculaires interstellaires par des réactions chimiques qui produisent l'isomère métastable, HNC [19].

P.Ehrenfreud et al. proposent à ce que la dégradation thermique ou photolytique des composés organiques donne naissance à des molécules existant dans les comètes à l'exemple de CO, H₂CO et HNC [20].

Récemment H. Cottin et al. [21] et D.Q. Wang et al. [22] ont évoqué deux réactions qui peuvent produire les deux isomères:



La réaction (1) peut avoir lieu dans la comète Hale-Bopp alors que dans le cas de la réaction (2), l'étude a été menée théoriquement au niveau CCSD (T) et DFT/B3LYP.

La variation de l'abondance de ces deux espèces dans le milieu interstellaire pourrait également s'expliquer par une compétition des processus chimiques. En effet, plusieurs autres réactions sont suggérées d'être capables de former ces isomères. La réaction de dissociation - recombinaison [17], [18], [23-32], donnée ci-dessous, est évoquée pour tenter d'expliquer l'égalité de l'abondance de ces deux isomères.



Les réactions dites de type neutre-neutre, données par les relations (5) et (6) ci-dessous sont aussi suggérées [18], [30], [33-37].



Ces quatre réactions hautement « exoergiques » sont capables de former ces produits avec des énergies internes qui dépassent la barrière de l'isomérisation $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$ qui est de 2.1 eV [38,39].

Herbst et al. [35] ont calculé les géométries d'équilibre et les états de transition, en utilisant des méthodes ab initio, pour les réactions (2) et (3). Ils ont montré que la perte de l'atome d'hydrogène, dans le cas de ces deux réactions, libère uniquement une petite énergie, et que l'énergie libérée, par les réactions, est due au mouvement vibrationnel de HCN ou HNC, par conséquent la réaction de l'isomérisation sera en compétition avec la relaxation radiative. Ces mêmes auteurs ont montré que la vitesse de la réaction de l'isomérisation est beaucoup plus rapide que celle de la relaxation radiative. Suivant le moment angulaire du produit, le rapport $\frac{HNC}{HCN}$ varie de 0.85 à 1.3.

La photodissociation de composés organiques, tels que les molécules HNCO et CH_2NH , n'est pas exclue comme une possibilité de produire l'isomère métastable [40]. L'hexaméthylène tetramine [41] et le polyaminocyanométhylène [42] sont des candidats potentiels pour être des précurseurs de HNC après leur photo-fragmentation.

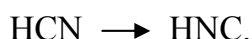
Un autre type de réaction, largement étudiée, est proposée pour rendre compte de l'abondance relative de HNC dans le milieu interstellaire: il s'agit de la réaction de l'isomérisation $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$.

En 1972, D.Booth et al. ont calculé l'énergie d'activation de la réaction de l'isomérisation de HCN et HNC [43], en employant une base minimale de Slater. La barrière énergétique est estimée à 251 KJ/mol. Par ailleurs, le calcul ab initio de la constante de vitesse de cette même réaction est fait par M. Peric et M.Mladenovic [44].

D. Talbi et ses collaborateurs [45] ont étudié cette réaction d'isomérisation par un échange d'hydrogène. Les auteurs se sont basés sur des études antérieures qui ont montré que la barrière d'énergie nécessaire pour que HNC s'isomériser en HCN ne peut être franchie dans le milieu interstellaire (cette barrière est de 29 Kcal/mol [46] et est de 251 KJ/mol [43]). Pour baisser cette énergie d'activation le mécanisme $H + CNH \longrightarrow HCN + H$ est proposé, la méthode de Möller-Plesset (MP2, MP3 et MP4) et les bases 6-311++G (3df, 3pd) et 6-31G (d,p) sont retenues pour effectuer les calculs dans ce travail. Les auteurs concluent que l'énergie d'activation de HNC + H est plus basse que celle de HCN + H, par conséquent la consommation de HNC peut se faire dans un domaine de température : ce qui aura pour effet d'augmenter d'avantage l'abondance de HCN dans le milieu interstellaire.

D'autres calculs ab initio de l'isomérisation de ces deux espèces sont faits [47,48]. B. Gazdy et al. se sont intéressés à l'état fondamental et au premier état excité des deux isomères dans la réaction de leur isomérisation. Ils ont également calculé le spectre de fluorescence de HNC pour la transition entre deux états électroniques ($A \longrightarrow X$).

En 2001, P. Skurski et al. [49] ont fait une étude ab initio au niveau CCSD(T) de la structure électronique de HCN^- et HNC^- durant le processus de tautomérisation :



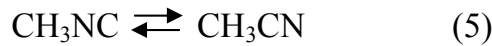
Les auteurs concluent que l'électron qui est en excès s'autodétache durant la tautomérisation.

L. Xinli et col. [50] ont montré, par une étude théorique, que la migration de l'atome H est observée sans qu'il ait rupture de la liaison C-N durant l'isomérisation.

F. Gardebien et A. Sevin [51] ont utilisé des molécules d'eau comme catalyseur dans la réaction de l'isomérisation de HCN/HNC. Les interactions, sur les surfaces glacées, entre les complexes HNC. $(H_2O)_{4-n}$ et $(H_2O)_n$ ($n = 1 - 4$) ou entre la structure la plus stable de HNC.H₂O et $(H_2O)_2$ peuvent rendre compte de la diminution

observée de $\frac{HNC}{HCN}$ dans certaines régions des nuages moléculaires géants (comme les nuages moléculaires « orion »).

A. M.Halpern [52] a calculé, en DFT/B3LYP, les constantes de vitesse ainsi que l'énergie d'activation, à $T = 298$ K et à $T = 500$ K, pour les deux réactions d'isomérisation suivantes:



Les résultats montrent, d'une part que HNC est cinétiquement stable à température ambiante mais thermodynamiquement instable, et, d'autre part, la barrière augmente en substituant l'atome H par le groupement CH_3 .

M. R.Hunt et al. [53] ont observé HCN et HNC dans la galaxie NGC 4945. Par ailleurs S. Aalto [54] a tenté d'expliquer leur abondance relative qui augmente en fonction de la température et de la densité des gaz, dans les galaxies et les régions où se forment les étoiles. Le rapport $\frac{HCN}{HNC}$ qui varie de 1 à plus de 6 s'explique par le fait que lorsque la densité des gaz n'est pas élevée la réaction HCN (ou HNC) + $H_3^+ \rightarrow HCNH^+ + H_2$ devient importante, l'ion $HCNH^+$ se recombine ensuite pour produire HCN et HNC avec le même pourcentage. A des densités très élevées les réactions qui consomment HNC, telle que $HNC + O \rightarrow CO + NH$, deviennent très importantes.

Les molécules HCN, HNC, HCO^+ , CN, HC_3N , et CS sont très utiles pour sonder les propriétés des gaz les plus denses dans les galaxies, notamment dans la région de la formation des étoiles [55, 56].

Pour parvenir à un meilleur accord entre les spectres stellaires observés, de ces deux isomères, et ceux déterminés expérimentalement ou par des calculs théoriques,

G. J. Harris et al. [57-59] ont effectué des calculs au niveau CCSD(T) / CC-CVQZ, en employant la représentation de variable discrète (DVR), pour calculer le spectre de HCN et de HNC en tenant compte de l'absorption de $H^{13}CN$. Par ailleurs, des calculs quantiques des niveaux situés au dessus et /ou dessous de la barrière d'isomérisation $HCN \rightleftharpoons HNC$, en s'intéressant aux niveaux vibrationnels [60] et à la relaxation radiative [8], sont faits.

Si plusieurs modèles chimiques sont proposés (réactions de type neutre-neutre ; la photodégradation, la photo-fragmentation ou encore la dégradation thermique de certains composés organiques, l'isomérisation de $HCN \rightleftharpoons HNC...$) pour rendre compte de l'abondance de HCN et son isomère métastable dans le milieu interstellaire, les interactions possibles entre ces deux molécules et d'autres composés chimiques n'ont pas été exclues pour porter un élément de réponse à la question. En effet, plusieurs complexes impliquant les deux isomères formés par des interactions intermoléculaires, en particulier par des liaisons d'hydrogène, ont fait l'objet de plusieurs études théoriques. La nature et le type d'interaction qui lie HCN et HNC entre eux [61] ou avec des molécules telles que H_2O [62-64], HX ($X : F ; Cl ; NC ; CN$ et CCH) [65] ou avec le groupement alkyle CH_3 [66] ou encore avec les atomes des gaz rares [67] sont examinés. Les clusters $(HCN)_n$ ($n = 1-10$) ont fait l'objet d'une étude théorique, au niveau DFT, par M. Adrian [68]. L'effet de substituer l'atome d'hydrogène par le deutérium dans les complexes $HCN...HF$ (ou $HNC...HF$) ; $DCN...HF$ (ou $DNC...HF$) et $HCN...DF$ (ou $HNC ...DF$) est déterminé par M.C.Dowell et al.[69] : ils ont montré que d'une part, l'énergie de liaison dans le complexe $HNC...HF$ est plus grande (29 KJ / mol) que celle de $HCN...HF$ (27 KJ / mol) et, d'autre part, les complexes dont l'atome H est substitué par son isotope D sont thermodynamiquement plus stables que leurs homologues hydrogénés.

La comparaison des données d'observation disponibles concernant des isomères, en général, dans le milieu interstellaire, avec les résultats de calculs quantiques montre que la forme la plus stable est la plus abondante alors que la forme

métastable, quand elle est détectée, est moins abondante. Cependant, il ressort que dans le cas des deux isomères HCN/HNC, cela n'est plus vrai : l'abondance de l'un ou de l'autre dépend des conditions physiques qui règnent dans les nuages interstellaires. L'explication de la prédominance de la forme métastable, dans certaines régions, reste, par conséquent, un problème ouvert.

Nous nous proposons, après un exposé faisant l'objet du premier chapitre de ce mémoire, de quelques méthodes quantiques que nous avons utilisées dans le cadre de ce travail, d'apporter notre contribution à l'élucidation de l'abondance relative des isomères HCN / HNC, en étudiant l'influence de la complexation de ces composés par des molécules d'eau. Cette partie du travail fera l'objet du deuxième chapitre de ce mémoire.

F.Gardebien, A.Sevin [51] et D. M.Koch et al. [70] ont montré, par des calculs au niveau CCSD (T) et B3LYP, respectivement, que la barrière énergétique diminue lorsque l'isomérisation de HCN en HNC se fait en présence de molécules d'eau, l'effet étant important en utilisant trois molécules. La méthode CCSD (T), bien qu'elle soit très coûteuse, semble donner des énergies plus hautes, de près de 2 Kcal/mol, que celles calculées par la méthode B3LYP. Dans la partie A du troisième chapitre de notre travail, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à l'étude de l'isomérisation $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$ en présence de trois molécules d'eau, comme un catalyseur, en employant la méthode PW91PW91 / 6-311G 5d. Nous avons, ensuite, étendu cette étude à une autre réaction, qui peut être en compétition avec la première: il s'agit de la réaction d'hydrolyse de HCN. Le choix de cette deuxième réaction est justifié par son importance dans la chimie prébiotique, qui s'intéresse à l'origine de la vie sur terre, puisque celle-ci produit des composés qui initient la formation des acides aminés: le milieu interstellaire, en particulier les comètes et les stéroïdes, sont considérés comme des archives témoignant des conditions physicochimiques de la vie primitive sur terre. Les acides aminés sont des éléments de base des protéines et à l'origine de la vie, les exobiologistes se sont, alors, intéressés à leur formation à partir de l'atmosphère primitive. En irradiant les solutions de l'acétonitrile, CH_3CN , et de

propionitrile, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$, molécules existantes dans le milieu interstellaire, Draganić et al. [71] ont pu synthétiser des acides aminés.

Sanchez et al. [72], à leur tour, ont produit de la cytosine à partir des ions OCN^- et du nitrile HCCCN , en solution aqueuse.

Dans les deux réactions étudiées ici, l'eau joue deux rôles différents; elle passe d'un catalyseur dans la réaction d'isomérisation de HCN en HNC à un réactif dans l'hydrolyse de HCN . La question que nous nous sommes posés est de savoir dans quelle mesure la compétitivité des deux réactions, sur le plan thermodynamique, pourrait rendre compte de la variation de l'abondance relative de HCN et HNC dans le milieu interstellaire.

Les nitriles, RCN , sont détectés dans le milieu interstellaire, dans les comètes et dans l'atmosphère du TITAN [73-75]. Leur réactivité est d'une grande importance pour comprendre la chimie du milieu interstellaire, en particulier celle du TITAN. De ce fait, plusieurs travaux sont faits sur les réactions des nitriles [76,77]. Une étude expérimentale, en reproduisant les conditions régnant dans le milieu interstellaire, a montré que les nitriles examinés, réagissent en donnant naissance à plusieurs produits parmi lesquels figurent les isonitriles RNC [73]. De plus, ainsi qu'il est exposé précédemment, certaines réactions qui produisent HCN et HNC , dans le milieu interstellaire, sont très exothermiques : l'énergie dégagée dépasse la barrière énergétique de la réaction d'isomérisation $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$ [38,39]. D'autre part, Talbi et al. [45] ont montré que cette dernière réaction présente une barrière énergétique élevée pour qu'elle puisse se produire à des basses températures, comme dans le cas des nuages interstellaires froids. Dans la partie B du troisième chapitre, notre intérêt est, par conséquent, porté sur les réactions d'isomérisation $\text{RCN} \rightleftharpoons \text{RNC}$. Nous cherchons à savoir, d'une part, si ces réactions présentent des barrières similaires à celles de la réaction d'isomérisation HCN en HNC et par conséquent, seront-elles dépendantes de la température du milieu ? D'autre part, quelle serait l'influence de la substitution de l'atome H de HCN ou HNC , par trois séries de groupements, R,

qui diffèrent par leurs effets électroniques donneurs ou attracteurs (effet mésomère ou inductif), sur la barrière énergétique de ces réactions ? Après comparaison des énergies d'activation à celles de la réaction d'isomérisation de HCN / HNC, les résultats seront discutés du point de vue astrophysique, dans le troisième chapitre de notre travail.

Bibliographie :

- [1] F.Cheik, Thèse, Université de l'USTHB, Alger (2002)
- [2] T.Hirota, S.Yamamoto, H.Mikami, M.Ohishi, *Astrophys. J.*, **503**, 717 (1998)
- [3] C.M.Walmsley, *J.Chem. Soc. Faraday Trans*, **89**, 2119 (1993)
- [4] S.Hüttemeister, C.Henkel, R.Mauersberger, N.Brouillet, T.Wiklind, T. J.Millar, *Astron.Astrophys.*, **295**, 571 (1995)
- [5] W.M.Irvine, E.A.Bergin, J.E.Dickens, D.Jewitt, A.J.Lovell, H.E.Mattews, F.P. Schloerb, M.Senay, *Nature*, **393**, 547 (1998)
- [6] W.M.Irvine, J.E.Dickens, A.J.Lovell, F.P.Schloerb, M.Senay, E.A.Bergin, D. Jewitt, H.E.Mattews, *Earth Moon and Planets*, **78**, 29 (1997)
- [7] S.D.Rodgers, S.B.Charnley, *Astrophys. J.*, **501**, L227 (1998)
- [8] T.Barger, M. A.Wodtke, J. M.Bowman, *Astrophys. J.*, **587**, 841 (2003).
- [9] N.Biver, D.Bockelée-Morvan, P.Colom, J.Crovisier, F.Henry, E.Lellouch, A.Winnberg, L.E.B.Johansson, M.Gunnarsson, H.Rickman, F.Rantakyro, J.K.Davies, W.R.F.Dent, G.Paubert, R.Moreno, J.Wink, D.Despois, D.J.Benford, M.Gardner, D.C.Lis, D.Mehring, T.G.Phillips, H.Rauer, *Earth Moon and Planets*, **90**, 5 (2002)
- [10] M.W.Irvine, D.Bockelee-Morvan, D. C. Lis, H. E.Matthews, N.Biver, J.Crovisier, J. K.Davies, W. R. F.Dent, D.Gautier, P.D.Godfrey, J. Keene, A. J. Lovell, T. C. Owen, T.G.Phillips, H.Rauer, F. P. Schloerb, M.Senay, K.Young , *Nature*, **383**, 418 (1996)
- [11] N.Biver, D.Bockelée-Morvan, P.Colom, J.Crovisier, B.Germain, E.Lellouch, J.K. Davies, W.R.F.Dent, R.Moreno, G.Paubert, J.Wink, D.Despois, D.C. Lis, D.Mehring, D. Benford, M. Gardner, T.G. Philips, M.Gunnarsson, H.Rickman, A.Winnberg, P.Bergman, L.E.B. Johansson, H.Rauer, *Earth Moon and Planets*, **78**, 5 (1997)
- [12] D.C.Lis, D.M.Mehring, D.Benford, M.Gardner, T.G. Philips ; D.Bockelée-Morvan, N.Biver, P.Colom, J.Crovisier, D.Despois, H. Rauer, *Earth Moon and Planets*, **78**, 13 (1998)
- [13] D. Bockelée-Morvan , J. Crovisier, *Earth Moon and Planets*, **89**, 53 (2002)

- [14] N.Biver, D. Bockelée-Morvan, P.Colom, J.Crovisier, B.Germain, E.Lellouch, J.K.Davies, W.R.F.Dent, R.Moreno, G.Paubert, J.Wink, D.Despois, D.C.Lis, D.Mehringer, D.Benford, M.Gardner, T.G.Philips, M. Gunnarsson, H.Rickman, A.Winnberg, P.Bergman, L.E.B.Johansson, H.Rauer, *Earth Moon and Planets*, **78**, 5 (1997)
- [15] W.M. Irvine, J.E. Dickens, A.J. Lovell, F.P. Schloerb, M. Senay, E.A. Bergin, D. Jewitt, H.E. Matthews, *Faraday Discussions*, **109**, 475 (1998)
- [16] W.M.Irvine, P.Bergman, T.B.Lowe, H.Matthews, D.McGonagle, A.Nummelin, T.Owen, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*, **33**, 609 (2003)
- [17] D.Talbi, Y.Ellinger, *Chem.Phys.Lett.*, **288**, 155 (1998)
- [18] M.Y. Amin, *Astrophys.Space Sci.*, **260**, 405 (1999)
- [19] W.M.Irvine, *Space Sci. Rev.*, **90**, 203 (1999)
- [20] P.Ehrenfreud, S.D.Rodgers, S.B.Charnley, *Earth Moon and Planets*, **89**, 221 (2002)
- [21] H. Cottin, N.Fray, *Space Sci. Rev.*, **138**, 179 (2008)
- [22] D.Q.Wang, H.L.Liu, X.R.Huang, Y.Li, C.Y.Geng, J.H.Zhan, C.C.Sun, *Eur.Phys.J.*, **D 48**, 187 (2008)
- [23] J.Semaniak, B.F. Minaev, A.M. Derkatch, F. Hellberg, A. Neau, S. Rosén, R.Thomas, M. Larsson, H.Danared, A. Paal, M. Afugglas, *Astrophys.J.Suppl.ser.*, **135**, 275 (2001)
- [24] Y.Shiba, T.Hirano, U.Nagashima, K.Ishii, *J.Chem.Phys.*, **108**, 698 (1998)
- [25] D.Talbi, E. Herbst, *Astron.& Astroph.J.*, **333**, 1007 (1998)
- [26] W.D. Watson, *Rev. Mod. Phys.*, **48**, 513 (1976)
- [27] S.Green, E.Herbst, *Astrophys. J.*, **229**, 121 (1979)
- [28] H.Tachikawa, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **1**, 4925 (1999)
- [29] B.S.Jursic, *Theochem*, **487**, 211 (1999)
- [30] M.S. Kirsanova, D.S. Wiebe, *Astronomy Reports*, **48**, 705 (2004)
- [31] K.Ishii, A.Tajima, T.Taketsugu, K.Yamashita, *Astrophys. J.*, **636**, 927 (2006)
- [32] T.Amano, Z.Zelinger, T.Hirao, J.Takano, R.Toyoda, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **251**, 252 (2008)

- [33] P.F.Goldsmith, W.D.Langer, J.Elder, W.M.Irvine, E.Kollberg, *Astrophys. J.*, **249**, 524 (1981)
- [34] T.E.Graedel, W.D.Langer, M.A.Frerking, *Astrophys.J.Suppl.ser.*, **48**, 321 (1982)
- [35] E.Herbst, R.Terzieva, D.Talbi, *Mon. Not. R. Astron.Soc.*, **311**, 869 (2000)
- [36] D.Talbi, *Chem.Phys.Lett.*, **313**, 626 (1999)
- [37] B.E.Turner, L.Pirogov, Y.C.Miuh, *Astrophys.J.*, **484**, 235 (1997)
- [38] T.J. Lee, A. P. Rendell, *Chem. Phys. Lett.*, **177**, 491 (1991)
- [39] T.Van Mourik, G.J Harris, O.L.Polyansky, J.Tennyson, A.G.Csaszar, P.J.Knowles, *J.Chem.Phys.*, **115**, 3706 (2001)
- [40] S.D.Rodgers, S.B.Charnley, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **323**, 84 (2001)
- [41] M.P.Bernstein, S.A. Sandford, L.J.Allamandola, S. Chang, M.A.Scharberg, *Astrophys. J.*, **454**, 327 (1995)
- [42] T.W. Rettig, S.C.Tegler, D.J. Pasto, M. J. Mumma, *Astrophys. J.*, **398**, 293 (1992)
- [43] D.Booth, J.N.Murrell, *Molecular Physics*, **24**, 1117 (1972)
- [44] M. Peric, M. Mladenovic, S.D.Peyerimhoff, R.J.Buenker, *Chem.Phys.*, **86**, 85 (1984).
- [45] D.Talbi, Y.Ellinger, *Chem.Phys. Lett.*, **263**, 385 (1996)
- [46] D.J.Defrees, G.H.Loew, A.D.McLean, *Astrophys.J.*, **257**, 376 (1982)
- [47] J.M.Bowman, B.Gazdy, *J. Phys.Chem. A*, **101**, 6384 (1997)
- [48] B.Gazdy, D.G. Musaev, J.M.Bowman, K.Morokuma, *Chem. Phys. Lett.*, **237**, 27 (1995)
- [49] P.Skurski, M. Gutowski, J. Simons, *J. Chem. Phys.*, **114**, 7443 (2001)
- [50] L.Xinli, W.Weil, M.Yirong, Z.Qianer, *Science in China (series B)*, **46**, 361 (2003)
- [51] F.Gardebien, A.Sevin, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 3925 (2003)
- [52] A. M.Halpern, *Journal of Chemical Education*, **83**, 69 (2006)
- [53] M.R.Hunt, J.B.Whiteoak, *Astrophys.Space Sci.*, **295**, 257 (2004)
- [54] S.Aalto, *Astrophys.Space Sci*, **295**, 143 (2004)
- [55] J.Gracia-carpio, S.Garcia-Burillo, P.Planesas, *Astrophys.Space Sci.*, **313**, 331 (2008)

- [56] S.Aalto, *Astrophys.Space Sci*, **313**, 273 (2007)
- [57] G. J Harris, O.L.Polyansky, J.Tennyson, *Spectrochimica Acta Part A*, **58**, 673 (2002)
- [58] G.J.Harris, O.L.Plyansky, J.Tennyson, *Modeling of Stellar Atmospheres IAU Symposium*, **210**, 1 (2003)
- [59] G. J Harris, J.Tennyson, H.R.A.Jones, Y.V.Pavlenko, *Hight Resolution Infrared Spectroscopy in Astronomy*, **88** (2005)
- [60] Z. Bacic, *J.C Light, J.Chem.Phys.*, **86**, 3065 (1987)
- [61] A.Heikkila, J.Lundell, *J.Phys.Chem. A.*, **104**, 6637 (2000)
- [62] A.Heikkila, M.Petterson, J.Lundell, L.Khriachtchev, M.Rsanen, *J.Phys.Chem. A*, **103**, 2945 (1999)
- [63] R.Rivelino, S.Canuto, *J.Phys.Chem. A*, **105**, 11260 (2001)
- [64] T.Malaspina, E.E. Fileti, J.M. Riveros, S.Canuto, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 10303 (2006)
- [65] R.C.M.U.Araujo, M.N.Ramos, *J.Braz. Chem. Soc*, **9**, 499 (1998)
- [66] K.Tang, F.Qiang Shi, *Int. J. Quan. Chem.*, **107**, 665 (2006)
- [67] M.C.Dowell, A.C.Sean, *Molecular Physics*, **103**, 2763 (2005)
- [68] M. Adrian-Scotto, D.Vasilescu, *Theochem*, **803**, 45 (2007)
- [69] M.C.Dowell, A.C.Sean, *J.Chem.Phys.*, **115**, 6941 (2001)
- [70] D.M.Koch, C.Toubin, S.Xu, G.H.Peslherbe, J.T.Hynes, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 15026 (2007)
- [71] I.G.Graganić, Z.D. Graganić, M.J.Shushtarian, *Radiad.Res.*, **66**, 54 (1976)
- [72] R.A.Sanchez, J.P.Ferris, L.E.Orgel, *Science*, **154**, 784 (1966)
- [73] R.L.Hudson, M.H.Moore, *Icarus*, **172**, 466 (2004)
- [74] A.Coustenis, B.Schmitt, R.K.Khanna, F.Trotta, *Planet.Space.Scie.*, **47**, 1305 (1999)
- [75] T.Fujii, N.Arai, *Astrophys.J.*, **519**, 858 (1999)
- [76] N.Dello Russo, R.K.Khanna, *Icarus*, **123**, 366 (1996)
- [77] M.P.Bernstein, S.A.Sandford, L.J.Allamandola, *Astrophys.J.*, **476**, 932 (1997)

Chapitre I :
Méthodes de calcul

I. METHODES DE CALCULS:

Enrico Clementi a défini en 1963, l'énergie de la corrélation électronique comme étant la différence entre l'énergie exacte non relativiste et l'énergie calculée par la méthode de Hartree-Fock. Pour rendre compte du fait que le mouvement des électrons dans l'atome ou la molécule est corrélé à tout instant, les méthodes dites post-Hartree-Fock sont mises au point. Certaines de ces approches utilisent le principe variationnel [1,2] d'autres reposent sur la théorie des perturbations [3]. Nous nous limitons ici au cas de la méthode d'interaction de configurations (IC) et de la méthode des perturbations Möller Plesset (MP_n).

Nous donnerons aussi une brève description de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui tient aussi compte de la corrélation électronique et qui est utilisée dans nos différents calculs.

I. 1. La méthode d'interaction de configurations :

La fonction d'onde totale Ψ est écrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater correspondants à un certain nombre M de configurations électroniques Φ_K différentes :

$$\Psi = \sum_K^M C_K \Phi_K \quad (1)$$

Les configurations électroniques Φ_K sont définies comme différents modes de répartition des électrons sur toutes les orbitales moléculaires. Dans ce cadre, la relation (1) est considérée comme une fonction de variation où les paramètres C_K sont, par conséquent, déterminés par application du principe variationnel et sont donc solutions du système séculaire suivant :

$$\sum_K^M C_K (H_{KL} - ES_{KL}) = 0 \quad (2)$$

Où

$$H_{KL} = \langle \Phi_K | H | \Phi_L \rangle \quad (3)$$

$$S_{KL} = \langle \Phi_K | \Phi_L \rangle = \delta_{KL} \quad (4)$$

Le calcul d'interaction de configurations conduit à la valeur exacte de l'énergie E du système étudié si toutes les configurations Φ_K possibles sont utilisées dans la relation (1) (base complète). Dans la pratique, le développement de la fonction d'onde totale Ψ est limité à un nombre M fini de déterminants judicieusement choisis. La mise en œuvre d'un calcul d'interaction de configurations consiste à résoudre en premier lieu les équations SCF de Hartree-Fock pour obtenir, à partir d'une base d'OA, les spin-orbitales (OM) occupées et inoccupées (virtuelles) qui déterminent ainsi la configuration Φ_0 de l'état fondamental du système. Les autres configurations Φ_K sont ensuite construites en excitant 1, 2, 3, ... électrons des OM occupées vers les OM inoccupées, selon que l'on inclut dans la relation (1) les déterminants simplement, doublement, triplement ... excités.

Nous nous limitons ici au cas de la méthode du Cluster Couplé (Coupled cluster).

- **Méthode du Cluster Couplé (CC) :**

La méthode fut développée initialement dans les années cinquante, par Fritz Coester et Harmann Kümmel [4,5], afin d'étudier les phénomènes de la physique nucléaire, mais devint plus fréquemment utilisée après que Jiri Cizek et Josef Paldus [6,7] eurent reformulé la méthode pour l'adapter à la corrélation électronique dans les atomes et les molécules en 1960. La méthode Coupled Cluster, CC, est basée sur la méthode d'orbitales moléculaires Hatree-Fock en chimie numérique et lui ajoute un terme de correction afin de prendre en compte la correction électronique. Certains des calculs les plus précis pour des molécules de petites ou de taille moyenne utilisent cette méthode.

La fonction d'onde de la méthode CC, donnée par l'exponentiel Ansatz [8], dépend de paramètres ajustables. Elle est donnée par l'expression suivante:

$$\psi = e^{\hat{T}} \psi_0 \quad (5)$$

$e^{\hat{T}}$ est l'opérateur d'onde, \hat{T} est l'opérateur de cluster ou l'opérateur d'excitation qui, lorsqu'il agit sur la fonction d'onde ψ_0 , produit une combinaison linéaire des déterminants de Slater excités par rapport à la fonction d'onde de référence.

