

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI
BOUMEDIENE (U.S.T.H.B.)**

FACULTE DE CHIMIE



Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En : CHIMIE

Spécialité: Physique Chimie Théorique Chimie Informatique

Par : IDJERI NADIA

Sujet :

***Etude quantique de processus interactionnels entre
systèmes moléculaires d'intérêt atmosphérique ou
biologique.***

Soutenu Publiquement le 17 /04 /2011, devant le Jury composé de :

M^r A. BENABOURA.....Professeur, à l'U.S.T.H.B.....Président
M^r M. NAIT ACHOUR.....Professeur, à l'U.S.T.H.B.....Directeur de Thèse
M^{lle} D. HAMMOUTENE.....Professeur, à l'U.S.T.H.BExamineur
M^{lle} O.OUAMERALI.....Professeur à l'U.S.T.H.B.....Examineur

Dédicaces

A mes très chers parents

A mon cher frère Ahcene

et ma chère sœur Sabrina

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire (L.T.M.M.), de la Faculté de Chimie de l'U.S.T.H.B, Sous la direction de Mr. M. NAIT ACHOUR, Professeur à l'U.S.T.H.B.

En premier lieu, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Madjid NAIT ACHOUR, pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente et m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et de ses connaissances en chimie quantique. Je ne saurais trop le remercier, pour ses précieux conseils, son soutien constant et pour la confiance qu'il m'a accordée.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Monsieur A. BENABOURA, Professeur à l'U.S.T.H.B, qui m'a fait le grand honneur d'accepter de présider le Jury de ce mémoire de Magister.

J'adresse mes vifs remerciements à Melle O. OUAMERALI, Professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de faire partie de ce jury et de juger ce travail.

Je remercie vivement Melle D. HAMMOUTENE, professeur à l'U.S.T.H.B pour avoir accepté d'examiner ce travail et de la critiquer.

J'adresse tout particulièrement mes remerciements à Mme N. DJEBRA-BELMESSAOUD, et Mlle K. SIDI SAID pour leur aide continue.

Mes remerciements sont adressés également à tous les enseignants de l'Ecole doctorale de Physique Chimie Théorique Chimie Informatique qui ont contribué à ma formation.

Ma profonde reconnaissance va à toute ma famille : mon père, ma mère, mon frère, ma sœur, ainsi que mon fiancé pour leur soutien, leur encouragement et pour leur contribution chacun à sa manière.

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

*Je remercie la Direction et le personnel administratif et technique de la Faculté de
Chimie pour leur soutien.*

*Je remercie également les autorités universitaires de l'U.S.T.H.B, pour nous avoir donné
les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.*

Liste des tableaux :

Tableau A1 : Longueurs de liaison (Å) dans la molécule de pyrrole.

Tableau A2 : Angles de valence (en degré) dans la molécule de pyrrole.

Tableau A3 : Energies, angles et distances d'approche entre les fragments dans le dimère pyrrolique.

Tableau A4 : Quelques valeurs des fréquences de vibration du dimère pyrrolique.

Tableau A6 : Charges portées par les atomes du dimère pyrrolique.

Tableau A7 : Longueur de liaison (en Å) et angle de valence (en degré) des fragments du pyrrole dans le complexe de l'approche notée A, et à l'état isolé.

Tableau A8 : Energies, angle et distances d'approche entre les fragments dans l'approche A.

Tableau A9 : Charges portées par les atomes dans l'approche notée A.

Tableau A10 : Longueur de liaison (en Å) et angle de valence (en degré) des fragments du pyrrole dans le complexe et à l'état isolé dans l'approche notée B.

Tableau A11 : Energies, et distances d'approche entre les fragments dans le complexe noté B.

Tableau A12 : Charges portées par les atomes dans le complexe de l'approche notée B.

Tableau A13 : $E_{(\text{complexe})}$ en u.a, $\Delta ZPVE$, $\Delta E_{\text{non corr}}$ et ΔE_{corr} en Kcal/mol pour les deux complexes A et B.

Tableau B1 : Longueurs de liaison (Å) dans la molécule d'imidazole isolé.

Tableau B2 : Angles de valence (en degré) dans la molécule de l'imidazole.

Tableau B3 : Longueurs de liaison (Å), et angle de valence (degré) de l'imidazole dans le complexe et à l'état isolé dans l'approche notée C.

Tableau B4 : Energies, et distances d'approche entre les fragments dans l'approche C.

Tableau B5 : Longueurs de liaison (Å) angles de valence (degré), de l'imidazole dans le complexe et à l'état isolé dans l'approche notée D.

Tableau B6 : Energies, et distances d'approche entre les fragments dans l'approche D.

Tableau B7 : $E_{(\text{complexe})}$ en u.a, $\Delta ZPVE$, $\Delta E_{\text{non corr}}$ et ΔE_{corr} en Kcal/mol de l'approche notée D.

Tableau B8 : Longueurs de liaison (Å) angles de valence (degré), de l'imidazole dans le complexe et isolé dans l'approche notée E.

Tableau B9 : $d_{(N-H...O)}$, $d_{(N...H-O)}$ en Å, $E_{(complexe)}$ en u.a et ΔE en Kcal/mol dans l'approche notée E.

Tableau B10 : $E_{(complexe)}$ en u.a, $\Delta ZPVE$, $\Delta E_{non\ corr}$ et ΔE_{corr} en Kcal/mol dans l'approche du complexe E.

Tableau B11 : $E_{(complexe)}$ en u.a, $\Delta ZPVE$, $\Delta E_{non\ corr}$ et ΔE_{corr} en Kcal/mol pour les trois complexes C, D et E .

Tableau C1 : Paramètres géométriques des molécules CO₂ et NH₃- angles en degré et distances en Å.

Tableau C2 : Paramètres géométriques du complexe CO₂...NH₃ (angles en degré et longueur en Å).

Tableau C3 : Quelques valeurs des fréquences de vibration du complexe CO₂...NH₃

Tableau C4 : Charges portées par les atomes du complexe CO₂...NH₃.

Tableau C5 : Energies en Kcal/mol

Tableau C6 : Paramètres géométriques du complexe (CO₂)₂...NH₃ (angles en degré et longueur en Å)

Tableau C7 : Quelques valeurs des fréquences de vibration du complexe NH₃...(CO₂)₂.

Tableau C8 : Charges portées par les atomes du complexe (CO₂)₂...NH₃.

Tableau C9 : Energies en Kcal/mol du complexe (CO₂)₂...NH₃.

Tableau C10 : Quelques valeurs des fréquences de vibration du complexe (CO₂)₃...NH₃.

Tableau C11 : Paramètres géométriques du complexe (CO₂)₃...NH₃ (angles en degré et longueurs en Å).

Tableau C12 : Charges portées par les atomes du complexe (CO₂)₃...NH₃.

Tableau C13 : Energies en Kcal/mol du complexe (CO₂)₃...NH₃.

Tableau C14 : Paramètres géométriques de la molécule CH₃NH₂ à l'état isolé (angles en degré et distances en Å).

Tableau C15 : Paramètres géométriques du complexe CO₂...CH₃NH₂ (angles en degré et longueurs en Å).

Tableau C16 : Quelques valeurs des fréquences de vibration du complexe
 $\text{CO}_2 \dots \text{CH}_3\text{NH}_2$.

Tableau C17 : Charges portées par les atomes du complexe $\text{CO}_2 \dots \text{CH}_3\text{NH}_2$.

Tableau C18 : Energies en Kcal/mol du complexe $\text{CO}_2 \dots \text{CH}_3\text{NH}_2$.

SOMMAIRE

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	1	
<i>Chapitre I</i>		
<i>I.- Introduction</i>	5	
<i>II.- Etude de la molécule de pyrrole :</i>		
<i>II.-a) Détails de Calcul</i>	7	
<i>II.-b) Résultats obtenus</i>	7	
<i>III.-Le dimère du pyrrole.....</i>		10
<i>IV.- Adsorption d'une molécule d'eau sur le dimère du pyrrole :</i>		
<i>IV-a.- Introduction</i>	16	
<i>IV-b.- Description des approches des fragments</i>	17	
<i>IV-c.- Résultats et discussion</i>	20	
<i>IV-d.-Calcul de la BSSE et de la ZPVE</i>		
<i>IV-d-a) La BSSE (Basis Set Superposition Error)</i>	27	
<i>IV-d-b) La ZPVE (Zéro Point Vibrational Energy)</i>	28	
<i>V.- Adsorption des molécules d'eau sur la molécule d'imidazole :</i>		
<i>V – a.-Introduction</i>	30	
<i>V.b₁) Etude de la molécule imidazole</i>	30	
<i>V. b₂)-Description géométrique des approches.....</i>	33	
<i>V-c.-Résultats et discussions</i>	36	
<i>VI.-Conclusion</i>		44

Sommaire

Chapitre II

<i>I.- Introduction.....</i>	<i>45</i>
<i>II. Détails de Calcul</i>	<i>46</i>
<i>III.- Résultats et discussion :</i>	
<i>III-a- Etude des molécules CO₂ et NH₃</i>	<i>46</i>
<i>III-b- Description de la structure du complexe CO₂...NH₃</i>	<i>47</i>
<i>III-c- Description énergétique du complexe CO₂...NH₃</i>	<i>51</i>
<i>III-d- Description de la structure du complexe (CO₂)₂...NH₃</i>	<i>53</i>
<i>III-e- Description énergétique du complexe (CO₂)₂...NH₃</i>	<i>57</i>
<i>III-f-Description de la structure du complexe (CO₂)₃...NH₃</i>	<i>58</i>
<i>III-g- Description énergétique du complexe (CO₂)₃...NH₃</i>	<i>62</i>
<i>VI.- Etude de la molécule CO₂ et CH₃NH₂</i>	
<i>VI-a-Description de la structure du complexe CO₂...CH₃NH₂</i>	<i>64</i>
<i>VI-b- Description énergétique du complexe CO₂...CH₃NH₂</i>	<i>69</i>
<i>V-Conclusion</i>	<i>70</i>
<i>IV-Conclusion générale</i>	<i>71</i>

Introduction Générale

Introduction :

Le pyrrole est le représentant le plus important, des hétérocycles aromatiques azotés, il peut être formé pendant la décomposition des polypeptides, tels que la caséine ou la gélatine [1] Il n'est pas présent dans les protéines qui sont formées récemment, mais il est produit quand les lipides s'oxydent comme le 4,5-époxy-2-alkenal et le 4,5-époxy-2-heptanal [2]. On le trouve comme composé parent de l'hémoglobine, de la chlorophylle, dans l'anneau corin de la vitamine B12, et dans beaucoup d'autres composés qui sont des substances biologiquement actives. [3] Il trouve diverses applications du fait qu'il constitue un élément structural utile dans la chimie médicinale [4] : il intervient dans le développement de drogues pour le traitement de l'antibactérien, antiviral, anti-inflammatoire, anti tumoral et antioxydant [5]. Il est d'une classe fortement souple des intermédiaires dans la synthèse des produits naturels, aussi bien dans la chimie des hétérocycles [6] que dans le domaine des sciences des matériaux [7].

Les systèmes tels que le pyrrole et ses dérivés, sont souvent considérés en tant que modèles simplifiés pour la recherche sur les propriétés photochimiques et photo physiques des biomolécules importantes telles que l'ADN et les acides aminés aromatiques [8]. Le noyau pyrrolique intervient dans beaucoup de voies synthétiques [9] Ses dérivés peuvent également participer à la réaction de cycloaddition (Diels-Alder) et intervenir comme catalyseur en jouant le rôle d'acide de Lewis [10].

-Le pyrrole nommé aussi amidol hétérocyclique, participe largement dans la formation de macrosystèmes biomoléculaires, tout comme dans la formation de complexes caractérisés par la présence de liaisons hydrogènes. Il a été identifié dès 1942 par LORD et MILLER [11]. Cette liaison hydrogène qui se manifeste à chaque fois que des ligands de forte électronégativité (O ou N le plus souvent) sont associés à l'hydrogène. Bien que plus faible que la liaison covalente, la liaison hydrogène est d'une importance considérable en chimie et en biochimie. Le concept de Nebenvalenz édité en 1902 par WERNER [12] et les atomes de pont hydrogène employés en 1933 par ATSBURY [13] étaient l'une des premières pierres dans la description du phénomène défini plus tard comme pont hydrogène ou liaison hydrogène [14]. Parmi

les phénomènes physico-chimiques liés à ce type de liaison, on trouve le phénomène d'adsorption.

Le terme adsorption est apparu, et introduit pour la première fois par KASER en 1881[15] pour suggérer l'état des gaz sur les surfaces libres, par opposition à l'adsorption gazeuse où les molécules du gaz pénètrent dans la masse du solide adsorbant.

L'adsorption est provoquée par des forces qui agissent entre le solide et les molécules du gaz. Ces forces sont de deux natures : physique et chimique et donnent naissance à une adsorption nommée physisorption (ou adsorption de Van der Waals) ou chimisorption. [16]. En fait, en 1909, Mc BAIN avait proposé le terme sorption pour englober ces deux phénomènes d'adsorption [17]

La chimisorption résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électron entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée.

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction (forces de type Van der Waals) entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée. Elle s'effectue sans formation de liaison chimique (autrement dit, sans réaction chimique). [18]

A côté du pyrrole comme hétérocycle azoté délocalisé, on trouve l'imidazole. Ce dernier, ainsi que ses dérivés, ont occupé une place unique dans le domaine de la chimie médicinale. Ils ont un large éventail d'activités biologiques. Ce sont des analgésiques bien connus [19] comme anti-inflammatoires [20], antiparasitaires [21], plaquette inhibiteurs [22], antiépileptiques [23] et comme pesticides dans la chimie des plantes [24].

L'imidazole intervient dans de nombreux médicaments tels que la décarbazine, [25] métronidazole, [26] cimétidine, [27] flumazénil, [28] thyrolibérine, [29] méthimazole, [30] pilocarpine,[31] et etomidate,[32] qui sont utilisés comme anticancéreux, antibiotiques, anti ulcération et comme biocatalyseur. L'imidazole est considéré comme site actif de l'histidine d'acide aminé [33,34].

Etant donné que l'hétérocycle constitue le squelette de base pour une grande variété de composés d'intérêt chimique, biologique, pharmacologique et industriel [35], la chimie hétérocyclique et aromatique est devenue le centre d'intérêt d'une grande communauté de chimistes expérimentateurs et théoriciens. Parmi ces intérêts, l'adsorption constitue un phénomène très important du fait que les complexes qui en résultent sont souvent considérés comme des intermédiaires réactionnels dans de nombreux processus physicochimiques.

La première partie du travail présenté dans ce mémoire, constitue un prolongement de celui réalisé antérieurement au sein de notre équipe [36]. Nous y aborderons le problème de l'adsorption d'une molécule, en l'occurrence la molécule d'eau, sur un support constitué de deux cycles pyrroliques. Nous étendrons cette étude en utilisant l'imidazole comme adsorbant. Nous nous intéresserons, en particulier, à l'étude de l'influence des atomes d'azote sur l'orientation relative des différents substrats. Différentes approches de ces derniers seront donc considérées.

La demande énergétique augmente d'année en année, elle est presque totalement satisfaite par des combustibles fossiles. Ceci implique des problèmes environnementaux concernant non seulement les polluants nocifs tels que les SO_x, et les polluants locaux, mais également les gaz à effet de serre, particulièrement le dioxyde de carbone CO₂. [37]

Le (CO₂) est largement identifié comme gaz à effet de serre important contribuant au réchauffement climatique global. Ce gaz est produit en grande quantité dans le monde par des industries importantes, y compris la production d'électricité. Il y a plusieurs techniques pour piéger le CO₂, y compris l'absorption chimique, l'absorption physique, l'adsorption physique et la séparation avec membranes [38].

La technique d'adsorption a trouvé une application large en raison de plusieurs avantages : l'opération reste simple, le rétablissement et la réutilisation faciles de cette technique plusieurs fois [39]

Parmi les adsorbants puissants de CO₂ on cite les amines [40], mais, le plus souvent, ce processus s'accompagne d'une véritable réaction chimique. L'utilisation de NH₃ pour la capture du dioxyde de carbone a été brevetée en 2006 par Eli GAL [41]. Nous nous proposons, dans ce deuxième chapitre, de considérer les interactions entre la molécule CO₂ et le groupement amine. Nous essayerons de voir dans quelle mesure ce type d'interaction conduit à un complexe stable, sans réaction chimique.

Chapitre : I

Adsorption de molécules d'eau sur des surfaces azotées délocalisées

I.- Introduction :

La chimie du pyrrole et de ses dérivés connaît un grand développement ces dernières années en raison de l'intérêt et de l'abondance croissante de composants pyrroliques dans les produits naturels, pharmaceutiques et de nouveaux matériaux [42]. Etant un anneau aromatique hétérocyclique qui sert de bloc fonctionnel de base aux biomolécules, on s'attend à ce que l'étude sur le modèle de son association en complexe, fournisse des informations concernant les interactions aromatiques qui ont lieu dans les systèmes biologiques [43].

Signalons que la géométrie du dimère de la molécule de pyrrole a été mise en évidence expérimentalement par COLUMBERG et BAUDER à partir du spectre de rotation pur. Ces auteurs ont constaté que le composé a une structure T-Shaped (voir figure 1), avec un angle d'intersection entre les deux plans moléculaires valant 55.42° inférieur à celui trouvé dans le cas du dimère du benzène, [44]. Cette étude expérimentale a été reprise théoriquement en 1999 par H. PARK et S. LEE, en utilisant les méthodes MP2 et RHF [45]. Les résultats théoriques relatifs à la structure géométrique du dimère du pyrrole, obtenus par ces auteurs, sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement par COLUMBERG et BAUDER. Avant d'aborder le phénomène de l'adsorption, proprement dit, d'une molécule d'eau sur le système du dimère pyrroliques, nous nous proposons de traiter, en premier lieu, la molécule de pyrrole isolée, au moyen des méthodes DFT/PW91 et MP2 ainsi que le dimère du pyrrole. Les résultats obtenus pour ces deux systèmes seront comparés entre eux et avec les résultats expérimentaux disponibles. Cela nous permettra de nous conforter dans notre choix de la méthode théorique à utiliser dans la suite de notre travail.