Dans la méthode CC, la normalisation intermédiaire de la fonction est utilisée :

$$\langle \psi / \psi_0 \rangle = 1 \quad (6)$$

L'opérateur cluster \hat{T} s'écrit comme la somme d'opérateurs d'excitations [9-11] :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad (7)$$

$\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$ sont les opérateurs de toutes les, respectivement, simples, doubles, triples, ... excitations.

Lorsque les opérateurs \hat{T}_1 et \hat{T}_2 agissent sur la fonction d'onde ψ_0 nous obtenons les relations (8) et (9) :

$$\hat{T}_1 \psi_0 = \sum_i^{occ} \sum_r^{virt} t_i^r \Phi_i^r \quad (8)$$

$$\hat{T}_2 \psi_0 = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{r < s}^{virt} t_{ij}^{rs} \Phi_{ij}^{rs} \quad (9)$$

Les symboles i, j, \dots indiquent les spinorbitales occupées dans Φ_0 et r, s, \dots celles inoccupées. Les coefficients t représentent les amplitudes dont la détermination est le but de la méthode CC.

La fonction d'onde exacte, donnée par l'expression (5), satisfait l'équation de Schrödinger.

$$H\psi = E\psi \quad (10)$$

Cette équation devient alors :

$$He^{\hat{T}}\psi_0 = Ee^{\hat{T}}\psi_0 \quad (11)$$

Après développement l'expression de l'énergie est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{\langle e^{\hat{T}}\Psi_0 / H / e^{\hat{T}}\Psi_0 \rangle}{\langle e^{\hat{T}}\Psi_0 / e^{\hat{T}}\Psi_0 \rangle} \quad (12)$$

L'opérateur exponentiel $e^{\hat{T}}$ peut être développé en série de Taylor comme suit :

$$\begin{aligned} e^{\hat{T}} = & 1 + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) + (\hat{T}_3 + \hat{T}_2\hat{T}_1 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3) + (\hat{T}_4 + \hat{T}_3\hat{T}_1 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 \\ & + \frac{1}{2}\hat{T}_2\hat{T}_1 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4) + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Cette série est finie en pratique car le nombre d'orbitales moléculaires occupées est fini, comme d'ailleurs le nombre d'excitations. Afin de simplifier la recherche des coefficients t , le développement de \hat{T} en opérateurs d'excitation individuels est achevé au deuxième ou à un niveau peu élevé d'excitation (rarement au-delà de quatre).

Les abréviations pour les différents types de méthodes CC sont en général :

S : pour une simple excitation

D : pour une double excitation

T : pour une triple excitation

Q : pour une quadruple excitation

En CCSD (T), par exemple, $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3$, la lettre T qui figure entre parenthèse indique que la triple excitation est approchée, c'est-à-dire que \hat{T}_3 peut être évalué par une méthode de perturbation.

I. 2. La méthode Möller Plesset :

La méthode Möller Plesset est une méthode qui prend en considération la corrélation électronique en utilisant la théorie des perturbations. L'hamiltonien exact, dans cette approche est donnée par la relation ci-dessous :

$$H_{exact} = H^0 + H^1 \quad (14)$$

avec

$$H_{exact} = H_e = \sum_{i=1}^n h^c(i) + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{en u.a}) \quad (15)$$

$$H^0 = \sum_{i=1}^n h^c(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^{n/2} [2J_l(i) - K_l(i)] \quad (16)$$

$h^c(i)$: est l'hamiltonien de cœur qui représente l'hamiltonien d'un électron tout seul dans le champ des M noyaux.

$\frac{1}{r_{ij}}$: est la répulsion biélectronique

L'expression de $h^c(i)$, (en u.a), est donnée par la relation ci-dessous :

$$h^c(i) = \left(\frac{\hbar^2}{2} \Delta_i + \sum_K \frac{Z_K}{r_{Ki}} \right) \quad (17)$$

J_{ij} et K_{ij} sont respectivement les intégrales coulombienne et d'échange données par les relations suivantes :

$$J_{ij} = \langle \phi_i(\nu)\phi_i(\nu) \left| \frac{1}{r_{\nu\mu}} \right| \phi_j(\mu)\phi_j(\mu) \rangle \quad (18)$$

$$K_{ij} = \langle \phi_i(\nu)\phi_j(\nu) \left| \frac{1}{r_{\nu\mu}} \right| \phi_j(\mu)\phi_i(\mu) \rangle \quad (19)$$

et H^1 , qui est l'hamiltonien de perturbation, est donné par :

$$H^1 = H_{exact} - H^0 \quad (20)$$

L'énergie totale E_0 de l'état fondamental est exprimée par la relation suivante [12] :

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + E_0^3 + \dots \quad (21)$$

E_0^0 et E_0^1 sont respectivement l'énergie à l'ordre zéro et la correction énergétique au premier ordre, leurs expressions sont données par les relations (22) et (23) :

$$E_0^0 = \sum_{k=1}^m e_k \quad \text{où } e_k \text{ est l'énergie de la spin orbitale } \phi_k \quad (22)$$

$$E_0^1 = \langle \phi_0 | H^1 | \phi_0 \rangle \quad (23)$$

L'énergie de Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (24)$$

Puisque l'énergie de corrélation électronique, E_{corr} , est donnée par :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (25)$$

Nous déduisons que l'énergie E_{corr} est la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un, c'est-à-dire :

$$E_{corr} = E_0^2 + E_0^3 + \dots \quad (26)$$

La correction énergétique au second ordre, par exemple, s'exprime par :

$$E_0^2 = \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \phi_0 | H^k | \phi_k \rangle \langle \phi_k | H^k | \phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_k^0} \quad (27)$$

De ce fait, l'énergie donnée par MP2 est :

$$E_{MP2} = E_{HF} + E_0^2 \quad (28)$$

I. 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

En 1964, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie E_0 , la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique ρ , la méthode DFT repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn [13]. Le calcul d'énergie est rendu possible grâce au formalisme Kohn et Sham [14], l'énergie Kohn Sham s'exprime alors par :

$$E_{KS}(\rho_{KS}) = T_{KS}(\rho_{KS}) + J(\rho_{KS}) + \int v(r)\rho_{KS}(r)dr + E_{XC}(\rho_{KS}) \quad (29)$$

- L'énergie cinétique $T[\rho_{KS}]$ des électrons est donnée par :

$$T_{KS}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i(\nu) | \Delta | \phi_i(\nu) \rangle \quad (30)$$

- L'énergie potentielle classique d'interaction coulombienne $J(\rho_{KS})$ est exprimée par :

$$J(\rho_{KS}) = J_{ij} = \langle \phi_i(\nu)\phi_i(\nu) | \frac{1}{r_{\nu\mu}} | \phi_j(\mu)\phi_j(\mu) \rangle \quad (31)$$

- Le troisième terme de droite de la relation (29) représente le potentiel externe dû au champ dans lequel évoluent les électrons et qui n'est autre que celui des noyaux du système moléculaire.

- $E_{XC}[\rho_{KS}]$ est l'énergie d'échange corrélation

Après minimisation de la relation (29) par rapport aux orbitales φ_i dites de Kohn Sham et après la résolution itérative des équations de Kohn et Sham [15], l'énergie totale est calculée à partir de la formule suivante :

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (\varphi_i(\mu) | \Delta_{\mu} | \varphi_i(\mu)) - \sum_K \int \frac{Z_K \cdot \rho(\mu)}{r_{K\mu}} d\tau_{\mu} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\nu)\rho(\mu)}{r_{\mu\nu}} d\tau_{\mu} d\tau_{\nu} + E_{XC}(\rho) \quad (32)$$

Pour le calcul de E_0 et ρ , la difficulté se situe dans l'absence d'une expression analytique de $E_{XC}(\rho)$. Plusieurs approches de la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation sont possibles, nous citons par exemple l'approche locale (LDA), les approches non locales et l'approche hybride.

Nous nous limitons ici au cas de la fonctionnelle d'énergie d'échange PW91.

- La fonctionnelle d'énergie d'échange PW91 :

Elle est mise au point par Perdew et Wang en 1991 [16] et qui, basée sur la fonctionnelle de Becke (B88) [17], a pour expression :

$$E_X^{PW91} = E_X^{LDA} \left(\frac{1 + a.s. \sinh^{-1}(b.s) + (c + d e^{-100s^2}).s^2}{1 + a.s. \sinh^{-1}(b.s) + e.s^5} \right) \quad (33)$$

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

$$s = \frac{\Delta\rho}{6\pi^2 \rho^{4/3}} \quad (34)$$

La fonctionnelle PW91 est l'une des méthodes du gradient généralisé (GGA) qui font partie des approches non locales.

II. ERREUR DE SUPERPOSITION DE BASE:

L'énergie d'interaction entre deux fragments A et B, pour former un complexe AB, est calculée comme étant la différence entre l'énergie du complexe, E_{AB} , et la somme des énergies des deux fragments isolés, ($E_A + E_B$). Il existe plusieurs méthodes permettant de calculer directement l'énergie d'interaction parmi lesquelles nous citons l'approche de la supermolécule et la théorie de perturbation [18]. Ce modèle permet de décrire aussi bien la formation de molécules réelles que les interactions intermoléculaires à longues et à courtes distances, le complexe AB est traité alors comme une seule molécule [19]. L'énergie d'interaction, entre les deux fragments A et B, est donnée par la relation (1):

$$E_{\text{int}} = E_{(AB)} - (E_A + E_B) \quad (1)$$

$E_{(AB)}$: est l'énergie du complexe AB

E_A : est l'énergie du monomère A isolé

E_B : est l'énergie du monomère B isolé

Un inconvénient majeur apparaît lors de la modélisation des interactions intermoléculaires, A...B, en utilisant les méthodes ab initio : les calculs de l'énergie d'interaction sont susceptibles de produire des résultats entachés d'erreurs à cause de la superposition de base des deux fragments constituant le complexe AB. Lorsque les atomes A et B s'approchent l'un de l'autre, les fonctions de base servant à les décrire se superposent, c'est-à-dire chaque monomère « emprunte » les fonctions de son voisin (l'autre monomère), accroissant d'une manière effective sa base et améliorant le calcul de propriétés dérivées comme l'énergie. Ainsi l'énergie de AB sera la somme de deux énergies améliorées de A et de B augmentée de l'énergie d'interaction entre ces derniers. Cet effet est nommé erreur de superposition de la base (BSSE : Basis Set Superposition Error). L'effet de la BSSE a été remarqué pour la première fois, en 1969, par Jansen et Ross [20] et ce n'est qu'en 1973 que la terminologie BSSE a été introduite par Lui et Mclean [21].

Pour éliminer ou minimiser la BSSE plusieurs approches sont proposées [22-27], nous citons ici trois méthodes:

- La correction LMO qui est basée sur les orbitales moléculaires Hartree Fock localisées elle est mise en évidence par F.F.Muguet et G.W.Robinson en 1994 [22].
- L'approche de l'hamiltonien chimique, CHA, élaborée en 1983 par I.Mayer [23].
- La correction contrepoids, CP, mise au point par F.Bernadi et S.F.Boys en 1970 [24].

Cette dernière approche utilise des fonctions de « contrepoids » dans le but de calculer l'énergie d'interaction du complexe AB d'une manière à ce que les énergies de A et B soient calculées en utilisant la base de fonctions déjà utilisées dans le calcul de l'énergie du complexe AB [28]. En pratique, pour chaque fragment, les électrons appartenant à l'autre fragment sont omis ainsi que sa charge nucléaire c'est-à-dire qu'on ne considère que son « fantôme ».

Après l'introduction de la correction contreponds, CP, certains auteurs [29-32] estiment que la BSSE est surestimée, cela est dû au fait que l'énergie du fragment est évaluée en utilisant l'ensemble des fonctions de base du complexe. Une autre procédure de la correction CP est alors proposée, les énergies des fragments sont calculées en faisant une extension des bases des monomères uniquement aux orbitales virtuelles de l'autre partenaire.

La discussion sur la sur-correction de la BSSE continue à faire l'objet de plusieurs travaux [33-35], la BSSE doit être en mesure d'améliorer les orbitales des monomères tout en évitant la diminution des orbitales virtuelles utilisées pour la corrélation [36]. En revanche d'autres tentatives ont eu lieu pour prouver l'exactitude de la correction CP [37-41].

L'énergie d'interaction corrigée de la BSSE, $E_{\text{int (corr)}}$, est donnée par la relation (2).

(2)

$$E_{\text{int (corr)}} = E_{(AB)} - (E_{(A+OA \text{ de } B)} + E_{(B+OA \text{ de } A)})$$

$E_{(AB)}$: est l'énergie du complexe AB

$E_{(A+OA \text{ de } B)}$: est l'énergie du monomère A en présence des OA de B

$E_{(B+OA \text{ de } A)}$: est l'énergie du monomère B en présence des OA de A

Plusieurs tentatives de prévoir quelles sont les orbitales qui sont à l'origine de la stabilité additionnelle, BSSE [29, 32-45] ont été faites. La question de minimiser la valeur de la BSSE en fonction de la base utilisée, a été abordée par plusieurs auteurs. Les résultats de Loushin et al. [36] sur le complexe $(HF)_2$ et ceux de Van Duijneveldt et al. [46] sur le dimère $(H_2O)_2$ montrent que la BSSE diminue au fur et à mesure que la base augmente.

Schwenke et Truhlar [31] ont étudié le dimère de HF en employant trente quatre bases différentes, ils concluent qu'il est très difficile de diminuer la valeur de la BSSE en augmentant la taille de la base. Par ailleurs, Diercksen et Sadlej [47], ont confirmé la possibilité de minimiser la BSSE par rapport à l'énergie d'interaction.

À l'origine de la formulation de la correction contrepoids, la déformation des molécules en interaction n'est pas considérée, et par conséquent l'énergie de déformation n'est pas incluse. Emslaey et al. [48] ont résolu ce problème dans une étude de la liaison hydrogène faite sur l'anion biformate, l'énergie d'interaction totale, $E_{\text{int (tot)}}$, se calcule, en incluant l'énergie de déformation E_{def} , suivant la relation (3) :

$$E_{\text{int (tot)}} = E_{\text{int (corr)}} + E_{\text{def}} \quad (3)$$

Pour évaluer l'effet de l'énergie de déformation, des études des complexes à fragments gelés suivies des calculs à fragments relaxés (l'optimisation complète de tous les paramètres géométriques) doivent être faits. Dans la plupart des cas, l'équation (2) peut être acceptable si la contribution de la déformation est négligeable.

Le fait que la BSSE affecte la forme de la surface d'énergie potentielle, PES, et la position des points stationnaires, la correction contrepoids ne peut être considérée comme une méthode exacte, mais une très bonne approximation de l'effet de la BSSE au sein des complexes moléculaires.

Bibliographie:

- [1] J.A.Pople, R.Seeger and R.Krishnan, *Int.J.Quant.Chem.Symp.*, **11**, 149 (1977)
- [2] J.R.Foresman, M.H.Gordon, J.A.Pople and M.J.Frisch, *J.Phys.Chem.*, **96**, 135 (1992)
- [3] C.Moller and M.S.Plesset, *Phys.Rev.*, **46**, 618 (1934)
- [4] F.Coester, *Nucl.Phys.*, **7**, 421 (1958)
- [5] F.Coester, H.Kümmel, *Nucl.Phys.*, **17**, 477 (1960)
- [6] J.Cizek, *J.Chem.Phys.*, **45**, 4256 (1966)
- [7] J.Cizek, *Adv.Chem.Phys.*, **14**, 35 (1969)
- [8] N.Hiroshi, *J.Chem.Phys.*, **115**, 2465 (2001)
- [9] J.A.Pople, R.Krishnan, H.B.Schlegel, J.S.Binkley, *Int.J.Quant.Chem.*, **14**, 545 (1978)
- [10] J.A.Pople, M.Gordon, Raghavachan, *J.Chem.Phys.*, **87**, 5968 (1978)
- [11] R.F.Bishop, H.G.Kümmel, *Phys.Today*, **40**, 52 (1987)
- [12] C.Moller and M.S.Plesset, *Phys.Rev.*, **46**, 618 (1934)
- [13] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys.Rev.*, **136**, B864 (1964)
- [14] W.Kohn and L.J.Sham, *Phys.Rev.*, **140**, A1133 (1964)
- [15] N.Djebra, Thèse Magister, Université de l'USTHB, Alger, p.26 (2003)
- [16] J.P.Perdew and Y.Wang, *Phys. Rev.*, **33**, B8800 (1986)
- [17] A.D.Becke, *Phys.Rev.*, **38**, B3098 (1988)
- [18] B.Jeziorki, W.Kolos, *Molecular Interactions*. H.Ratajczak, W.J.Orville-Thomas, eds., Wiley, New York, 1982, **Vol 3**
- [19] K. Sidi Said, Thèse de Magister, Université de l'USTHB, Alger, p. 22 (2008)
- [20] H.B.Jansen, P.Ross, *Chem.Phys.Lett.*, **3**, 140 (1969)
- [21] B.Liu, A.D.McLean, *J.Chem.Phys.*, **59**, 4557 (1973)
- [22] F.F.Muguet, G.W.Robinson, *J.Chem.Phys.*, **102**, 3648 (1995)
- [23] - I.Mayer, *Int.J.Quant. Chem.*, **23**, 341 (1983)
- I.Mayer, « Modeling of Structure and properties of Molecules », Z.B.Maksic, ed., Ellis Horwood, Chichester, U.K., 1987, p.145.

- [24] S.F.Boys, F.Bernadi, *Mol.Phys.*, **19**, 553 (1970)
- [25] J.M.Cullen, *Int.J.Quant.Chem.Sym.*, **25**, 193 (1991)
- [26] A.J.Sadlej, *J.Chem.Phys.*, **95**, 6707 (1991)
- [27] S.Saebo, W.Tong, P.Pulay, *J.Chem.Phys.*, **98**, 2170 (1993)
- [28] P.S.Sedano, Thèse de doctorat, Université de Girona, p.18 (2001)
- [29] A.Johansson, P.Kollman, S.Rothenberg, *Theor.Chim.Acta*, **29**, 167 (1973)
- [30] J.P.Daudey, P.Claverie, J.P. Malrieu, *Int.J.Quantum Chem.*, **8**, 1 (1974)
- [31] D.W.Schwenke, D.G.Truhler, *J.Chem.Phys.*, **82**, 2418 (1985)
- [32] F.J.Olivares Del Valle, J.J.Esperilla, E.A.Ojalvo, A.Requena, *J.Chem.Phys.*, **84**, 5077 (1986)
- [33] D.W.Schwenke, D.G.Truhlar, *J.Chem.Phys.*, **82**, 2418 (1985)
- [34] J.H.Van Lenthe, J.G.C.M.Van Duijneveldt-van de Rijdt, F.B.Van Duijneveldt, *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II, Weakly Bonded Systems*, edited by K.P.Lawley, Wiley, New York, pp.521-566 (1987)
- [35] S.K.Loushin, S.Liu, C.E.Dykstra, *J.Chem.Phys.*, **84**, 2720 (1986)
- [36] D.B.Cook, J.A.Sordo, T.Sordo, *Int.J.Quant. Chem.*, **48**, 385 (1993)
- [37] M.Gutowski, J.J.Van Lenthe, J.Verbeek, F.B.Van Duijneveldt, G.Chalasinski, *Chem.Phys.Lett.*, **124**, 370 (1986)
- [38] M.Gutowski, F.B.Van Duijneveldt, G.Chalasinski, L.Piela, *Mol.Phys.*, **61**, 223 (1987)
- [39] S.M.Cybulski, G.Chalasinski, *Chem.Phys.Lett.*, **197**, 591 (1992)
- [40] M.Gutowski, J.G.C.M.Van Duijneveldt-Van de Rijdt, J.H.Van Lenthe, F.B.Van Duijneveldt, *J.Chem.Phys.*, **98**, 4728 (1993)
- [41] F.B.Van Duijneveldt, J.G.C.M.Van Duijneveldt-Van de Rijdt, J.H.Van Lenthe, *Chem.Rev.* **94**, 1873 (1994)
- [42] N.Urban, P.Hobza, *Theoret.Chim.Acta.*, **36**, 207 (1975)
- [43] N.S.Ostlund, D.L.Merrifield, *Chem.Phys.Lett.*, **39**, 612 (1976)
- [44] W.Kolos, *Theoret.Chim.Acta*, **51**, 218 (1978)
- [45] W.Kolos, *Theoret.Chim.Acta*, **54**, 187 (1980)

- [46] L.M.J.Kroon-Batenburg, F.B.Van Duijneveldt, *Theochem*, **121**, 185 (1985)
[47] G.H.F.Diercksen, A.J.Sadlej, *Mol.Phys.*, **59**, 889 (1986)
[48] J.Emsley, O.P.A.Hoyte, R.E.Overill, *J.Am.Chem.Soc.*, **100**, 3303 (1978)

Chapitre II:

Les complexes HCN/HNC avec les molécules d'eau

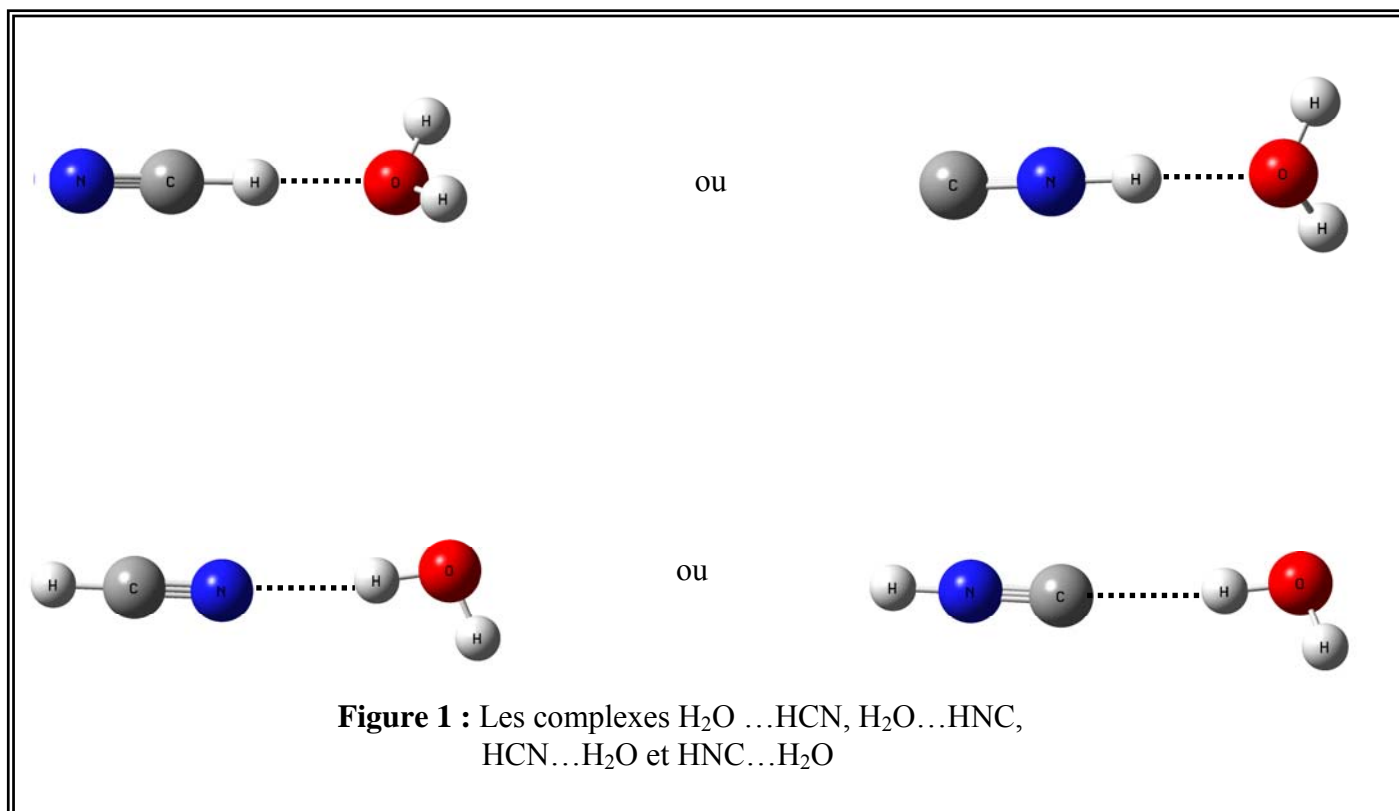
I. Introduction :

En chimie structurale, le terme isomère est utilisé pour désigner des composés ayant la même formule brute mais un réarrangement atomique, dans l'espace, différent, d'où la différence de leurs propriétés. Le cas le plus simple, auquel nous nous limitons dans cette partie, est une paire de molécules dont la formule chimique développée peut être distinguée par l'emplacement de deux noyaux de carbone dans une chaîne d'atomes. Les structures organiques impliquant des liaisons avec l'azote [1] donnent des exemples typiques de ce genre d'isomérisation, notamment les dérivés cyanhydriques et isocyanhydriques R-CN et R-NC. Si un seul, des deux isomères possibles, est stable dans les conditions standards de laboratoire, l'autre isomère qui est parfois observé dans un environnement différent, comme c'est le cas de cyanure et d'isocyanure d'hydrogène, dans les nuages interstellaires via leur signature micro-onde [2], est dit métastable [3].

Les données disponibles concernant les isomères, dans le milieu interstellaire, et les calculs quantiques des différences d'énergie entre les molécules correspondantes, montrent que l'isomère métastable, quand il est détecté, est moins abondant que l'autre [4]. La présence de l'acide isocyanhydrique HNC dans le milieu interstellaire à côté de son isomère stable cyanhydrique HCN reste un problème ouvert en astrochimie. Non seulement HNC a pu être détecté par son spectre de micro-ondes quelques années après l'observation de HCN, le rapport d'abondance des deux espèces varie selon la nature et la température des nuages interstellaires [5]; il peut même arriver que la forme métastable HNC devienne prépondérante dans certains endroits de l'espace. Aucune des réactions en phase gazeuse étudiées théoriquement [6-8] ne semble capable d'expliquer ces variations.

Dans cette partie de notre travail, nous examinons la validité des prédictions des méthodes quantiques concernant la stabilité relative de HCN et HNC, aussi bien à l'état isolé qu'à l'état complexé avec le monomère, le dimère puis le trimère de l'eau. Ces complexes sont formés par la liaison hydrogène. L'atome d'oxygène de H₂O ou, alternativement, les liaisons CN ou NC de HCN ou HNC sont prises comme accepteur

de proton, la molécule d'eau joue, alors, un double rôle en acceptant ou en donnant un proton, comme le montre la figure 1.



L'existence de tels complexes avec une molécule d'eau a été prouvée par des expériences de photolyse de formadroxime $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$ et des études ab initio [9]. Des calculs similaires avec le benzène comme accepteur de proton, au lieu de l'oxygène de l'eau, sont également effectués au sein de notre laboratoire [10]. De nombreuses études, d'intérêt astrophysique, à l'exemple de la construction de la surface d'énergie potentielle du système HCN/HNC [11], la détermination du chemin réactionnel d'isomérisation des deux espèces avec la présence de l'eau, dans les comètes [12], l'interaction HCN et HNC avec les particules He^{+2} véhiculées par le vent solaire [13],

et la modélisation de leur interactions avec des grains de glace dans le cadre d'énergie minimale [14], sont récemment faites.

Nous nous attelons, dans un premier temps, à étudier, dans ce travail, la cohérence des données concernant les deux isomères, largement étudiés par diverses méthodes des orbitales moléculaires. Nous prolongeons ensuite notre étude à plusieurs supermolécules contenant de l'eau, où nous examinons l'effet de la complexation, par des molécules d'eau, sur la différence d'énergie des deux isomères. L'influence de l'erreur de superposition de la base et de l'énergie de vibration au point zéro ainsi que l'effet du solvant sont considérés. Enfin, nous donnons une description de la liaison hydrogène (O...H) dans ces systèmes.