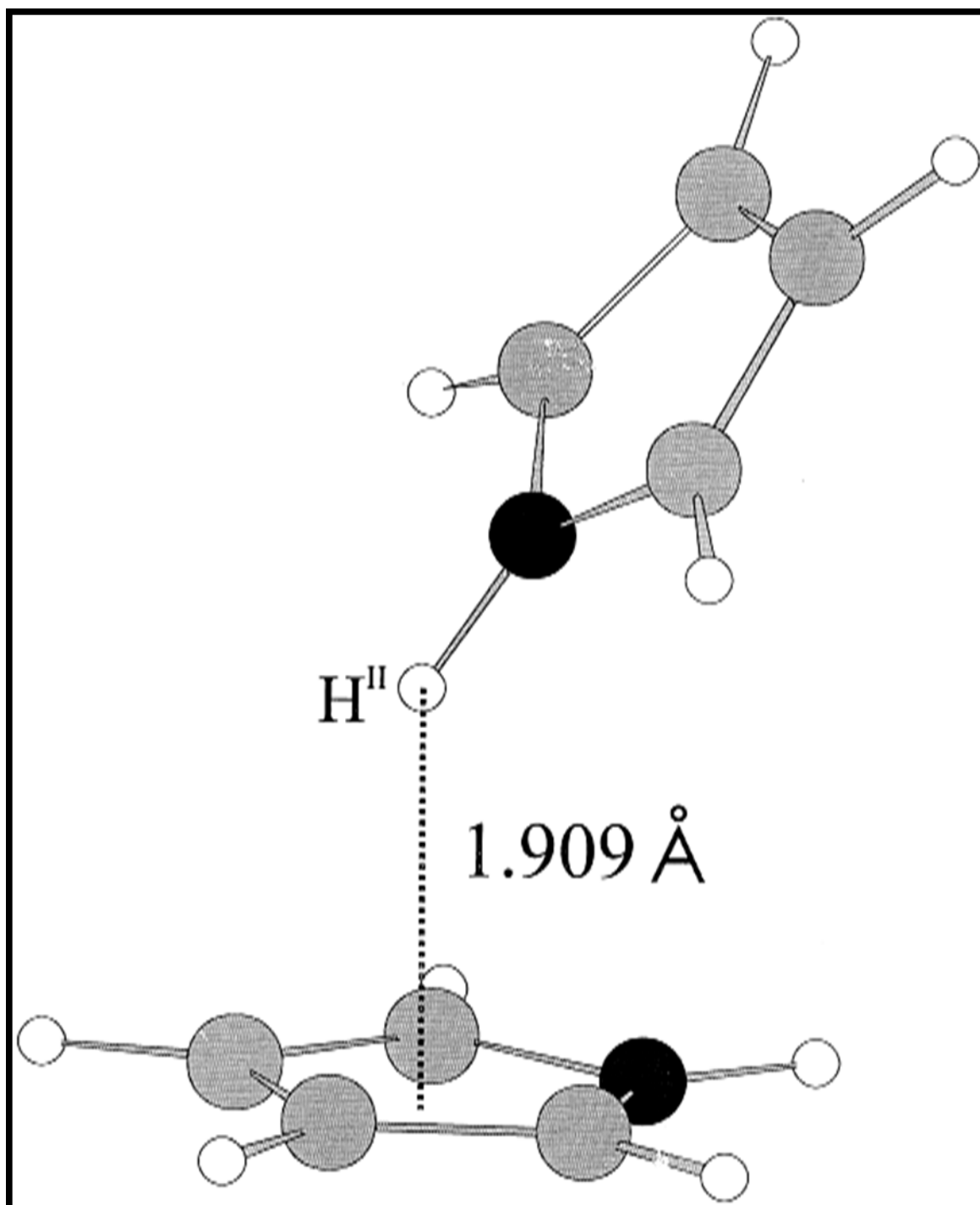


Figure1 : le dimère du pyrrole.

-II.- Etude de la molécule de pyrrole :

II.-a) Détails de Calcul :

Les travaux antérieurs [36] ont montré que la méthode DFT/PW91 [46] fournit d'excellents résultats dans la plupart des systèmes liés par liaison hydrogène. Nous nous proposons, par conséquent, d'utiliser cette fonctionnelle de la DFT, en utilisant une base multiple zéta augmentée de fonctions de polarisation et de fonctions diffuses, base notée: 6-311G(spd) [36]. La chaîne de programmes Gaussian 2003 est ensuite utilisée pour mener à bien nos calculs. [47]

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) propose une approche totalement différente du traitement de la corrélation électronique. Les méthodes de la DFT ont acquis une popularité grandissante durant ces dernières années et elles constituent une alternative de choix aux méthodes ab initio. Les théorèmes de HOHENBERG et KOHN sont à la base des méthodes de cette méthode [48]. La DFT utilise la densité électronique en lieu et place de la fonction d'onde à n électrons comme variable du système; l'énergie E y apparaît donc comme étant une fonctionnelle (une fonction de fonction) de la densité électronique ρ et s'écrit $E[\rho]$. Parmi ces fonctionnelles on note la fonctionnelle d'échange PW91 [49] mise au point par PERDEW et WANG en 1991, et qui est basée sur celle de Becke (B88) [50] donne de meilleurs résultats, et une meilleure description pour le type de système qui nous intéresse dans le présent travail.

II.-b) Résultats obtenus :

L'optimisation de la molécule du pyrrole isolé au moyen des méthodes DFT/PW91, et MP2, toutes deux avec la base 6-311G (spd) a conduit aux valeurs des paramètres géométriques présentés dans les tableaux A1 et A2, conformément à la formule de la molécule présentée dans la figure 2. Dans ces tableaux figurent également les valeurs expérimentales de ces paramètres, pour comparaison.

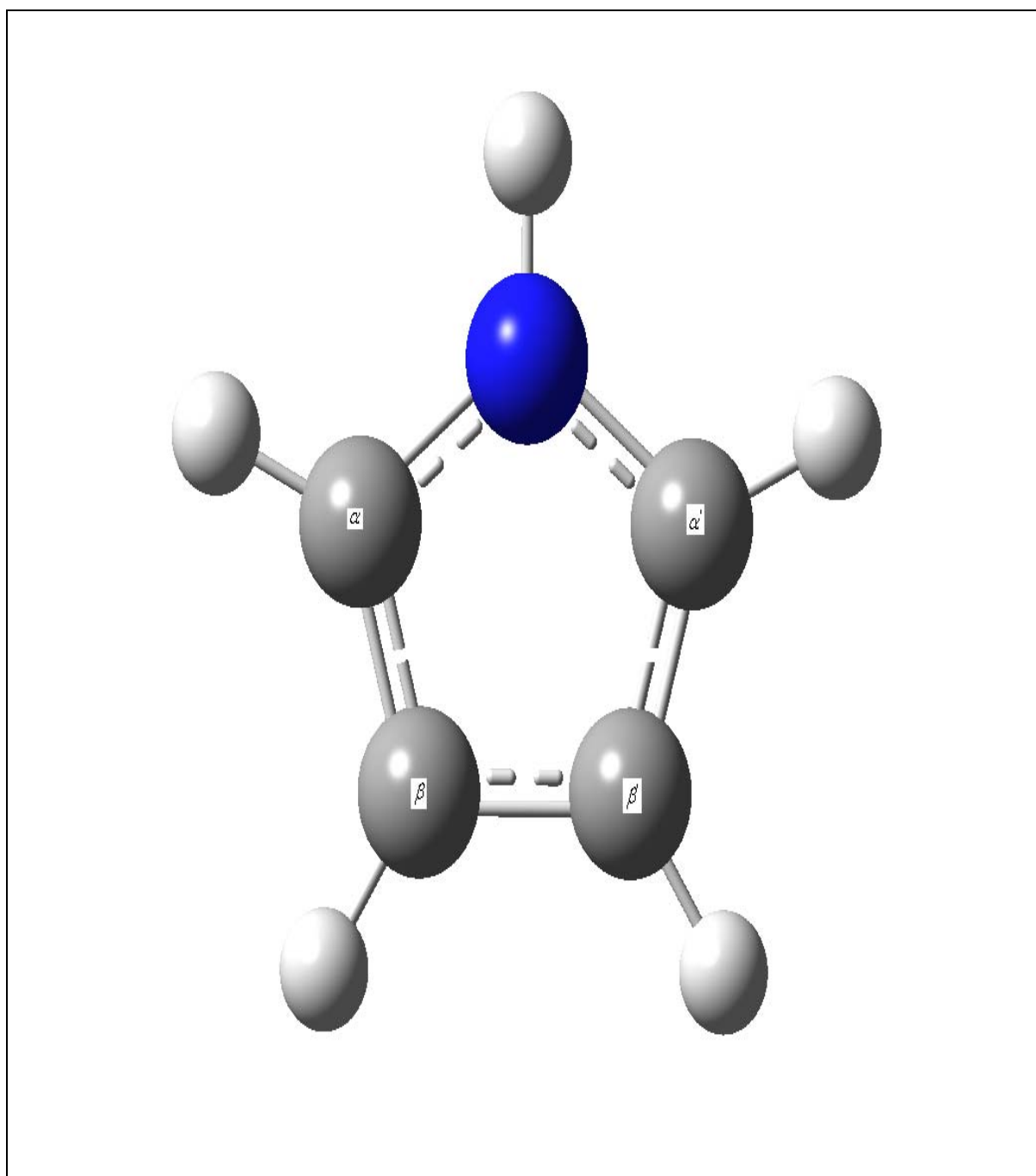


Figure 2 : molécule du pyrrole

Tableau A1 : Longueurs de liaison (Å) dans la molécule de pyrrole.

liaison	Longueur		
	PW91	MP2	Exp ^(a, b)
C _α -N	1.377	1.374	1.370
C _α -C _β	1.383	1.387	1.382
C _β -C _{β'}	1.424	1.421	1.417
H-N	1.010	1.006	0.996
H-C _α	1.082	1.077	1.076
H-C _β	1.083	1.077	1.077

(a) : Références [51] et [52].

(b) : Référence [53].

Tableau A2: Angles de valence (en degré) dans la molécule de pyrrole.

Les angles	Les valeurs des angles de valence		
	PW91	MP2	Exp ^(d)
C _α -N-C _{α'}	109.953	110.220	110.269
C _α -C _β -C _{β'}	107.494	107.505	107.462
N-C _α -C _β	107.528	107.383	107.404
N-C _α -H	121.183	121.233	121.189
C _α -C _β -H	125.631	125.456	125.458
H-N-C _α	125.023	124.889	124.866

(d) : Référence [54].

L'analyse des résultats des deux tableaux A1 et A2 révèle que les valeurs des longueurs des liaisons obtenues théoriquement avec les deux méthodes DFT/PW91 et MP2 pour la molécule pyrrole à l'état isolé, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il en est de même pour les angles de liaison pour cette molécule.

III.-Le dimère du pyrrole :

Les deux cycles sont initialement orientés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre (le plan du premier cycle est perpendiculaire au plan du second cycle) : un angle α formé par le centre du plan d'un cycle, l'atome N de ce même cycle et l'atome H lié à l'atome N de l'autre cycle permet de repérer les deux cycles l'un par rapport à l'autre. Une autre donnée importante pour situer les deux cycles l'un relativement à l'autre est la distance d entre l'atome H lié à l'azote d'un cycle et le centre de l'autre cycle. Le schéma du système du dimère pyrrolique ainsi obtenu est présenté dans la figure 3.

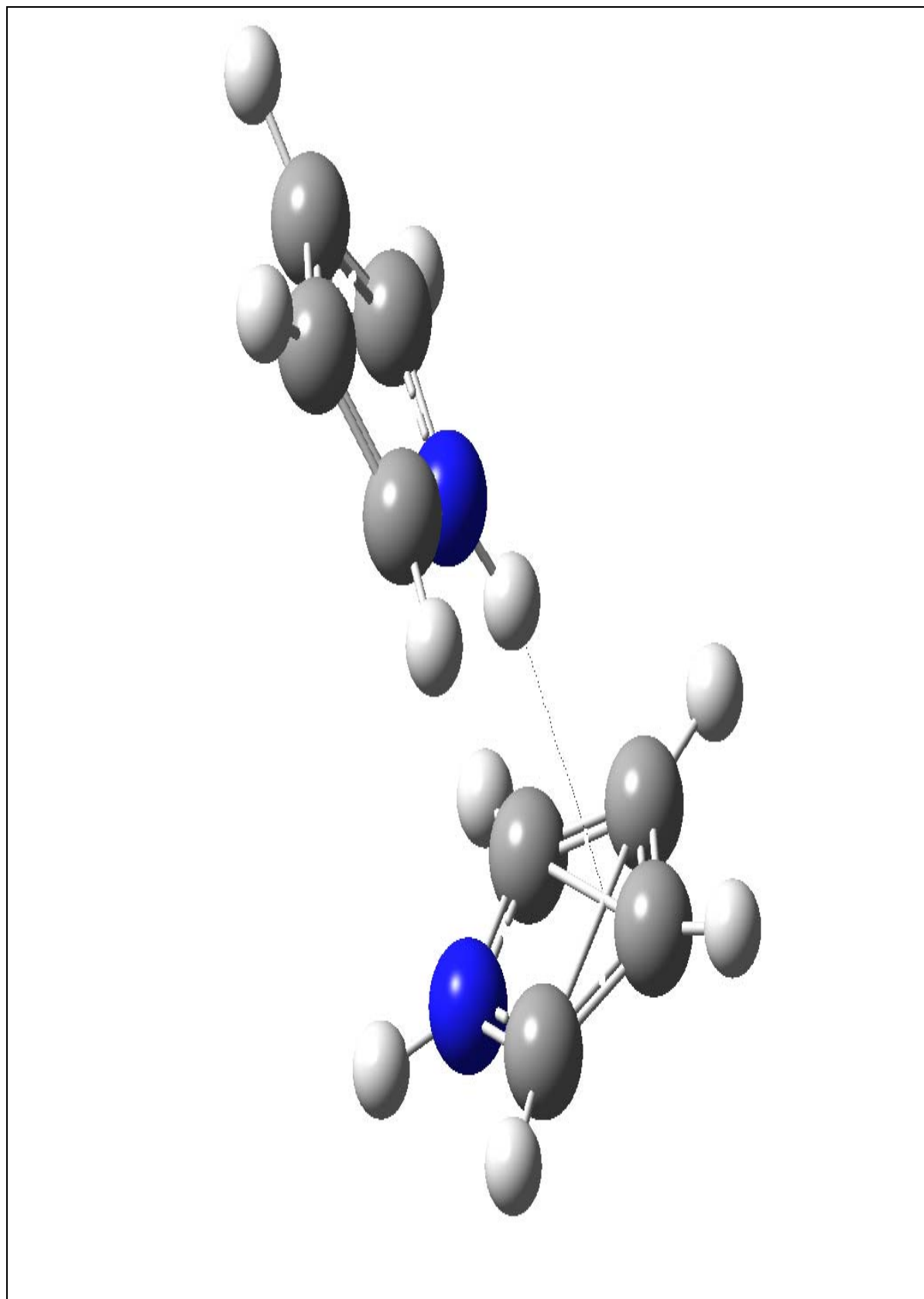


Figure 3 : Structure de départ du dimère du pyrrole.

L'optimisation totale de cette structure formée des deux cycles pyrroliques, a conduit aux résultats présentés dans le tableau A3. Dans ce tableau, nous avons noté $E_{(\text{pyrrole})}$, $E_{(\text{complexe})}$, ΔE , respectivement l'énergie de la molécule de pyrrole isolée, l'énergie du dimère pyrrolique et l'énergie de liaison non corrigée de la BSSE (Basis Set Superposition Error- voir plus loin) dans celui-ci α et d ont les mêmes significations que celles données précédemment pour ces grandeurs.

Tableau A3 : Energies, angles et distance d'approche entre les fragments dans le Dimère du pyrrole.

Méthode	$E_{(\text{pyrrole})}$ (u.a)	$E_{(\text{complexe})}$ (u.a)	α (degré)	d (Å)	ΔE (kcal.mol ⁻¹)
PW91	-210.150	-420.308	96.703	2.340	4.455

La valeur obtenue pour l'angle α montre que les deux cycles pyrroliques ne sont pas perpendiculaires : les deux plans déterminés par les deux cycles font entre eux un angle qui s'écarte légèrement de 90°. Ce résultat est conforme à celui obtenu par COLUMBERG et BAUDER [44] d'une part et par H. PARK et S. LEE [45] d'autre part. Par ailleurs, les valeurs obtenues pour la distance d'approche d entre les fragments et l'énergie de liaison ΔE montrent qu'il s'établit entre les deux fragments un véritable lien hydrogène entre le système π de l'un des cycles et l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote de l'autre cycle de ce dimère.

Un calcul des fréquences de vibration effectué sur le dimère pyrrolique optimisé, nous a permis de vérifier que ce système est tout à fait stable, ainsi que le montrent les premières valeurs de ces fréquences consignées dans le tableau A4.

Tableau A4 : Quelques valeurs des fréquences de vibration du dimère pyrrolique.

Fréquences (cm ⁻¹)	15.114	33.972	35.045	49.824	79.527 ...
--------------------------------	--------	--------	--------	--------	------------

Dans le tableau A5, sont présentés les paramètres géométriques du dimère du pyrrole obtenus en DFT/PW91. Ces résultats sont comparés, dans ce même tableau, à ceux obtenus pour le pyrrole isolé.

Tableau A5 : Valeurs des longueurs de liaison (Å) et des angles de valence (degré) dans le dimère du pyrrole.

Liaisons	Longueurs		Angles	Valeurs	
	Dimère pyrrolique	Pyrrole isolé		Dimère pyrrolique	Pyrrole isolé
C _α -N	1.376	1.377	C _α -N-C _α '	109.899	109.953
C _α -C _β	1.385	1.383	C _α -C _β -C _β '	107.311	107.494
C _β -C _β '	1.429	1.424	N-C _α -C _β	107.738	107.528
H-N	1.017	1.010	N-C _α -H	121.275	121.183
H-C _α	1.086	1.082	C _α -C _β -H	125.930	125.631
H-C _β	1.083	1.083	H-N-C _α	125.050	125.023

L'analyse des résultats présentés dans le tableau A5 nous permet de constater un léger allongement des liaisons H-N, H-C_α et C_β-C_β'; les autres liaisons ne subissent pas de modification notable, en passant du pyrrole à son dimère. En ce qui concerne les angles de valence, nous notons une faible fermeture des angles C_α-N- C_α', C_α-C_β-C_β', et une faible ouverture des angles :N-C_α-H , C_α-C_β-H, H-N-C_α et N-C_α-C_β.

Ces observations s'expliqueraient par le fait qu'il s'établit entre les deux cycles une liaison hydrogène entre l'atome H lié à l'azote d'un cycle pyrrolique et le système π de l'autre cycle.

L'importance de la liaison hydrogène entre l'hydrogène lié à l'atome d'azote du premier monomère et le système π du deuxième monomère est examinée. La stabilité de ce complexe est, en fait, due à la présence de la liaison hydrogène qui s'est établie entre l'hydrogène lié à l'atome d'azote du premier cycle pyrrolique et le nuage électronique π du deuxième pyrrole. Notre valeur de la distance d entre les deux monomères de 2.340 Å. Celle-ci est légèrement différente de celle trouvée par H.Park et S.Lee, soit 1.99 Å. Notre valeur de la longueur N-H valant 1.017 Å, à l'équilibre est en parfait accord avec celle trouvée par H.Park et S.Lee, employant la méthode MP2 et la base 6-31G**.

Afin de compléter notre étude sur le dimère du pyrrole, nous avons jugé utile de calculer les charges, selon Mulliken, portées par les atomes dans ce système. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau A6. Pour comparaison, nous avons fait figurer dans la dernière colonne de ce tableau les charges portées par les atomes du pyrrole isolé.

Tableau A6 : Charges portées par les atomes.

Atome	Charges		
	Dimère du pyrrole (*)		Pyrrole isolé
	1 ^{er} cycle	2eme cycle	
N	-0.440	-0.661	-1.288
H	0.326	0.341	0.328
C _α	0.070	0.091	0.398
C _β	-0.252	-0.278	-0.163
H _α	0.134	0.193	0.114
H _β	0.092	0.167	0.130
Somme des charges du cycle	-0.804	-1.035	-0.818

(*) le premier cycle désigne le fragment dont l'atome H est orienté vers le centre du second cycle.