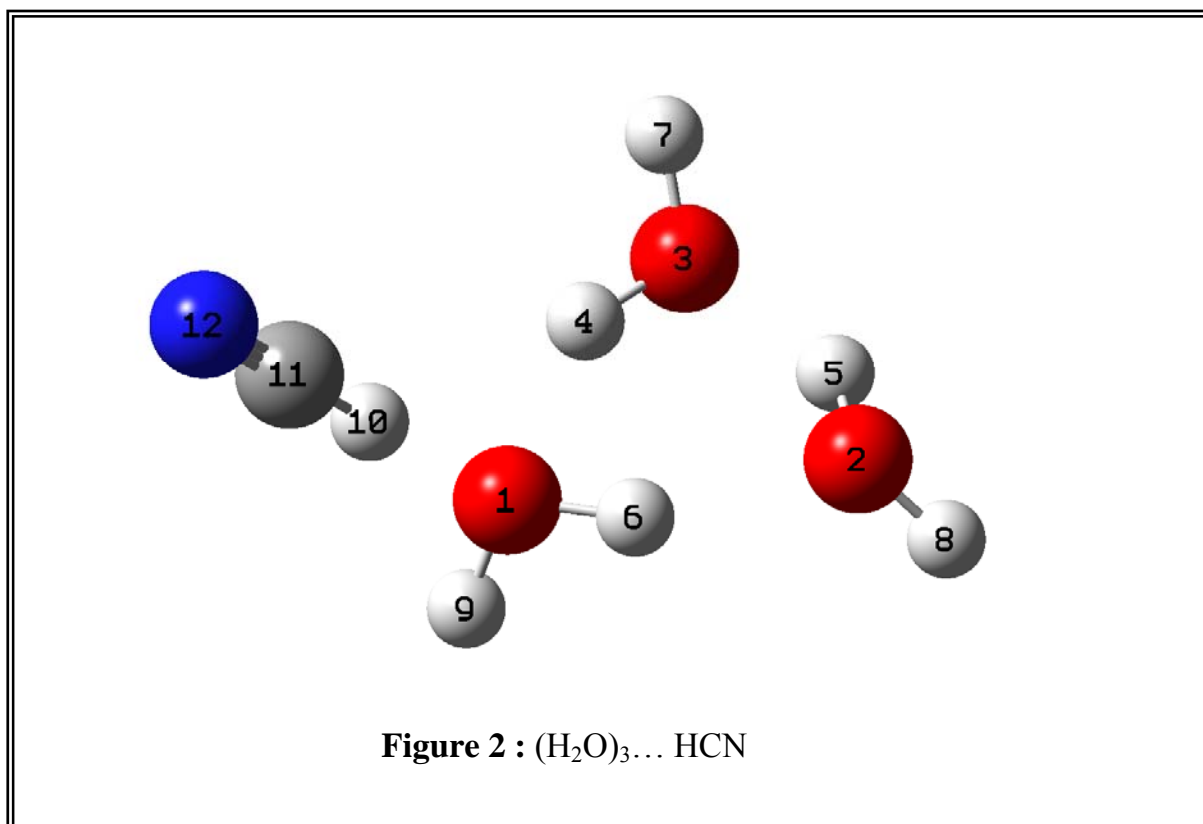
II. Evaluation quantique des énergies des isomères:

II.1. Méthodes de calcul:

Nos calculs sont effectués en employant deux types de méthodes : les méthodes des orbitales moléculaires à différents niveaux post-Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Ces méthodes sont implantées dans la chaîne de programmes Gaussian 03 [15]. La même base de fonctions est utilisée pour l'ensemble des calculs, à savoir la base multiple zéta augmentée de fonctions de polarisation et de fonctions diffuses dont les paramètres ont été adaptés de sorte à reproduire les composantes du tenseur des polarisabilités électriques de molécules modèles [10,16]. L'erreur de superposition de la base, BSSE, dans l'évaluation de l'énergie de dissociation [17] et l'énergie de vibration au point zéro (ZPVE) sont estimées de manière usuelle.

II.2. Choix de la fonctionnelle et de la base de fonctions:

Nous avons effectué des calculs de l'énergie de liaison au niveau DFT, en employant différentes fonctionnelles, pour les complexes formés par HCN et HNC, notés Y, avec des molécules H₂O, notées X. Les calculs sont effectués, à l'optimisation totale de tous les paramètres géométriques, dans le cas des complexes X-Y, X₂-Y et X₃-Y. Précisons que pour le complexe X₃-Y, l'atome d'hydrogène de Y est orienté vers l'atome d'oxygène N°1 du cycle formé par les trois molécules d'eau comme nous pouvons le voir sur la figure 2.



Les valeurs des longueurs de la liaison hydrogène, $d_{O\dots H}$, et l'énergie de liaison non corrigée de la BSSE, sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1: Longueurs de la liaison hydrogène, $d_{O\dots H}$, en Å

Complexes		$d_{O\dots H}$			
		PW91PW91	B3LYP	B3P86	MPW1PW91
... HCN	X-Y	2.0084	2.0539	2.0030	2.0345
	X ₂ -Y	1.9180	1.9725	1.9170	1.9457
	X ₃ -Y sur O ₁	1.9932	2.039	1.9883	2.0160
... HNC	X-Y	1.7762	1.8269	1.7755	1.7995
	X ₂ -Y	1.6817	1.7314	1.6981	1.7061
	X ₃ -Y sur O ₁	1.7237	1.7757	1.7272	1.7463

Tableau 2: Energie de liaison non corrigée, E_L , en Kcal/mol

Complexes		E_L			
		PW91PW91	B3LYP	B3P86	MPW1PW91
... HCN	X-Y	5.719	5.089	5.227	5.158
	X ₂ -Y	7.740	6.891	7.418	7.058
	X ₃ -Y sur O ₁	5.733	5.037	5.215	5.150
... HNC	X-Y	8.873	7.937	8.266	8.00
	X ₂ -Y	11.977	10.608	11.260	10.829
	X ₃ -Y sur O ₁	9.616	8.548	8.953	8.703

Les valeurs des longueurs de liaison hydrogène, $d_{O...H}$, obtenues en B3LYP et en MPW1PW91 sont plus grandes que celles données par les fonctionnelles PW91PW91 et B3P86. Ces deux dernières prévoient des valeurs similaires pour cette même grandeur.

Les résultats présentés dans le tableau 2 montrent que les trois fonctionnelles B3LYP, B3P86 et MPW1PW91 donnent des énergies de liaison plus faibles que celles obtenues en employant la fonctionnelle PW91PW91. La PW91PW91 est alors retenue pour ces meilleurs résultats comparés à ceux des autres fonctionnelles, ce choix est réconforté par des études de différents complexes formés par de faibles interactions [18, 19].

La base 6-311G 5d, définie précédemment, est sélectionnée pour décrire plutôt de grands systèmes électroniques avec le plus haut niveau théorique possible. Cette base est très étendue mais pas autant que celles utilisées dans les études récentes de polymères d'eau [20, 21]. Cependant, l'énergie de dissociation, non corrigée de la BSSE, obtenue pour le dimère $(H_2O)_2$, à l'optimisation totale de la géométrie, par les calculs de type SCF [22] se rapproche bien de la valeur expérimentale, qui est de 5.66 kcal/mol [23]. Nos valeurs sont données ci-dessous :

CCSD (T)	5.84 kcal/mol
DFT (PW91PW91)	6.29 kcal/mol

II.3. La paire HCN/HNC:

Antérieurement à notre travail, des calculs ab initio précis ont été consacrés à l'étude de l'isomérisation HCN/HNC comme modèle pour les réactions unimoléculaires [24, 25]. La différence d'énergie entre les formes métastable et stable est de 14.5 kcal/mol avec une barrière énergétique de l'ordre de 40 kcal/mol, lorsque la méthode d'Interaction de Configurations (CI) inclut les simples et doubles excitations par rapport à la configuration électronique de référence.

Pour notre part [26], nous avons calculé l'énergie de chacun des deux isomères, en employant d'une part, différentes méthodes d'orbitales moléculaires (SCF, MP2, MP4, CCSD et CCSD (T)) et d'autre part, plusieurs fonctionnelles de la DFT. Nous avons calculé, ensuite, la différence d'énergie, ΔE , des deux isomères suivant la relation ci-dessous :

$$\Delta E = E (\text{HNC}) - E (\text{HCN})$$

Les résultats sont présentés dans le tableau 3. Sous le même tableau, nous présentons les valeurs des paramètres géométriques relatives à HCN et HNC, obtenus en CCSD (T) et en DFT-PW91PW91. Etant donné que ces deux molécules sont linéaires, seules les valeurs des longueurs de liaisons sont données.

Tableau 3 : Energie de HCN et HNC, leur différence, ΔE , et les paramètres géométriques (a,b,c), en Å, de ces deux isomères aux différents niveaux théoriques

Méthode	E_{HCN} (u.a)	E_{HNC} (u.a)	ΔE (kcal/mol)
SCF	-92.898724	-92.883896	9.30
MP2	-93.251431	-93.222781	17.98
MP4	-93.258695	-93.235589	14.50
CCSD	-93.257723	-93.234609	14.50
CCSD (T)	-93.273918	-93.250180	14.90
PW91PW91	-93.415761	-93.392374	14.68
B3LYP	-93.454983	-93.433024	13.78
B3P86	-93.694342	-93.672609	13.64
MPW1PW91	-93.420916	-93.399356	13.53

a) CCSD (T)	$d_{\text{CH}} = 1.0675$	$d_{\text{CN}} = 1.1658$
	$d_{\text{NH}} = 0.9998$	$d_{\text{NC}} = 1.1808$
b) PW91PW91	$d_{\text{CH}} = 1.0725$	$d_{\text{CN}} = 1.1596$
	$d_{\text{NH}} = 1.0046$	$d_{\text{NC}} = 1.1770$
c) Valeurs expérimentales [6]:		
HCN	$d_{\text{CH}} = 1.0650$	$d_{\text{CN}} = 1.1530$
HNC	$d_{\text{NH}} = 0.9860$	$d_{\text{NC}} = 1.1730$

Les valeurs données dans ce tableau, obtenues avec les méthodes post-Hartree Fock et en DFT, sont en bon accord avec la valeur donnée par la littérature, qui est de 14.5 kcal/mol, à l'exception de MP2 qui surestime cette grandeur de près de 25%, en dépit de la géométrie similaire. Cet écart est dû à la méthode elle-même qui conduit à une très forte baisse de l'énergie de l'état fondamental. MP2, en effet, est une méthode de

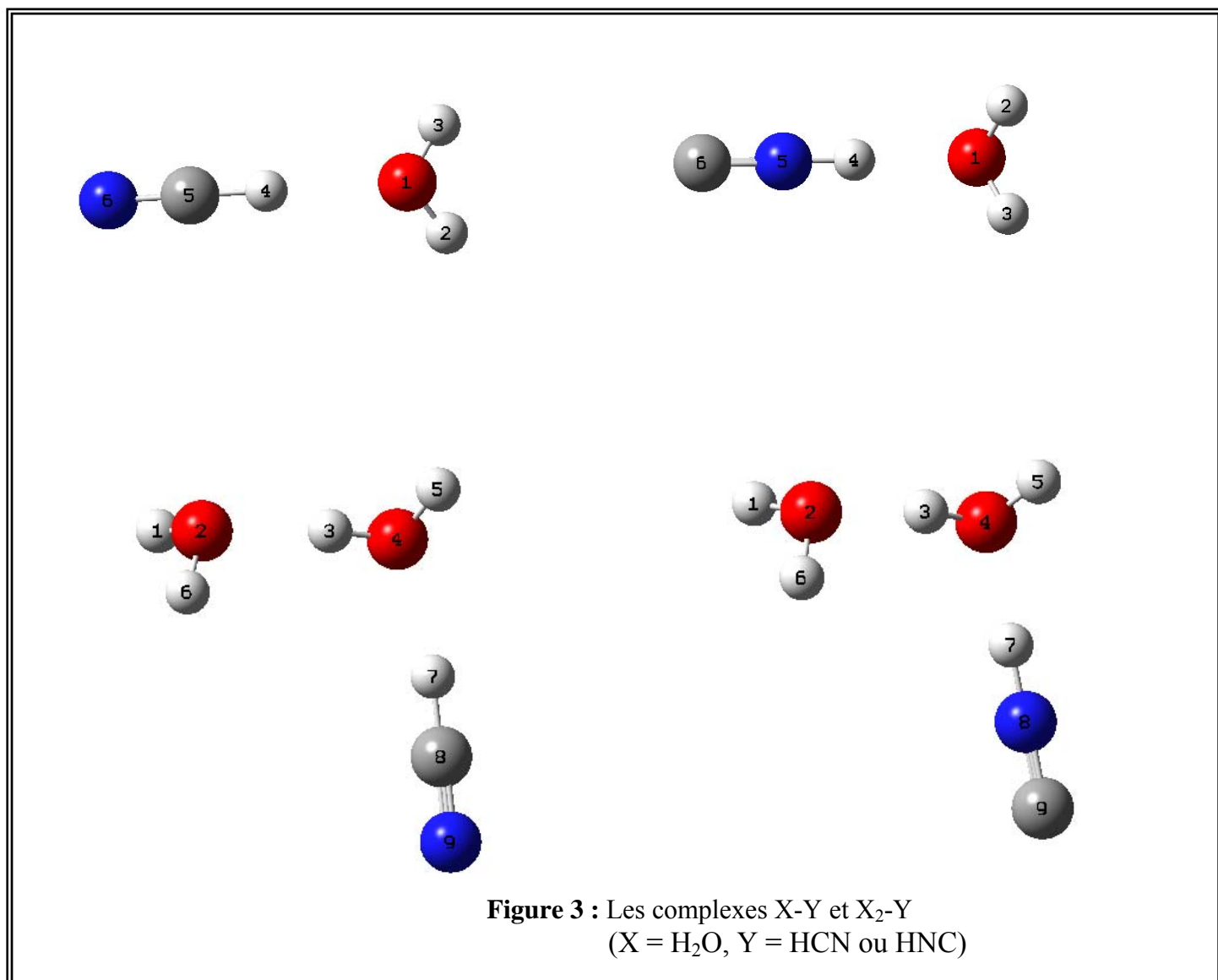
perturbation limitée à une double excitation en employant une fonction d'onde monodéterminantale. Les calculs DFT, impliquant les méthodes de la diagonalisation matricielle, n'ont pas cet inconvénient et leurs résultats pour la paire HCN/HNC concordent avec les prédictions ab initio, selon les fonctionnelles que nous utilisons.

Ainsi, nous pouvons dire que le test de la concordance des résultats DFT avec les résultats standards, est en pratique valide [27].

Les valeurs des paramètres géométriques, relatifs à HCN et HNC, obtenues en CCSD (T) et en DFT/PW91PW91, sont concordantes.

III. Les complexes avec une et deux molécules d'eau:

Pour examiner l'influence de la complexation par une, puis deux molécules d'eau sur la différence d'énergie des deux isomères HCN et HNC, nous avons considéré les composés formés par une liaison hydrogène qui s'établit entre l'atome d'oxygène de H₂O ou de (H₂O)₂ et l'atome d'hydrogène de HCN ou HNC. Pour cela, la géométrie de l'état fondamental a été considérée pour toutes les molécules. Dans la figure 3, sont présentés les complexes X-Y et X₂-Y.



III. 1. Complexes à fragments gelés:

Nous nous sommes d'abord intéressés, aux complexes à fragments gelés : nous avons fixé les paramètres géométriques des molécules HCN ou HNC, H₂O et (H₂O)₂ à leurs valeurs obtenues à l'optimisation totale à l'état isolé, et nous avons relâché les autres paramètres. Dans ce cas, les six variables à optimiser sont réduites à trois qui sont : la longueur O...C ou O...N, notée d, l'angle de liaison (C-O-H₂ ou N-O-H₂) et

l'angle dièdre (C-O-H₂-H₃ ou N-O-H₂-H₃), noté ω qui donne l'orientation de la chaîne d'atomes O...HCN ou O...HNC dans l'espace. Les valeurs, calculées en DFT-PW91PW91, de ces trois paramètres géométriques relatifs aux complexes X-Y, sont présentées dans le tableau 4. Nous donnons aussi, pour comparaison, les valeurs correspondantes lorsque tous les paramètres sont optimisés (structures totalement relaxées).

Tableau 4: Longueurs de liaison en Å, angles en degrés et énergie en u.a, obtenus en PW91PW91 pour les complexes X-Y à fragments gelés et à l'optimisation totale (voir figure2 pour la numérotation des atomes)

Les paramètres géométriques	X-HCN (*)	X-HCN(**)
D	3.1501	3.0936
C-O-H ₂	118.669	118.0880
Ω	133.761	134.0867
Energie (u.a)	-169.857582	-169.857705
Les paramètres géométriques	X-HNC (*)	X-HNC
D	2.8800	2.8058
N-O-H ₂	113.492	112.6880
Ω	123.382	123.5771
Energie (u.a)	-169.838930	-169.839345

(*) : Complexes à fragments gelés

(**) : Complexes à fragments relaxés.

Notre analyse, concernant les supermolécules à fragments gelés, porte sur l'angle ω , formé par l'axe de HCN/HNC avec le plan formé par la molécule H₂O, qui dévie fortement de la valeur de 180°. Cette déviation est plus prononcée dans le cas des

complexes formés par HNC. Les valeurs des trois paramètres obtenues en CCSD (T) et en DFT ne diffèrent pas de beaucoup (près de 0.01 Å pour la distance d'approche d , de 5° et 10°, respectivement, pour les angles de liaison et dièdre). Nous notons que l'angle dièdre, ω , est numériquement le plus sensible. Etant donné que le mouvement de HCN ou HNC, vis-à-vis de H₂O adjacent, est quasiment libre, l'écart obtenu par les deux méthodes concernant ω peut être négligé.

La comparaison des divers résultats, consignés dans le tableau 4, montre que les paramètres géométriques relatifs aux complexes ne sont pas très sensibles au gel des deux fragments. Cela se traduit par des valeurs presque identiques des énergies des complexes à fragments gelés et celles des complexes à fragments relaxés, ce qui nous amène à dire que l'énergie de déformation est complètement négligeable.

Après avoir calculé l'énergie de chaque complexe, à fragments gelés, et avoir examiné sa stabilité en calculant les fréquences de vibration, nous avons calculé la différence d'énergie ΔE des complexes formés par HCN et HNC. Celle-ci est évaluée suivant la relation suivante:

$$\Delta E = E(\text{complexes de HNC}) - E(\text{complexes de HCN})$$

Les valeurs des énergies E ainsi que leurs différences, ΔE , pour les complexes X-Y et X₂-Y, obtenues en CCSD (T) et en DFT/PW91PW91 sont données dans le tableau 5. Sous ce même tableau, nous avons porté les valeurs de ΔE relatives aux complexes X-Y, à fragments relaxés, calculées en DFT et en CCSD (T).

Tableau 5: Energies des complexes X_n -Y ($X = H_2O$, $Y = HCN$ ou HNC) à fragments gelés (*)

X_n -Y	E (H_2O) _n ...HCN (u.a)	E (H_2O) _n ...HNC (u.a)	ΔE (kcal/mol)
CCSD (T)			
X	-76.306920		
X-Y	-169.589790 (d = 3.14)	-169.570550 (d = 2.87)	12.07
X_2	-152.623154		
X_2 -Y	-245.906467 (d = 3.14)	-245.889526 (d = 2.98)	11.89
DFT/PW91PW91			
X	-76.432829		
X-Y	-169.857582 (d = 3.15)	-169.838929 (d = 2.88)	11.70
X_2	-152.875674		
X_2 -Y	-246.302824 (d = 3.15)	-246.284490 (d = 2.99)	11.50

(*) ΔE (Kcal/mol) pour le complexe X-Y à l'optimisation totale

CCSD (T) : 11.96

PW91PW91 : 11.52

L'analyse de ces résultats montrent que la diminution de la différence d'énergie, ΔE , des deux isomères isolés est de près de 19.65% lorsqu'ils sont complexés avec une molécule d'eau. Cette diminution est de 21.17% dans le cas des complexes X_2 -Y. Lorsque H_2O est remplacé par le dimère $(H_2O)_2$ l'abaissement de ΔE , relative à HCN

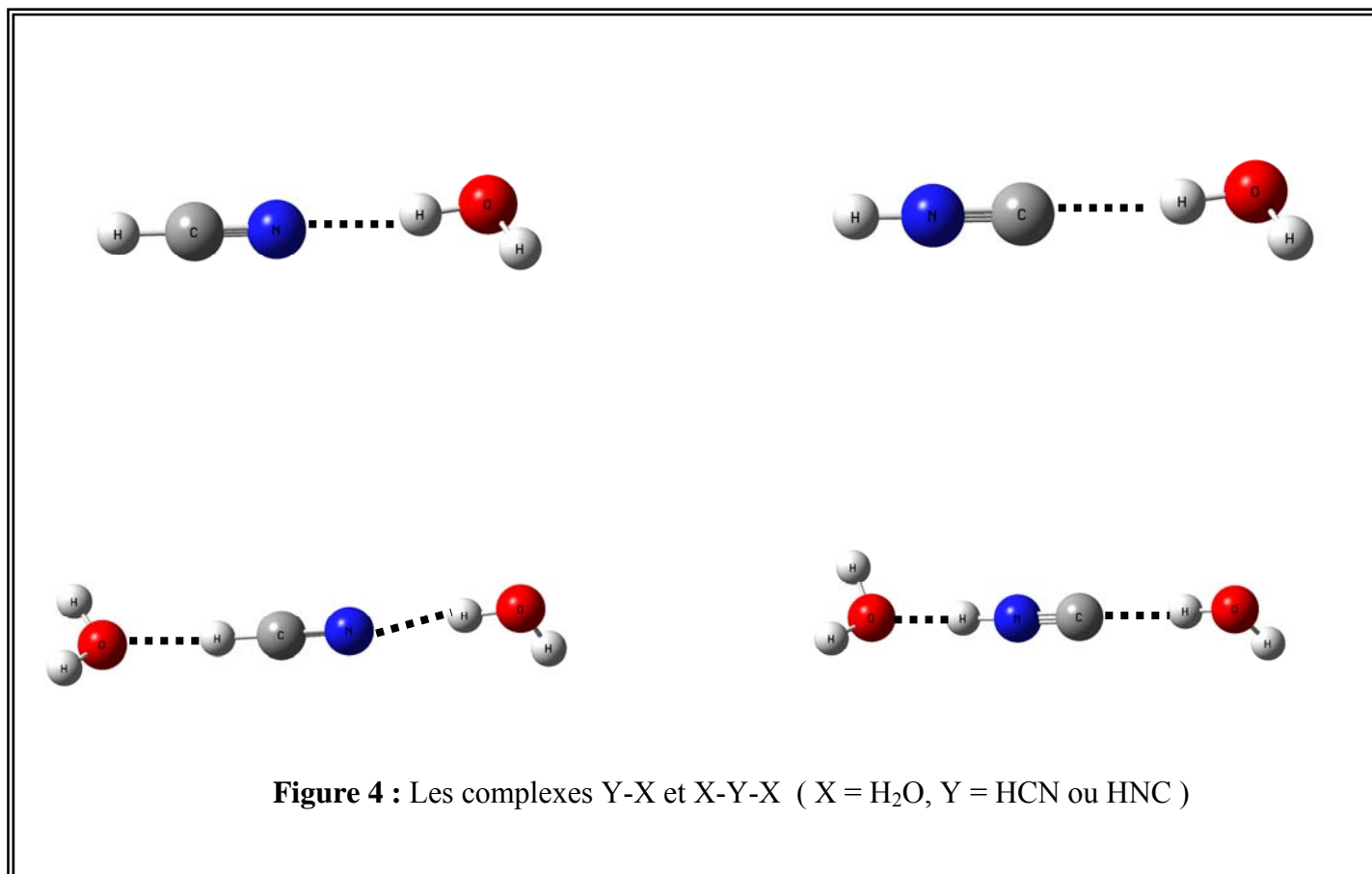
et HNC isolés, n'est pas importante. Cela montre que l'ajout d'une molécule d'eau n'est pas d'une grande influence sur la différence d'énergie des deux isomères isolés. Par conséquent, dans ce type de complexes la variation de la différence d'énergies des deux isomères complexés peut s'expliquer par une propriété locale, qui reflète tout simplement l'acidité plus marquée de la forme métastable, indépendamment de nombre de molécules d'eau incluses dans le polymère $(\text{H}_2\text{O})_n$ que nous utilisons pour former des liaisons hydrogène avec HCN/HNC (voir le paragraphe IV).

Cette interprétation des phénomènes moléculaires dans des agrégats de taille finie corrobore celle des complexes liés par des liaisons hydrogène. Cette possibilité, déjà mentionnée par Szent-Gyorgyi en 1941 comme une explication de la semi conductivité des protéines par un transfert d'électron à longue portée [28], est prise en compte dans le traitement des structures cristallines formées par des molécules identiques. L'adsorption en phase solide, en utilisant l'eau (la glace), peut être étudiée de cette manière [29,30].

Lorsque les fragments sont relaxés, la différence d'énergie, ΔE , ne varie pas considérablement par rapport à celle des complexes à fragments gelés.

III. 2. Complexes à fragments relaxés:

Nous avons relaxé les deux fragments, en optimisant tous les paramètres géométriques. Nous avons considéré deux types de liaison hydrogène : dans le cas des complexes avec le monomère d'eau ce sont les interactions $X\dots Y$ et $Y\dots X$ qui sont étudiées alors que dans le cas de ceux formés avec le dimère d'eau ce sont les interactions de type $X_2\dots Y$ et $X\dots Y\dots X$ qui sont évaluées. Les deux isomères ne sont pas uniquement des donneurs mais aussi des accepteurs de protons, notamment dans le cas de $Y-X$ et $X-Y-X$ comme cela est indiqué sur la figure 4.



L'examen de la stabilité des quatre complexes H₂O...HCN, HCN... H₂O, H₂O...HNC et HNC... H₂O révèle que H₂O...HCN est le plus stable, il est plus bas en énergie que HCN...H₂O de 4.4 KJ/mol en DFT et de 3.68 KJ/mol en MP2. Les travaux effectués par Malaspina et al. [31] et Heikkila et al. [9], par exemple, estiment cet écart, respectivement à 6.3 KJ/mol et à 5.3 KJ/mol. Bien que nos valeurs soient légèrement inférieures à celles données par la littérature [9,31-33], le rôle de la molécule H₂O comme accepteur de proton est confirmée.

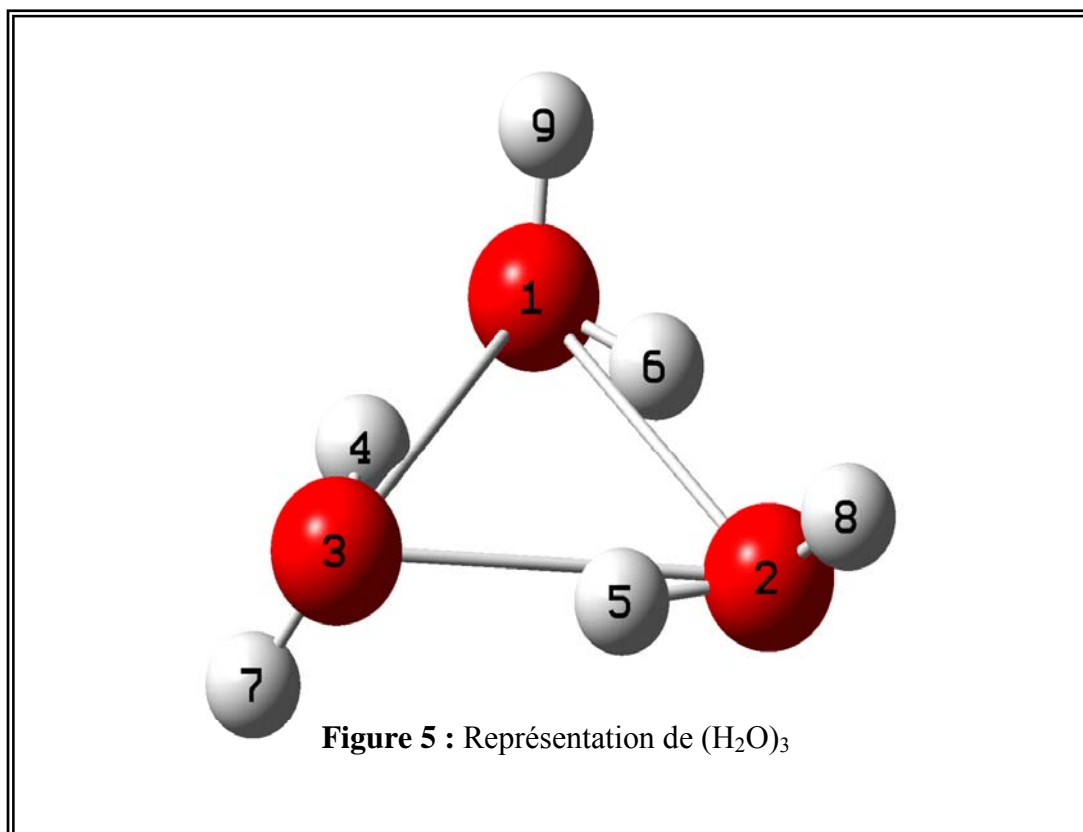
D'autre part, les complexes $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HNC}$ et $\text{HNC}\dots\text{H}_2\text{O}$ sont moins stables que ceux formés avec HCN de 48.15 et 59.40 KJ/mol respectivement, ces valeurs sont quantitativement concordantes avec celles obtenues par Heikkila et al. qui sont, dans le même ordre, de 60 et 70 KJ/mol. En revanche, l'énergie de liaison la plus élevée est enregistrée dans le cas de $\text{HNC}\dots\text{H}_2\text{O}$, sa valeur est estimée à 36.01 KJ/mol dans notre travail, cette même énergie est égale à 30 KJ/mol d'après Heikkila et al.

IV. Les complexes avec trois molécules d'eau :

Des études antérieures au travail présenté ici [34, 35], montrent qu'il existe plusieurs manières plausibles de connecter les molécules d'eau entre elles dans le polymère $(\text{H}_2\text{O})_n$. Dans cette partie, nous avons considéré les complexes formés par les deux isomères HCN/HNC et trois molécules d'eau, au maximum. Ces dernières sont liées les unes aux autres, par une liaison hydrogène, en formant un cycle.