Les résultats du tableau A6 montrent que la charge positive de l'atome d'hydrogène engagé dans la liaison hydrogène est plus grande relativement à celle de l'atome H lié à l'atome N du pyrrole isolé et par rapport à celle du même atome H du premier cycle pyrrolique. D'autre part, on note une forte charge négative du second cycle vers lequel est lié le premier. Ces observations auxquelles s'ajoute la valeur de la distance entre l'atome H du premier cycle au centre du second cycle, qui est de 2.34 Å, montrent de manière claire qu'il s'établit entre les deux cycles un vrai lien de type hydrogène.

Conclusion :

L'analyse détaillée de l'énergie de liaison, des distances inter-cycles dans le bipyrrrole, sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et avec ceux obtenus,

théoriquement au moyen de la méthode MP2 par H.PARK, S.LEE. Notre étude théorique a montré que, comme dans le cas d'autres dimères dans lesquels des liaisons hydrogène sont impliquées, la stabilité du dimère du pyrrole s'effectue avec une légère contribution de transfert de charge de l'atome H vers le cycle vers lequel pointe cet atome H : la quantité de charge ainsi transférée, bien que faible, est très significative.

IV.- Adsorption d'une molécule d'eau sur le dimère du pyrrole :

IV-a.- Introduction :

En raison de l'importance des forces intermoléculaires en liaison hydrogène dans des sujets chimiques et biologiques, l'étude des clusters formés avec des molécules H₂O est le thème le plus actuel dans ce domaine de recherche. H₂O est une petite molécule, avec des propriétés uniques, c'est la liaison hydrogène, en grande partie qui est responsable de ses propriétés [55 ,63]. Les complexes formés par H₂O avec les petites molécules présentes dans des systèmes biologiques sont particulièrement intéressants car la liaison hydrogène est l'interaction fondamentale de la biochimie. [64] Plusieurs études concernant des molécules associées à H₂O, ont été largement menées, à l'exemple du complexe pyrrole-H₂O qui est l'un des agrégats qui jouent un grand rôle dans une variété importante de disciplines telle que la chimie biologique et médicale [65]. Dans cette partie nous allons étudier l'adsorption de H₂O sur le dimère pyrrolique présenté précédemment. La première question à laquelle nous tenterons de répondre est de savoir si cette molécule d'eau s'adsorbe sur un tel système, tout comme nous tenterons d'analyser et d'étudier les complexes qui seront éventuellement formés, aussi bien d'un point de vue énergétique que d'un point de vue structural. Nous aborderons ce problème dans le cadre du modèle de la supermolécule.

La correction de la superposition de base et de l'énergie de vibration au point zéro seront prises en compte dans notre évaluation des énergies de liaison dans les complexes qui en résulteraient. La méthode DFT/PW91 et la base triple zéta augmentée de fonctions de polarisation et de fonctions diffuses [66], seront utilisées pour cela. Deux approches nous apparaissent, d'emblée, probables, lors d'une adsorption d'une molécule d'eau sur le support du dimère pyrrolique.

IV-b.- Description des approches des fragments :

Dans l'approche notée A, les deux cycles pyrrolique sont initialement orientés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre, avec la présence d'une molécule de H₂O entre ces deux derniers. L'atome d'oxygène de la molécule de H₂O est orienté vers l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote du premier cycle pyrrolique avec une distance d'approche d , faisant un angle linéaire O-H-N. Les deux atomes d'hydrogène de la molécule H₂O sont orientés perpendiculairement au centre du plan du deuxième cycle pyrrolique. Après une optimisation géométrique, le deuxième cycle pyrrolique a subi un changement de position dans le plan porté initialement, il est dans le même plan que le premier cycle pyrrolique ainsi que la molécule d'eau qui se trouve entre ces deux derniers. Les deux hydrogènes des deux cycles pyrroliques qui sont liés à l'atome d'azote sont à égale distance de l'atome d'oxygène de la molécule H₂O, les deux distances sont respectivement $d_{1(O...H-N)}$ et $d_{2(O...H-N)}$. β est l'angle droit (N-H-O) formé entre l'atome d'azote, l'hydrogène lié à cet atome et l'atome d'oxygène de H₂O, il est le même pour les deux cycles. Cet ensemble : molécule d'eau-dimère du pyrrole, dans cette approche notée A, est représenté par la figure 4.

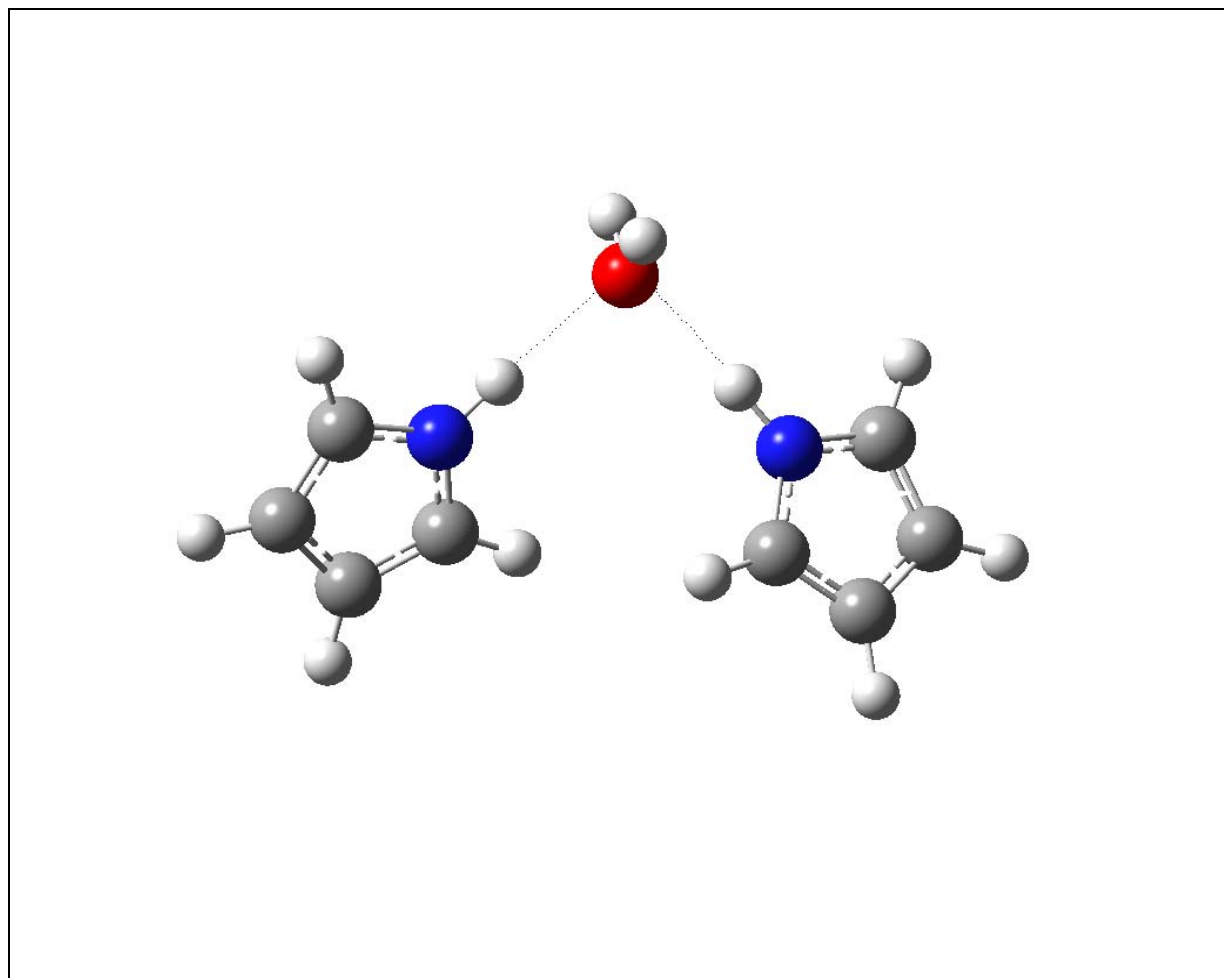


Figure 4 : 1^{ère} approche : dimère pyrrolique... H₂O (approche A)

Dans l'approche notée B les deux cycles sont initialement orientés perpendiculairement, l'un par rapport à l'autre, avec la forme du dimère étudié précédemment, entre ce dimère, on a introduit une molécule d'eau. Dans cette approche, l'un des atomes d'hydrogène de cette dernière molécule est orienté vers le centre du plan d'anneau du premier pyrrole avec une distance d_2 ; l'atome d'oxygène, quant à lui, est orienté vers l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote du deuxième cycle pyrrolique avec une distance d_1 . L'hydrogène lié à l'atome d'azote du premier cycle présente une distance d_3 avec le centre du deuxième cycle pyrrolique, ainsi que le montre la figure 5.

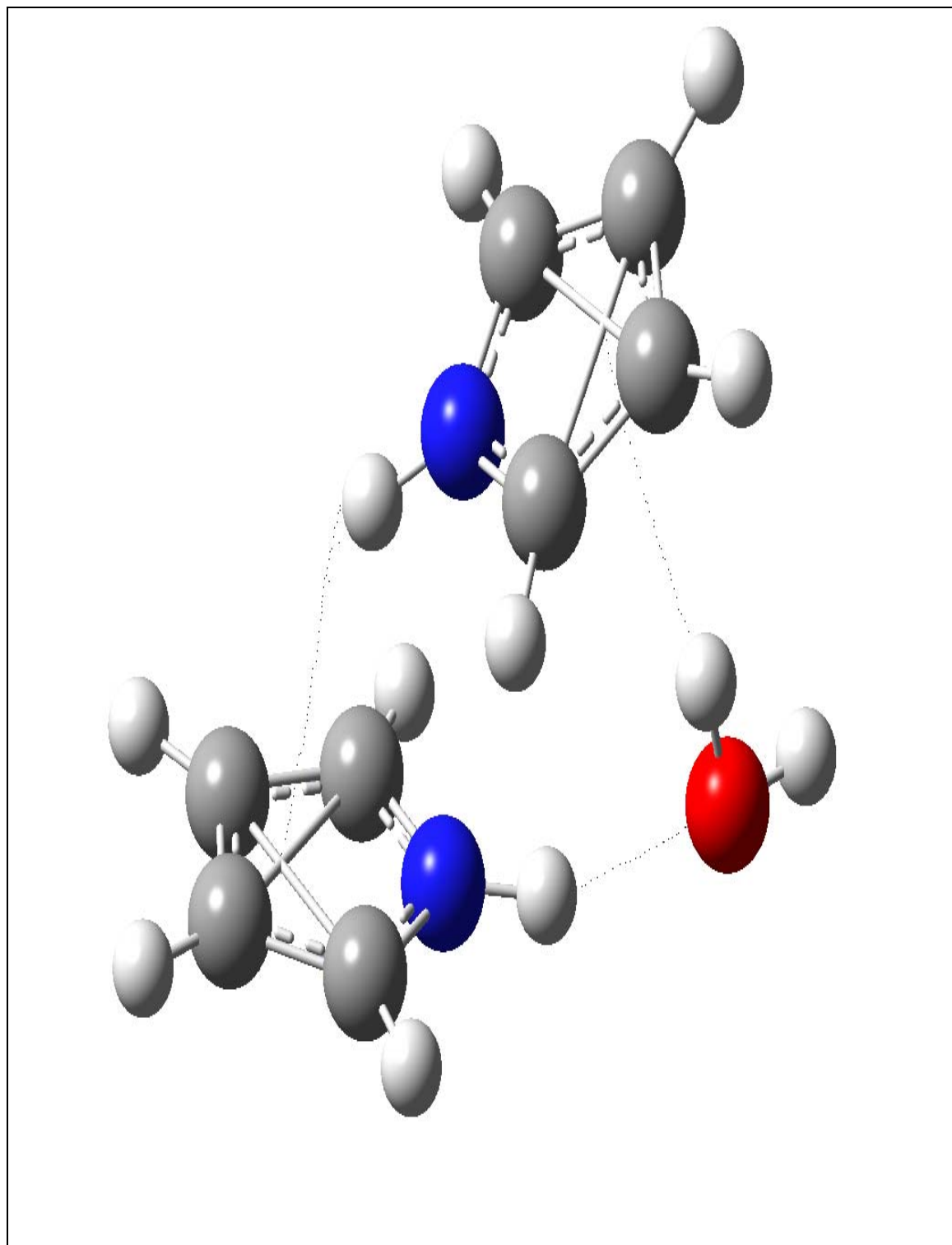


Figure5 :2eme approche :dimère pyrrolique...H₂O (Approche B)

IV-c.- Résultats et discussion :

Les résultats obtenus pour l'optimisation des deux systèmes avec la méthode DFT/PW91 employant la base 6-311G (spd) sont représentés dans les tableaux A7 et A8, dans le cas de l'approche A et dans les tableaux A9 et A10 dans celui de l'approche B. on a noté $E_{\text{(pyrrole)}}$, $E_{\text{(complexe)}}$, $E_{\text{(H}_2\text{O)}}$ et ΔE respectivement, l'énergie de la molécule de pyrrole isolée, l'énergie du dimère pyrrolique- H₂O, énergie de la molécule H₂O et l'énergie de liaison non corrigée de la BSSE et du ZPVE. Dans ces tableaux, β , d_1 (O...H-N), d_2 (O..H-N) ont les mêmes significations que celles données précédemment pour ces grandeurs, de même pour les distances d_1 , d_2 et d_3 dans l'approche notée B.

Tableau A7: Longueur de liaison (en Å) et angle de valence (en degré) des fragments du pyrrole dans le complexe de l'approche notée A, et à l'état isolé.

Liaison	valeurs			Angle	Valeurs		
	Complexe	Pyrrole ^(a) ...H ₂ O	Pyrrole isolé		Complexe	Pyrrole ^(a) ...H ₂ O	Pyrrole isolé
C _α -N	1.377	1.377	1.377	C _α -N-C _α '	109.691	109.656	109.953
C _α -C _β	1.384	1.389	1.383	C _α -C _β -C _β '	107.390	107.266	107.494
C _β -C _β '	1.424	1.427	1.424	N-C _α -C _β	107.763	107.906	107.528
H-N	1.017	1.023	1.010	N-C _α -H	121.149	124.966	121.183
H-C _α	1.083	1.086	1.082	C _α -C _β -H	125.708	131.354	125.631
H-C _β	1.083	1.087	1.083	H-N-C _α	125.154	125.172	125.023

(a) Voir référence [36]

L'analyse des résultats du tableau A7 nous permet de dire qu'il y a un léger allongement de la liaison H-N par rapport au pyrrole isolé, mais moins étendue que celle du système pyrrole... H₂O. Ceci constitue un indice de l'établissement de la liaison hydrogène en l'atome H lié à l'atome N du pyrrole et l'atome O de la molécule H₂O et

dénote que cette liaison serait plus forte que celle qui intervient dans le système pyrrole...H₂O. La liaison C_α-C_β a subi un léger allongement par rapport au pyrrole isolé et un léger raccourcissement par rapport au système pyrrole... H₂O. Par contre, les liaisons H-C_α et H-C_β ont subi un léger raccourcissement par rapport au pyrrole isolé ainsi que par rapport au système pyrrole H₂O. Ces constatations confirment bien que la liaison hydrogène H₂O...H-N est établie, comme le confirme, par ailleurs, l'allongement de la liaison N-H du cycle pyrrolique qui passe de 1.013 à 1.017 Å dans le complexe et la fermeture des angles C_α-N- C_α et C_α-C_β-C_β' et l'ouverture des angles N-C_α-C_β, H- C_α-N et C_α-C_β-H.

L'angle N-H-O est par ailleurs égale à 177 degrés, proche de la linéarité.

Le calcul des fréquences de vibration estimé au moyen de la méthode DFT/PW91 pour ce complexe, a montré qu'il n'y a aucune fréquence négative (fréquence imaginaire), cela confirme que notre complexe est tout à fait stable.

Tableau A8 : Energies, angle et distances d'approche entre les fragments dans l'approche A.

$d_{1(O...H-N)}$ (Å)	$d_{2(O...H-N)}$ (Å)	β (degré)	$E_{(H_2O)}$ (u.a)	$E_{(pyrrole)}$ (u.a)	$E_{(complexe)}$ (u.a)	$\Delta E_{\text{non corr}}$ (Kcal/mol)
2.050	2.050	177	-76.433	-210.150	-496.742	6.902

Nous notons que les valeurs obtenues pour les distances $d_{1(O...H-N)}$, $d_{2(O...H-N)}$ dans le tableau A8 sont égales : ceci s'explique par le fait que la molécule d'eau est également emprisonnée entre deux cycles identiques. L'énergie de liaison $\Delta E_{\text{non corr}}$ dans le complexe ainsi formé est plus grande que celle dans le complexe H₂O-pyrrole [39] bien qu'il intervienne ici deux liaisons hydrogène : l'une entre l'atome H lié à l'atome N d'un pyrrole et l'atome O de H₂O et l'autre liaison hydrogène intervient entre l'atome H lié à l'atome N de l'autre pyrrole et l'atome O de la même molécule H₂O.

Pour compléter cette étude, nous pensons qu'il est utile de calculer les charges selon Mulliken, portées par les atomes dans ce système. Les résultats ainsi trouvés sont présentés dans le tableau A9. Dans ce tableau, nous n'avons reporté que les charges des atomes d'un seul système pyrrolique, étant donné que les charges des atomes du second système pyrrolique sont les mêmes que celles des atomes respectifs du premier système.

Tableau A9 : Charges portées par les atomes dans l'approche notée A.

Atome	Charge	
	complexe	Pyrrole/H ₂ O isolé
N	-1.362	-1.288
H	0.334	0.328
C _α	0.284	0.398
C _β	-0.162	-0.163
H _α	0.010	0.114
H _β	0.096	0.130
O	0.178	-0.613
H	0.087	0.307
H	0.087	0.307

Dans ce tableau, les grands changements des charges concernent surtout celles portées par les atomes d'azote du pyrrole et de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau : l'azote du pyrrole voit sa charge devenir plus négative et l'atome d'oxygène sa charge devenir plus positive, par rapport à leurs valeurs dans les molécules à l'état isolé. Tout se passe donc comme si l'atome d'oxygène cède une partie de ses électrons au profit de l'atome d'azote et où l'atome H lié à N servirait de pont à ce transfert d'électron. Nous nous proposons d'élucider ce phénomène dans un travail ultérieur, notamment en calculant les constantes d'écran nucléaire de ces atomes mis en jeu dans ce transfert d'électrons, ainsi que des constantes de couplage spin- spin de ces atomes.

Tableau A10 : Longueur de liaison (en Å) et angle de valence (en degré) des fragments du pyrrole dans le complexe et à l'état isolé dans l'approche notée B.

Liaison	Valeurs			angle	Valeurs		
	Complexe Approche (B)	Pyrrole H ₂ O	Complexe Approche (A)		complexe	Pyrrole H ₂ O	Complexe Approche (A)
C _α -N	1.375	1.377	1.377	C _α -N-C _α '	109.962	109.656	109.691
C _α -C _β	1.391	1.389	1.384	C _α -C _β -C _β '	107.201	107.266	107.390
C _β -C _β '	1.429	1.427	1.424	N-C _α -C _β	107.817	107.906	107.763
H-N	1.021	1.023	1.017	N-C _α -H	121.275	124.966	121.149
H-C _α	1.086	1.086	1.083	C _α -C _β -H	125.930	131.354	125.708
H-C _β	1.087	1.087	1.083	H-N-C _α	125.018	125.172	125.154

Le tableau A10 de l'approche notée B, montre que les longueurs des liaisons C_β-C_β , et H-C_α subissent des légers allongements par rapport au complexe noté A ainsi que par rapport au système pyrrole... H₂O. La distance C_α-N n'a pas subi de modification notable. La distance C_α-C_β fait un léger allongement comparé avec le complexe noté A et avec le complexe pyrrole...H₂O. Les angles de valence : N-C_α-H et C_α-C_β-H ont subi une légère ouverture par rapport au complexe noté A et une légère fermeture par rapport au complexe pyrrole...H₂O. L'angle N-C_α-C_β a fait une légère ouverture par rapport au complexe noté A, l'angle C_α-C_β-C_β a fait une légère fermeture comparé avec les deux complexes aussi, l'angle C_α-N-C_α a subi une légère ouverture par rapport au complexe A ainsi que par rapport au complexe : pyrrole...H₂O.

Ces constatations confirment bien que les liaisons hydrogènes sont établies, entre l'atome d'hydrogène lié à la molécule H₂O et le système π du premier cycle pyrrolique, l'hydrogène lié à N avec le système π du deuxième cycle pyrrolique et entre l'oxygène de H₂O et l'hydrogène lié à N du deuxième cycle comme le confirme, par ailleurs aussi, la valeur de l'angle N-H-O qui est égale à 150.855 degré. et l'allongement des deux liaisons N-H du cycle pyrrolique qui passent de 1.013 à 1.021 Å, et qui est plus étendue que celles du complexe A.

Tableau A11 : Energies, et distances d'approche entre les fragments dans le complexe de l'approche notée B.

d ₁ (Å)	d ₂ (Å)	d ₃ (Å)	E _(H₂O) (u.a)	E _(pyrrole) (u.a)	E _(complexe) (u.a)	$\Delta E_{\text{non corr}}$ (Kcal/mol)
1.999	2.551	2.615	-76.433	-210.150	-496.755	9.600

Dans ce tableau A11, nous voyons que les valeurs des distances d₁, d₂ et d₃ sont de même ordre de grandeur de la liaison hydrogène. d₁ est la distance la plus petite comparée à d₂ et d₃, ces deux dernières étant des longueurs de liaisons hydrogènes établies entre les hydrogènes et les systèmes π des deux cycles pyrrolique. Par ailleurs la distance d₁ est établie entre l'oxygène et l'atome H lié à N du deuxième cycle. Ceci explique en partie que les interactions sont plus fortes avec le système π délocalisé des deux pyrroles. $\Delta E_{\text{non corr}}$ dans le complexe ainsi formé est plus grande que celle de l'approche notée A. Dans ce complexe nous notons la présence de trois liaisons hydrogène, qui confèrent une meilleure stabilité à ce complexe comparé avec le complexe A. De plus, ce complexe obtenu dans le cadre de l'approche B, est tout à fait stable puisque les calculs des fréquences de vibration ne révèlent la présence d'aucune fréquence imaginaire.

Les charges nettes portées par les atomes du complexe obtenu dans l'approche B sont consignées dans le tableau A12.

Tableau A12 : charges portées par les atomes dans le complexe de l'approche notée B.

Atome	Charges		
	Pyrrrole1	Pyrrrole 2	Pyrrrole isolé
N	-1.723	-1.316	-1.288
H	0.369	0.368	0.328
C _α	0.471	0.868	0.398
H _α	-0.095	-0.229	0.114
C _{α'}	1.257	0.974	0.398
H _{α'}	-0.421	-0.215	0.114
C _β	0.022	-0.109	-0.163
H _β	-0.045	-0.031	0.130
C _{β'}	0.277	-0.195	-0.163
H _{β'}	-0.169	-0.041	0.130
La somme des charges du cycle	0.304	0.222	-0.818

(*) le premier cycle désigne le fragment dont l'atome H est orienté vers le centre du second cycle.

L'analyse des résultats portés dans le tableau A12 révèle que les deux cycles manifestent une charge positive contrairement au cycle du pyrrole isolé qui manifeste une charge négative. Les atomes d'azote des deux pyrroles du complexe sont d'une charge de MULLIKEN plus négative et les deux atomes d'hydrogène qui sont liés à ces deux atomes d'azote sont d'une charge plus positive car ils sont tous les deux engagés dans l'établissement de la liaison hydrogène. L'oxygène de la molécule de H₂O qui est impliqué dans l'une des liaisons hydrogène de ce complexe passe de -0.613 à -0.499, il est engagé dans la liaison hydrogène avec l'atome d'hydrogène qui est lié à l'atome d'azote du deuxième cycle pyrrolique, l'hydrogène qui est orienté vers le cycle du premier pyrrole est plus positif, il passe de 0.307 à 0.376.

- IV-d.-Calcul de la BSSE et de la ZPVE :

- IV-d-a) La BSSE (Basis Set Superposition Error) :

Tous les calculs ab-initio se font à partir de bases limitées (réduites). Cette limitation de la taille des bases, inhérente à ce type de calculs théoriques, introduit inévitablement une erreur sur la valeur de l'énergie d'interaction intermoléculaire. Des difficultés surgissent dans la méthode de la supermolécule, même au niveau SCF, et viennent en grande part de ce que l'on appelle : 'Erreur de superposition de base : Basis Set Superposition Error (BSSE)'. Depuis les années soixante, les théoriciens de la chimie quantique ont pris conscience de ce phénomène indésirable, et ils ont proposé plusieurs approches et corrigé la BSSE [67] dont la plus populaire est celle dite méthode du contrepoids « counterpoise method » de Boys et Bernardi [68]. Cette méthode vise essentiellement à éliminer l'excès de stabilité de l'énergie d'interaction intermoléculaire dû à la superposition des bases des molécules interagissantes.

La dénomination « erreur » de superposition des bases sous-entend implicitement l'idée que la grandeur de l'erreur est relativement petite en comparaison de l'énergie des molécules (dans le système). L'idée de départ de Boys et Bernardi était que l'erreur sur l'énergie d'interaction est très proche de l'erreur sur les énergies d'interaction intermoléculaire.

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

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

Où $E_A^{\sigma}(B)$ est l'énergie du système B dans la géométrie A calculée avec la base σ (α , β et $\alpha\cup\beta$ représentent les bases utilisées pour calculer les énergies des systèmes respectivement de (A), (B), et (AB)).

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

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

- IV-d-b) La ZPVE (Zero Point Vibrational Energy) :

Même à une température de 0 K , une molécule connaît des phénomènes vibrationnels qui font que son énergie n'est jamais égale à celle donnée par la théorie .La différence entre cette énergie minimale et l'énergie réelle est l'énergie de « point zéro » (plus communément appelée zero point-energy ou ZPE). Il est possible d'estimer la ZPE à l'aide du calcul des fréquences ,en ajoutant à la valeur obtenue l'énergie du niveau vibrationnel le plus bas ou ZPVE (zero point vibrationnal energy) [69] .

$$ZPVE = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} h \gamma_i \quad (3)$$

h: Constante de Planck.

γ_i : Les n fréquences vibrationnelles.

Dans le tableau A13 sont présentés nos résultats DFT/PW91 des deux approches notées A et B : les valeurs des énergies des deux complexes, les énergies des liaisons, $\Delta E_{\text{non corr}}$, ΔE_{corr} respectivement non corrigée et corrigée de la BSSE sont portées dans ce tableau .L'énergie de vibration au point zéro est notée $\Delta ZPVE$ est estimée et représentée dans la dernière colonne du tableau A13.

Tableau A13 : $E_{(\text{complexe})}$ en u.a, $\Delta ZPVE$, $\Delta E_{\text{non corr}}$ et $\Delta E_{(\text{corr})}$ en Kcal/mol

Pour les deux complexes A et B.

Approche	$E_{(\text{complexe})}$	$\Delta E_{\text{non corr}}$	ΔE_{corr}	$\Delta ZPVE$
Approche A	-496.742	5.647	4.580	2.788
Approche B	-496.755	13.804	8.973	3.026

Ce tableau nous permet de constater que le complexe obtenu dans l'approche B est bien plus stable que celui obtenu dans l'approche A. les énergies de liaison obtenues pour ces complexes sont supérieures à celles du complexe pyrrole...H₂O : ce dernier se caractérisant par une seule liaison hydrogène alors que le complexe A par deux liaisons hydrogène et le complexe B par trois liaisons hydrogène qui lui confère cette meilleure stabilité.

Conclusion :

L'adsorption de la molécule de H₂O sur deux supports pyrroliques s'établit par liaisons hydrogène, le type du lien de ce complexe est essentiellement électrostatique.

L'analyse détaillée de l'énergie de liaison des deux approches A et B révèle que l'approche B est plus stable que l'approche A. Dans l'approche B trois liaisons hydrogène sont impliquées (l'atome H lié à l'azote du premier cycle est pointé vers le cycle du deuxième cycle, celui lié à l'atome d'azote du deuxième cycle fait une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène de la molécule de H₂O, et l'un des hydrogène de cette molécule pointe vers le cycle du premier pyrrole) avec la prédominance des interactions électrostatiques et une contribution des transferts de charges : Ce qui confère une meilleure stabilité a ce dernier, par contre le complexe A se caractérise par une présence de deux liaisons hydrogène qui partagent les mêmes caractéristiques, puisque la molécule de H₂O se trouve entre deux molécules du pyrrole.

V.- Adsorption des molécules d'eau sur la molécule d'imidazole :

V – a.-Introduction :

Le cycle imidazole est présent dans la nature, sa fonction joue un rôle critique dans de nombreuses structures dans le corps humain, notamment l'histamine et histidine. Il participe dans des nombreuses interactions physiques, y compris la liaison hydrogène. L'imidazole est facilement associé avec des molécules biologiques par l'intermédiaire de cette liaison [70]. Les propriétés de la liaison hydrogène de l'imidazole et ses dérivés sont d'une importance considérable en biochimie [71]. La capacité de l'imidazole à former les liaisons hydrogène fortes, facilement polarisables et qui peuvent jouer un rôle important dans beaucoup de fonctions biochimiques, est d'intérêt particulier [72, 73]. Avant d'aborder le phénomène d'adsorption de la molécule d'eau sur la molécule d'imidazole, nous nous proposons d'abord de traiter la molécule d'imidazole isolée.

V.- b) Etude de la molécule d'imidazole :

V.-b₁) Résultats obtenus :

L'optimisation de la molécule d'imidazole isolé (figure 1) au moyen des méthodes DFT/PW91, et MP2, toutes deux avec la base 6-311G (spd) a conduit aux valeurs des paramètres géométriques présentés dans le tableau B1 et B2. Dans ces tableaux figurent également les valeurs expérimentales de ces paramètres, pour comparaison.

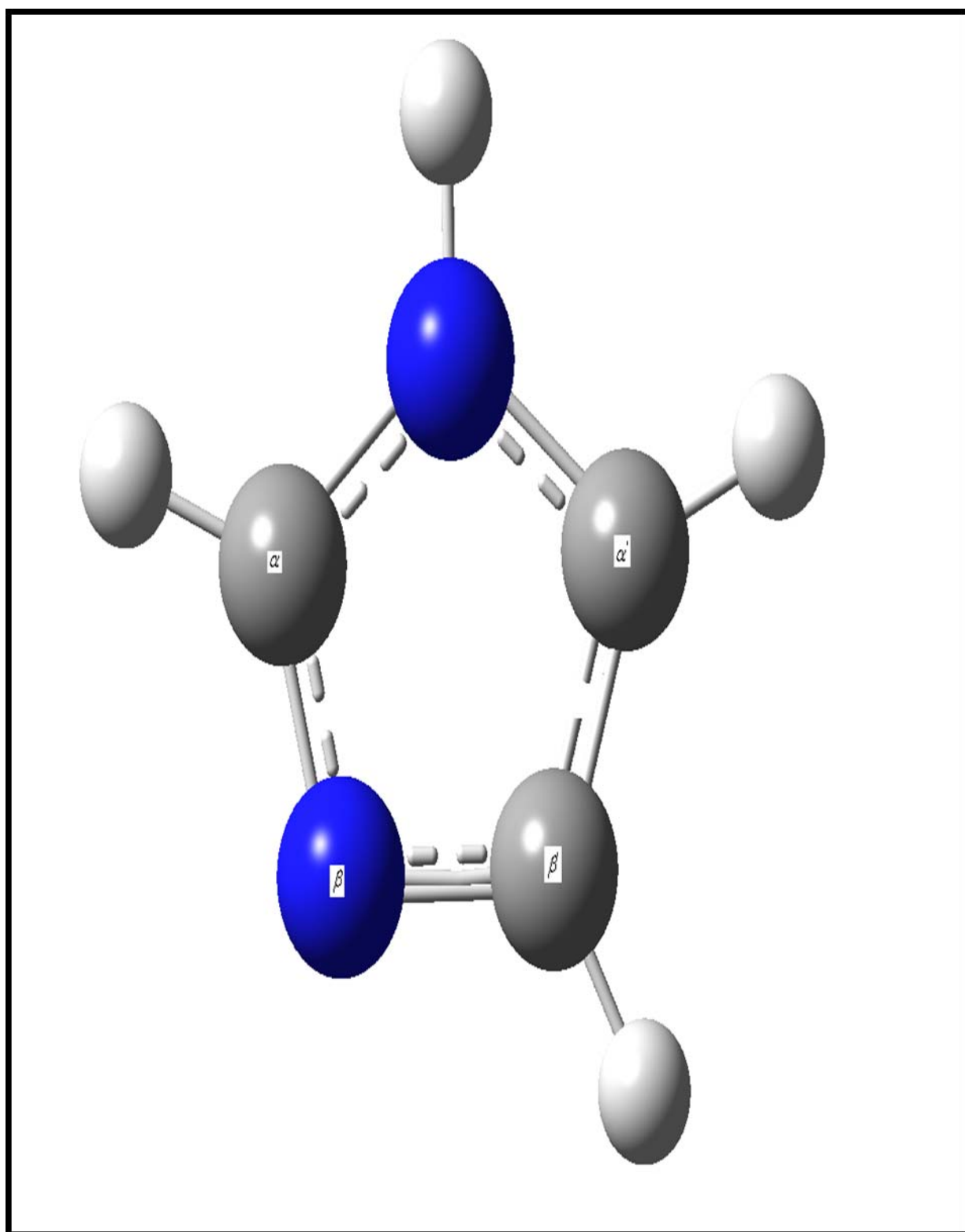


Figure1:molécule d'imidazole isolé.

Tableau B1 : Longueurs de liaison (Å) dans la molécule d'imidazole isolé.

Liaison	Longueur		
	PW91	MP2	Exp ^(a)
C _α -N	1.376	1.371	1.330
C _α -C _β	1.377	1.389	1.380
C _α -N _β	1.321	1.329	1.320
H-N	1.012	1.017	1.010
H-C _α	1.083	1.078	1.080
H-C _β	1.083	1.079	1.080

(a): référence [74].

Tableau B2: Angles de valence (en degré) dans la molécule de l'imidazole.

Les angles	Valeurs	
	PW91	MP2
C _α -N-C _{α'}	107.383	107.705
C _α -N _β -C _{β'}	105.428	105.137
N-C _α -C _β	105.253	105.123
N-C _α -H	122.310	122.409
C _α -C _β -H	127.897	127.787
H-N-C _α	126.308	126.147

L'analyse des résultats des deux tableaux B1 et B2 révèle que les valeurs des longueurs des liaisons de la molécule imidazole à l'état isolé, obtenues théoriquement avec les deux méthodes DFT/PW91 et MP2 et la base 6-311G (spd), sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Il en est de même pour les valeurs des angles de liaison obtenues au moyen des deux méthodes de calcul utilisées, pour cette molécule.

V : b₂-Description géométrique des approches :

Nos optimisations géométriques ont donné lieu à trois approches différentes et distinctes, notées C, D et E.

V -b.-1 :L'approche C : nous avons orienté l'atome d'oxygène de la molécule H₂O vers l'atome d'hydrogène qui est lié à l'atome d'azote du cycle imidazole avec la distance $d_{O...H-N}$, l'atome d'azote de la molécule imidazole ainsi que l'atome d'hydrogène qui est lié à ce dernier ainsi que l'atome d'oxygène de la molécule H₂O forment un angle droit (N-H-O). Les deux hydrogène de H₂O sont légèrement inclinés au plan du cycle imidazole (ils ne sont pas perpendiculaires), ces deux derniers et l'atome d'oxygène avec l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote forment l'angle H-O-H. comme le montre la figure 7.

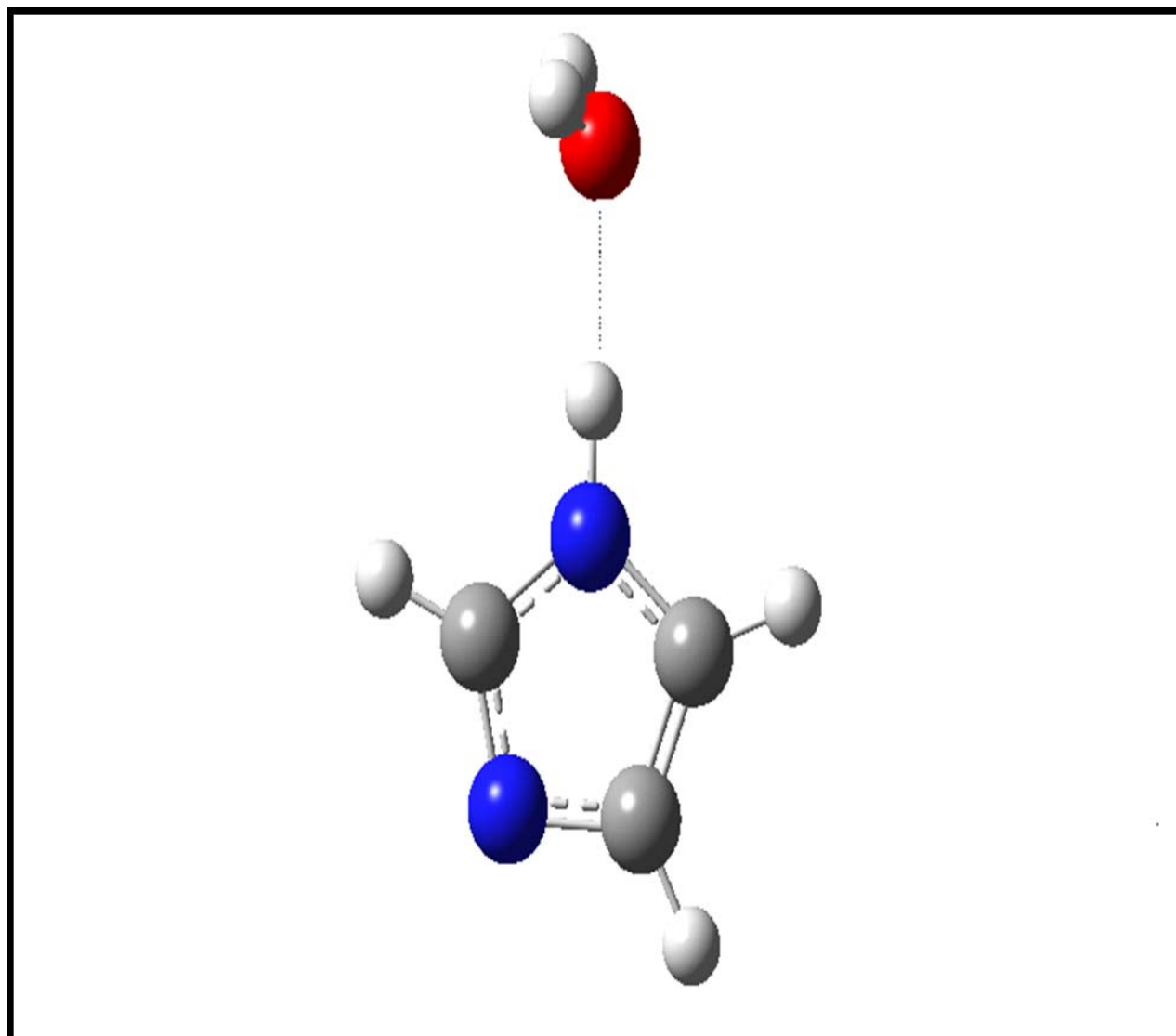


Figure 7 : approche C

V-b.-2 : L'approche D : initialement l'un des atomes d'hydrogène de la molécule de H_2O est orienté au centre de la molécule d'imidazole avec une distance x , après optimisation géométrique de ce complexe, cet hydrogène s'oriente vers l'atome d'azote (N_β) de la molécule imidazole avec une distance $Y_{N...H-O}$, et fait un angle σ (N-H-O). comme le montre la figure 8.