IV. 1. Présentation du trimère $(\text{H}_2\text{O})_3$:

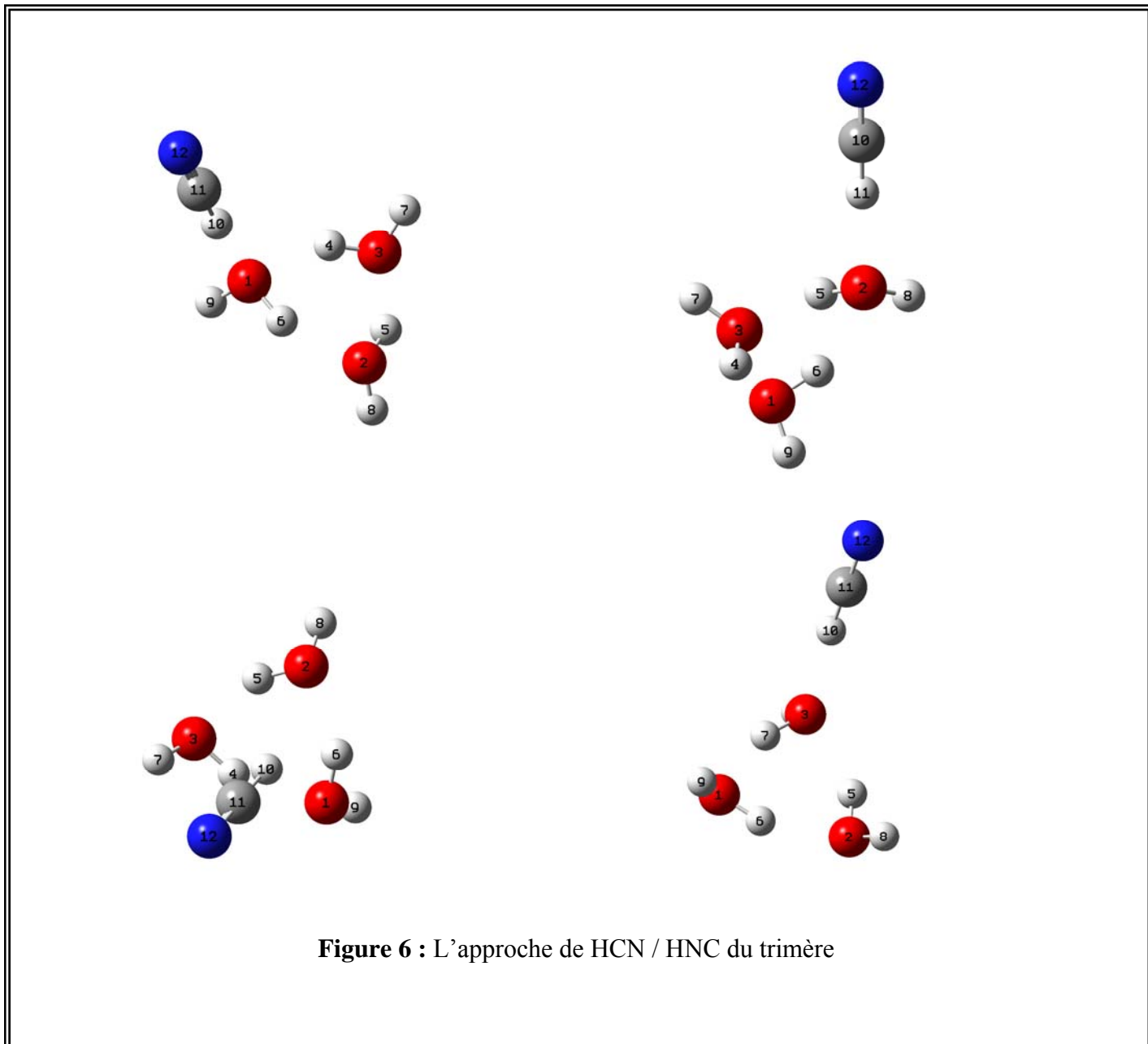
Les trois atomes d'oxygène O_1 , O_2 , O_3 , appartenants aux molécules d'eau, sont localisés chacun sur les sommets d'un triangle équilatéral. La déviation de la symétrie C_3 est liée à la position des deux atomes d'hydrogène de chaque molécule d'eau, qui sont en dessus ou en dessous du plan $\text{O}_1 \text{O}_2 \text{O}_3$, comme nous pouvons le voir sur la figure 5.



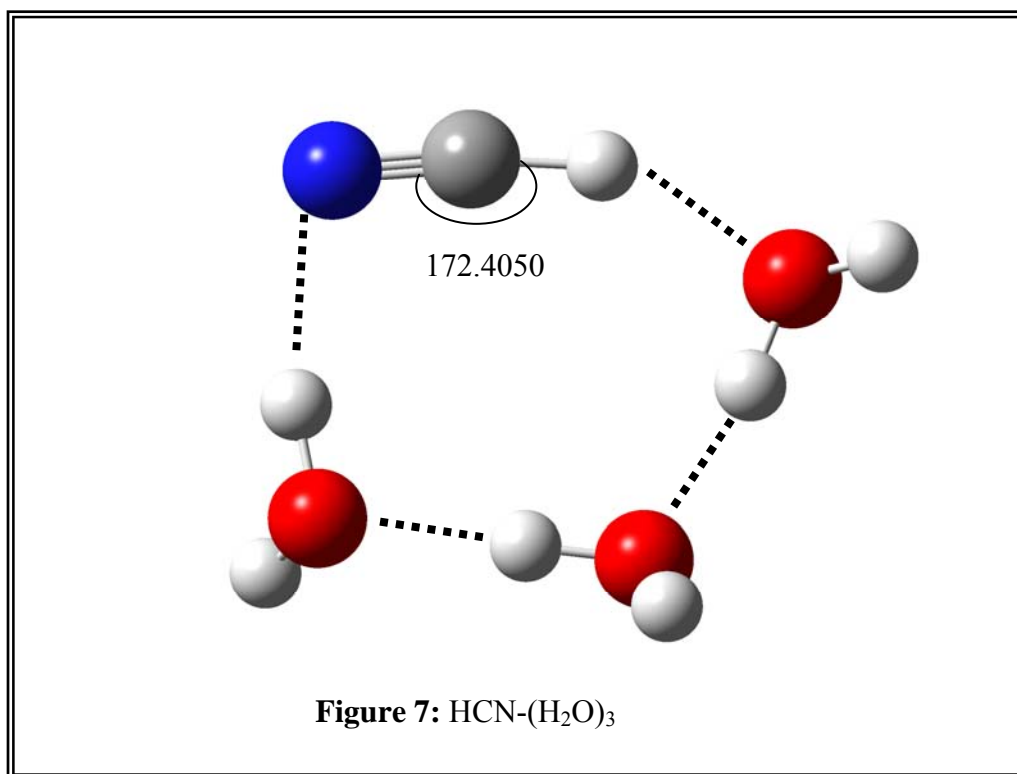
IV. 2. L'approche de HCN / HNC du trimère:

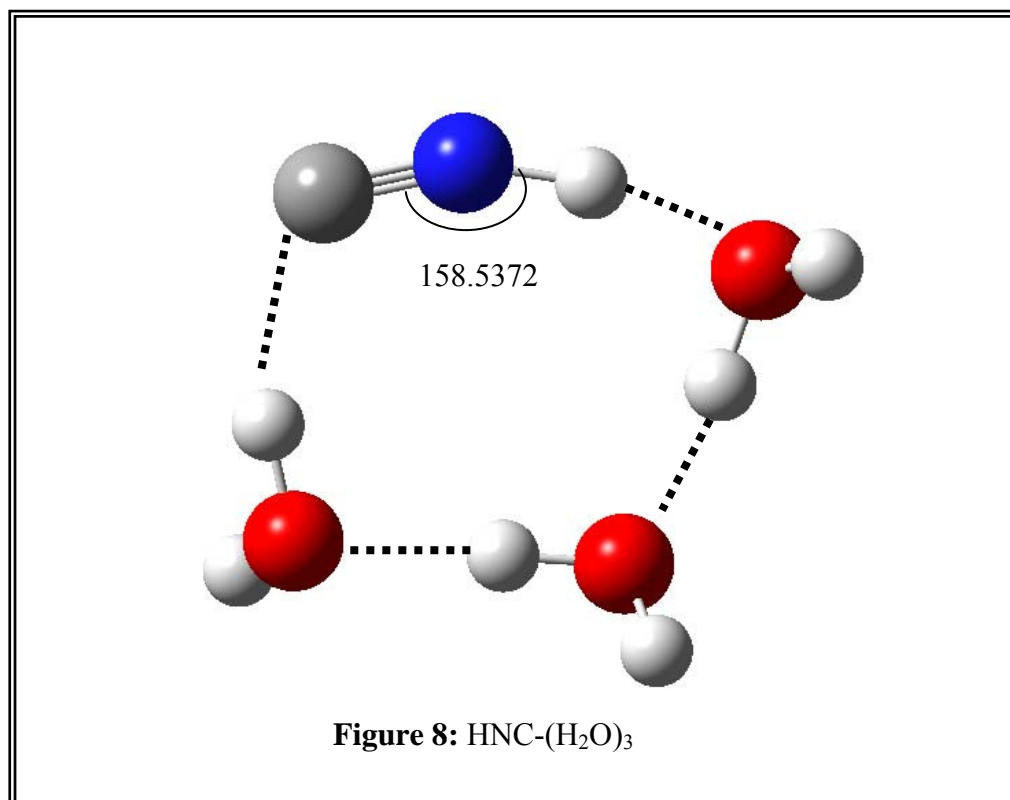
L'approche de l'atome d'hydrogène de la molécule HCN ou de HNC, vers le substrat $(\text{H}_2\text{O})_3$, est entreprise de quatre manières différentes : l'hydrogène est orienté, tour à tour, vers les trois différents atomes d'oxygène, puis vers le centre du cycle formé par les trois molécules d'eau. Par conséquent, nous trouvons trois structures presque équivalentes, en formant des liaisons hydrogène de type $\text{O}_1 \dots \text{H}$, $\text{O}_2 \dots \text{H}$ et $\text{O}_3 \dots \text{H}$ avec HCN / HNC, ces trois structures sont toutes stables puisqu'elles présentent des fréquences de vibration positives.

Les quatre types de complexes ainsi considérés sont présentés sur la figure 6.



La possibilité d'insertion de HCN ou HNC dans le cycle $(\text{H}_2\text{O})_3$ est également envisagée. Les calculs montrent que les deux isomères se déforment complètement une fois dans le complexe. Cette déformation est beaucoup plus importante dans le cas de HNC comme le montre les deux figures suivantes. De ce fait, seules les quatre approches décrites précédemment sont considérées dans ce travail.





V. Effet de la complexation, par des molécules d'eau, sur la différence d'énergie de HCN et HNC:

Nous avons examiné l'effet de la complexation, par des molécules d'eau, sur la différence d'énergie de HCN et HNC en utilisant la méthode MP2 et PW91PW91. Pour cela, nous avons calculé la différence d'énergie, ΔE , pour les divers complexes, à fragments relaxés. Les résultats sont comparés à la valeur de cette grandeur obtenue pour les deux isomères isolés, ainsi que le montre le tableau 6.

Tableau 6: Les énergies, en MP2 et PW91PW91, des complexes $X_{n...}HCN / X_{n...}HNC$ ($X = H_2O$, $Y = HCN$ ou HNC) et leurs différences, ΔE , à l'optimisation totale

X = H ₂ O		E (H ₂ O) _{n...HCN} (u.a)	E (H ₂ O) _{n...HNC} (u.a)	ΔE (*) (kcal/mol)
MP2				
Y		-93.251520	-93.222781	18.08 (14.90)
X-Y		-169.555007	-169.531646	14.66 (12.11)
Y-X		-169.553604	-169.525006	17.94 (14.82)
X ₂ -Y		-245.861641	-245.840712	13,13 (10.85)
X-Y-X		-245.858415	-245.835481	14.39 (11.89)
X ₃ -Y	O ₁	-322.172286	-322.149664	14.20 (11.72)
	O ₂	-322.172424	-322.149885	14.14 (11.68)
	O ₃	-322.172501	-322.150198	13.99 (11.56)
	Centre	-322.166831	-322.139667	17.04 (14.08)
PW91PW91				
Y		-93.415761	-93.392374	14.68
X-Y		-169.857705	-169.839345	11.52
Y-X		-169.856011	-169.833366	14.21
X ₂ -Y		-246.303770	-246.287135	10.44
X-Y-X		-246.299382	-246.282243	10.75
X ₃ -Y	O ₁	-322.754171	-322.736971	10.79
	O ₂	-322.754322	-322.736724	11.04
	O ₃	-322.754380	-322.736721	11.08
	Centre	-322.743157	-322.723742	12.18

(*) Entre parenthèses: les valeurs MP2 multipliées par le facteur 0.826 (voir plus loin)

L'analyse de ces résultats montre que la valeur minimale de ΔE est enregistrée pour le composé $X_2\text{-Y}$, ce même complexe est plus stable que $X\text{-Y-X}$, ce qui confirme une fois de plus, la préférence de la molécule H_2O à agir comme accepteur plutôt que comme donneur de proton comme cela a été observé dans les composés $X\text{-Y}$ et $Y\text{-X}$. Dans le cas des complexes $X_3\text{-Y}$, les énergies des trois structures, obtenues en orientant l'atome H de Y vers O_1 , O_2 , puis O_3 , sont presque équivalentes. Lorsque l'atome H s'approche du centre du cycle, la structure ne correspond pas un minimum d'énergie car elle présente une fréquence imaginaire, HCN ou HNC sont perpendiculaires au plan du cycle même quand les deux fragments se dissocient. Cela pourrait s'expliquer par le fait que cette structure est, en quelque sorte, un état de transition vers l'établissement d'une liaison hydrogène entre l'atome H de HCN ou de HNC et l'un des trois atomes d'oxygène du cycle formé par les molécules d'eau, ce phénomène est analogue à celui observé dans le cas du complexe eau-benzène [36]. En DFT, les deux fragments ne sont pratiquement pas liés et cela peut être attribué aux difficultés connues des calculs DFT concernant les états de transition.

L'écart présenté par la méthode MP2, concernant la différence d'énergie entre HCN et HNC, dans la section II.3, peut être éliminé en multipliant les valeurs MP2 par un facteur de 0.826. Ce facteur est obtenu en faisant le rapport entre la différence d'énergie, ΔE , des deux isomères isolés obtenue en CCSD (T) et celle obtenue en MP2. Dans le cas des complexes $X\text{-Y}$ ce rapport donne presque la même valeur. Les valeurs de la différence d'énergie obtenues après avoir multiplié par 0.826 les valeurs MP2 sont présentées entre parenthèses dans la dernière colonne du tableau 6, ces valeurs concordent bien avec celles données par la DFT.

VI. Influence de l'erreur de superposition de base et de l'énergie de vibration au point zéro sur l'énergie des complexes:**VI. 1. Erreur de superposition de la base, BSSE:**

Un point important qu'il convient d'ajouter à notre étude de la différence d'énergie ΔE entre la paire d'isomères complexés, est l'erreur de superposition de base (BSSE). La BSSE est due à la présence des orbitales de X_n (ou Y) à des distances finies de Y (ou X_n) dans la supermolécule X_n - Y . Pour son évaluation, nous utilisons la procédure de contre-poids (Counterpoise procedure). Nous avons calculé les énergies des deux fragments (X_n) et Y , chacun en présence du fantôme de l'autre, puis la somme $E(X_n) + E(Y)$ de ces deux énergies.

L'énergie de dissociation D_n des complexes formés par HCN et ceux formés par HNC, aussi bien à fragments gelés qu'à l'optimisation totale, est ensuite estimée par la relation suivante :

$$D_n = [E(X_n) + E(\text{HCN})] - [E(X_n) + E(\text{HNC})]$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 7 et 8.

Tableau 7: Contribution de la BSSE dans l'énergie $E_n(X_n) + E_n(Y)$ des deux fragments séparés et la variation de l'énergie de dissociation D_n pour les complexes X_n -Y à fragments gelés

	E (X_n) + E(HCN)	E (X_n) + E (HNC)	$D_n^{(*)}$
(u.a)			
CCSD (T)			
n = 0	-93.273918	-93.250180	-0.023738
n = 1	-169.582462	-169.559275	-0.023187 (0.35)
n = 2	-245.898664	-245.875146	-0.023518 (0.14)
PW91PW91			
n = 0	-93.415761	-93.392374	-0.023387
n = 1	-169.849234	-169.825977	-0,023257 (0.08)
n = 2	-246.291493	-246.268111	-0.023382 (0.00)

(*) Entre parenthèses: la différence $D_0 - D_n$ en kcal/mol

Tableau 8 : Contribution de la BSSE dans l'énergie $E(X_n) + E(Y)$ des deux fragments séparés et la variation de l'énergie de dissociation D_n pour les complexes X_n -Y à l'optimisation totale

	$E(X_n) + E(\text{HCN})$	$E(X_n) + E(\text{HNC})$	$D_n^{(*)}$
(u.a)			
PW91PW91			
n = 0	-93.415761	-93.392374	-0,023387
n = 1	-169,849163	-169,825615	-0,023548 (0.101)
n = 2	-246,291555	-246,267261	-0,024294 (0.569)
n = 3 (moyenne)	-322,743411	-322,720440	-0,022971 (0.261)

(*) Entre parenthèses: la différence $D_0 - D_n$ en kcal/mol

L'énergie de dissociation est comparée à celle des deux isomères, notée D_0 , l'écart entre ces deux énergies, $D_0 - D_n$, est donné entre parenthèses dans la dernière colonne des deux tableaux. Nous ne constatons pas une variation notable de l'écart $D_0 - D_n$ pour les deux types d'isomères, cela nous conduit à dire que la BSSE peut être négligée dans l'estimation de la différence d'énergie des isomères.

VI. 2. Energie de vibration au point zéro, ZPVE:

La contribution de la différence d'énergie de vibration au point zéro, ΔZPVE , à la variation de la différence d'énergie des complexes X_n -Y, ΔE , dans le modèle harmonique, a été examinée. Les résultats, présentés dans le tableau 9, montrent, d'une part que la variation de la différence d'énergie de vibration au point zéro, ΔZPVE , suit

la même évolution que celle du ZPVE aussi bien en MP2 qu'en DFT pour les deux séries de complexes. D'autre part, les valeurs de ZPVE obtenues pour les complexes de HNC sont presque identiques à celles calculées pour leurs homologues formés par HCN. Nous concluons que la ZPVE peut être omise dans l'évaluation des énergies des complexes puisque elle n'influence pas notre analyse concernant la différence d'énergie ΔE des complexes X_n -Y.

Tableau 9: La contribution de ZPVE dans l'énergie des complexes X_n -Y dans le modèle harmonique

	(H ₂ O) _n ...HCN (u.a)	(H ₂ O) _n ...HNC (u.a)	Δ ZPVE (kcal/mol)
MP2			
Y	0.015840	0.0015536	-0.19
X ₁ -Y	0.039600	0.040386	0.49
X ₂ -Y	0.063800	0.064608	0.51
X ₃ -Y (moyenne)	0.091100	0.091547	0.28
PW91PW91			
Y	0.014156	0.014113	-0.03
X ₁ -Y	0.038752	0,039140	0.24
X ₂ -Y	0,063277	0.063712	0.27
X ₃ -Y (moyenne)	0.089009	0.089063	0.03

VII. Effet du solvant sur la différence d'énergie de HCN et HNC:

Dans le but de comparer les interactions non locales, incluses dans un continuum d'eau, avec l'effet de la liaison hydrogène déjà formée dans les complexes X_n -Y, nous avons effectué des calculs de solvation en utilisant le modèle PCM (Polarizable Continuum Model) [37]. Dans ce modèle, les molécules du soluté sont représentées par une distribution de charges. La cavité moléculaire représentant le volume occupé par cette distribution de charge, est entourée par un milieu diélectrique de permittivité 78.39 représentant le solvant eau. Les valeurs des différences d'énergies ΔE obtenues pour les diverses supermolécules, X_n -Y, en tenant compte de l'effet du solvant, sont consignées dans le tableau 10. Les valeurs de cette même grandeur, sans la prise en compte de l'effet du solvant sont également données pour comparaison.

Les résultats montrent que l'abaissement de ΔE n'est en moyenne que de 1.23 kcal/mol sous l'effet du solvant [38]. Cette valeur est négligeable par rapport à celle enregistrée lorsque la liaison hydrogène est établie pour former les complexes.

Tableau 10: Différences entre l'énergie des complexes HCN/HNC, ΔE_{avec} et ΔE_{sans} , (en Kcal/mol) respectivement avec et sans prise en compte de l'effet du solvant, obtenues en DFT-PW91PW91

Système		ΔE_{sans}	ΔE_{avec}
X-Y		11.52	10.17
Y-X		14.21	11.33
X_2 -Y		10.44	9.35
X-Y-X		10.75	9.18
X_3 -Y	O ₁	10.79	9.98
	O ₂	11.04	10.02
	O ₃	11.08	9.99
	centre	12.18	12.15

VIII. Caractérisation de la liaison hydrogène:

La caractérisation de la liaison hydrogène est faite en nous basant sur les résultats obtenus en méthode DFT/PW91PW91. Toutefois, comme pour les différences d'énergies ΔE entre les isomères, nous avons examiné la qualité des prédictions faites par la DFT sur l'énergie de liaison E (O...H). Celle-ci est la différence entre l'énergie des complexes et la somme des énergies des fragments X_n et Y . Les résultats ainsi obtenus sont ensuite comparés à ceux que nous avons obtenus, dans le cas des complexes à fragments gelés, en utilisant la méthode CCSD (T).

L'énergie de liaison et la correction de la BSSE sont calculées dans le cas des complexes X - Y et X_2 - Y , d'une part, en relaxant tous les paramètres géométriques dans le cadre de la méthode MP2 et d'autre part, en fixant ces paramètres à leurs valeurs dans les deux fragments à l'état isolé dans le cadre des méthodes DFT-PW91PW91 et CCSD(T). Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau 11.

Tableau 11: Energies de liaison et la correction BSSE entre parenthèses (en kcal/mol)

	MP2	CCSD (T) (*)	DFT- PW91PW91 (*)
H ₂ O...HCN	5.644 (0.955)	5.617 (1.018)	5.642 (0.404)
H ₂ O...HNC	9.017 (1.193)	8.440 (1.365)	8.613 (0.485)
(H ₂ O) ₂ ...HCN	7.465 (0.891)	7.150 (0.999)	7.147 (0.036)
(H ₂ O) ₂ ...HNC	12.305 (0.506)	10.161 (1.137)	10.318 (0.040)

(*) Les complexes à fragments gelés.

Tandis que les valeurs de l'énergie de liaison non corrigée de la BSSE sont en bon accord les unes avec les autres, la correction BSSE donnée par la DFT se trouve très basse par rapport aux résultats de référence issus de CCSD (T). Bien que la réduction de la correction BSSE est une caractéristique commune des traitements standards DFT, les résultats obtenus par ces méthodes-ci peuvent être liés à l'introduction d'atomes fantômes impliquant des orbitales très excentriques provoquant d'éventuels décalage dans le comportement, à longue distance, donné par les fonctionnelles d'échange-corrélation de la DFT.

Notons que la liaison hydrogène peut être caractérisée par trois aspects principaux : géométrique, énergétique et spectroscopique. Nous examinons dans cette partie si ces trois aspects sont vérifiés dans le cas des complexes X_n -Y pour confirmer l'établissement de la liaison hydrogène entre les deux fragments X_n et Y.

VIII. 1. Aspect géométrique:

En général, la formation de la liaison hydrogène entre un atome d'hydrogène et un atome accepteur, A, provoque une élongation de la liaison H-D, D étant l'atome donneur auquel est lié l'atome H. Cette élongation est due au transfert de charge qui s'effectue du doublet non liant de l'atome A vers la liaison antiliante σ^* de H-D. La liaison hydrogène se caractérise par une directivité qui se traduit par un angle de liaison D-H...A proche de 180° . En effet, le proton pointe directement vers le doublet électronique non liant de l'atome A. Cette directionnalité est une conséquence de deux contributions attractives majeures que sont la contribution électronique et le transfert de charge [39].

Nous présentons dans le tableau 12 quelques paramètres géométriques caractérisant la liaison hydrogène qui s'établit entre les molécules d'eau et les deux isomères. Les longueurs de liaisons C-H et N-H sont données pour les divers complexes X_n -Y et pour Y et X à l'état isolé pour comparaison. Dans le même tableau figurent les valeurs de la longueur de la liaison hydrogène, $r_{O...H}$, et celles de l'angle de liaison HOH de la

molécule d'eau qui est liée par une liaison hydrogène à Y (HCN ou HNC), dans les deux états : isolé et complexé. Nous donnons aussi les valeurs des angles formés par l'atome accepteur, O, et la liaison C-H ou N-H.

Tableau 12: Longueur de liaison, en Å, et angles de liaison, en degrés, pour le fragment H₂O...H- dans les complexes X_n-Y en DFT

		Y = HCN				Y = HNC			
		r _{C-H}	r _{O...H}	HOH	C-H...O	r _{N-H}	r _{O...H}	HOH	N-H...O
X, Y		1.072	----	104.60	---	1.004	----	104.60	---
X-Y		1.085	2.008	105.15	179.69	1.030	1.776	105.40	179.77
X ₂ -Y		1.093	1.918	105.83	171.65	1.043	1.682	106.11	179.14
X ₃ -Y	O ₁	1.087	1.993	106.25	176.42	1.037	1.724	106.77	175.47
	O ₂	1.088	1.987	105.94	179.80	1.036	1.739	106.37	179.31
	O ₃	1.088	1.975	106.01	175.10	1.035	1.737	106.40	179.34

Nous remarquons que la longueur de la liaison C-H ou N-H, respectivement, de HCN ou HNC, comparée à celle de l'état isolé s'allonge dans les complexes. Cet allongement est plus prononcé dans le cas des complexes de HNC. La longueur de la liaison hydrogène varie de 2.008 Å à 1.682 Å pour l'ensemble des complexes, ces valeurs sont concordantes avec celles de la littérature [39]. D'après les angles HOH, présentés par la molécule H₂O adjacente à HCN ou HNC lors de la formation des complexes, une déformation de la molécule H₂O est observée une fois la liaison hydrogène établie. Les valeurs des angles C-H...O et N-H...O montrent que les trois atomes C ou N, H et O sont presque alignés dans les complexes.

VIII. 2. Aspect énergétique:

La liaison hydrogène s'établit généralement entre 10 à 40 KJ/mol (2.4 à 9.6 Kcal/mol) [39] se qui les rend plus fortes que les liaisons Van Der Waals habituelles (autour de 1 à 4 KJ/mol) mais encore nettement plus faibles que les liaisons covalentes (200 à 800 KJ/mol). Pour savoir s'il y a une forte interaction entre les liaisons donneurs et accepteurs [40] nous procédons à une analyse d'orbitales de liaison naturelles, NBO [41]. Nous donnons l'énergie de délocalisation du deuxième ordre, e , qui est utilisée pour décrire la délocalisation des électrons du doublet non liant de l'atome O vers la liaison antiliante σ^* de H-C ou de H-N.

Dans le tableau 13 ci-dessous, sont regroupés les valeurs de l'énergie de liaison, E , l'énergie de délocalisation du second ordre, e , et le transfert de charge δq . Dans la deuxième et la cinquième colonne du même tableau figure, entre parenthèses, la correction de l'erreur de superposition de la base, BSSE.