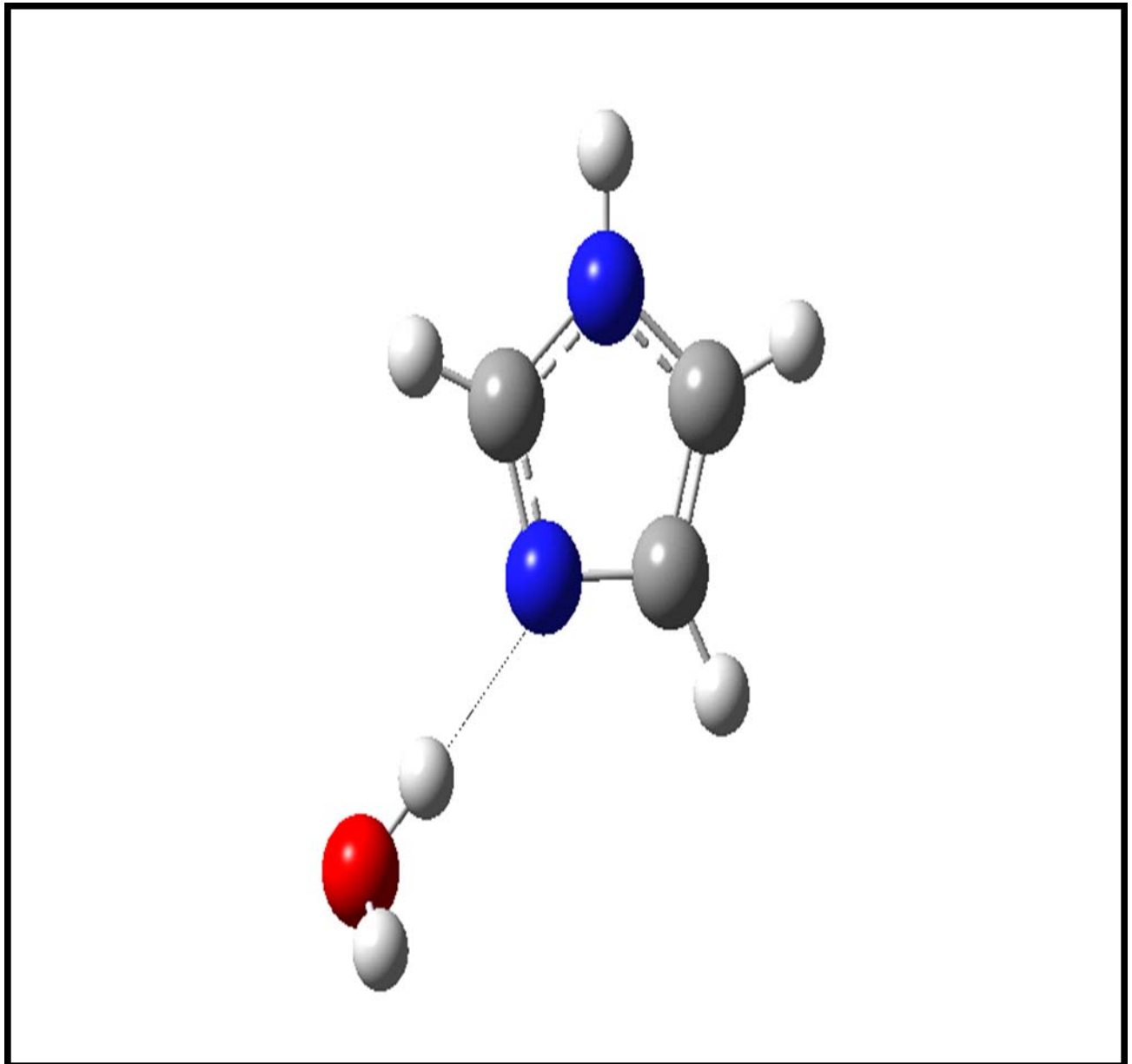


Figure 8 : approche D

V-b.-3 :L'approche E : Elle consiste en les deux approches C et D simultanées précédentes, conformément à la figure 9.

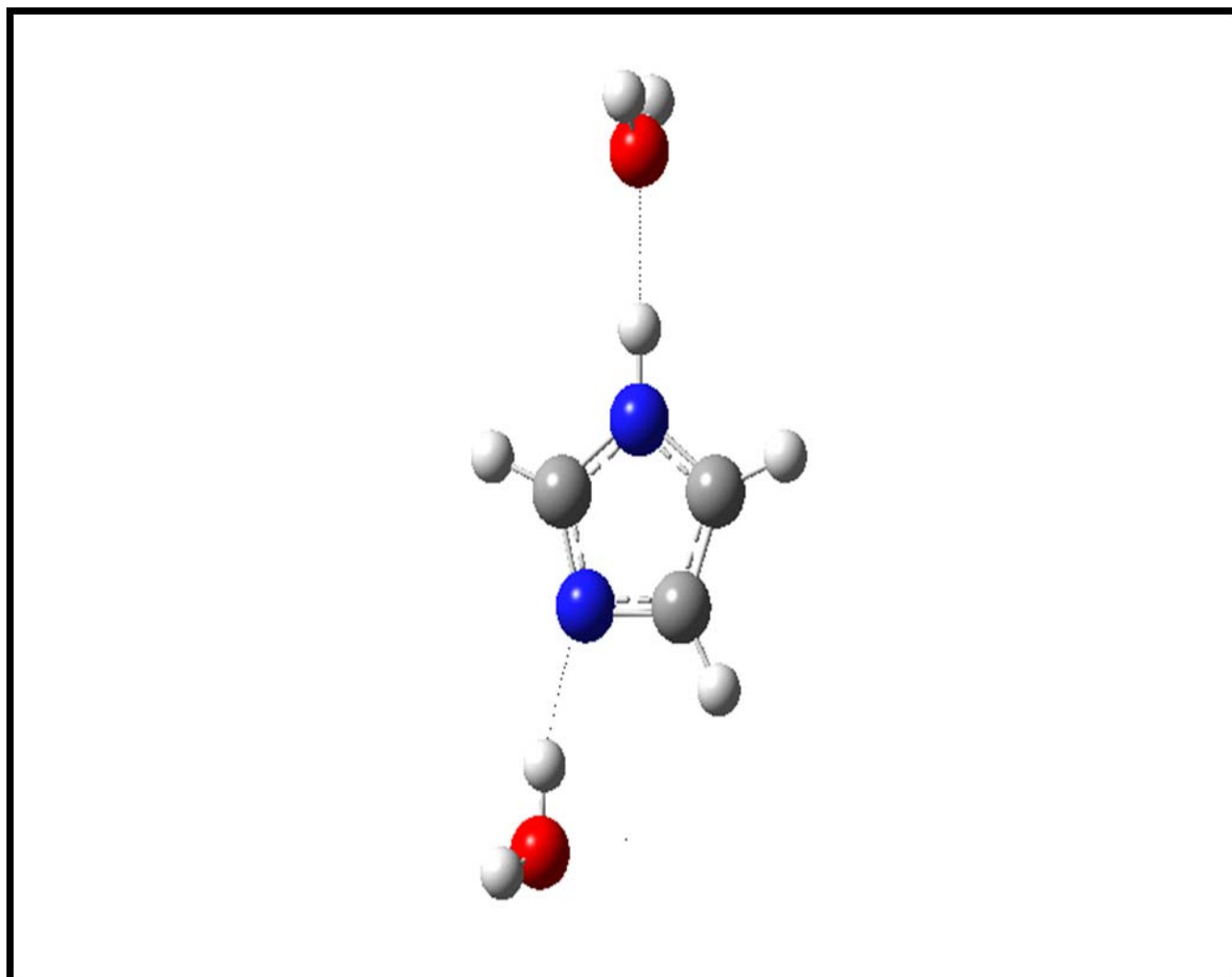


Figure9 : approche E

V-c.-Résultats et discussion :

Les résultats obtenus pour l'optimisation des trois systèmes pour les approches C, D et E, sont représentés dans des tableaux B3 à B10. On a noté $E_{(\text{imidazole})}$, $E_{(\text{complexe})}$, $E_{(\text{H}_2\text{O})}$, $\Delta E_{\text{non corr}}$ et ΔE_{corr} respectivement, l'énergie de la molécule d'imidazole isolé, l'énergie du complexe imidazole...H₂O, l'énergie de liaison non corrigée de la BSSE (Basis Set Superposition Error) et l'énergie de liaison corrigée de cette BSSE.

Tableau B3: Longueurs de liaison (Å), et angle de valence (degré) de l'imidazole dans le complexe et à l'état isolé dans l'approche notée C.

Liaison	Longueurs		Angles	Valeurs	
	complexe	Imidazole isolé		complexe	Imidazole isolé
C _α -N	1.374	1.376	C _α -N-C _{α'}	106.994	107.383
C _α -C _β	1.379	1.377	C _α -N _β -C _{β'}	105.123	105.428
C _α -N _β	1.324	1.321	N-C _α -C _β	105.620	105.253
H-N	1.023	1.012	N-C _α -H	122.199	122.310
H-C _α	1.083	1.083	C _α -C _β -H	127.999	127.897
H-C _β	1.084	1.083	H-N-C _α	126.502	126.308

L'analyse des résultats présentés dans le tableau B3 nous permet de constater un léger allongement des liaisons H-N, H-C_β et C_α-C_β; les autres liaisons subissent un léger raccourcissement. En ce qui concerne les angles de valence, nous notons une faible fermeture des angles C_α-N_β-C_{β'}, N-C_α-H, C_α-N_β-C_{β'} et N-C_α-H et une faible ouverture des angles : C_α-N-C_{α'}, N-C_α-C_β, C_α-C_β-H et H-N-C_α. Ces observations s'expliqueraient par le fait qu'il s'établit entre le cycle imidazole et la molécule d'eau une liaison hydrogène entre l'atome d'oxygène de la molécule de H₂O et l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote (N_α) du cycle imidazole.

Tableau B4: Energies, et distances d'approche entre les fragments dans l'approche C.

Méthode	$d_{(N-H...O)}$ (Å)	$E_{(complexe)}$ (u.a)	$\Delta E_{non\ corr}$ Kcal/mol	ΔE_{corr}	$\Delta ZPVE$
PW91	1.938	-302.650	6.643	6.45	0.213
MP2	1.938	-301.850	14.433	5.149	-----

Nous notons que les valeurs obtenues pour la distances $d_{(N-H...O)}$, dans le tableau B4 sont égales pour les deux méthodes DFT/PW91 et MP2. L'énergie de liaison $\Delta E_{non\ corr}$ dans le complexe ainsi formé est plus grande que celle dans le complexe H₂O-pyrrole [36]. Cette énergie $\Delta E_{non\ corr}$ obtenue en MP2 se trouve cependant réduite après la correction de la BSSE pour aboutir à un accord tout à fait acceptable des valeurs obtenues pour ΔE_{Corr} au moyen des deux méthodes de calcul utilisées.

Tableau B5: Longueurs de liaison (Å) angles de valence (degré), de l'imidazole dans le complexe et à l'état isolé dans l'approche notée D.

Liaison	Longueurs		Angles	Valeurs	
	complexe	Imidazole isolé		complexe	Imidazole isolé
C_{α} -N	1.375	1.376	C_{α} -N- $C_{\alpha'}$	107.734	107.383
C_{α} - C_{β}	1.381	1.377	C_{α} -N $_{\beta}$ - C_{β}	106.221	105.428
C_{α} -N $_{\beta}$	1.381	1.321	N- C_{α} - C_{β}	110.228	105.253
H-N	1.015	1.012	N- C_{α} -H	122.699	122.310
H- C_{α}	1.085	1.083	C_{α} - C_{β} -H	131.940	127.897
H- C_{β}	1.081	1.083	H-N- C_{α}	126.132	126.308

L'analyse des résultats présentés dans le tableau B5 nous permet de constater un léger allongement des liaisons C_{α} -N $_{\beta}$, H- C_{α} et H-N; les autres liaisons subissent un léger raccourcissement. En ce qui concerne les angles de valence, nous notons une faible fermeture des angles H-N- C_{α} et une faible ouverture des angles C_{α} -N- $C_{\alpha'}$, N- C_{α} - C_{β} , N- C_{α} -H, et C_{α} - C_{β} -H. Ces modifications s'expliqueraient par le fait qu'il y a eu établissement d'une liaison hydrogène entre l'atome d'azote (N $_{\beta}$) du cycle imidazole et l'atome d'hydrogène de la molécule H $_2$ O.

Tableau B6 : Energies, et distances d'approche entre les fragments dans l'approche D.

Méthode	$d_{N...H-O}$ (Å)	$E_{(complexe)}$ (u.a)	$\Delta E_{non\ corr}$ (Kcal/mol)
PW91	1.876	-302.653	6.651
MP2	1.864	-301.851	8.470

Nous notons que les valeurs obtenues pour la distance $d_{(N...H-O)}$, dans le tableau B6 correspond bien à l'ordre de grandeur d'une liaison hydrogène. L'énergie de liaison non corrigée de la BSSE : $\Delta E_{non\ corr}$ dans le complexe ainsi formé est plus grande que celle dans le complexe H₂O-pyrrole [36] ainsi que $E_{(complexe)}$, bien qu'il intervienne une liaisons hydrogène entre l'atome d'hydrogène de la molécule de H₂O et l'atome d'azote (N_{β}) de la molécule imidazole.

Tableau B7 : $E_{(complexe)}$ en u.a, $\Delta ZPVE$, $\Delta E_{non\ corr}$ et $\Delta E_{(corr)}$ en Kcal/mol de l'approche notée D.

Méthode	$E_{(complexe)}$	$\Delta E_{non\ corr}$	ΔE_{corr}	$\Delta ZPVE$
PW91	-302.653	6.651	6.274	0.793
MP2	-301.851	8.470	5.019	-----

Comme cela a été noté dans le cas du complexe C, il y a un bon accord entre les valeurs des énergies de liaison ΔE_{corr} dans ce complexe noté D, obtenu en DFT/PW91 et MP2. Au vu des valeurs obtenues pour ΔE_{corr} , les complexes notés C et D ont la particularités de présenter les mêmes énergies de liaison. Cela est dû au fait qu'il n'y a pas une préférence nette quant à l'orientation d'une molécule d'eau vers l'un ou l'autre des deux atomes d'azote de l'imidazole.

Tableau B8 : Longueurs de liaison (Å) angles de valence (degré), de l'imidazole dans le complexe et isolé dans l'approche notée E.

Liaisons	Longueurs		Angles	Valeurs	
	complexe	Imidazole isolé		complexe	Imidazole isolé
C _α -N	1.356	1.376	C _α -N-C _{α'}	106.872	107.383
C _α -C _β	1.352	1.377	C _α -N _β -C _{β'}	106.177	105.428
C _α -N _β	1.288	1.321	N-C _α -C _β	106.258	105.253
H-N	0.995	1.012	N-C _α -H	126.563	122.310
H-C _α	1.067	1.083	C _α -C _β -H	131.270	127.897
H-C _β	1.067	1.083	H-N-C _α	126.563	126.308

L'analyse des résultats présentés dans le tableau B8 nous permet de constater un léger raccourcissement de toutes les liaisons. En ce qui concerne les angles de valence, nous notons une faible fermeture de l'angle C_α-N-C_{α'} et une faible ouverture des autres angles, ces modifications s'expliqueraient par le fait qu'il y a eu établissement de deux liaisons hydrogène entre l'atome d'azote (N_β) du cycle imidazole et l'atome d'hydrogène de la molécule H₂O, et entre l'atome d'oxygène de la deuxième molécule de H₂O et l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote (N_α) du cycle imidazole.

Tableau B9 : d_(N-H...O), d_(N...H-O) en Å, E_(complexe) en u.a et ΔE en Kcal/mol dans l'approche notée E.

Méthode	d _(N-H...O)	d _(O-H...N)	E _(complexe)	ΔE _{non corr}
PW91	2.184	2.037	-378.997	14.181
MP2	2.001	1.888	-378.096	33.445

Nous notons que les valeurs obtenues pour les distances d_1 (O...H-N), d_2 (O...H-N) dans le tableau B9 sont légèrement différentes. L'énergie de liaison $\Delta E_{\text{non corr}}$ dans le complexe ainsi formé est plus grande que celle dans le complexe H₂O-pyrrole [36] et que celle des deux complexes C et D, bien qu'il intervienne ici deux liaisons hydrogène : l'une entre l'atome H lié à l'atome N de l'imidazole et l'atome O de H₂O et l'autre liaison hydrogène intervient entre l'atome H de la deuxième molécule de H₂O et l'atome d'azote (N_β) de la molécule d'imidazole.

Tableau B10: $E_{\text{(complexe)}}$ en u.a, $\Delta E_{\text{non corr}}$, ΔE_{corr} et $\Delta ZPVE$ en Kcal/mol dans l'approche du complexe E.

Méthode	$E_{\text{(complexe)}}$	$\Delta E_{\text{non corr}}$	ΔE_{corr}	$\Delta ZPVE$
PW91	-378.997	14.1813	10.1499	7.9800
MP2	-378.096	33.4454	7.906	-----

L'analyse du tableau B10 nous laisse dire qu'il y a un parfait accord entre les valeurs des énergies de liaison dans le complexe noté $E_{\text{(complexe)}}$ obtenues en DFT/PW91 et MP2. Ce complexe se distingue par une valeur d'énergie de liaison et ΔE_{corr} plus forte que dans les deux complexes notés C et D. Cela s'explique par le fait que la molécule imidazole adsorbe deux molécules de H₂O simultanément, contrairement aux deux complexes notés C et D qui adsorbent une seule molécule d'eau.

Nous résumons dans le tableau B11, les différents résultats obtenus, sur le plan énergétique, pour les complexes résultant des différentes approches considérées dans ce travail.

Tableau B11 : $E_{(\text{complexe})}$ en u.a, $\Delta ZPVE$, $\Delta E_{\text{non corr}}$ et $\Delta E_{(\text{corr})}$ en Kcal/mol pour les trois les trois complexes C, D et E.

Approches	$E_{(\text{complexe})}$	$\Delta E_{\text{non corr}}$	ΔE_{corr}	$\Delta ZPVE$
Approche C	-302.574	6.643	6.0452	0.213
Approche D	-302.653	6.651	6.274	0.793
Approche E	-377.007	14.181	10.149	7.980

Ainsi que nous le constatons, les résultats présentés dans le tableau B11 montrent que $\Delta E_{\text{non corr}}$, ΔE_{corr} et $\Delta ZPVE$ de l'approche E sont supérieures à celles des approches notées C et D, ce complexe noté E se caractérisant par deux liaisons hydrogène qui lui confèrent une meilleure stabilité par rapport aux deux autres complexes.

L'analyse détaillée de l'énergie de liaison des approches notées C, D et E révèle que l'approche notée E est plus stable que les approches notées C et D. Cela s'explique par le fait que le cycle imidazole contient deux atomes d'azote qui jouent un rôle important sur l'établissement de la deuxième liaison hydrogène après ajout de la deuxième molécule H₂O.

L'adsorption de la molécule H₂O sur le support cyclique imidazole s'établit par liaisons hydrogène, le type du lien de ce complexe est essentiellement électrostatique. La liaison hydrogène en présence du deuxième atome d'azote, avec la prédominance des interactions électrostatiques et une contribution des transferts de charges, ont conféré une meilleure stabilité aux complexes notés C, D et E, par rapport au complexe eau-pyrrole.

VI.-Conclusion :

Nous avons abordé dans ce chapitre, le problème de l'adsorption de molécules d'eau sur deux supports différents : le dimère pyrrolique et l'imidazole. Plusieurs approches relatives des substrats ont été considérées pour cela. Les complexes résultants ont été étudiés aussi bien sur le plan structural que sur le plan énergétique. Nos résultats montrent que des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'azote du dimère pyrrolique et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau s'établissent facilement. Parmi les configurations probables considérées dans ce travail, l'approche notée B ou les deux cycles sont initialement orientés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre, et ou une molécule d'eau est orientée de sorte qu'un des atomes d'hydrogène de cette molécule soit orienté vers le centre du plan de l'anneau du premier pyrrole et ou l'atome d'oxygène est orienté vers l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote du second cycle pyrrolique, conduit à une énergie de liaison bien plus forte et, par conséquent, à un complexe bien plus stable. Cela s'explique par un nombre de liaison hydrogène qui y interviennent, plus élevé.

L'étude de l'adsorption d'une molécule d'eau sur l'imidazole montre qu'il n'y a pas une préférence nette quant à l'orientation d'une molécule d'eau vers l'un ou l'autre des deux atomes d'azote de l'imidazole. Par contre, l'adsorption simultanée de deux molécules d'eau stabilise considérablement le complexe.

Chapitre II

Adsorption de molécules CO₂ sur des groupements Aminés

I.- Introduction

Le dioxyde de carbone : CO₂, parfois appelé gaz carbonique, est un gaz incolore et inerte. Il n'est pas toxique mais constitue le principal gaz à effet de serre à l'état naturel. Sa concentration dans l'atmosphère est croissante et il influe directement sur le changement climatique [75,76]. Pour des raisons de changements environnementaux, dus au réchauffement global provoqué par la concentration élevée de ces gaz à effet de serre, des stratégies efficaces sont nécessaires pour réduire leur taux [77].

Réduire l'empreinte carbonique est au centre de toutes les politiques et les mesures de lutte contre le réchauffement climatique. Plusieurs méthodes de capture sont étudiées pour cela [78]. Expérimentalement, ce phénomène a été très largement étudié [79]. L'adsorption est considérée comme l'une des méthodes les plus prometteuses pour la capture efficace du CO₂ [80]. Les candidats les plus intéressants pour la capture de CO₂ sont les amines, car l'interaction entre le CO₂ et les amines est très forte et garantit une sélectivité très élevée [81]. Il nous semble donc intéressant d'entreprendre une étude théorique en vue de l'étude de la physisorption entre les composés aminés et la molécule CO₂. L'objectif de cette étude est de voir dans quelle mesure ce type d'interaction conduit à un complexe stable, pour autant, sans donner lieu à une réaction chimique. Notre stratégie, dans ce travail, consiste à étudier, dans un premier temps, le complexe CO₂...NH₃, du fait que NH₃ constitue un composé dont dérivent les autres amines, puis des complexes (CO₂)_n...NH₃ où n = 2,3. Dans un deuxième temps, nous substituons les atomes H de NH₃ par des groupements alkyls et nous considérons, sur la base des énergies de liaison dans les complexes résultants et des valeurs des fréquences de vibrations de ces complexes, la possibilité d'existence de ces derniers ainsi que de leur stabilité.

II. Détails de Calcul :

Signalons que des travaux antérieurs [36] confirment que la méthode DFT/PW91 [46] fournit d'excellents résultats dans la plupart des systèmes liés par liaison hydrogène. Nous nous sommes proposé, par conséquent, d'adopter cette méthode dans la suite de notre travail ainsi que la méthode MP2 pour comparaison. Nous utilisons, de plus, une base triple zéta augmentée de fonctions diffuses et de fonctions de polarisation (la base notée : 6-311G(sp)) dont les performances dans des problèmes similaires à ceux que nous abordons dans ce travail, ont déjà été montrées.

III.- Résultats et discussion :

III-a- Etude des molécules CO₂ et NH₃ :

Avant d'entreprendre l'étude du complexe CO₂...NH₃, Nous avons jugé utile d'optimiser les molécules CO₂ et NH₃, dans leur état isolé. Les résultats obtenus pour les géométries de ces molécules ainsi que les valeurs expérimentales correspondantes sont présentés dans le tableau C1.

Tableau C1 : paramètres géométriques des molécules CO₂ et NH₃ – angles en degré et distances en Å.

Liaisons	Valeurs		Angles	Valeurs	
	PW91	Exp(*)		PW91	Exp(*)
C=O	1.174	1.160	O=C=O	180	180
N-H	1.022	1.017	H-N-H	106.210	106.670

(*) voir réf [82].

Ainsi que nous le constatons sur ces deux molécules (CO₂ et NH₃), la méthode DFT/PW91 conduit à d'excellents résultats puisque ceux-ci sont tout à fait proches des valeurs expérimentales. Ces résultats théoriques obtenus seront exploités et comparés aux valeurs correspondantes que nous aurons obtenues pour les différents complexes auxquels nous nous intéresserons dans la suite de notre travail.

III-b- Description de la structure du complexe CO₂...NH₃ :

Initialement, nous avons orienté la molécule CO₂ vers la molécule NH₃ de sorte que l'atome de carbone soit au dessus de l'atome d'azote. Nous avons noté $d_{N...C}$ la distance entre ces deux atomes et $d_{O...H}$ les distances entre chaque atome O de CO₂ et les atomes H de NH₃ (voir fig. 1).

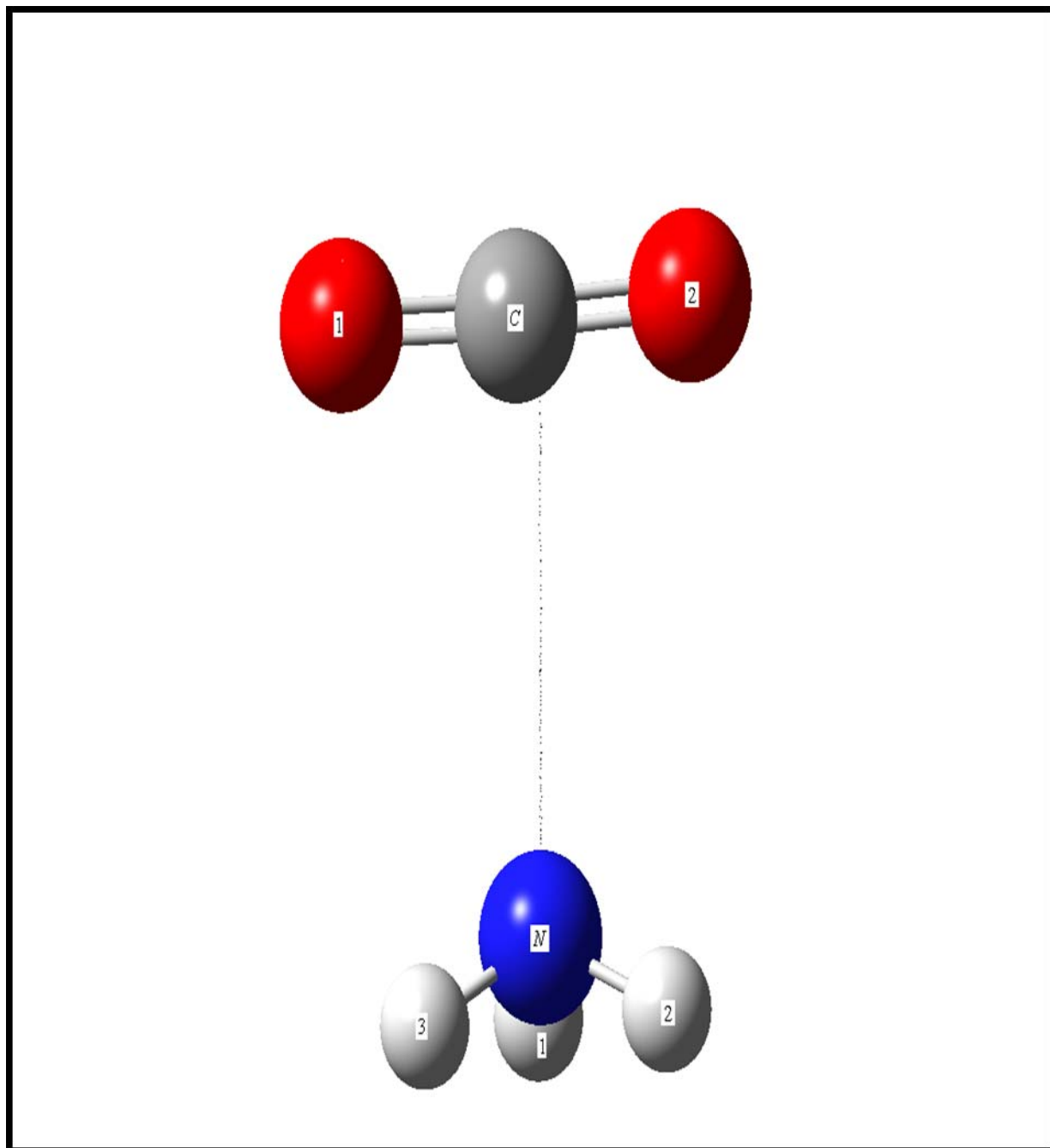


Figure 1 : complexe CO₂...NH₃.

L'angle de torsion O-C...N-H nous a ensuite permis de repérer les molécules CO₂ et NH₃ l'une par rapport à l'autre. Nous avons noté ω cet angle de torsion. Une optimisation complète, dans le cadre du modèle de la supermolécule, a ensuite, été effectuée et a conduit aux résultats présentés dans le tableau C2.

Tableau C2 -paramètres géométriques du complexe CO₂...NH₃ (angles en degré et longueur en Å).

Liaison	PW91	MP2	Angle	PW91	MP2	distance	PW91	MP2
C=O	1.174	1.176	O=C=O	176.675	177.462	d _{C...N}	2.933	2.950
N-H	1.022	1.014	H-N-H	106.356	106.390	d _{H₂...O₂}	3.421	3.410
-----	-----	-----	ω	33.740	37.00	d _{H₃...O₁}	3.363	3.381

Le calcul des fréquences de vibration effectué sur le complexe NH₃...CO₂ ainsi optimisé, nous a permis de vérifier que ce système est tout à fait stable, ainsi que le montrent les valeurs de quelques fréquences présentées dans le tableau C3. Signalons que ces fréquences de vibration ont été uniquement calculées en méthode DFT/PW91, en raison du temps de calcul que nécessite la méthode MP2.

Tableau C3 : quelques valeurs des fréquences de vibration du complexe NH₃...CO₂.

Fréquences (cm ⁻¹)	27.2719	71.3733	96.7994	168.8827	207.5113	597.7157
-----------------------------------	---------	---------	---------	----------	----------	----------

L'examen du tableau C2 montre qu'il y a un excellent accord entre les valeurs des paramètres géométriques obtenues au moyen des deux méthodes de calcul utilisées. On note que les longueurs de liaisons C=O et N-H n'ont pas subi de modification lorsque les molécules CO₂ et NH₃ passent de leur état isolé à leur état dans le complexe. Il en est de même pour l'angle de liaison HNH. Par contre, la liaison O-C-O s'écarte de la linéarité faisant de la molécule CO₂ une molécule coudée dans le complexe : cela est dû à l'interaction entre les atomes O de CO₂ et les atomes H de NH₃. Cette interaction provoque une légère attraction entre les atomes O et H respectivement de la molécule CO₂ et de la molécule NH₃. Cela se confirme par les valeurs des distances $d_{H2..O2}$ et $d_{H3...O1}$ entre les atomes O et les atomes H obtenues à l'équilibre et qui sont de l'ordre de grandeur d'une longueur de la liaison hydrogène. L'angle de torsion ω , par ailleurs, montre une très faible inclinaison de la molécule CO₂ par rapport au plan des trois atomes d'hydrogène de NH₃ ce qui explique la très faible différence entre les valeurs des distances $d_{H2..O2}$ et $d_{H3...O1}$, ainsi que celle entre les charges portées par les deux atomes O et par les atomes H concernés par la liaison hydrogène, comme le montrent les résultats présentés dans le tableau C4, obtenus en méthode DFT/PW91.

Tableau C4: Charges portées par les atomes du complexe CO₂...NH₃.

Atome ^(*)	charge	
	complexe	Molécule isolé
C	0.658	0.68 0
O ₁	-0.358	-0.340
O ₂	-0.362	-0.340
N	-0.187	-0.443
H ₁	0.075	0.148
H ₂	0.085	0.148
H ₃	0.088	0.148

(*) la numérotation des atomes est celle mentionnée sur la figure 1 précédente

On voit bien, en conformité avec notre interprétation ci-dessus de la faible inclinaison de la molécule CO₂ par rapport au plan déterminé par les trois atomes d'hydrogène de NH₃, que les atomes H de cette molécule voient leurs charges nettes diminuer par rapport à celles de ces mêmes atomes dans l'état isolé de la molécule. En revanche, les charges nettes des atomes O de CO₂ ont légèrement augmenté: ceci explique, en partie, l'établissement des liaisons hydrogène O...H dans le complexe CO₂...NH₃. Par ailleurs, la diminution de la charge nette portée par l'atome d'azote relativement à celle portée par cet atome dans NH₃ isolé, montre que globalement il y a un transfert de charges de la molécule NH₃ à la molécule CO₂ dans le complexe.

III-c- Description énergétique du complexe CO₂...NH₃ :

Notre traitement du complexe CO₂...NH₃ , dans cette partie de notre travail, est effectué dans le cadre du modèle de la supermolécule. Ce modèle, en effet, présente l'avantage de pouvoir traiter aussi bien la formation de molécules réelles que l'étude des liaisons intermoléculaires faibles. Selon ce modèle, le potentiel d'interaction n'est plus considéré comme une perturbation. Aussi, la fonction d'onde ϕ_{AB} du composé (A + B) est calculée pour chaque configuration du complexe (A...B). L'énergie d'interaction est donnée par [83]:

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

En raison des limitations que présente le cadre HF-SCF du fait que celui-ci, étant limitée à un seul déterminant de Slater, ne tient pas compte de l'énergie de dispersion qui dépend essentiellement de la corrélation entre les électrons se trouvant dans deux molécules séparées, nous pouvons dire que pour le calcul des potentiels d'interactions faibles où les forces de dispersion dominant, l'approximation HF-SCF devient totalement inadéquate. Si nous voulons tirer profit de la méthode de la supermolécule nous devons utiliser des fonctions d'onde ϕ_{AB} , ϕ_A et ϕ_B au-delà de l'approximation HF-SCF. Nous avons alors procédé au calcul des énergies du complexe CO₂...NH₃ ainsi que de ses fragments au moyen des méthodes MP2 et DFT/PW91.

Nous avons évalué les énergies d'interaction en tenant en compte de l'erreur de superposition de bases (BSSE) et de la correction de l'énergie de vibration au point zéro (ZPVE). Plusieurs approches théoriques à même de corriger la BSSE existent [84-95] dont la plus populaire est celle dite méthode du contrepoids « counterpoise method » de Boys et Bernardi. De nos jours, la BSSE ou méthode de contrepoids est toujours la plus largement répandue dans la littérature. Cette technique permet d'éliminer l'excès de stabilité de l'énergie d'interaction intermoléculaire dû à la superposition des bases des molécules interagissantes. Johanson, Kollman et

Rothenberg avaient constaté que cette correction de la BSSE pourrait, lors de l'emploi de petites bases, être surestimée et fournir ainsi des potentiels d'interaction exagérément répulsifs. De fait, lorsque l'on s'intéresse à un problème d'interaction moléculaire, il convient d'utiliser des bases suffisamment étendues. Pour obtenir des résultats en meilleur accord avec l'expérience, Johanson et al ont introduit un facteur de correction empirique [87]. Cette idée avait été émise par Boys et Bernardi, et suggère que seules les orbitales vides de chaque molécule interagissante pourraient participer réellement à l'amélioration des orbitales moléculaires de l'autre molécule. Nous avons adopté, dans ce travail, le schéma proposé par Boys et Bernardi où l'énergie d'interaction corrigée (ΔE_{AB}^{CP}) s'écrit comme suit :

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB}^{A \cup B} - E_A^{A \cup B} - E_B^{A \cup B}$$

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau C5.

Tableau C5 : Energies en Kcal/mol

Méthode	E(CO ₂)	E(NH ₃)	E _(complexe)	$\Delta E_{\text{non corr}}$	ΔE_{corr}	$\Delta ZPVE$
PW91	-188.597	-56.556	-245.158	2.823	2.760	0.782
MP2	-187.686	-56.423	-244.130	12.549	2.007	-----

Dans ce tableau, $\Delta E_{\text{non corr}}$ représente l'énergie de liaison dans le complexe non corrigée de la BSSE alors que ΔE_{corr} est celle calculée après correction de la BSSE. Dans la dernière colonne de ce tableau, nous avons fait figurer la correction de l'énergie de vibration au point zéro ($\Delta ZPVE$). On note que ΔE_{corr} obtenue en MP2 est sous estimée par rapport à la valeur de la même grandeur obtenue en DFT/PW91. Cela

est dû à une réduction drastique de l'énergie de liaison $\Delta E_{\text{non corr}}$ par la BSSE, dans le cas de la méthode MP2.

III-d- Description de la structure du complexe (CO₂)₂...NH₃ :

Au premier complexe CO₂...NH₃, obtenu précédemment, nous avons ajouté une deuxième molécule CO₂, de sorte que l'atome d'oxygène O₃ de cette deuxième molécule CO₂ soit orienté vers l'atome d'oxygène H₂ et le deuxième oxygène O₄ est orienté vers l'atome H₁ de NH₃. Les distances entre ces atomes O (O₃-H₂ et O₄-H₁) ont été prises égales dans nos calculs. Après optimisation totale du complexe, l'un des oxygène (O₃) pointe vers l'atome C₁ de la première molécule CO₂ avec une distance d_{O₃-C₁} égale à 2.878 Å en DFT/PW91. Quant à l'atome C₂ de cette deuxième molécule CO₂, lui, s'oriente vers N de NH₃ avec une distance de cet atome égale à 3.101 Å en PW91 et à 3.033 Å en MP2. La première molécule de CO₂ a subi une plus forte inclinaison par rapport à sa position initiale quand elle était toute seule dans le premier complexe. Le complexe ainsi formé de NH₃ et deux molécules CO₂ est illustré par la figure 2.