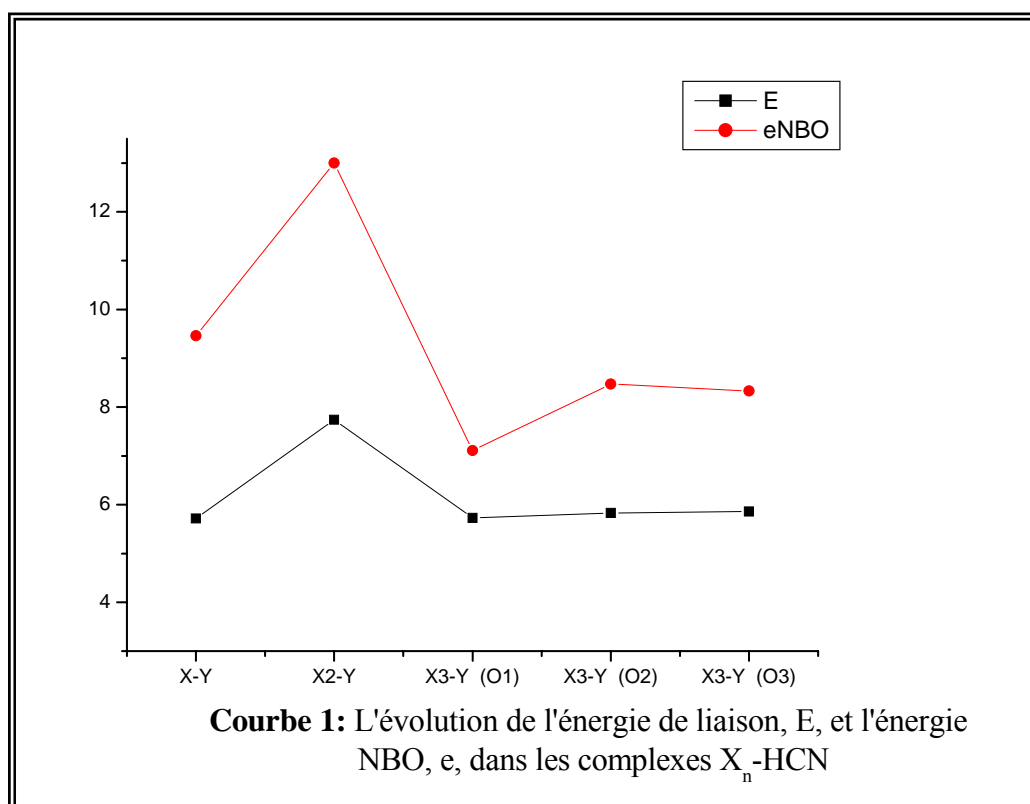
Tableau 13: Energie de liaison, E , énergie NBO de délocalisation de second ordre, e , en Kcal/mol, et le transfert de charge, δq , obtenus en DFT-PW91PW91

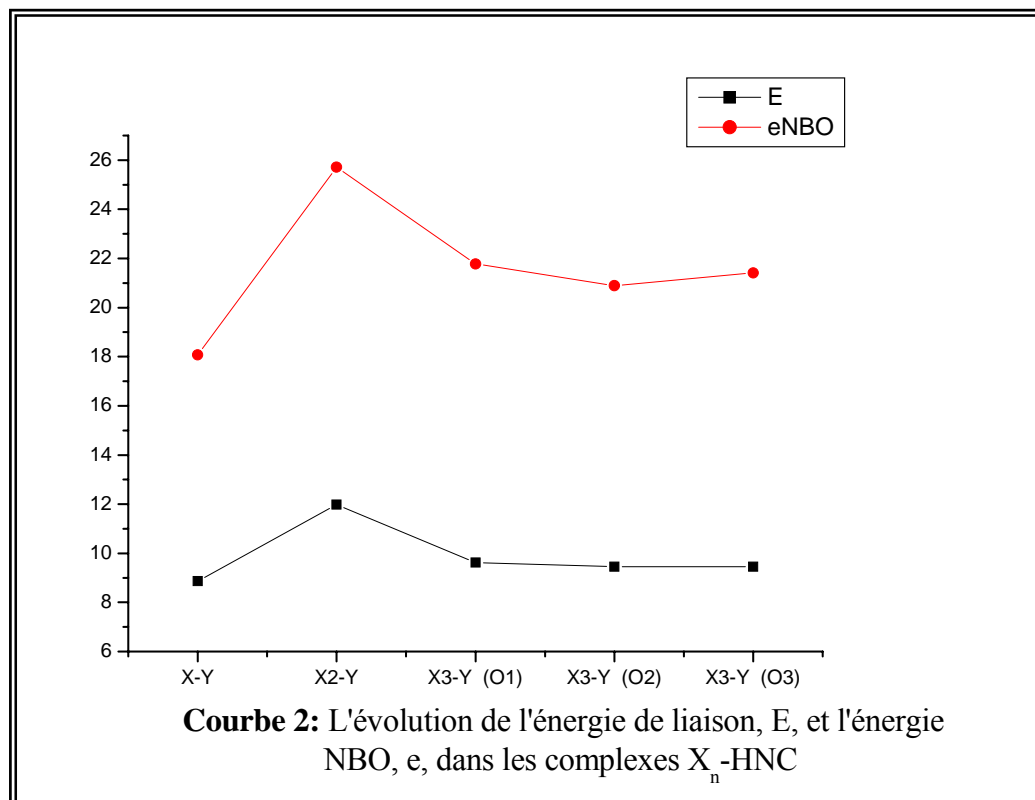
		$X_n \dots \text{HCN}$			$X_n \dots \text{HNC}$		
		E	e	δq	E	e	δq
X-Y		5.72 (0.36)	9.46	0.0265	8.87 (0.25)	18.07	0.0482
X_2 -Y		7.74 (0.08)	13.00	0.0391	11.98 (-0.49)	25.71	0.0709
X_3 -Y	O_1	5.73 (-0.07)	7.11	0.0295	9.62 (-0.77)	21.78	0.0581
	O_2	5.83 (-0.05)	8.47	0.0308	9.46 (-0.69)	20.89	0.0560
	O_3	5.86 (-0.06)	8.33	0.0307	9.46 (-0.69)	21.41	0.0562

^a Entre parenthèses la correction BSSE en Kcal/mol

L'énergie de liaison, E , présentée par les complexes X-Y avoisine celles des trois structures, obtenues en orientant l'atome H de HCN ou HNC vers les trois oxygènes du trimère d'eau. En revanche, dans le cas de X_2 -Y nous enregistrons la valeur la plus élevée de cette grandeur. Nous signalons que les complexes formés par l'isomère métastable présentent des énergies de liaison plus grandes que celles de leurs homologues formés par HCN. Pour l'ensemble des supermolécules, les valeurs de l'énergie de liaison varient de 5.72 à 11.98 Kcal/mol, elles s'alignent avec les données de la littérature [39].

L'évolution de l'énergie de liaison, E , et celle de l'énergie NBO, e , dans les complexes X_n -HCN et X_n -HNC, est présentée, respectivement, dans les courbes 1 et 2.





L'allure de ces deux courbes montre que l'énergie NBO suit la même évolution que celle de l'énergie de liaison dans les deux séries cyanhydrique et isocyanhydrique, en conformité avec la description classique de la mécanique quantique.

Le transfert de charge, δq , est plus important dans le cas de X₂-Y. Cette grandeur suit la même évolution que celle obtenue dans le cas des deux grandeurs présentées dans les courbes 1 et 2.

Nous concluons que les valeurs des trois grandeurs données ci-dessus sont conditionnées par deux facteurs: premièrement, la capacité de donner un proton de HCN ou HNC, c'est-à-dire leur acidité qui est responsable de l'abaissement de ΔE déjà mentionné en faveur de la forme métastable.

Deuxièmement, l'augmentation de la capacité d'accepter un proton par l'atome d'oxygène à lequel est lié le proton, d'une manière non régulière, en allant de H₂O à son dimère puis à son trimère.

Cette double dépendance, se reflète par la magnitude du transfert de charge, δq , de l'eau vers la partie cyanhydrique ou isocyanhydrique de la supermolécule. Nous pouvons assigner une valeur à δq en faisant des partitions dans la matrice de densité globale du système, comme cela se fait dans la méthode NBO [41], particulièrement bien adaptée aux fonctions d'onde DFT monodéterminantes. Cependant, chaque centre atomique de chaque moitié participe au transfert de charge, nous devons faire la somme de leurs contributions individuelles soit dans la partie de l'eau ou dans la partie de cyanure, afin d'obtenir une valeur de δq ou $-\delta q$ respectivement.

VIII. 3. Aspect spectroscopique:

La liaison hydrogène provoque une élongation de la liaison H-D due au transfert de charge, entraînant un affaiblissement et un déplacement vers les basses fréquences de la vibration : la valeur de la fréquence de vibration de la liaison H-D à l'état isolé diminue quand la liaison hydrogène est établie dans les complexes. Nous présentons les fréquences de vibration harmoniques relatives à HCN et HNC, dans le mode de vibration fondamental, à l'état complexé et à l'état isolé pour comparaison. La correction à l'anharmonicité est donnée entre parenthèses. Les fréquences de vibration que nous avons donnée dans le tableau 14, ont été sélectionnées parmi un grand nombre de données fournies par les sous-programmes mis en œuvre dans la chaîne de programmes GAUSSIAN pour des calculs de fréquences harmoniques et anharmoniques [42].

Tableau 14: Fréquences de vibration harmoniques (en cm^{-1}) et leur correction à l'anharmonicité correspondantes à HCN et HNC, dans le mode de vibration fondamental, à l'état isolé et à l'état complexé, obtenues en DFT

		Y = HCN ^a			Y = HNC ^a		
		$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	ν_{HCN}	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{N-C}}$	ν_{HNC}
Y		3379 (-131)	2120 (-27)	714 (-16)	3721 (-166)	2034 (-31)	440 (+3)
X-Y		3200 (-93)	2101 (+38)	865 (-45)	3277 (-127)	2030 (+6)	885 (-119)
X ₂ -Y		3096 (-97)	2087 (-12)	922 (-90)	3043 (-146)	2018 (-69)	1023 (-164)
X ₃ -Y	O ₁	3160 (-151)	2097 (-21)	875 (-46)	3185 (-218)	2024 (-18)	933 (-120)
	O ₂	3150 (-154)	2096 (-17)	883 (-54)	3199 (-218)	2025 (-18)	928 (-111)
	O ₃	3144 (-151)	2095 (-19)	884 (-47)	3199 (-218)	2025 (-18)	928 (-107)

^a valeurs expérimentales en cm^{-1} :

HCN $\nu_{\text{C-H}} = 3311$ $\nu_{\text{C-N}} = 2096$

HNC $\nu_{\text{N-H}} = 3653$ $\nu_{\text{N-C}} = 2029$

Nous avons commencé l'analyse de ces divers résultats en comparant d'abord les valeurs de fréquences de vibration relatives aux deux isomères isolés, aux valeurs expérimentales consignées en bas du tableau ci-dessus. Nous constatons une concordance entre l'expérience et la méthode DFT/PW91PW91 dans la prédiction de ces fréquences de vibration. Les trois modes de vibration, $\nu_{\text{C-H}}$ ($\nu_{\text{N-H}}$), $\nu_{\text{C-N}}$ ($\nu_{\text{N-C}}$) et

ν_{HCN} (ν_{HNC}) varient considérablement en passant de l'état isolé à l'état de complexe, en particulier les fréquences de vibration $\nu_{\text{C-H}}$ et $\nu_{\text{N-H}}$ qui diminuent lorsque HCN et HNC passent d'un état isolé à un état de complexe. En accord avec une étude précédente [11], ces complexes présentent un effet bathochrome (déplacement vers les grandes longueurs d'onde) dû à l'élongation de la liaison CH ou NH, à l'inverse de certains dérivés halogénés [43] qui eux présentent plutôt un effet hypsochrome (déplacement vers des petites longueurs d'onde). La présente étude tient en compte, dans l'évaluation des valeurs de fréquences, de la correction à l'anharmonicité. Les résultats sont très intéressants concernant l'interprétation de $\nu_{\text{C-H}}$ et $\nu_{\text{N-H}}$ relatives aux complexes formés par HCN et HNC. Toutefois, leur utilisation comme marqueurs de la liaison hydrogène est corroborée par des études de combinaison de bandes harmoniques [44] en plus des modes fondamentaux que nous avons signalés, ainsi que par des études des effets de substitution isotopique [45].

IX. Conclusion:

De la présente étude, les conclusions suivantes peuvent être tirées: 1) La cohérence entre les prédictions faites par les deux méthodes qui sont Coupled Cluster avec une simple, double et triple excitations, CCSD (T), et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, utilisant la fonctionnelle PW91PW91, est satisfaisante en matière de calculs de différence d'énergie (différence d'énergie entre l'isomère stable et le métastable, l'énergie de liaison hydrogène). Les valeurs sont généralement surestimées en employant la méthode Möller Plesset au second ordre, MP2. 2) Le caractère local de la liaison hydrogène dans les acides cyanhydrique et isocyanhydrique conduit à une diminution importante de la différence d'énergie entre des deux isomères, elle est culminante dans le cas du complexe formé par le dimère d'eau, cela est lié à l'acidité de HCN et HNC. 3) Même si nous ne pouvons ignorer les

particularités du milieu interstellaire dans l'étude de l'abondance de telle ou telle espèce, nos résultats donnent un support sur la complexation avec des accepteurs de proton comme un facteur possible de la variation de l'abondance relative des deux isomères HCN et HNC.

Bibliographie:

- [1] W.J. Orville-Thomas, *Chem. Rev.*, **57**, 1179 (1957).
- [2] L.E. Snyder, D. Buhl, *Astrophys. J.*, **163**, L35 (1971).
L.E. Snyder, D. Buhl, *Nature Phys. Sci.*, **243**, 45 (1973).
- [3] S. Green, E. Herbst, *Astrophys. J.*, **229**, 121(1979).
- [4] M. Lattalais, F. Pauzat, Y. Ellinger, C. Ceccarelli, *Astrophys. J. Lett.*, **696**, L133 (2009).
- [5] P.J. Goldsmith, W.D. Langer, J. Ellder, W.M. Irvine, E. Kollberg, *Astrophys. J.*, **249**, 524 (1981).
- [6] D. Talbi, Y. Ellinger, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 385 (1996);
D. Talbi, Y. Ellinger, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 155 (1998).
- [7] D. Talbi, E. Herbst, *Astron. Astrophys. J.*, **333**, 1007 (1998).
- [8] H. Tachikawa, T. Iyama, T. Fukuzumi, *Astron. Astrophys. J.*, **397**, 508 (2003).
- [9] A. Heikkilä, M. Petterson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Räsänen, *J. Phys. Chem.*, **103**, 2945 (1999).
- [10] M. Nait Achour, M.R. Belmecheri, G. Berthier, R. Savinelli, *Int. J. Quant. Chem.*, **109**, 423 (2008)
- [11] T. van Mourik, G.J. Harris, O. Polyanski, J. Tennyson, A.G. Csaszar, P.J. Knowles, *J. Chem. Phys.*, **15**, 3706 (2001).
- [12] F. Gardebien, A. Sevin, *J. Phys. Chem.*, **107**, 3925 (2003).
- [13] A. Palacios, F. Martin, O. Mo, M. Yanez, Z.B. Maksic, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 133001 (2003)
- [14] M. Lattalais, Thèse, Université de Paris 6 (2008).
- [15] 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, J.A.Pople, Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [16] G. Berthier, R. Savinelli, C. Adamo, I. Ciofini, *Theor. Chem. Acc.*, **115**, 379 (2006)
- [17] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970)
- [18] T.A. Wesolowski, O. Parisel, Y. Ellinger, J. Weber, *J. Phys. Chem.*, **101**, 7818 (1997)
- [19] J.A. Frey, S. Leutwyler, *Chimia*, **59**, 511 (2005)
- [20] G.S. Tschumpeter, M. Leininger, B.C. Hoffman, E.E. Valeev, H.F. Schaefer III, M.Quack, *J. Chem. Phys.*, **116**, 690 (2002)
- [21] S.S. Xantheas, C.J. Burnham, R.J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, **116**, 1493 (2002)
- [22] H. Kistenmacher, G.C. Lie, H. Popkie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **61**, 546 (1974)
- [23] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford UP, New York, 1969
- [24] P.K. Pearson, H. Schafer III, U. Wahlgreen, *J. Chem. Phys.*, **62**, 350 (1975)
- [25] G.J. Vasquez, J.F. Gouyet, *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 233 (1981)
- [26] N.Djebra-Belmessaoud, M.Nait Achour, G.Berthier, R.Savinelli, *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, **941**, 85 (2010)
- [27] N.Djebra, M.Nait Achour, R. Savinelli, G.Berthier, Onzième Rencontre des Chimistes Théoriciens Francophones, Dinard (France), 30 juin-4 juillet 2008
- [28] A. Szent-Gyorgy, *Science*, **93**, 609(1941);
A. Szent-Gyorgy, *Nature*, **148**, 157 (1941)
- [29] S. Casassa, M. Catalayud, K. Doll, C. Minot, C. Pisani, *Chem. Phys. Lett.*, **409**,

- 110 (2005)
- [30] C. Manca, A. Allouche, *J. Chem. Phys.*, **119**, 4228 (2001)
- [31] T. Malaspina, E.E. Fileti, J.M. Riveros, S. Canuto, *J. Phys. Chem.*, **110**, 10303 (2006)
- [32] D.M.A. Smith, J. Smets, Y. Elkadi, L. Adamowicz, *Chem. Phys. Lett.*, **228**, 609 (1998)
- [33] R. Rivelino, S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 201(2000);
R. Rivelino, S. Canuto, *J. Phys. Chem.*, **105**, 11260 (2001)
- [34] E. Clementi, W. Kolos, G.C. Lie, G. Ranghero, *Int. J. Quantum Chem.*, **17**, 311 (1980)
- [35] D.A. Estrin, L. Paglieri, G. Corongiu, E. Clementi, *J. Phys. Chem.*, **100**, 8701 (1996)
- [36] A. Courty, M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuzzi, M.P. Gaigeot, V. Brenner, P. Pujo, Ph. Millie, *J. Phys. Chem.*, **102**, 6590 (1998)
- [37] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, **255**, 327 (1996)
- [38] N.Djebra, M.Nait Achour, R. Savinelli, G.Berthier, Huitièmes Congrès de la Société Algérienne de Chimie (SAC 09), Bejaia, Mai 2009
- [39] F. Cavillon, thèse, Université de Lille1 (2004)
- [40] B. Machura, M. Jaworska, P. Lodowski, *J. Mol. Struct. (TEOCHEM)*, **766**, 1 (2006)
- [41] A. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **88**, 899 (1988)
- [42] C. Minichino, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **100**, 3717 (1994);
V. Barone, C. Minichino, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **330**, 36 (1995);
V. Barone, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 3059; V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **122**, 014108 (2005)
- [43] W. Zierkiewitz, P. Jurecka, P. Hobza, *Chem. Phys. Chem.*, **6**, 609 (2005)
- [44] P. Schuster, in: P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Eds.), *The Hydrogen Bond*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976. p. 614.
- [45] P. Hennig, W.P. Kraemer, G.H.F. Diercksen, Max-Planck Institut für Physik and Astrophysik, Report MPI/PAE Astro 135 (1974)

Chapitre III:

*Etude théorique de quelques réactions
dans le milieu interstellaire*

Partie A:

***Isomérisation de HCN / HNC, en présence d'eau
comme catalyseur, en compétition avec la réaction
d'hydrolyse de HCN***

I. Introduction :

La vapeur d'eau [1] ainsi que son isotope HDO [2-4] sont détectés dans le milieu interstellaire. L'eau à l'état solide (la glace) est un constituant principal des noyaux dans ce milieu. Il est parmi les composés les plus volatils, il constitue, par exemple, 80% des composés volatiles dans la comète Halley. Par conséquent, il est très intéressant de savoir quel rôle joue la vapeur d'eau dans les réactions avec des molécules organiques détectées jusque là. En effet des études de réactions, d'intérêt astrophysique, impliquant des molécules H₂O ont fait l'objet de plusieurs travaux [5-8].

Dans cette première partie, nous nous sommes proposés d'étudier, de deux manières différentes, le rôle que joue l'eau dans deux réactions impliquant HCN et / ou HNC. Dans un premier temps, nous considérons trois molécules d'eau comme catalyseur dans la réaction d'isomérisation de HCN en HNC. Nous allons examiner l'effet du catalyseur sur la barrière énergétique que doit franchir HCN ou HNC lors de leur isomérisation, les résultats seront comparés à ceux de la réaction d'isomérisation unimoléculaire HCN / HNC. Nous nous intéresserons ensuite à une réaction d'une importance potentielle dans la chimie prébiotique; il s'agit de la réaction d'hydrolyse de HCN avec une molécule d'eau. Notre intérêt va porter sur les différents produits obtenus en déterminant leurs énergies et éventuellement les énergies d'activation. Après analyse et comparaison des différents résultats obtenus pour les deux réactions, nous allons voir dans quelle mesure elles peuvent être thermodynamiquement compétitives et comment cela pourra expliquer l'abondance relative des deux isomères HCN/HNC dans le milieu interstellaire.

La méthode DFT/PW91PW91 et la base 6-311G 5d, définie dans le deuxième chapitre, sont utilisées pour effectuer les calculs d'optimisation des paramètres géométriques ainsi que les calculs de fréquences de vibration.

II. La réaction d'isomérisation HCN / HNC:**II.1. En absence d'eau :**

Nous avons étudié, d'abord, la réaction unimoléculaire d'isomérisation de HCN en HNC. Après un calcul d'optimisation point par point, nous avons localisé un état de transition caractérisé par une fréquence imaginaire. Nous donnons, dans le tableau suivant, les valeurs des longueurs de liaison et celles des angles de liaison, obtenues pour HCN, l'état de transition et HNC.

Tableau 1 : Longueurs de liaison (en Å), angles de liaison (en degrés) optimisés en PW91PW91/ 6-311G 5d pour les structures de HCN, l'état de transition de HNC

Paramètres géométriques	HCN	Etat de transition	HNC
C-N	1.1596	1.1952	1.1770
H-C	1.0725	1.2012	2.1816
H-N	2.2322	1.3780	1.0046
C-N-H	0.000	55.1030	180.000

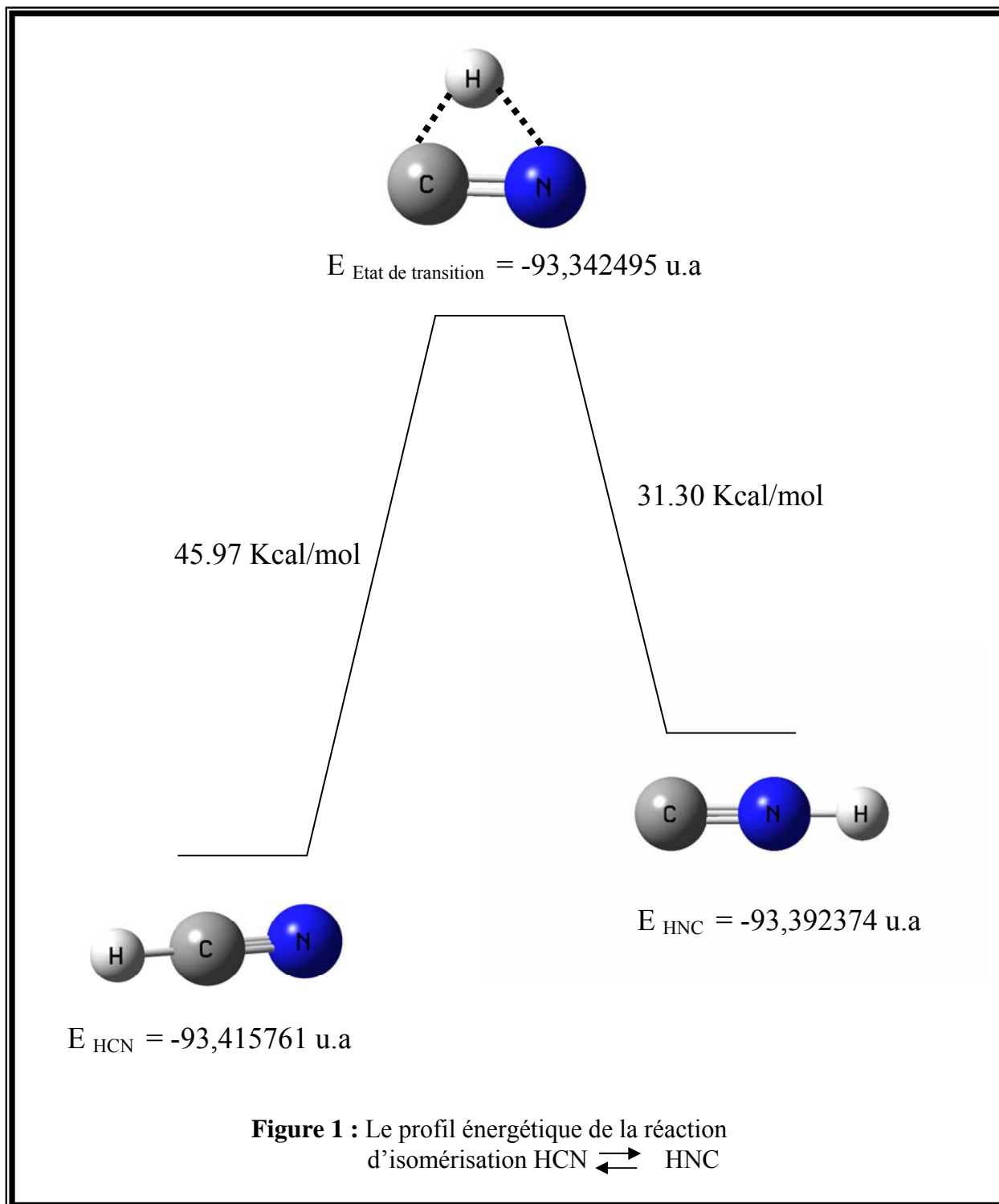
Durant ce processus d'isomérisation, les paramètres géométriques subissent des modifications considérables. L'atome d'hydrogène se détache du carbone de HCN pour se lier avec l'azote de HNC en causant une ouverture de la liaison C-N-H de 0° jusqu'à 180° , la valeur de celle-ci, à l'état de transition, est de 55.1030° .

Nous présentons, dans la figure 1, le profil énergétique relatif à cette réaction. Les structures de HCN, l'état de transition et celle de HNC, ainsi que leurs énergies correspondantes sont présentées dans cette même figure. L'état de transition se situe à

Partie A:

Isomérisation de HCN / HNC, en présence d'eau comme catalyseur, en compétition avec la réaction d'hydrolyse de HCN

45.97 Kcal/mol au dessus de HCN et à 31.30 Kcal/mol au dessus de HNC. Ces barrières sont estimées trop élevées pour certaines régions du milieu interstellaire [9].



II. 2. En présence de trois molécules d'eau:

Nous avons pensé à introduire des molécules d'eau, qui joueront le rôle d'un catalyseur, pour voir quelle serait leur influence sur la barrière énergétique de la réaction d'isomérisation de HCN en HNC. Nous avons, pour cela, suivi la réaction d'isomérisation $\text{HCN} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNC} + 3 \text{H}_2\text{O}$ en utilisant trois molécules d'eau comme catalyseur. Nous avons parcouru le chemin réactionnel en allant du complexe $\text{HCN} + 3 \text{H}_2\text{O}$ jusqu'à son isomère $\text{HNC} + 3 \text{H}_2\text{O}$ en faisant des optimisations point par point. Les calculs nous révèlent l'existence d'un état de transition qui connecte les deux états stationnaires $\text{HCN} + 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{HNC} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Les paramètres géométriques optimisés des deux états initial et final, ainsi que ceux de l'état de transition sont consignés dans le tableau 2.

Tableau 2: Longueurs de liaison (en Å), angles de liaison (en degrés) optimisés en PW91PW91/ 6-311G 5d pour les structures de $\text{HCN} + 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNC} + 3 \text{H}_2\text{O}$ et de l'état transition

Longueurs de liaison	$\text{HCN} + (\text{H}_2\text{O})_3$	Etat de transition	$\text{HNC} + (\text{H}_2\text{O})_3$
C-N	1.16179	1.21080	1.17359
H ₅ -C	1.10017	1.54156	3.37613
H ₅ -O ₆	1.85121	1.26682	0.97094
H ₇ -O ₆	0.99681	1.00922	1.73284
H ₇ -O ₈	1.75404	1.68969	0.99993
H ₉ -O ₈	0.99584	1.04000	1.68574
H ₉ -O ₂	1.75445	2.01374	1.00679
H ₁ -O ₂	0.98229	1.03000	1.57789
H ₁ -N	2.01238	2.03962	1.06940

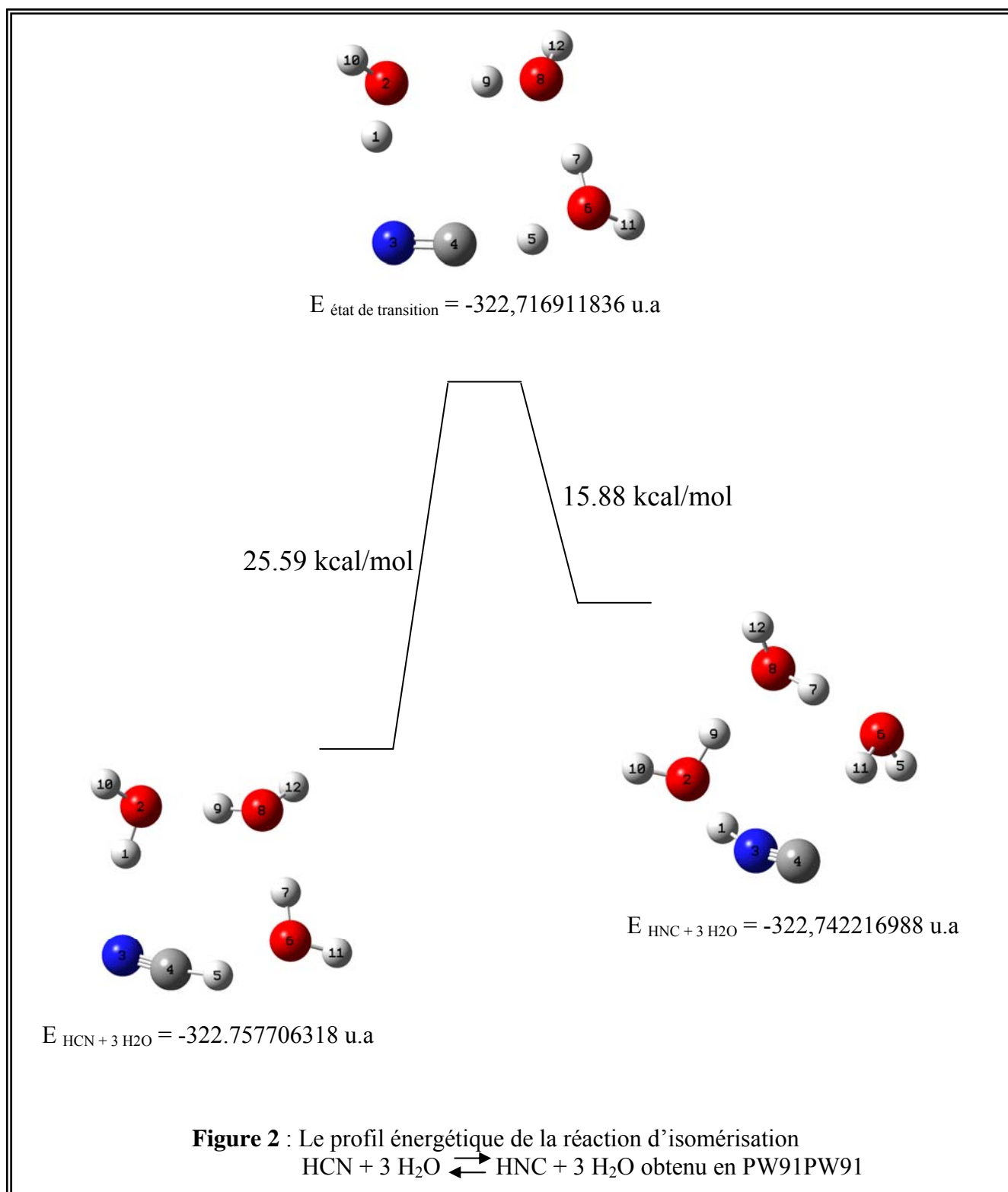
Tableau 2 : (suite)

Angles de liaison			
C-N-H ₁	103.74584	102.04864	158.53725
O ₆ -H ₇ -O ₈	169.88543	168.47656	179.58789
O ₈ -H ₉ -O ₂	178.84336	167.29469	170.70036
O ₂ -H ₁ -N	160.87227	160.09879	161.61702

L'analyse des résultats présentés dans ce tableau, montre qu'un échange protonique s'effectue entre HCN ou HNC et les trois molécules d'eau. En effet, l'atome de carbone de HCN cède son proton, H₅, à l'atome d'oxygène, O₆, de la molécule d'eau voisine, qui à son tour perd le proton H₇ pour qu'il soit capté par l'oxygène O₈, appartenant à la deuxième molécule d'eau.

L'atome O₈ cède ensuite le proton H₉ à l'atome O₂ de la troisième molécule d'eau qui elle aussi donne son proton H₁ à l'atome de l'azote de HCN formant ainsi l'isomère HNC. Cet échange protonique apparaît clairement sur la figure 2, où les états initial, de transition et final sont représentés.

Le profil énergétique, présenté sur la figure 2, montre que la barrière énergétique que doit franchir HNC + 3 H₂O est de 15.88 kcal/mol alors que HCN+3 H₂O nécessite près de 10 kcal/mol de plus, par rapport à son isomère, pour qu'il soit consommé par cette réaction d'isomérisation.



L'énergie d'activation diminue considérablement, par l'introduction de molécules d'eau, par rapport à celle enregistrée dans le cas de la réaction d'isomérisation monomoléculaire $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$. Cette diminution est de 20.38 Kcal/mol pour la réaction directe, $\text{HCN} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNC}$, et est de 15.42 Kcal/mol concernant la réaction inverse. Ce résultat est réconforté par les résultats fournis par la littérature [8,10]. La même observation est faite dans une étude de la formation de $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, catalysée par des molécules d'eau, la barrière énergétique se réduit de moitié [7].

Nous présentons, dans le tableau 3, les valeurs des barrières énergétiques relatives à la réaction directe, notée E_a , et celle de la réaction inverse, notée E_b , nous donnons aussi la valeur de l'énergie de la réaction, E_R .

Tableau 3: Les valeurs des barrières énergétiques relatives à la réaction d'isomérisation $\text{HCN} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNC} + 3 \text{H}_2\text{O}$, notées E_a , E_b et E_R , obtenues en PW91PW91/6-311G 5d, en Kcal/mol

E_a	E_b	E_R
25.59 (20.40) ^a (23.00) ^b	15.88 (10.50) ^a (11.33) ^b	9.72 (9.90) ^a (11.70) ^b

^a : référence [10] ; ^b : référence [8]

Nos valeurs, calculées par la méthode PW91PW91, se rapprochent beaucoup plus de celles calculées par Gardebien et al. [8], en employant la méthode CCSD (T). Les valeurs obtenues en B3LYP par Koch et al. [10] sont sous-estimées, de près de 5 Kcal/mol, par rapport à nos calculs, à l'exception de l'énergie de la réaction, E_R , pour laquelle nous obtenons une concordance entre les deux méthodes.

III. La réaction d'hydrolyse de HCN avec une molécule d'eau:

À l'inverse de la première réaction où les molécules d'eau sont régénérées à la fin de la réaction, dans la réaction d'hydrolyse de HCN, la molécule d'eau utilisée intervient comme réactif. La réaction se déroule en trois étapes distinctes : dans la première étape, HCN est attaqué par le proton, H^+ , de la molécule H_2O , le produit ainsi obtenu est l'ion $HCNH^+$. Dans la seconde, le produit $HCNH^+$ réagit avec l'ion OH^- de la molécule H_2O pour donner naissance à un « iminol » de structure $(OH)HC=NH$. La tautomérisation de l'iminol en un amide, le formamide, de structure $HOC-NH_2$, constitue la troisième étape de cette réaction.

Les différents composés HCN, $HCNH^+$, l'iminol, l'amide et l'état de transition sont respectivement notés (A), (B), (C), (D) et (E), ils sont représentés par la figure 3. Les valeurs des longueurs de liaison, en Å, et celles des angles de liaison, en degrés, sont données.

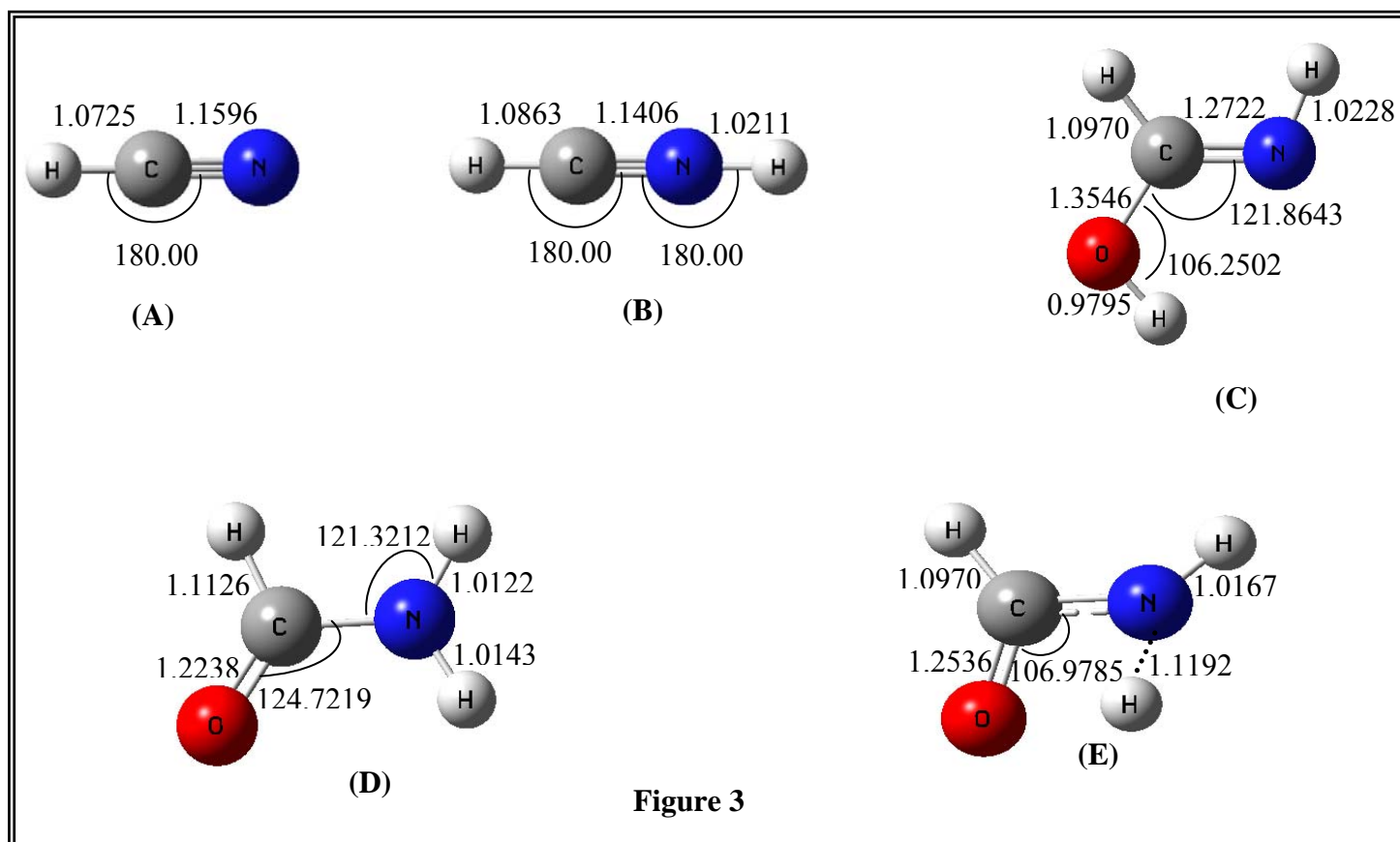
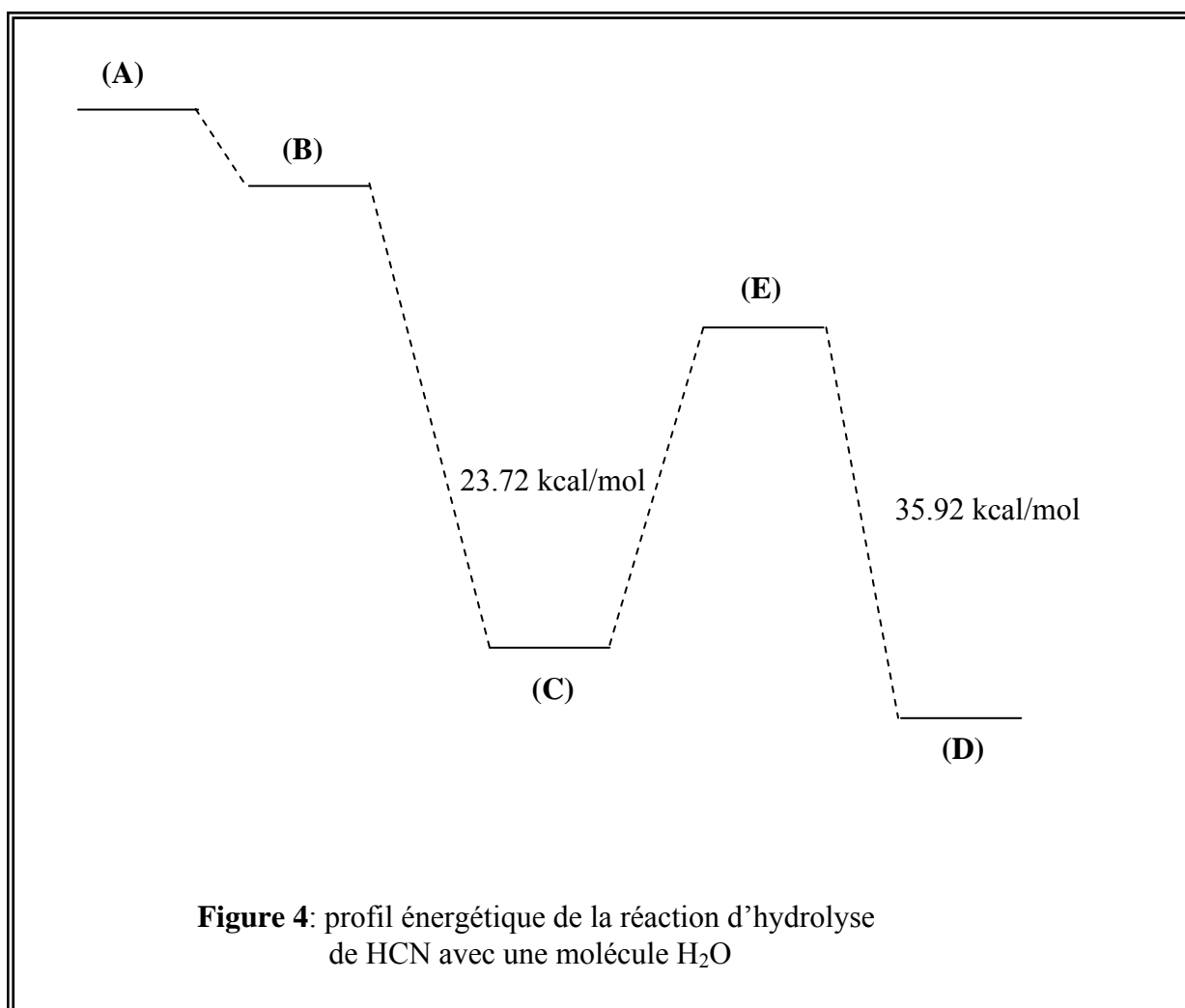


Figure 3

Le calcul de fréquences de vibration pour chacun des composés ci-dessus est fait. A l'exception de l'état de transition, qui présente une fréquence imaginaire, tous les autres composés sont caractérisés par des fréquences réelles.

Le profil énergétique, présenté sur la figure 4, montre que les deux premières étapes de la réaction sont spontanées puisque aucun état de transition n'est localisé. En revanche, la tautomérisation de l'iminol en amide est caractérisée par un état de transition qui se situe à 23.72 kcal/mol au dessus de l'iminol, (C), et à 35.92 kcal/mol au dessus de l'amide, (D).



Il est important de souligner, dans le cas de la deuxième réaction, les points suivants :

- Les deux premières étapes, de cette réaction, sont spontanées ce qui est très intéressant du point de vue astrophysique.
- L'ion HCNH^+ , (B), issu de la première étape est un composé existant dans le milieu interstellaire, il a fait objet de plusieurs travaux pour l'intérêt astrophysique qu'il présente (voir l'introduction générale).
- L'iminol, (C), produit lors de la deuxième étape, étant instable s'isomérisise en amide en franchissant une barrière de 23.72 Kcal/mol.
- L'amide, appelé formamide, formé comme produit final de la réaction, est détecté dans le milieu interstellaire, en particulier dans la comète Hale-Bopp où il a été observé pour la première fois en 1997 [11]. Il est considéré comme un précurseur multifonctionnel dans la chimie prébiotique [12-17].

La comparaison des valeurs des énergies d'activation, obtenues dans les deux types de réactions étudiées dans cette partie de notre travail, montre que HCN doit franchir une barrière de 23.72 kcal/mol pour qu'il soit hydrolysé par une molécule d'eau, alors que son isomérisation en HNC nécessite une énergie de 25.59 kcal/mol. HNC, par contre, ne nécessite que 15.88 kcal/mol pour qu'il s'isomérisse en HCN.

IV. Conclusion :

La réaction d'hydrolyse de HCN est, légèrement, favorisée thermodynamiquement par rapport à la réaction de son isomérisation en HNC, en présence de l'eau. La barrière que doit franchir HCN, pour former le formamide, est de 23.72 Kcal/mol, alors que son isomérisation en HNC nécessite presque 2 Kcal/mol de plus. Du point de vue thermodynamique, si une énergie de près de 26 Kcal/mol est disponible dans le milieu interstellaire, HCN est consommé suivant les deux réactions compétitives ; il s'isomérisse en HNC au même temps qu'il s'hydrolyse en formamide. Dans ces conditions, la régénération de HCN, par la conversion de HNC, peut se faire

Partie A: Isomérisation de HCN / HNC, en présence d'eau comme catalyseur, en compétition avec la réaction d'hydrolyse de HCN

aisément puisque la barrière énergétique n'est que de 15.88 Kcal/mol. Ces résultats peuvent expliquer la variation de l'abondance des deux espèces HCN et HNC. Une étude cinétique pourra compléter ces résultats dans le but d'expliquer l'égalité ou la prédominance de l'un des deux isomères dans le milieu interstellaire.

Bibliographie

- [1] J.Cernicharo, J.Crovisier, Space Sci. Rev., **119**, 29 (2005)
- [2] B.Parise, C.Ceccarelli, S.Maret, Astron.Astrophys., **441**, 171 (2005)
- [3] C.Ceccarelli, C.Dminik, E.Caux, B.Lefloch, P.Caselli, Astrophys.J., **631**, L81 (2005)
- [4] R.Meier,T.C.Owen, Space Scie.Rev., **90**, 33 (1999)
- [5] D.E.Woon, Int. J. Quan. Chem., **88**, 226 (2002)
- [6] D.E.Woon, Icarus, **149**, 277 (2001)
- [7] D.Courmier, F.Gardebien, C.Minot, A.St-Amant, Chem.Phys.Lett., **405**, 357 (2005)
- [8] F.Gardebien, A.Sevin, J.Phys.Chem.A, **107**, 3925 (2003)
- [9] D.Talbi, Y.Ellinger, Chem.Phys. Lett., **263**, 385 (1996)
- [10] D.M.Koch, C.Toubin, S.Xu, G.H.Peslherbe, J.T.Hynes, J. Phys. Chem. C, **111**, 15026 (2007)
- [11] D.Bockelée-Morvan, D.C.Lis, J.E.Wink, D.Despois, J.Crovisier, R.Bachiller, D.J.Benford, N.Biver, P.Colom, J.K.Davies, E.Gérard, B.Germain, M.Houde, D.Mehring, R.Moreno, G.Paubert, T.G.Phillips, H Rauer, Astronomy and Astrophysics, **353**, 1101 (2000)
- [12] G.Costanzo, R.Saladino, C.Crestini, F.Ciciriello, E.Di Mauro, BMC Evolutionary Biology (suppl.2), 7, S1 (2007)
- [13] R.Saladino, C.Crestini, F. Ciciriello, G.Costanzo, E.Di Mauro, Chem. Biodivers., **694**, 4 (2007)
- [14] H.Slebocka-Tilk, F.Sauriol, M.Monette, R.S.Brown, Can.J.Chem., **1343**, 80 (2002)
- [15] R.Saladino, C.Crestini, R.Negri, G.Costanzo, E.Di Mauro, Bioorg.Med.Chem., **1249**, 9 (2001)
- [16] S.Miyakawa, H.J.Cleaves, S.L.Miller, Orig. Life Evol. Biosph., **195**, 32 (2002)
- [17] R.Saladino, C.Crestini, F.Ciciriello, S.Pino, G.Costanzo, E.Di Mauro, Research in Microbiology, **160**, 441 (2009)

Partie B:
Isomérisation des nitriles RCN / RNC

I. Introduction:

La formation d'acides aminés, qui sont à l'origine de la vie, par la chimie prébiotique est un sujet qui fascine depuis longtemps. Les nitriles, en particulier le cyanure et l'isocyanure d'hydrogène, sont impliqués dans la formation d'un précurseur d'acide aminé dans le milieu interstellaire [1,2]. En plus de l'intérêt qu'ils présentent dans la synthèse des composés organiques [3-5], du fait qu'ils soient détectés dans le milieu interstellaire, dans les comètes et dans l'atmosphère du titan, leur réactivité est d'une grande importance en astrophysique [6,7].

Cette deuxième partie de ce chapitre, est consacrée à l'étude des réactions d'isomérisation des nitriles, RCN, en isonitriles, RNC. Nous allons déterminer les barrières énergétiques, correspondantes à chaque réaction, que nous allons, ensuite, comparer à celles de la réaction d'isomérisation unimoléculaire $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$, largement étudiée [8 -20]. Si cette dernière réaction présente une énergie d'activation relativement haute [21], pour certaines régions du milieu interstellaire, qu'en est-il pour l'isomérisation des nitriles, RCN, lorsque le groupement R est différent de H ? L'effet de la substitution de l'atome H de HCN ou HNC par des groupements R, pour former les nitriles RCN, sur les barrières énergétiques sera discuté. Trois séries de groupements, R, sont alors considérées, selon leur effet inductif ou mésomère donneur ou attracteur.

Comme pour la première partie, la méthode DFT/PW91PW91 et la base triple zéta augmentée de fonctions de polarisation et de fonctions diffuses sont retenues pour effectuer tous les calculs.

II. Résultats et discussions:

Nous avons effectué, pour chaque réaction d'isomérisation $\text{RCN} \rightleftharpoons \text{RNC}$, des calculs d'optimisation point par point des paramètres géométriques. Une fois le profil énergétique est établi, nous avons localisé l'état de transition qui se caractérise par une seule fréquence imaginaire. Les états stationnaires sont caractérisés par des fréquences réelles. Nous avons, ensuite, évalué les énergies d'activation dans le cas de chaque

réaction. Les différents résultats obtenus, pour les trois séries de groupements, sont présentés ci-dessous.

a- Série N°1 : (R = CH₃ ; C₂H₅ ; C₃H₇ ; C₄H₉)

Dans cette première série, nous nous sommes intéressés aux nitriles RCN dont R est un groupement alkyle de formule C_nH_{2n+1} (n = 1- 4). Ces nitriles sont obtenus en substituant l'atome d'hydrogène, de HCN et HNC, par des groupements alkyles R (R = CH₃ ; C₂H₅ ; C₃H₇ ; C₄H₉), comme le montre les figures 1 et 2. Nous allons examiner les barrières énergétiques présentées par ces réactions et par conséquent nous déterminons l'influence de l'effet inductif donneur, des groupements R, sur la barrière énergétique aussi bien pour la réaction directe RCN → RNC, que l'on note ΔE_a, que pour la réaction inverse RNC → RCN, notée ΔE_b.

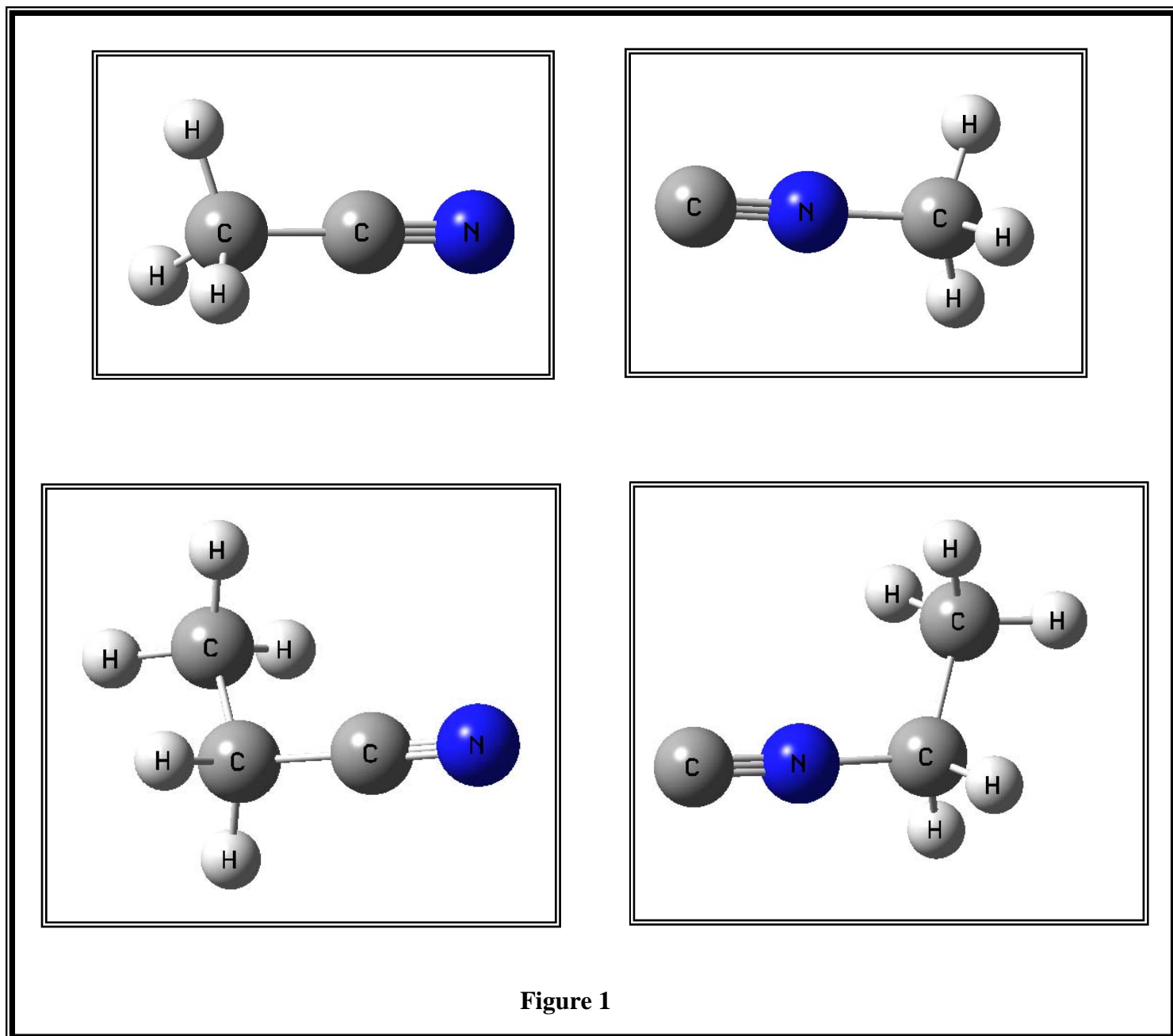


Figure 1

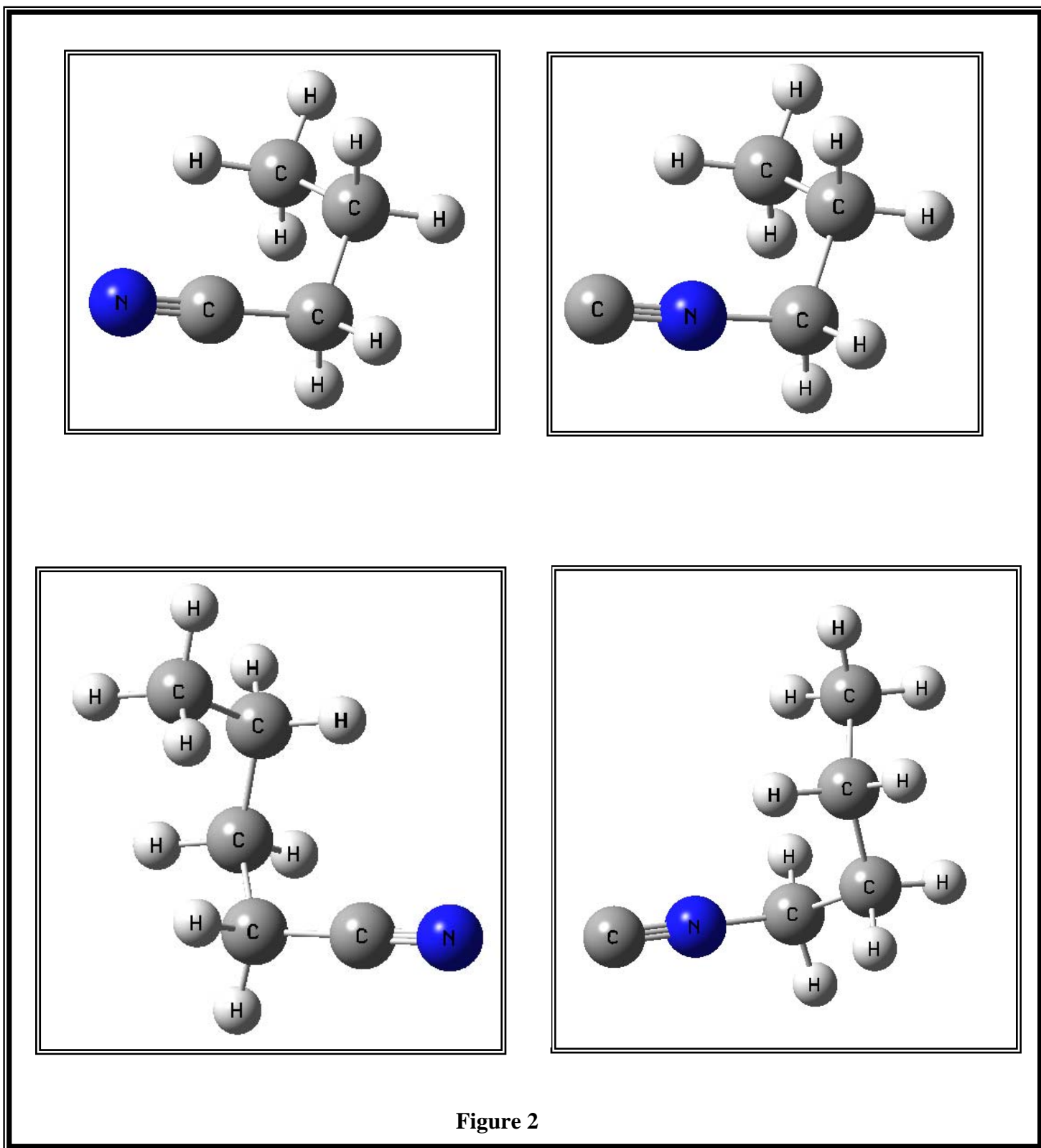


Figure 2

Les valeurs des longueurs de liaison ainsi que celles des angles de liaison, obtenues pour les deux isomères et pour l'état de transition, pour chaque réaction d'isomérisation, sont présentées dans le tableau 1. Dans la première ligne, figurent les paramètres relatifs à la réaction de référence, $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$, étudiée dans la première partie de ce chapitre.