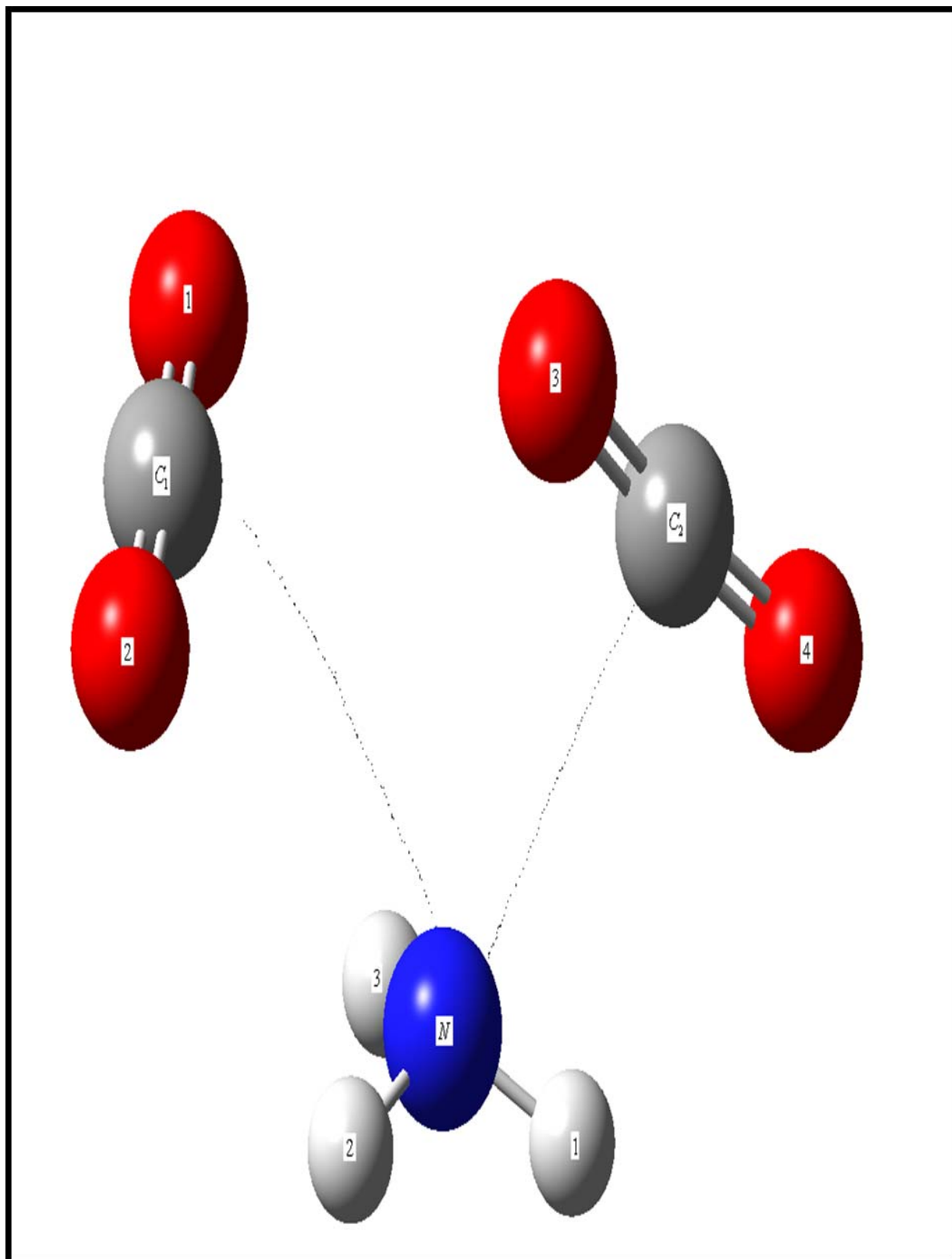


figure 2 : complexe (CO₂)₂...NH₃

Les principaux paramètres géométriques du complexe (CO₂)₂...NH₃ obtenus à l'optimisation sont présentés dans le tableau C6.

Tableau C6 -paramètres géométriques du complexe (CO₂)₂...NH₃ (angles en degré et longueur en Å).

Liaison	PW91	MP2	Angle	PW91	MP2	distance	PW91	MP2
C ₁ =O	1.196	1.186	O=C ₁ =O	177.615	177.557	d _{1c...N}	2.7920	3.0388
C ₂ =O	1.196	1.186	O=C ₂ =O	174.21	174.19	d _{2c...N}	3.1015	3.044
N-H ₁	1.016	1.014	H ₁ -N-H ₂	112.568	112.491	d _{H1...O4}	2.6094	2.6095
N-H ₂	1.016	1.014	H ₂ -N-H ₃	112.549	112.475	d _{H2...O2}	2.8443	2.8540
N-H ₃	1.016	1.014	H ₁ -N-H ₃	111.814	111.714	d _{H3...O1}	3.1738	3.1743

Le calcul des fréquences de vibration effectué sur le complexe (CO₂)₂...NH₃ ainsi optimisé, nous a permis de vérifier que ce système est tout à fait stable, ainsi que le montrent les valeurs de quelques fréquences présentées dans le tableau C7.

Tableau C7: quelques valeurs des fréquences de vibration du complexe NH₃...(CO₂)₂.

Fréquences (cm ⁻¹)	69.6230	92.8263	118.265	128.8375	165.4759	174.2387
-----------------------------------	---------	---------	---------	----------	----------	----------

Sur le tableau C6, on voit qu'il n'y a pas de modification notable des longueurs de liaisons C=O et N-H par rapport aux valeurs calculées pour les molécules isolées et les valeurs expérimentales de celles-ci qui sont respectivement de 1.160Å 1.017Å. La première molécule CO₂ s'est un peu moins courbée que dans le complexe formé avec une seule molécule CO₂ (où l'angle O-C-O vaut 176.675° en PW91 et 177.462° en MP2, alors que la seconde molécule s'est un peu plus courbée. Ceci est dû à l'attraction plus faible des atomes H et O, du fait de la présence de la deuxième molécule CO₂. Les angles H-N-H, par contre, se sont plus ouverts ; ceci dénote d'une plus grande interaction entre les hydrogènes de NH₃ et les oxygènes des molécules CO₂ : les distances entre ces atomes sont, par ailleurs de l'ordre de grandeur des longueurs de liaisons hydrogène.

Tableau C8: Charges portées par les atomes du complexe (CO₂)₂...NH₃*

Atome	charge	
	complexe	Molécule isolé
N	-0.906	-0.443
H ₁	0.321	0.148
H ₂	0.314	0.148
H ₃	0.311	0.148
C ₁	0.502	0.68
O ₁	-0.258	-0.340
O ₂	-0.259	-0.340
C ₂	0.506	0.68
O ₃	-0.261	-0.340
O ₄	-0.270	-0.340

(*) la numérotation des atomes est celle mentionnée sur la figure 2 précédente.

On voit bien, en conformité avec notre interprétation ci-dessus, que les trois atomes d'hydrogènes H de la molécule NH₃ voient leurs charges nettes augmenter, ainsi que pour l'atome d'azote N, en revanche les charges nettes des atomes O des deux molécules CO₂ voient leurs charges nettes diminuer : les deux oxygène O₁ et O₂ de la première molécule CO₂ portent la même charge nette, ceci explique en partie l'établissement des deux liaisons hydrogène de longueurs d_{H3...O1} et d_{H2...O2}. par ailleurs les deux autres oxygène O₃ et O₄ de la deuxième molécule CO₂ ne portent pas le même charge nette, l'atome O₄ est engagé dans la troisième liaison hydrogène de longueur d_{H1...O4}, par contre l'atome O₃ est orienté vers le carbone C₁ qui a vu sa charge diminuer, ceci nous confirme qu'il ya un transfert de charge.

III-e- Description énergétique du complexe (CO₂)₂...NH₃

Nous présentons dans le tableau C9 nos résultats obtenus pour les énergies du complexe (CO₂)₂...NH₃, aussi bien non corrigées de la BSSE. au moyen des deux méthodes DFT/PW91 et MP2. Dans la dernière colonne de ce tableau C9 figurent les corrections de l'énergie de vibration au point zéro.

Tableau C9 : Energies en Kcal/mol du complexe (CO₂)₂...NH₃

Méthode	E(CO ₂)	E(NH ₃)	E _(complexe)	ΔE _{non corr}	ΔE _{corr}	ΔZPVE
PW91	-188.597	-56.556	-433.754	6.274	4.643	1.525
MP2	-187.686	-56.423	-431.852	35.327	4.266	-----

Comme cela a été noté dans le cas du complexe CO₂...NH₃, l'accord entre les valeurs des énergies de liaison dans le complexe (CO₂)₂...NH₃, obtenues en DFT/PW91 et

MP2, n'intervient qu'au prix de la prise en compte de la correction de la BSSE. Au vu des valeurs obtenues pour ΔE_{corr} , ce complexe a la particularité de présenter des énergies de liaison plus fortes que dans le complexes CO₂...NH₃.

III-f-Description de la structure du complexe (CO₂)₃...NH₃ :

L'ajout d'une troisième molécule au complexe (CO₂)₂...NH₃ optimisé précédemment, conduit au complexe (CO₂)₃...NH₃. Celui-ci peut effectivement être obtenu en orientant la troisième molécule CO₂, dont les atomes sont notés C₃, O₅ et O₆, de sorte que chacun des atomes d'oxygène des trois molécules CO₂ soit orientés vers un atome d'hydrogène de NH₃, tout comme chacun des atomes de carbone pointe vers l'atome N. Le complexe ainsi formé est schématisé par la figure 3. Après une optimisation complète de ce système, celui-ci se réorganise de sorte qu'un des atomes O de l'une des molécules CO₂ pointe vers l'atome C de l'autre molécule avec une distance notée d_{C-O} valant 3.178Å ; les atomes C restent, quant à eux, toujours orientés vers l'atome N de NH₃.

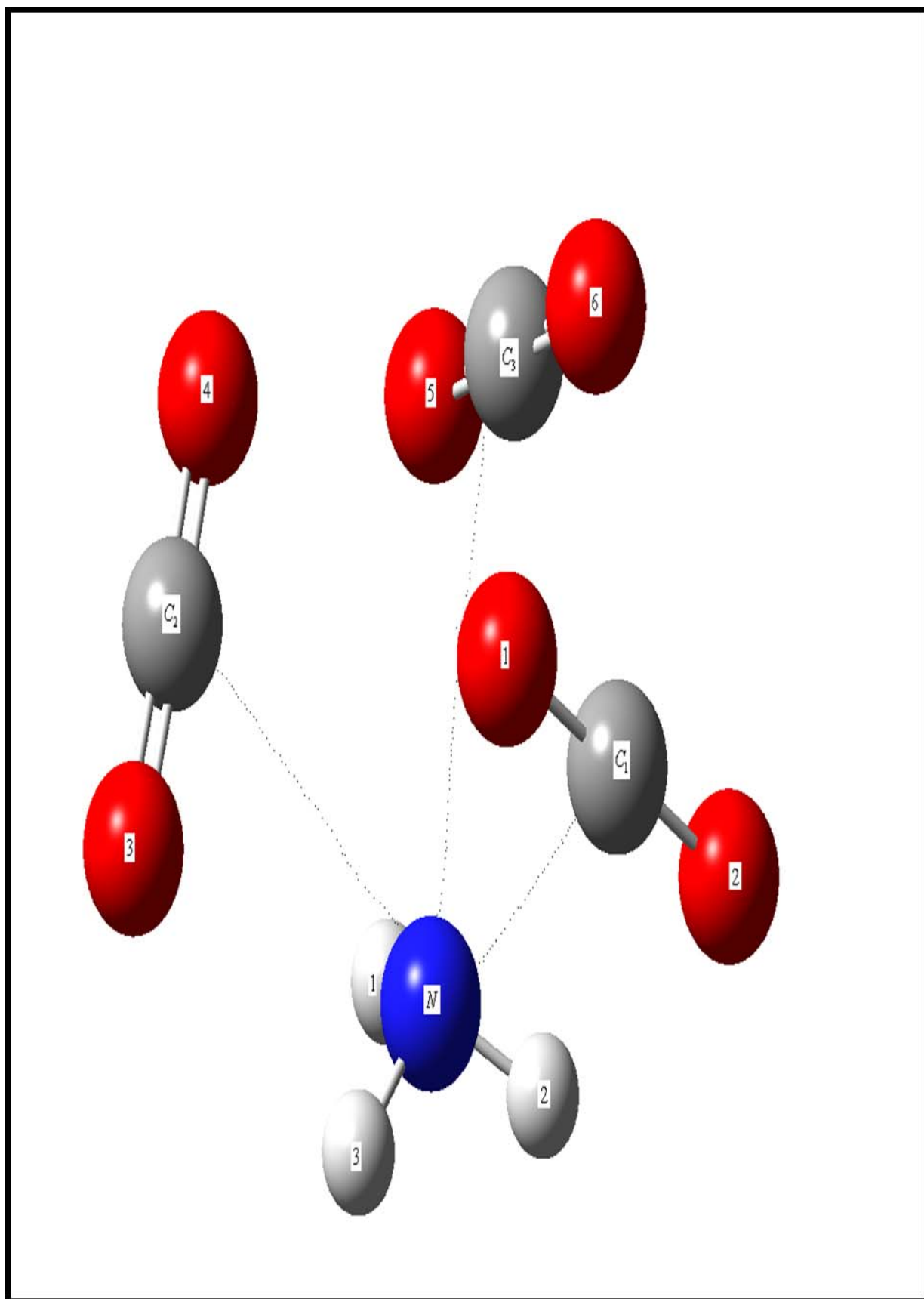


Figure 3 : complexe (CO₂)₃...NH₃.

Les fréquences de vibration du complexe (CO₂)₃...NH₃ ainsi optimisé montrent des valeurs toutes positives, ce qui démontre de la stabilité d'un tel système. Dans le tableau C11 figurent les principaux paramètres géométriques du complexe (CO₂)₃...NH₃.

Tableau C10 : quelques valeurs des fréquences de vibration du complexe (CO₂)₃...NH₃.

Fréquences (cm ⁻¹)	13.530	19.188	50.203	69.136	126.323	322.611
-----------------------------------	--------	--------	--------	--------	---------	---------

Tableau C11 -paramètres géométriques du complexe (CO₂)₃...NH₃ (angles en degré et longueur en Å).

Liaison	PW91	MP2	Angle	PW91	MP2	distance	PW91	MP2
C ₁ =O	1.1738	1.176	O=C ₁ =O	178.677	178.470	d _{1c...N}	3.268	3.063
C ₂ =O	1.1738	1.176	O=C ₂ =O	178.591	178.081	d _{2c...N}	3.225	3.062
C ₃ =O	1.1738	1.176	O=C ₃ =O	178.440	178.465	d _{3c...N}	3.178	3.061
N-H ₁	1.022	1.0170	H ₁ -N-H ₂	106.233	106.358	d _{H1...O5}	2.834	2.783
N-H ₂	1.0226	1.017	H ₂ -N-H ₃	106.193	106.355	d _{H3...O3}	2.8735	2.880
N-H ₃	1.0226	1.017	H ₁ -N-H ₃	106.169	106.341	d _{H2...O2}	2.841	2.787

Ces résultats montrent que les longueurs des liaisons C=O tout comme des liaisons N-H n'ont pratiquement pas subi de modifications par rapport à celles calculées en DFT/PW91 et en MP2 pour les molécules CO₂ et NH₃ isolées. Nous trouvons de plus que ces longueurs de liaisons C=O et N-H sont égales pour toutes les molécules respectivement auxquelles appartiennent ces liaisons aussi bien en DFT qu'en MP2. Il y'a, en outre des fermetures d'angles O-C-O moindres que celles observées dans le cas des complexes (CO₂)...NH₃ et (CO₂)₂...NH₃. Cela est dû au nombre plus élevé de molécules CO₂ dans ce dernier complexe ce qui provoque des attractions entre les atomes plus faibles.

Tableau C12: Charges portées par les atomes du complexe (CO₂)₃...NH₃*.

Atome	charge	
	complexe	Molécule isolé
N	-0.039	-0.443
H ₁	0.018	0.148
H ₂	0.031	0.148
H ₃	0.042	0.148
C ₁	0.454	0.68
O ₂	-0.260	-0.340
O ₃	-0.206	-0.340
C ₂	0.448	0.68
O ₃	-0.243	-0.340
O ₄	-0.221	-0.340
C ₃	0.413	0.68
O ₅	-0.258	-0.340
O ₆	-0.179	-0.340

(*) la numérotation des atomes est celle mentionnée sur la figure 2 précédente.

Dans le tableau C13 figurent les charges nettes portées par les atomes du complexe (CO₂)₃...NH₃, les trois atomes d'hydrogène de la molécule NH₃, voient leur charges diminuer, ainsi que l'atome d'azote N. les charges nettes des atomes O des trois molécules CO₂ ont diminué aussi, ceci s'explique par le fait que l'un des atomes O de la molécule CO₂ est orienté vers le carbone du CO₂ adjacent, l'autre atome d'oxygène est engagé dans l'établissement de la liaison hydrogène avec les H de la molécule NH₃. Ce qui explique en partie la diminution des charges nettes de ces trois carbones.

III-g- Description énergétique du complexe (CO₂)₃...NH₃

Les énergies obtenues pour les différents substrats et pour le complexe, figurent dans le tableau C13.

Tableau C13: Energies en Kcal/mol du complexe (CO₂)₃...NH₃

Méthode	E(CO ₂)	E(NH ₃)	E _(complexe)	ΔE _{non corr}	ΔE _{corr}	ΔZPVE
PW91	-188.597	-56.556	-622.362	7.780	5.772	1.792
MP2	-187.686	-56.423	-619.542	37.649	4.448	-----

Comme le montre ce tableau, les méthodes DFT/PW91 et MP2 conduisent à des énergies voisines pour le complexe ainsi formé. Nous notons que les valeurs des énergies de liaison corrigées de la BSSE, ΔE_{corr}, sont supérieures à celles obtenues pour le complexe (CO₂)₂...NH₃ qui sont elles-mêmes supérieures à celles relatives au complexe CO₂...NH₃.

Pour compléter cette étude nous avons jugé utile de substituer, l'un des atomes d'hydrogène de la molécule NH₃ par un groupement alkyl (CH₃). Nous avons appliqué les mêmes techniques de calculs et les mêmes étapes d'analyse. Nous reportons, néanmoins, ces résultats obtenus dans les tableaux ci-dessous en vue d'une comparaison plus aisée avec les résultats de la partie précédente de notre travail.

Avant d'entreprendre l'étude du complexe CO₂...CH₃NH₂, nous avons optimisé la molécule CH₃NH₂, dans son état isolé. Les résultats obtenus pour la géométrie de cette molécule en DFT/PW91 et en MP2 sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau C14 : paramètres géométriques de la molécule CH₃NH₂ à l'état isolé (angles en degré et distances en Å).