Tableau 1: Les longueurs de liaison, en (Å), et les angles de liaison, en (degrés), obtenues en DFT/PW91PW91 pour les composés RCN, RNC et l'état de transition

R	Les paramètres géométriques	RCN	Etat de transition	Les paramètres géométriques	RNC
H	d_{HC}	1.0725 (1.0770) ^a	1.2012 (1.1968) ^a	d_{HN}	1.0046 (1.0044) ^a
		(1.0655) ^b	(1.1835) ^e		(0.9938) ^d
		(1.0650) ^c	(1.1810) ^c		(0.9960) ^c
		(1.0640) ^f	(1.1820) ^f		(0.9920) ^f
H	d_{CN}	1.1596 (1.1579) ^a	1.19524 (1.1931) ^a	d_{NC}	1.1770 (1.1780) ^a
		(1.1532) ^b	(1.1867) ^e		(1.1690) ^d
		(1.1540) ^c	(1.1890) ^c		(1.1700) ^c
		(1.1520) ^f	(1.1870) ^f		(1.1610) ^f
	$\alpha_{\text{(HCN)}}$	180.00 (180.00) ^c	70.2000 (72.0840) ^a	$\alpha_{\text{(HNC)}}$	180.00 (180.00) ^c
			(71.7330) ^e		
			(72.2500) ^c		

Tableau 1: (suite)

CH ₃	d _{CC}	1.4542 (1.4615) ^a (1.4585) ^g	1.8384 (1.7870) ^a (1.7400) ⁱ	d _{C[*]N}	1.4204 (1.4211) ^a (1.4190) ^h
	d _{CN}	1.1643 (1.1611) ^a (1.1564) ^g	1.2046	d _{NC}	1.1789 (1.1786) ^a (1.1710) ^h
	α _(C[*]CN)	179.9961	67.5684 (72.8500) ^a (78.5400) ⁱ	α _(C[*]NC)	179.9091
C ₂ H ₅	d _{C[*]C}	1.4599	1.7596	d _{C[*]N}	1.4280
	d _{CN}	1.1650	1.1992	d _{NC}	1.1795
	α _(C[*]CN)	179.0938	83.5970	α _(C[*]NC)	178.8209
C ₃ H ₇	d _{C[*]C}	1.46074	1.8867	d _{C[*]N}	1.4288
	d _{CN}	1.1651	1.2031	d _{NC}	1.1795
	α _(C[*]CN)	178.9475	67.4990	α _(C[*]NC)	177.8279
C ₄ H ₉	d _{C[*]C}	1.4603	1.8314	d _{C[*]N}	1.4289
	d _{CN}	1.1652	1.2027	d _{NC}	1.1795
	α _(C[*]CN)	178.8487	71.7248	α _(C[*]NC)	179.9536

* : L'atome de carbone, du groupement alkyle, est celui qui est directement lié au groupement CN ou NC, respectivement dans les molécules RCN ou RNC.

^a : ref [22]; ^b : ref [23]; ^c : ref [29]; ^d : ref [24]; ^e : ref [25]; ^f : ref [20] (les calculs obtenus en QCISD/TZ2P(d,f)); ^g : ref [26]; ^h : ref [27]; ⁱ : ref [28]

Les résultats donnés dans le tableau 1 montrent que :

- Nos valeurs des paramètres géométriques concordent fort bien, avec les valeurs données par la littérature [20], [22-25], [29].
- La variation de la longueur de la liaison CN (ou NC) est négligeable en substituant l'atome H de HCN (ou HNC) par des groupements alkyles R.
- A l'état de transition, l'allongement de cette même liaison (CN ou NC) est négligeable puisqu'il est, en moyenne, de près de 0.04 Å.
- Dans le cas où R = H, nous remarquons que la liaison HC (ou HN) s'allonge jusqu'à sa rupture totale à l'état de transition. Les mêmes remarques sont constatées pour la liaison C^{*}C (voir le tableau -1) dans le cas où R est différent de H.
- L'angle de liaison, α , formé entre l'atome H ou C avec le groupement CN (ou NC), varie considérablement durant la réaction d'isomérisation.

Les valeurs des énergies d'activation de la réaction directe, ΔE_a , et celles de la réaction inverse, ΔE_b , sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2: Les valeurs des énergies d'activation de la réaction directe, ΔE_a , et celles de la réaction inverse, ΔE_b , en Kcal/mol

R	ΔE_a	ΔE_b
H	45.975 (48.613) ^f	31.299 (32.800) ^c (34.080) ^f
CH ₃	62.656	37.963
C ₂ H ₅	77.511	54.781
C ₃ H ₇	59.160	36.450
C ₄ H ₉	59.750	37.025

^c: ref [29] ; ^f: ref [20] (les calculs obtenus en QCISD / TZ2P(d,f))

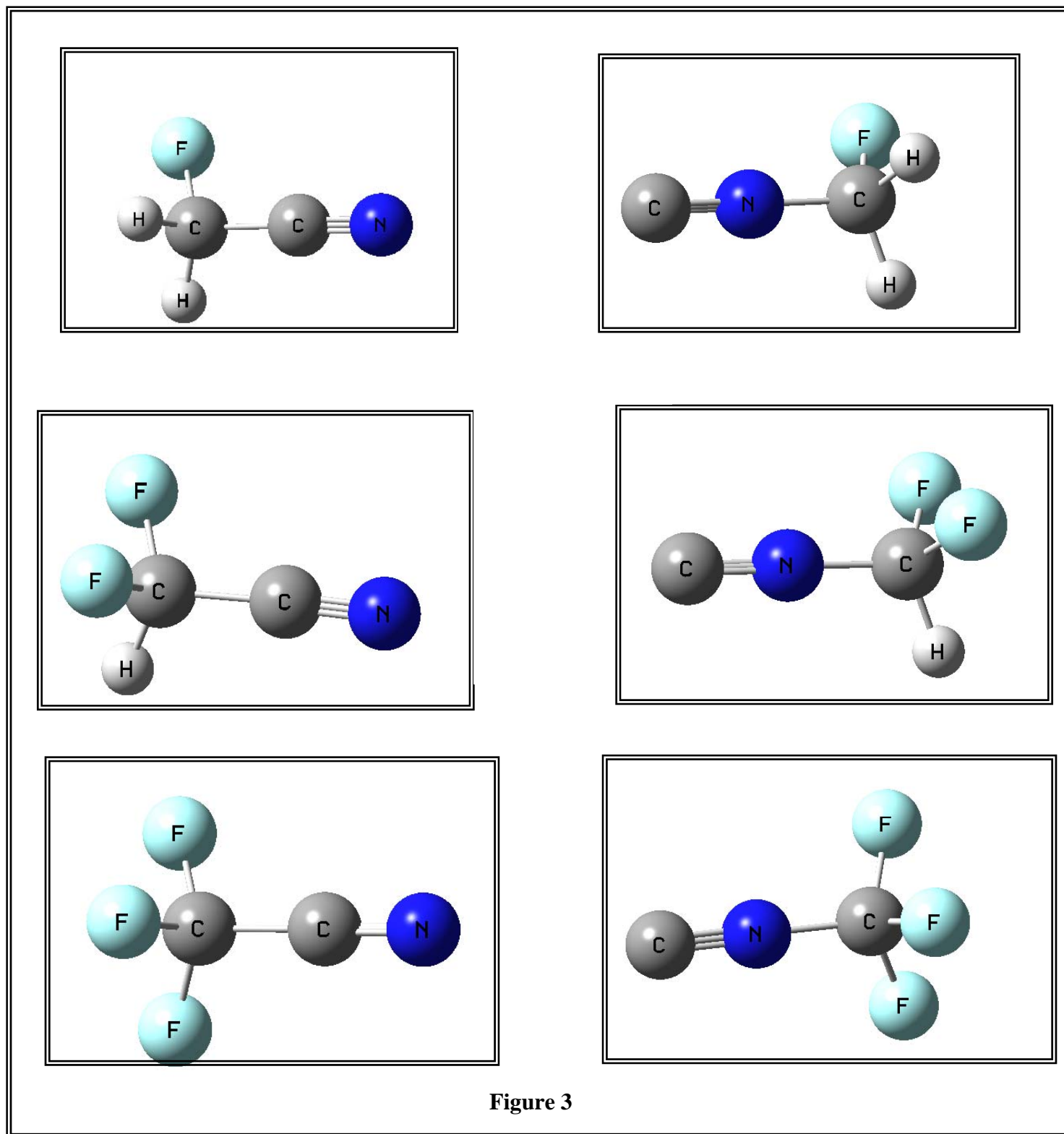
Nos valeurs de ΔE_a et ΔE_b , concernant la réaction de référence ($R = H$), sont en bon accord avec celles données par la littérature [20], [29]. Toutes les réactions considérées dans cette première série, présentent des énergies d'activation plus hautes que celles de la réaction de référence. De plus, nos calculs montrent que l'isomérisation de C_2H_5CN en C_2H_5NC est caractérisée par son énergie d'activation la plus grande, sa valeur est de 77.511 Kcal/mol. Les deux réactions $C_3H_7CN \rightleftharpoons C_3H_7NC$ et $C_4H_9CN \rightleftharpoons C_4H_9NC$ présentent des barrières similaires, qui sont légèrement plus basses que celles de $CH_3CN \rightleftharpoons CH_3NC$. L'ensemble des résultats montrent que l'effet de substitution de H, de HCN / HNC, par des groupements R_1 , est ressenti, de la même manière, par les deux barrières ΔE_a et ΔE_b . En effet ces dernières augmentent en passant de $R = H$ à $R = CH_3$ puis à $R = C_2H_5$, pour lequel l'effet atteint son maximum. Au delà de $R = C_3H_7$, les barrières sont presque insensibles au volume du groupement et l'effet étant similaire à celui de groupement CH_3 .

Du point de vue astrophysique, les réactions d'isomérisation des nitriles $RCN \rightleftharpoons RNC$, comparées à celle de $HCN \rightleftharpoons HNC$, semblent être impossibles de se produire dans le milieu interstellaire, or dans une étude expérimentale, en reproduisant les conditions extrêmes régnants dans le milieu interstellaire, il a été montré que les nitriles, tels que le CH_3CN et le C_2H_5CN , une fois irradiés, s'isomérisent en isonitriles [7]. Nous concluons que dans des régions exposées à de multiples radiations (UV, rayonnement solaires,.....), véritables sources d'énergie, à l'exemple de l'atmosphère du titan, ces réactions peuvent se produire.

b- Série N°2 : ($R = CH_2F$; CHF_2 ; CF_3 ; CH_2CN ; CH_2NO_2)

Nous avons considérés les nitriles RCN, dont R est un groupement qui présente un effet inductif attracteur, à l'inverse des groupements de la première série. Les groupements R sont construits sur la base du groupement méthyle, CH_3 ; nous avons substitué un, deux puis trois atomes d'hydrogène, par le fluor. Nous avons ensuite remplacé un seul atome H du groupement CH_3 par CN puis par NO_2 qui ont un effet

inductif attracteur plus prononcé que celui du fluor. Les différents composés considérés ici, sont représentés dans les figures 3 et 4.



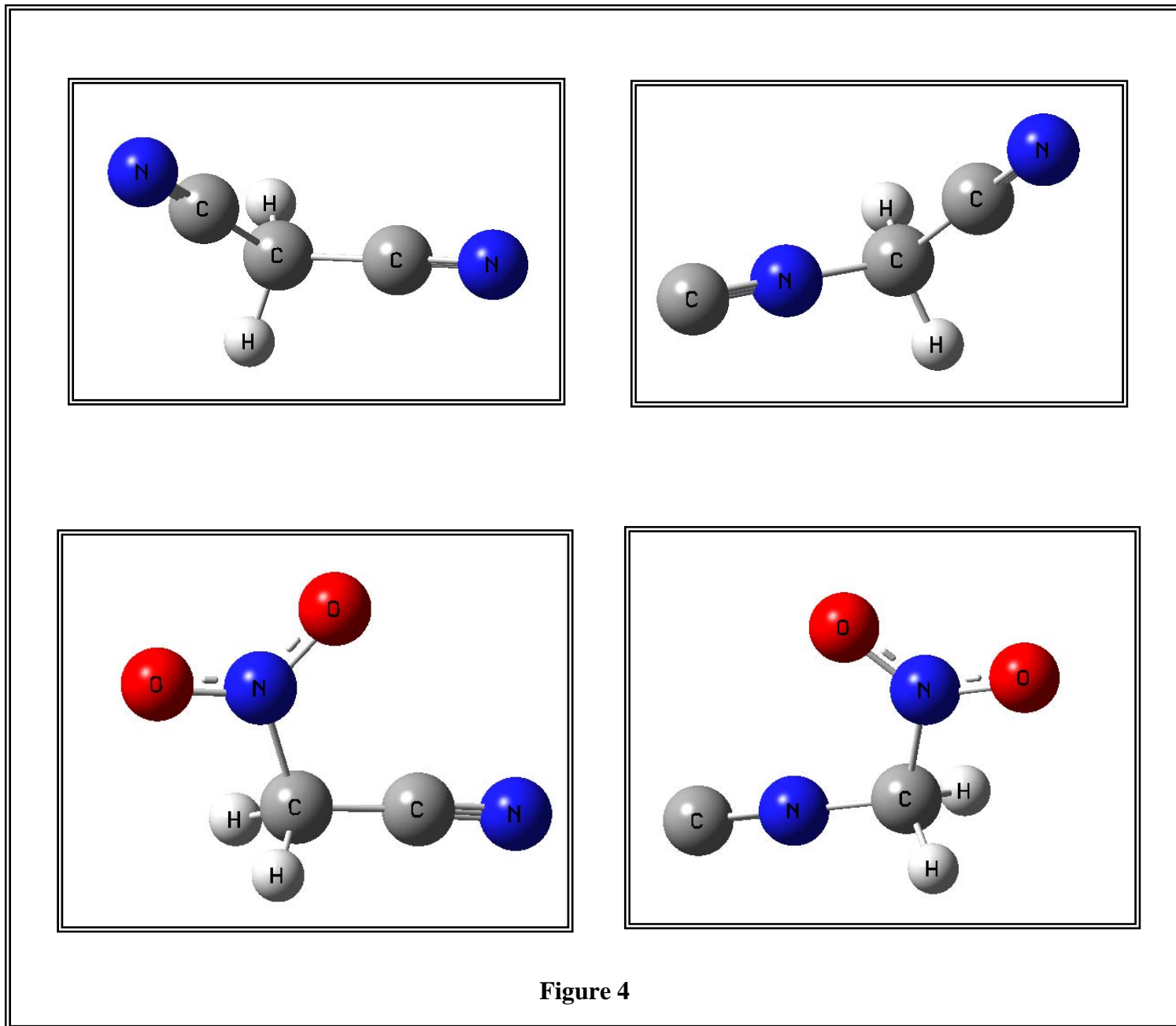


Figure 4

Les paramètres géométriques, à savoir longueur et angles de liaison, obtenus dans le cas de cette deuxième série de réactions sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3: Les longueurs de liaison, en (Å), et les angles de liaison, en (degrés), obtenus en DFT/PW91PW91 pour les composés RCN, RNC et l'état de transition

R	Les paramètres géométriques	R-CN	Etat de transition	Les paramètres géométriques	R-NC
CH ₂ F	d _{CC}	1.4625	1.8454	d _{C[*]N}	1.4129
	d _{CN}	1.1638	1.2057	d _{NC}	1.1819
	α _(C[*]CN)	179.4630	67.5000	α _(C[*]NC)	179.7858
CHF ₂	d _{CC}	1.4753	1.9191	d _{C[*]N}	1.4115
	d _{CN}	1.1628	1.2010	d _{NC}	1.1836
	α _(C[*]CN)	177.9869	67.5000	α _(C[*]NC)	178.2878
CF ₃	d _{C[*]C}	1.4796	1.9296	d _{C[*]N}	1.4081
	d _{CN}	1.1621	1.2011	d _{NC}	1.1845
	α _(C[*]CN)	179.9703	67.5000	α _(C[*]NC)	179.7184
CH ₂ CN	d _{C[*]C}	1.4645	1.7873	d _{C[*]N}	1.4233
	d _{CN}	1.1628	1.2062	d _{NC}	1.1810
	α _(C[*]CN)	178.5688	73.9288	α _(C[*]NC)	178.8014
CH ₂ NO ₂	d _{C[*]C}	1.4491	2.1204	d _{C[*]N}	1.3946
	d _{CN}	1.1634	1.2042	d _{NC}	1.1827
	α _(C[*]CN)	178.0158	45.0000	α _(C[*]NC)	179.2122

* : L'atome du carbone C, de groupement R₂, est celui qui est directement lié au groupement CN ou NC.

Durant la réaction d'isomérisation $\text{RCN} \rightleftharpoons \text{RNC}$, les groupements R ont le même effet, sur les paramètres géométriques, que celui des groupements de la première série. En effet, les longueurs de liaison, CC et CN, ainsi que l'angle de liaison, α , varient de la même manière que ceux de la première série.

Dans le tableau 4, sont présentées les valeurs des barrières énergétiques obtenues pour chaque réaction étudiée.

Tableau 4 : Les valeurs des énergies d'activation de la réaction directe, ΔE_a , et celles de la réaction inverse, ΔE_b , en Kcal/mol

R	ΔE_a	ΔE_b
CH ₃	62.656	37.963
CH ₂ F	54.785	35.782
CHF ₂	57.159	41.366
CF ₃	60.964	44.710
CH ₂ CN	60.553	35.511
CH ₂ NO ₂	44.529	23.179

L'analyse de ces différents résultats montre que :

- Une légère diminution des deux barrières énergétiques, ΔE_a et ΔE_b , est ressentie lorsque un atome de H du groupement CH₃ est substitué par du fluor. En augmentant le nombre d'atome H substitués par F, les énergies d'activation augmentent avec le nombre d'atomes H substitués.

- Le groupement CN a un effet similaire que celui de trois atomes de F, cependant les valeurs de ΔE_a et ΔE_b obtenues dans le cas des deux réactions d'isomérisation $\text{CF}_3\text{CN} \rightleftharpoons \text{CF}_3\text{NC}$ et $\text{NCCH}_2\text{-CN} \rightleftharpoons \text{NCCH}_2\text{-NC}$ sont presque les mêmes et s'éloignent de celles enregistrées pour la réaction $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$.
- Dans le cas du groupement NO_2 , qui est un groupement attracteur fort, ces deux barrières énergétiques diminuent considérablement, non seulement par rapport à celles de la réaction $\text{CH}_3\text{CN} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NC}$ mais aussi par rapport à celles de $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$.

Bien que la substitution d'un atome d'hydrogène, du groupement CH_3 , par un seul atome de fluor fait baisser les deux barrières énergétiques, ΔE_a et ΔE_b , la substitution de deux ou même trois hydrogènes par des atomes F ne s'avère pas avantageuse pour ces réactions d'isomérisation. Les mêmes constatations sont faites pour le groupement CN, puisque les barrières ΔE_a et ΔE_b qui sont respectivement de 60.553 Kcal/mol et 35.511 Kcal/mol ne s'éloignent pas de celles calculées dans le cas de la réaction de $\text{CH}_3\text{CN} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NC}$ pour laquelle les valeurs de ces barrières sont $\Delta E_a = 62.656$ Kcal/mol et $\Delta E_b = 37.963$ Kcal/mol. En revanche, la substitution d'un atome d'hydrogène du groupement CH_3 par le groupement NO_2 peut être intéressante dans ce type de réactions d'isomérisation, en particulier dans le milieu interstellaire.

c- Série N°3 : (R = CN et NO_2)

L'effet mésomère attracteur, des deux groupements CN et NO_2 , sur l'énergie d'activation de la réaction $\text{RCN} \rightleftharpoons \text{RNC}$ est examiné. La représentation des composés RCN et leurs isomères RNC est donnée dans la figure 5.

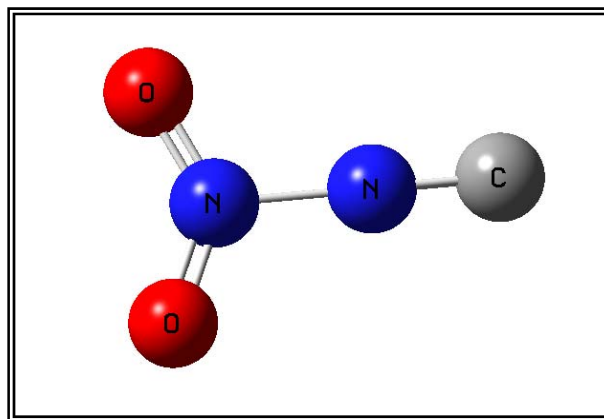
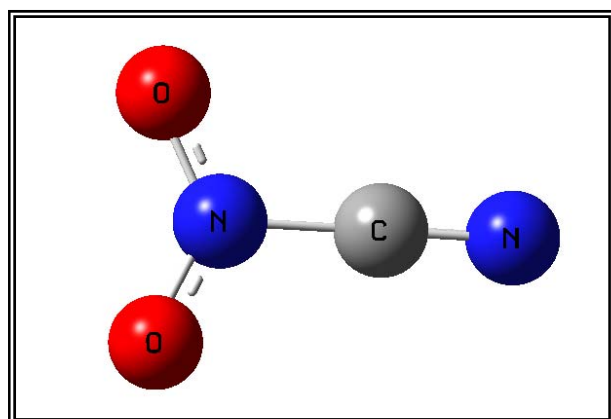
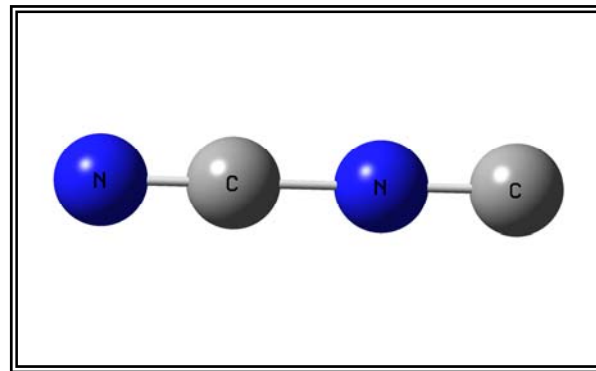
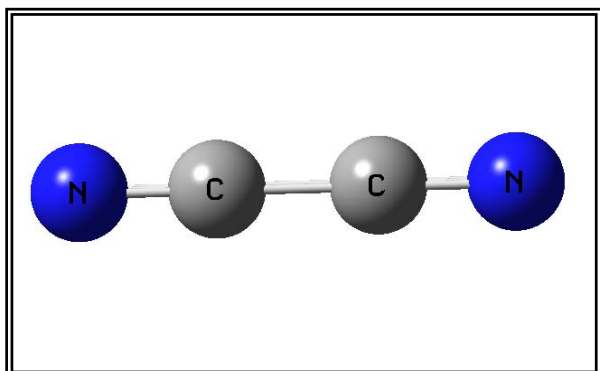


Figure 5

Les résultats obtenus aussi bien pour les paramètres géométriques que pour l'énergie d'activation sont présentés, respectivement dans les tableaux 5 et 6.

Tableau 5: Les longueurs de liaison, en (Å), et les angles de liaison, en (degrés), obtenus en DFT/PW91PW91 pour les composés RCN, RNC et l'état de transition

R	Les paramètres géométriques	R-CN	Etat de transition	Les paramètres géométriques	R-NC
CN	d_{CC}	1.3718	1.5137	d_{C^*N}	1.3049
	d_{CN}	1.1687	1.2206	d_{NC}	1.1941
	$\alpha_{(C^*CN)}$	180.000	72.0000	$\alpha_{(C^*NC)}$	179.9921
NO ₂	$d_{N^{**}C}$	1.4235	2.0411	d_{NN}	1.4654
	d_{CN}	1.1658	1.2031	d_{NC}	1.1914
	$\alpha_{(N^{**}CN)}$	179.8564	72.0046	$\alpha_{(N^{**}NC)}$	180.000

* : L'atome du carbone, de groupement R₃, est celui qui est directement lié au groupement CN ou NC.

** : L'atome de l'azote est celui du groupement NO₂ qui est lié au groupement CN ou NC.

Tableau 6: Les valeurs des énergies d'activation de la réaction directe, ΔE_a , et celles de la réaction inverse, ΔE_b , en Kcal/mol

R	ΔE_a	ΔE_b
H	45.975	31.299
CN	59.198	35.093
NO ₂	43.834	14.250

L'ensemble de ces résultats montre que les paramètres géométriques varient, durant le processus d'isomérisation des deux nitriles, NCCN et NO₂-CN, de la même manière que ceux des deux premières séries. De plus, l'effet mésomère attracteur du groupement CN reste insuffisant pour faire baisser l'énergie d'activation par rapport à la réaction de référence. En revanche, grâce à l'effet mésomère prononcé de NO₂, la réaction NO₂-CN \rightleftharpoons NO₂-NC présente des barrières plus faibles que celles de la conversion HCN / HNC notamment pour la réaction inverse, pour laquelle la valeur de ΔE_b n'est que de 14.25 Kcal/mol.

III. Conclusion:

Dans cette partie, nous avons étudié les réactions d'isomérisation des nitriles. Leurs barrières énergétiques sont comparées à celles de la réaction de HCN \rightleftharpoons HNC. Les nitriles étudiés sont formés par la substitution de l'atome H de HCN / HNC par trois séries de groupements qui diffèrent par leur effet électronique (mésomère ou inductif) donneur ou attracteur. La majorité des réactions considérées présentent des barrières nettement plus élevées que celles de la réaction de référence, HCN \rightleftharpoons HNC. Ni l'effet inductif donneur des groupements alkyles (CH₃; C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉), ni l'effet inductif attracteur des groupements CH₂F; CHF₂; CF₃; CH₂CN et non plus l'effet mésomère attracteur de CN semblent être capables de diminuer les énergies d'activation au dessous de celles de HCN / HNC. Seuls les groupements CH₂NO₂ et NO₂, grâce à l'effet attracteur de NO₂, ont réussi à faire baisser les énergies d'activation plus basses que celle de la réaction de référence.

Bien que les réactions d'isomérisation des nitriles nécessitent des énergies d'activation élevées, leur production, du point de vue astrophysique, reste liée à l'endroit considéré de l'espace. La disponibilité de régions exposées aux sources d'énergies (photon, particules très énergétiques, rayons cosmiques ...), telle que l'atmosphère du TITAN, donne une opportunité à ces réactions d'avoir lieu.

Bibliographie

- [1] D.M.Koch, C.Toubin, G.H.Peslherbe, J.T.Hynes, *J.Phys.Chem.C*, **112**, 12972 (2008)
- [2] D.M.Koch, C.Toubin, S.Xu, G.H.Peslherbe, J.T.Hynes, *J.Phys.Chem.C*, **111**, 15026 (2007)
- [3] T. Nagasawa, H. Yamada, *Pure & Appl. Chem.*, **62**, 1441 (1991)
- [4] F.Himo, Z.P.Demko, L.Noodleman, K.B.Sharpless, *J.Am.Chem.Soc.*, **124**, 12210 (2002)
- [5] D.Enders, J.P.Shilvock, *Chem.Soc.Rev.*, **29**, 359 (2000)
- [6] M.P.Bernstein, S.A.Sandford, L.J.Allamandola, *Astrophys.J.*, **476**, 932 (1997)
- [7] R.L.Hudson, M.H.Moore, *Icarus*, **172**, 466 (2004)
- [8] P.K.Pearson, H.F.Schaefer II, and U.Wahlgren, *J. Chem. Phys.*, **65**, 350 (1975)
- [9] P.R. Taylor, G.B. Bacskay, N. Hush, and A.C. Hurley, *J.Chem.Phys.*, **69**, 4669 (1978)
- [10] P.R. Taylor, G.B. Bacskay, N. Hush, and A.C. Hurley, *J.Chem.Phys.*, **69**, 1971 (1978)
- [11] L.T.Redrnon, G.D.Purvis, R.J. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, **72**, 986 (1980)
- [12] C.E.Dykstra, D. Secrest, *J. Chem. Phys.*, **75**, 3967 (1981)
- [13] J.A.Pople, K.Raghavachari, M.J.Frisch, J.S.Binkley, P.Von R. Schleyer, *J.Am.Chem.Soc.*, **105**, 6389 (1983)
- [14] W.D.Ladig, Y.Yarnaguchi, H.F.Schaefer 111, *J. Chem.Phys*, **86**, 3069 (1984)
- [15] B.H. Besler, G.E. Scuseria, A.C. Scheiner, and H.F. Schaefer111, *J.Chem.Phys.*, **89**, 360 (1988)
- [16] C.F.Pau, W.J.Hehre, *J.Phys.Chem.*, **86**, 321 (1982)
- [17] J.N.Murrell, S.Carter, L.O.Halornen, *J. Mol. Spectrosc.*, **93**,307 (1982)
- [18] T.J.Lee, A.P.Rendell, *Chem.Phys.Lett.*, **177**, 491 (1991)
- [19] -J.M.Bowman, B.Gazdy, J.A.Bentley, T.J.Lee, C.E.Dateo, *J.Chem.Phys.*, **99**, 308 (1993)
- T.J.Lee, C.E.Dateo, B.Gazdy, J.M.Bowman, *J.Phys.Chem.*, **97**, 8937 (1993)
- [20] V.S.Rao, A.Vijay, A.K.Chandra, *Can.J.Chem.*, **74**, 1072 (1996)
- [21] D.Talbi, Y.Ellinger, *Chem.Phys. Lett.*, **263**, 385 (1996)
- [22] A.M.Halpern, *Journal of Chemical Education*, **83**, 69 (2006)
- [23] G.Winnewisser, A.G.Maki, D.R.Johnson, *J.Mol.Spectrosc.*, **39**, 149 (1971)
- [24] R.A.Creswell, A.G.Robiette, *Mol.Phys.*, **36**, 869 (1978)
- [25] T.Van Mourik, G.J.Harris, O.L.Polyansky, J.Tennyson, A.G.Császár, P. J.Knowles, *J.Chem.Phys.*, **115**, 3706 (2001)
- [26] M.LeGuenec, G.Wladarczak, J.Burie, J.Demaison, *J.Mol.Spectrosc.*, **154**, 305 (1992)

- [27] L.Halonen, I.M.Mills, J.Mol.Spectrosc., **73**, 494 (1978)
[28] P.Saxe, Y.Yamaguchi, P.Pulay, H.F.Schaefer, III. J.Am.Chem.Soc., **102**, 3718 (1980)
[29] P. Skurski, M. Gutowski, J. Simons, J. Chem. Phys., **114**, 7443 (2001)

Conclusion générale

Dans ce mémoire nous nous sommes intéressés à l'étude théorique de quelques processus chimiques susceptibles de se produire dans le milieu interstellaire. Dans la première partie, notre intérêt est porté sur l'effet de la complexation de HCN et HNC, par des molécules d'eau, sur la différence d'énergie des deux isomères HCN et HNC. Nos calculs de la différence d'énergie des deux isomères isolés, en employant deux types de méthodes: les méthodes des orbitales moléculaires à différents niveaux Hartree-Fock et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, utilisant la fonctionnelle PW91PW91, montrent que les prédictions faites par les deux méthodes, CCSD (T), et DFT-PW91PW91, sont satisfaisantes en matière de calculs de différence d'énergie, ΔE . Les valeurs sont généralement surestimées en employant la méthode Möller Plesset au second ordre, MP2. L'étude des complexes formés par une puis deux molécules d'eau, avec le cyanure et l'isocyanure d'hydrogène, en considérant les deux fragments gelés, montre qu'une diminution de la différence d'énergie, des deux isomères, est observée, l'effet étant culminant dans le cas des complexes formés par le dimère $(\text{H}_2\text{O})_2$. L'ajout d'une molécule d'eau au complexe X-Y ($X = \text{H}_2\text{O}$, $Y = \text{HCN} / \text{HNC}$) n'est pas d'une grande influence sur l'abaissement de ΔE . La variation de ΔE , dans ces complexes, est liée à l'acidité plus marquée de HNC, indépendamment du nombre de molécules d'eau prises pour former les complexes. Ces résultats sont obtenus en utilisant aussi bien la méthode CCSD (T) que la méthode DFT-PW91PW91. En relaxant tous les paramètres géométriques, la molécule d'eau joue le rôle d'un donneur et / ou d'accepteur de proton dans les complexes X-Y ; Y-X ; X_2 -Y et X-Y-X. Les résultats montrent que la molécule d'eau agit de préférence comme accepteur de proton.

Le trimère d'eau, $(\text{H}_2\text{O})_3$, utilisés dans les complexes X_3 -Y, a une forme cyclique, les trois atomes d'oxygène O_1 , O_2 , O_3 , appartenants aux molécules d'eau, se situent sur les sommets d'un triangle équilatéral. Faute de stabilité des complexes formés ou de déformation de la géométrie de HCN et HNC, seules trois approches de HCN / HNC du substrat, $(\text{H}_2\text{O})_3$, sont retenues. En effet, l'atome H de HCN / HNC est orienté vers les trois oxygènes du trimère. En plus de la méthode DFT-PW91PW91, dans le cas des supermolécules à fragments relaxés, nous avons employé la méthode MP2, la surestimation de ΔE présentée par cette dernière méthode est éliminée en multipliant

les valeurs par un facteur de 0.826. Ce facteur est obtenu en faisant le rapport entre la différence d'énergie, ΔE , des deux isomères isolés obtenue en CCSD (T) et celle obtenue en MP2.

L'examen de l'influence de l'erreur de superposition de base, BSSE, et de l'énergie de vibration au point zéro, ZPVE, sur la différence d'énergie, révèle que celles-ci peuvent être négligées. Par ailleurs, l'effet du solvant, en employant le modèle PCM (Polarizable Continuum Model), peut aussi être omis puisque les interactions non locales, incluses dans un continuum d'eau, sont négligeables comparées à l'effet de la liaison hydrogène déjà formée dans les complexes X_n -Y.

La caractérisation de la liaison hydrogène liant les deux fragments de chaque complexe, étudié ici, est faite en employant la méthode DFT-PW91PW91. L'examen des paramètres géométriques a montré que l'établissement de la liaison hydrogène provoque un allongement de la liaison C-H ou N-H, respectivement, de HCN ou HNC. Cet allongement est plus prononcé dans le cas des complexes d'isocyanure d'hydrogène. De plus, une légère déformation est observée pour la molécule d'eau assurant la liaison hydrogène entre les deux fragments Y et X_n constituant les complexes X_n -Y. Les trois atomes C ou N, H et O, directement impliqués dans la formation de la liaison hydrogène, sont presque alignés dans les complexes. L'ensemble des résultats concernant l'aspect énergétique, en s'intéressant à l'énergie de liaison, l'énergie de second ordre NBO et le transfert de charge, sont dépendants de deux facteurs: premièrement, la capacité de donner un proton de HCN ou HNC, c'est-à-dire leur acidité qui est responsable de l'abaissement de ΔE déjà mentionné en faveur de la forme métastable. Deuxièmement, l'augmentation de la capacité d'accepter un proton par l'atome d'oxygène, d'une manière non régulière, en allant de H_2O à son dimère puis à son trimère. Par ailleurs, l'examen spectroscopique montre qu'un effet bathochrome est observé une fois la liaison hydrogène, entre les deux fragments des complexes, est établie.

Les résultats issus de cette première partie de notre travail, nous amènent à conclure que même si nous ne pouvons ignorer les particularités du milieu interstellaire dans l'étude de l'abondance de telle ou telle espèce, nos résultats donnent

un support sur la complexation avec des accepteurs de proton comme un facteur possible de la variation de l'abondance relative des deux isomères HCN et HNC.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous nous sommes intéressés à deux réactions chimiques, d'intérêt astrophysique et prébiotique, impliquant HCN et HNC, pouvant rendre compte de la prédominance de l'un ou de l'autre dans le milieu interstellaire. En effet, nous avons examiné aussi bien la réaction d'isomérisation $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$ que celle de l'hydrolyse de HCN. Les deux réactions se produisent toutes les deux en présence de l'eau soit comme un catalyseur ou comme un réactif.

Nous avons remarqué que la présence de l'eau, dans la réaction d'isomérisation $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$, fait baisser les barrières énergétiques près de moitié. Cet effet est obtenu grâce à l'échange protonique qui se fait par « relais » entre les trois molécules d'eau et l'isomère HCN ou HNC. Les produits intermédiaires, de la réaction d'hydrolyse de HCN, sont obtenus spontanément ce qui est très encourageant du point de vue astrophysique. Le produit final, qui est le formamide, est, en plus du fait de sa détection dans le milieu interstellaire, un composé qui initie la formation des acides aminés qui sont des éléments de base de protéines et à l'origine de la vie. Du fait que le milieu interstellaire, en particulier les comètes et les stéroïdes, sont considérés comme des archives témoignant des conditions physicochimiques primitives de la vie sur terre, cette réaction est d'un très grand intérêt en chimie prébiotique.

Les calculs, effectués en DFT-PW91PW91, ont montré que la réaction d'hydrolyse de HCN est légèrement favorisée thermodynamiquement par rapport à la réaction de son isomérisation en HNC. La barrière que doit franchir HCN, pour former le formamide, est de 23.72 Kcal/mol, alors que son isomérisation en HNC nécessite presque 2 Kcal/mol de plus. Du point de vue thermodynamique, si une énergie de près de 26 Kcal/mol est disponible dans le milieu interstellaire, HCN est consommé suivant les deux réactions compétitives ; il s'isomérisé en HNC au même temps qu'il s'hydrolyse en formamide. Dans ces conditions, la régénération de HCN, par la conversion de HNC, peut se faire aisément puisque la barrière énergétique n'est que de 15.88 Kcal/mol. Une étude cinétique pourra compléter ces résultats dans le but

d'expliquer l'égalité ou la prédominance de l'un des deux isomères dans le milieu interstellaire.

Dans la troisième partie, nous avons étendu notre étude à un autre type de composés en s'intéressant aux nitriles RCN. La réaction d'isomérisation de quelques nitriles en isonitriles est alors explorée en employant la méthode DFT-PW91PW91. Les nitriles étudiés sont formés par la substitution de l'atome H de HCN / HNC par trois séries de groupements qui diffèrent par leur effet électronique (mésomère ou inductif) donneur ou attracteur. Les barrières énergétiques sont comparées à celles de la réaction de HCN \rightleftharpoons HNC. La majorité des réactions considérées présentent des barrières nettement plus élevées que celles de la réaction de référence, HCN \rightleftharpoons HNC. Ni l'effet inductif donneur des groupements alkyles (CH₃; C₂H₅; C₃H₇; C₄H₉), ni l'effet inductif attracteur des groupements CH₂F; CHF₂; CF₃; CH₂CN et non plus l'effet mésomère attracteur de CN semblent être capables de diminuer les énergies d'activation au dessous de celles de HCN / HNC. Seuls les groupements CH₂NO₂ et NO₂, grâce à l'effet attracteur de NO₂, ont réussi à faire baisser les énergies d'activation plus basses que celle de la réaction de référence.

Bien que les réactions d'isomérisation des nitriles nécessitent des énergies d'activation élevées, leur production, du point de vue astrophysique, reste liée à la nature de l'endroit dans l'espace. La disponibilité de régions exposées aux sources d'énergies (UV, rayonnements solaires), telle que l'atmosphère du TITAN, donne une opportunité à ces réactions d'avoir lieu.

Annexe

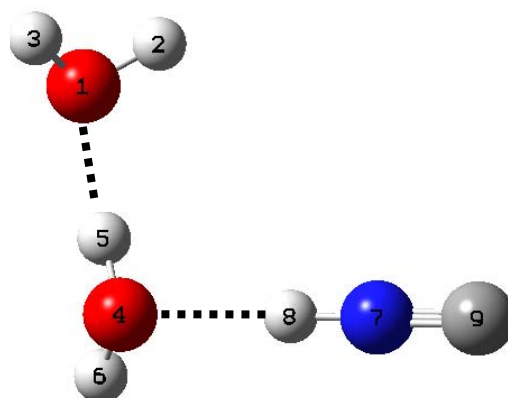
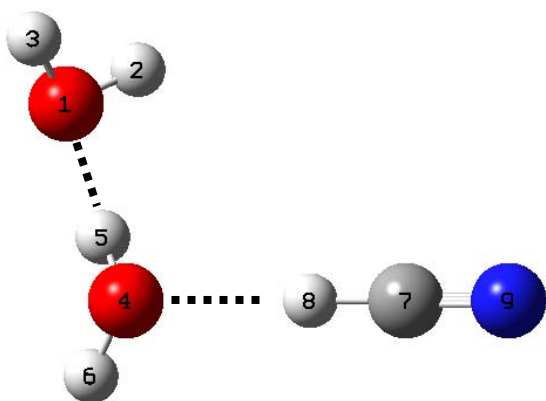
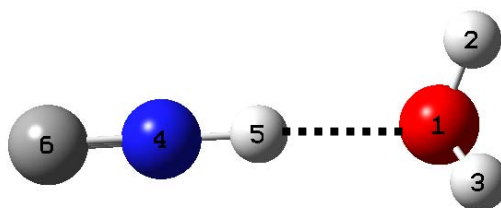
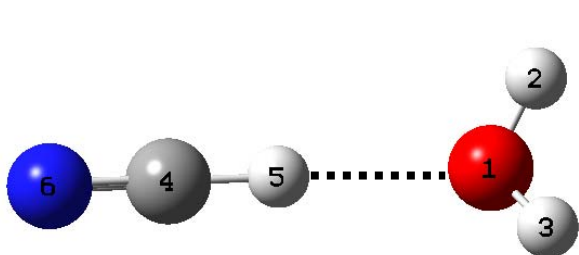
Géométries des complexes X_n -Y: (X = H₂O ; Y = HCN / HNC ; n = 1-3)**1- Les complexes de HCN / HNC avec une et deux molécules d'eau:****1-a- Les complexes X-Y et X₂-Y à fragments gelés:**

Tableau 1:

Longueur de liaison (Å)	H ₂ O....HCN		H ₂ O....HNC	
	DFT-PW91PW91	CCSD (T)	DFT-PW91PW91	CCSD (T)
1-2	0.9696	0.9631	0.9696	0.9631
1-5	2.0750	2.0737	1.8678	1.8628
1-6	4.3083	4.3070	4.0484	4.0434
Angles (degrés)				
2-1-3	104.6637	104.8914	104.6637	104.8914
4-1-2	118.6693	122.000	113.4926	118.000
4-1-2-3	133.7612	145.000	123.3818	135.000

Tableau 2:

Longueur de liaison (Å)	(H ₂ O) ₂HCN		(H ₂ O) ₂HNC	
	PW91PW91	CCSD (T)	PW91PW91	CCSD (T)
1-2	0.9712	0.9642	0.9712	0.9642
4-1	2.8214	2.9193	2.8028	2.9193
5-4	0.9689	0.9691	0.9689	0.9691
4-6	0.9815	0.9625	0.9815	0.9625
4-8	2.0753	----	1.9828	----
8-9	2.2333	----	2.1806	----
Angles (degrés)				
4-1-2	111.6574	106.9697	109.7493	106.9697
7-4-1	111.1153	----	105.0311	----
7-4-5-6	130.0937	145.000	121.6790	145.000

1-b- Les complexes X-Y; Y-X; X₂-Y et X-Y-X à fragments relaxés:

(Pour la représentation de X-Y et X₂-Y voir en haut)

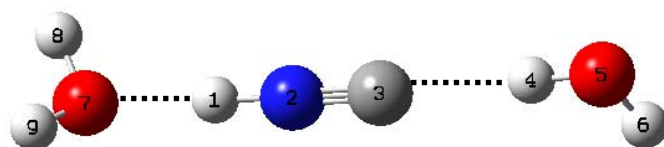
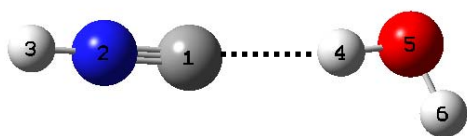
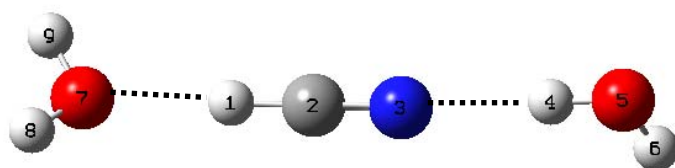
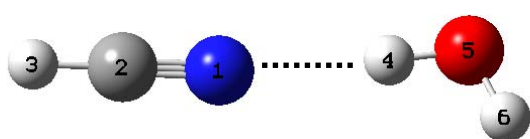


Tableau 3:

Longueur de liaison (Å)	H ₂ O....HCN	H ₂ O....HNC	Angles (degrés)	H ₂ O....HCN	H ₂ O....HNC
	DFT- PW91PW91	DFT- PW91PW91			
1-2	0.9705	0.9712	2-1-3	105.1478	105.4055
1-5	2.0084	1.7762	4-1-2	118.0879	112.6878
1-6	4.2544	3.9821	4-1-2-3	134.0867	123.5771

Tableau 4:

Longueur de liaison (Å)	HCN.... H ₂ O	HNC....H ₂ O	Angles (degrés)	HCN.... H ₂ O	HNC....H ₂ O
	DFT- PW91PW91	DFT- PW91PW91			
1-2	1.1575	1.1731	1-4-5	176.1312	175.4744
2-3	1.0727	1.0049	1-4-5-6	-177.9806	177.0421
1-4	2.0523	2.1116			
4-5	0.9766	0.9794			

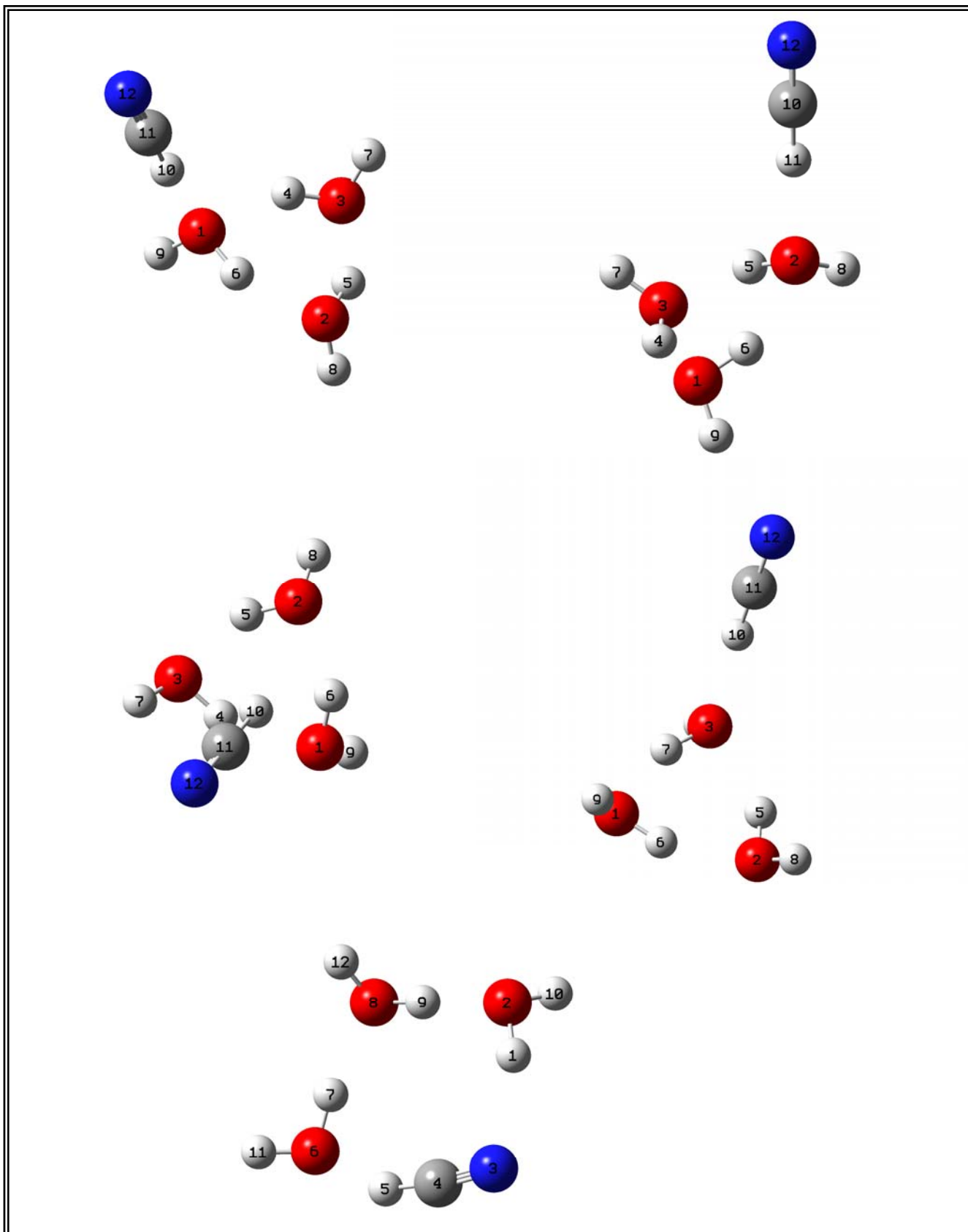
Tableau 5:

Longueur de liaison (Å)	(H ₂ O) ₂ ...HCN	(H ₂ O) ₂ ...HNC	Angles (degrés)	(H ₂ O) ₂ ...HCN	(H ₂ O) ₂ ...HNC
	DFT- PW91PW91	DFT- PW91PW91		(H ₂ O) ₂ ...HCN	(H ₂ O) ₂ ...HNC
1-2	0.9713	0.9719	4-1-2	108.5992	106.3328
1-3	0.9715	0.9714	7-4-1	101.7021	101.3381
4-1	2.8008	2.7660	7-4-1-2	16.3961	9.6954
5-4	0.9868	0.9907			
4-6	0.9693	0.9702			
4-8	1.9180	1.6817			
8-7	1.0927	1.0440			
7-9	1.1614	1.1762			

Tableau 6:

Longueur de liaison (Å)	(H ₂ O)...HCN..(H ₂ O)	(H ₂ O)...HNC..(H ₂ O)	Angles (degrés)	(H ₂ O)...HCN... ...(H ₂ O)	(H ₂ O)...HNC..(H ₂ O)
	PW91PW91	PW91PW91		(H ₂ O)...HCN... ...(H ₂ O)	(H ₂ O)...HNC..(H ₂ O)
1-2	1.0872	1.0338	2-7-9	120.6425	114.8891
2-3	1.1585	1.1722	2-4-5	177.4829	177.5099
1-7	1.9720	1.7378	2-7-9-8	-146.1787	127.3048
7-8	0.9701	0.9713	2-4-5-6	152.0637	135.89933
7-9	0.9703	0.9715			
4-5	0.9780	0.9821			
5-6	0.9689	0.9690			
3-4	2.01897	2.0753			

2- Les complexes de HCN / HNC avec trois molécules d'eau:



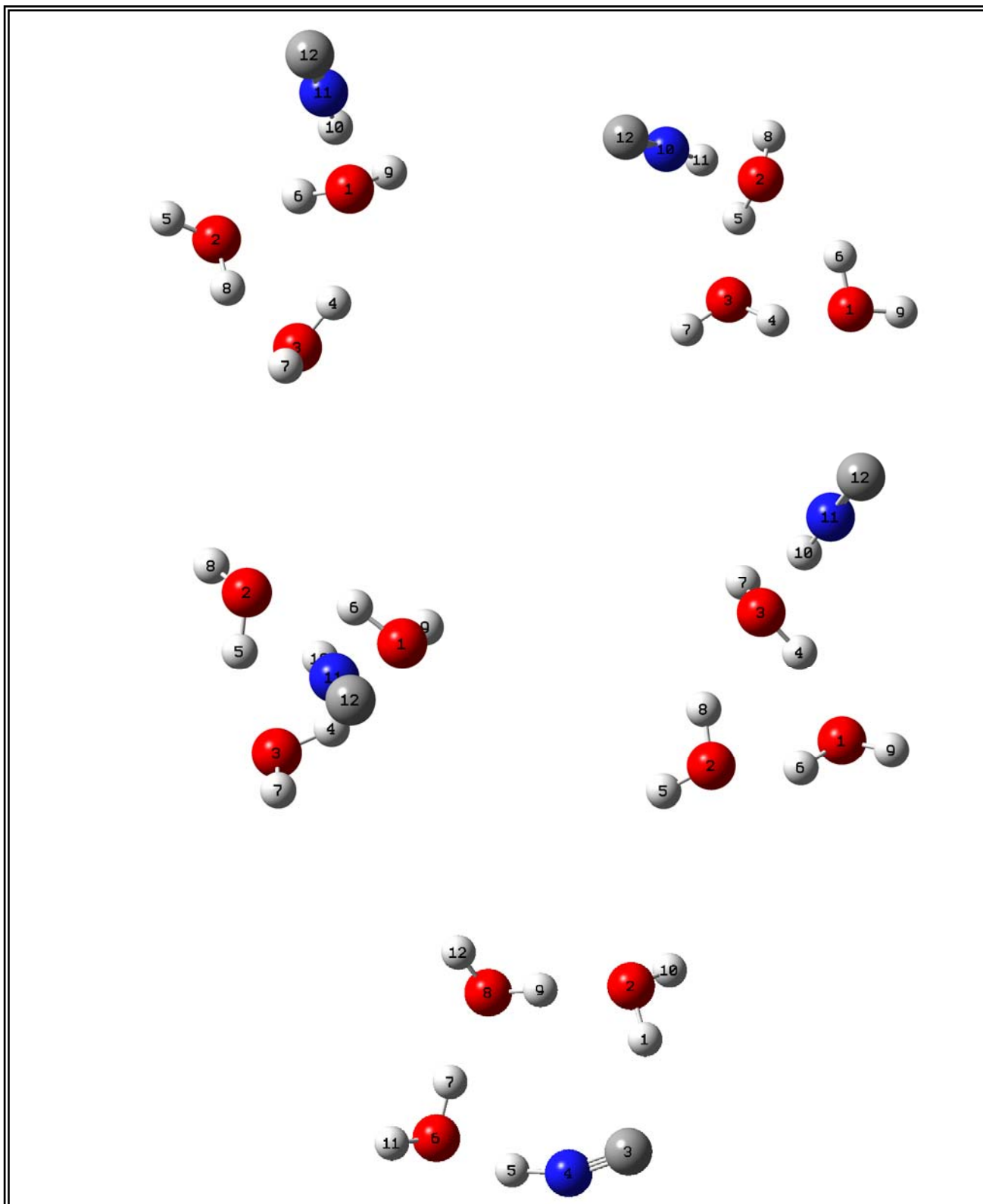


Tableau 7: L'atome H est orienté vers O₁:

Longueur de liaison (Å)	(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC	Angles (degrés)	(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
	PW91PW91	PW91PW91		(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
1-4	1.9389	2.0131	1-6-2	155.4081	159.7446
2-6	1.7516	1.6915	2-5-3	150.9447	46.1768
3-5	1.8237	3.3171	2-8-3	48.0700	148.8357
3-8	3.2850	1.8393	3-4-1	147.6674	143.3756
1-10	1.99325	1.7237	12-11-10-1	95.8454	-13.7221
1-12	4.2396	3.9330			

Tableau 8: L'atome H est orienté vers O₂:

Longueur de liaison (Å)	(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC	Angles (degrés)	(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
	PW91PW91	PW91PW91		(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
1-4	1.8239	1.8194	1-6-2	145.2866	141.5175
2-6	1.9609	2.0356	2-5-3	158.0269	159.9654
3-5	1.7380	1.6947	2-8-3	51.3036	50.6916
3-8	3.1898	3.1686	3-4-1	150.8797	150.7380
2-11	1.9875	1.7386	12-10-11-2	-111.3012	-54.5570
2-12	4.2364	3.9501			

Tableau 9: L'atome H est orienté vers O₃:

Longueur de liaison (Å)	(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC	Angles (degrés)	(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
	PW91PW91	PW91PW91		(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
1-7	1.7355	3.1705	1-6-2	148.6140	150.7661
1-4	3.1830	1.6958	2-5-3	147.3255	43.1680
3-8	3.3940	2.0371	2-8-3	46.9730	141.4422
2-6	1.8456	1.8191	3-7-1	158.0924	50.6446
3-5	1.9428	3.5005	12-11-10-3	-162.6860	79.0958
3-10	1.9749	1.7366			
3-12	4.2206	3.94814			

Tableau 10: L'atome H est orienté vers le centre du cycle (H₂O)₃:

Longueur de liaison (Å)	(H ₂ O) ₃ ...HCN	(H ₂ O) ₃HNC	Angles (degrés)	(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
	PW91PW91	PW91PW91		(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
2-6	1.8455	1.8455	1-6-2	2.3556	150.8800
3-5	1.8247	1.8248	2-5-3	153.1388	153.1388
1-4	1.8240	1.8240	3-4-1	153.2560	153.2560
10-12	2.3556	2.2184	12-11-10-1	158.2073	27.0026
1-10	2.9528	2.9262	12-11-10-2	-57.5815	-92.0774
2-10	2.6509	2.6115	12-11-10-3	-133.9038	130.3532
3-10	3.2112	3.0164	1-2-3-10	71.9073	73.9777

Tableau 11: HCN et HNC inclus dans le cycle (H₂O)₃:

Longueur de liaison (Å)	(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC	Angles (degrés)	(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
	PW91PW91	PW91PW91		(H ₂ O) ₃HCN	(H ₂ O) ₃HNC
1-3	2.0124	1.9733	3-4-5	172.405	158.5372
2-9	1.7544	1.7328	7-6-11	106.2249	106.2530
7-8	1.7540	1.6857	1-2-10	105.2448	104.8816
5-6	1.8512	1.5779	3-4-5-6	9.6814	4.2898
4-5	1.1002	1.0694	1-3-4-5	-2.5641	0.2038
3-4	1.1618	1.1736			