Liaison	PW91	MP2	Angle	PW91	MP2
N-C ₁	1.470	1.469	H ₄ -N-H ₅	106.149	106.186
N-H ₄	1.020	1.014	N-C ₁ -H ₂	109.069	108.926
N-H ₅	1.020	1.014	N-C ₁ -H ₃	109.069	108.926
C ₁ -H ₁	1.105	1.094	N-C ₁ -H ₁	115.359	114.893
C ₁ -H ₂	1.097	1.088	H ₃ -C ₁ -H ₂	107.130	107.424
C ₁ -H ₃	1.097	1.088	H ₂ -C ₁ -H ₁	107.952	108.210

Ainsi que nous le constatons sur cette molécule, les méthodes DFT/PW91 et MP2 conduisent à des résultats qui sont en bon accord entre eux. Ces résultats théoriques obtenus seront exploités et comparés aux valeurs correspondantes que nous aurons obtenues pour le complexe CO₂...CH₃NH₂.

IV.- Etude du complexe CO₂...CH₃NH₂:

IV.-a-Description de la structure du complexe CO₂...CH₃NH₂ :

Initialement la molécule du CO₂ est orientée parallèlement juste aux dessus de la molécule de CH₃-NH₂, l'atome du carbone C₂ de CO₂ vient juste aux dessus de l'atome N de la méthylamine avec une distance $d_{(c...N)}$, et fait un angle droit avec le carbone C₁ de cette même molécule (C₂-N-C₁). l'atome d'oxygène O₂ de la molécule CO₂ est orienté vers l'atome du carbone C₁ de CH₃-NH₂ avec une distance d_{O-C} qui est égale à $d_{(c...N)}$ initialement, après optimisation géométrique de ce complexe la molécule du CO₂ est inclinée, $d_{(c...N)}$ n'est plus égale à d_{O-C} , et l'angle (C₂-N-C₁) prend la valeur de 113.586°. Le complexe est schématisé dans la figure 4.

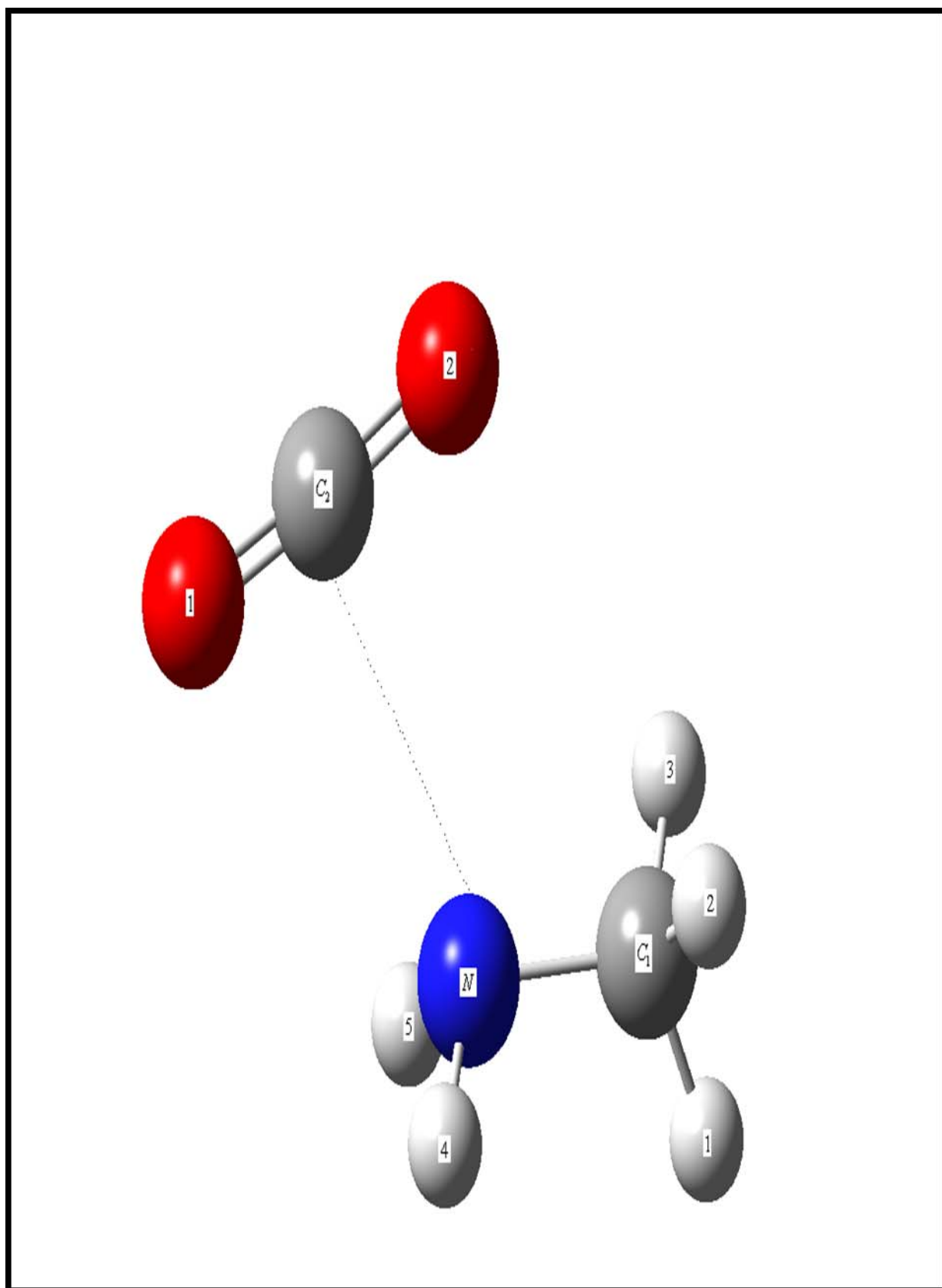


Figure 4 : complexe CO₂...CH₃NH₂.

Dans le cadre du modèle de la supermolécule nous avons effectué une optimisation complète pour cette approche au niveau DFT/PW91 et MP2 en utilisant la base 6-311G (spd), et afin de vérifier la stabilité de ce complexe, et dans le but d'évaluer la correction de l'énergie au point zéro, nous avons procédé à des calculs des fréquences de vibration. Pour cela nous présentons quelques fréquences de vibration et les paramètres géométriques des molécules isolées ainsi que les principaux paramètres géométriques de ces mêmes molécules dans le complexe formé dans les tableaux ci-dessous, pour une meilleure comparaison.

Tableau C15 - paramètres géométriques du complexe CO₂...CH₃NH₂ (angles en degré et longueurs en Å)

Liaison	PW91	MP2	Angle	PW91	MP2	distance	PW91	MP2
C=O	1.175	1.177	O=C=O	175.395	176.836	d _{C...N}	2.8452	2.8771
N-C ₁	1.471	1.471	H ₄ -N-H ₅	106.122	105.960	d _{O₂...H₃}	3.340	3.021
N-H ₄	1.020	1.014	N-C ₁ -H ₂	109.081	108.910	d _{O₂...H₄}	3.304	3.020
N-H ₅	1.020	1.014	N-C ₁ -H ₃	109.008	108.910	-----	-----	-----
C ₁ -H ₁	1.104	1.093	N-C ₁ -H ₁	114.944	114.630	-----	-----	-----
C ₁ -H ₂	1.097	1.088	H ₃ -C ₁ -H ₂	107.086	107.229	-----	-----	-----
C ₁ -H ₃	1.097	1.088	H ₂ -C ₁ -H ₁	108.199	108.470	-----	-----	-----

Tableau C16: quelques valeurs des fréquences de vibration du complexe



Fréquences (cm ⁻¹)	13.530	19.188	50.203	69.136	126.323	322.611
-----------------------------------	--------	--------	--------	--------	---------	---------

L'examen du tableau C15 montre qu'il y a un excellent accord entre les valeurs des paramètres géométriques obtenues au moyen des deux méthodes de calcul utilisées. On note que la longueur de liaisons C=O n'a pas subi de modification lorsque la molécule CO₂ passe de son état isolé à son état dans le complexe. Par contre l'angle O-C-O s'écarte de la linéarité pour prendre une géométrie coudée : cela s'explique par le fait d'existence des interactions entre les atomes d'oxygène et les atomes H de CH₃NH₂, ces interactions provoquent une légère attraction entre les atomes O et H respectivement de la molécule CO₂ et de la molécule CH₃NH₂. Cela se confirme par les valeurs des distances $d_{O_2...H_3}$ et $d_{O_2...H_4}$ entre les atomes O et les atomes H obtenues à l'équilibre et qui sont de l'ordre de grandeur d'une longueur de la liaison hydrogène.

L'angle de valence (C₂-N-C₁), par ailleurs, montre une très faible inclinaison de la molécule CO₂ par rapport au plan de la molécule CH₃NH₂ ce qui explique la très faible différence entre les valeurs des distances $d_{O_2...H_3}$, $d_{O_2...H_4}$ et la distance $d_{C...N}$, ainsi que celle entre les charges portées par les deux atomes O et par les atomes H concernés par la liaison hydrogène, comme le montrent les résultats présentés dans le tableau C17, obtenus en méthode DFT/PW91.

Tableau C17: Charges portées par les atomes du complexe CO₂...CH₃NH₂^{*}.

Atome	charge	
	complexe	Molécule isolé
N	-0.343	-0.164
C ₁	0.492	0.130
H ₁	0.022	-0.091
H ₂	-0.074	-0.012
H ₃	-0.072	-0.012
H ₄	0.023	0.075
H ₅	0.021	0.075
C ₂	0.582	0.68
O ₁	-0.408	-0.340
O ₂	-0.243	-0.340

(*) la numérotation des atomes est celle mentionnée sur la figure 4 précédente.

On voit bien, que les atomes H de la molécule CH₃NH₂ voient leurs charges nettes diminuer par rapport à celles de ces mêmes atomes dans l'état isolé de la molécule. En revanche, la charge nette de l'atome O₁ de CO₂ a légèrement augmenté, par contre O₂ a légèrement diminué : ceci explique, en partie, l'établissement des liaisons hydrogène O...H dans le complexe CO₂...CH₃NH₂. Par ailleurs, la charge nette portée par l'atome d'azote a augmenté relativement à celle portée par cet atome dans CH₃NH₂ isolé, cela montre que globalement il y a un transfert de charges venant du groupement alkyl (CH₃) qui possède la caractéristique d'effet inductif donneur.

IV.-b- Description énergétique du complexe CO₂...CH₃NH₂ :

Nous présentons dans le tableau C18 nos résultats obtenus pour les énergies du complexe CO₂...CH₃NH₂, aussi bien non corrigées de la BSSE, au moyen des deux méthodes DFT/PW91 et MP2. Dans la dernière colonne de ce tableau C18 figurent les corrections de l'énergie de vibration au point zéro.

Tableau 18 : Energies en Kcal/mol du complexe CO₂...CH₃NH₂.

Méthode	E(CO ₂)	E(CH ₃ NH ₂)	E(complexe)	$\Delta E_{\text{non corr}}$	ΔE_{corr}	$\Delta ZPVE$
PW91	-188.597	-95.846	-284.449	3.316	3.316	1.792
MP2	-187.686	-95.608	-283.310	1.819	1.819	-----

L'analyse des résultats présentés dans le tableau C18 nous laisse noter un bon accord entre les valeurs des énergies de liaison dans le complexe CO₂...CH₃NH₂, obtenues en DFT/PW91 et MP2, nous constatons aussi dans le cadre de l'optimisation totale de ce complexe, que la valeur de l'énergie de liaison de ce dernier est plus élevée par rapport à celle du complexe étudié CO₂...NH₃ précédemment, cette valeur élevée de l'énergie nous permet d'affirmer que ce complexe est plus stable que le complexe CO₂...NH₃, et qu'il s'établit un véritable lien de type hydrogène entre la molécule CO₂ et CH₃NH₂.

V.-Conclusion :

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes intéressés aux problèmes de l'adsorption du dioxyde de carbone (CO₂) par les groupements aminés en utilisant les méthodes théoriques DFT/PW91 et MP2. Nous avons montré que pas moins de trois molécules CO₂ peuvent s'adsorber simultanément sur la même molécule NH₃ qui constitue la cellule de base des amines. Nos résultats montrent que les complexes obtenus sont tout à fait stables et que les énergies de liaisons sont de plus en plus fortes au fur et à mesure que le nombre de molécule CO₂ adsorbées augmentent. L'interprétation des paramètres géométriques et des charges nettes portées par les atomes de chaque complexe nous ont permis de caractériser, pour chaque complexe étudié, les liaisons hydrogène qui y interviennent. Nous avons montré d'autre part que la substitution d'un atome d'hydrogène de la molécule NH₃, par un groupement alkyl provoque une élévation de l'énergie de liaison du complexe ainsi obtenu, par rapport à celle obtenue pour les complexes (CO₂)₃...NH₃ : l'effet inductif donneur du groupement CH₃ contribuerait donc à une meilleure adsorption de CO₂ par les amines.

V-Conclusion générale :

Deux parties composent le travail présenté dans ce mémoire.

La première partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption de molécule d'eau sur le bipyrrrole puis sur l'imidazole. Nous y avons considéré plusieurs approches relatives des substrats et avons déterminé les approches les plus probables. Nous avons, d'autre part, identifié les caractéristiques des complexes résultants de ces approches et avons montré que ces complexes sont stables, tout comme nous avons identifié les liaisons hydrogène qui s'y établissent. Nous avons également montré, sur la base des énergies de liaison, que l'adsorption simultanée de deux molécules d'eau stabilise le complexe formé avec l'imidazole. Nous comptons procéder ultérieurement à une analyse plus détaillée des liaisons hydrogène dans ces complexes, par l'analyse de population.

Dans la deuxième partie, nous avons abordé le problème de la capture de CO₂ par les groupements aminés en considérant, comme prototype de ces groupements, la molécule NH₃. Nous avons montré, qu'en absence de tout catalyseur, ces adsorptions conduisent à des complexes tout à fait stables, tout comme nous avons montré que plusieurs molécules CO₂ peuvent être adsorbées sur une même amine. Une analyse sur le plan structural et énergétique de ces complexes a été, en outre, faite. Nos résultats montrent

que les énergies de liaisons sont de plus en plus fortes au fur et à mesure que le nombre de molécules CO₂ adsorbées augmentent. Nous comptons poursuivre ce travail en substituant les atomes d'hydrogène de la molécule NH₃ par des groupements alkyles, tout comme nous comptons étudier l'adsorption de molécules CO₂ simultanément sur plusieurs amines.

ANNEXE
Méthodes de calcul

I.-Introduction :

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est d'écrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant l'équation de Schrödinger [96]

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

ψ : sont les fonctions propres de H

E : sont les valeurs propres de H

L'hamiltonien H total d'une molécule comportant N noyaux et n électrons, est défini par la somme de cinq termes (terme cinétique des électrons, terme cinétique des noyaux, terme de répulsions électrons-électrons, terme de répulsions noyaux-noyaux et terme d'attractions électrons-noyaux).

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} \quad (2)$$

Born et Oppenheimer [97] ont proposé l'approximation des noyaux fixes qui consiste à séparer l'hamiltonien électronique de l'hamiltonien nucléaire. Dans le cadre de cette approximation (et en se plaçant dans le cadre non relativiste), l'hamiltonien H peut se réduire a la forme suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

La résolution exacte de l'équation (1) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoides. Pour les systèmes poly-électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

Nous nous limitons ici à l'exposé des seules méthodes quantiques que nous avons utilisées dans le présent travail : la méthode des perturbations de Møller- Plesset) .et la Théorie de la fonctionnelle de la Densité (DFT) [98].

II.- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1- Fondements de la théorie :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS), qui ont proposé, en 1965, un set d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est $F[f(r)]$, où r est une variable de la fonction f . La dérivée

fonctionnelle est la quantité $\frac{\delta F}{\delta f}$ telle que :

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr + \dots \quad (4)$$

L'équation (4) représente la série coupée jusqu'au terme linéaire de $\delta\rho$. Comme il va l'être vu plus avant, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe $v(r)$. La densité électronique $\rho(r)$ constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique.

La densité électronique $\rho(r_1)$ de l'électron 1, de coordonnées r_1 , est en fait l'élément diagonal d'une matrice densité $\delta(r_1', r_1)$. Si ψ est la spin-orbitale donnant la densité $\delta(r_1)$, on peut alors calculer $\rho_1(r_1)$ d'après l'expression :

$$\rho(r_1) = \rho_1(r_1, r_1) = N \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 \dots ds_N dr_2 \dots dr_N \quad (5)$$

Où les s_i sont les coordonnées de spin et les r_i sont les coordonnées d'espace. ρ_1 est donc une « matrice densité d'ordre 1 » [99].

De la même manière, on définit une « matrice densité d'ordre 2 » $\rho_2(r_1', r_2', r_1, r_2)$ dont l'élément de matrice diagonal est $\rho_2(r_1, r_2, r_1, r_2) = \rho_2(r_1, r_2)$ et dont l'expression est :

$$\rho_2(r_1', r_2', r_1, r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 ds_2 dr_3 \dots dr_N \quad (6)$$

Il est important de noter que l'intégrale sur tout l'espace de $\rho(r_1)$ donne le nombre d'électrons N total du système, tandis que la matrice densité d'ordre 2 intègre sur le nombre de paires d'électron $\frac{N(N-1)}{2}$

Plus généralement, on peut construire une matrice que nous appellerons matrice densité d'ordre p , et telle que :

$$\rho_p(r'_1 r'_2 \cdots r'_p, r_1 r_2 \cdots r_p) = \binom{N}{p} \int \cdots \int \rho_N(r'_1 r'_2 \cdots r'_N, r_1 r_2 \cdots r_N) dr_{p+1} \cdots dr_N \quad (7)$$

Où $\binom{N}{p}$ correspond au coefficient binomial.

Dans le cadre de la description des propriétés régies par des interactions interélectroniques, les matrices densité d'ordre 1 et 2 suffisent.

Avec ces nouvelles grandeurs il est maintenant possible de réécrire chacun des composants d'énergie provenant de l'hamiltonien précédent.

$$T[\rho_1] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \rho_1(r'_1, r_1) \right]_{r'_1} dr_1$$

$$V_{ne}[\rho] = \int V(r) \rho(r) dr$$

V_{ee}

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2$$

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1) dr_1 dr_2$$

On constate que le terme $V_{ee}[\rho]$ est composé de deux parties; la première correspond à l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$, et la seconde partie dite non-classique est appelée « énergie d'échange et de corrélation ».

II.-2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [100] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

II.2-a) Premier théorème

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien H , le potentiel externe $v(r)$ est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système. Comme $\rho(r)$ détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que $\rho(r)$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres ψ de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si N est le nombre d'électrons du système, on a que :

$$\int \rho (r) . d r = N$$

Connaissant la densité électronique $\rho(r)$ d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale $E_v [\rho]$. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_v [\rho] = T [\rho] + \int \rho V (r) d r + V_{ee} [\rho] = \int \rho V (r) d r + F_{HK} [\rho] \quad (8)$$

Où $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

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

II.2-b) Deuxième théorème

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E_v[\rho]$. Pour une densité électronique d'essai, $\tilde{\rho}(r)$ telle que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, on a toujours :

$$E_v [\rho] \leq E_v [\tilde{\rho}] .$$

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que $E_v[\rho]$ admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0$$

la relation $\delta E_v = 0$ est donc vérifiée si : $\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser $E_v[\rho]$ avec la contrainte $\int \rho(r).dr = N$. On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N$$

La contrainte devient $G[\rho] = 0$, et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire $A[\rho]$ telle que :

$$A[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho]$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A [\rho] = \int \frac{\delta A [\rho]}{\delta \rho} \delta \rho \, dr = 0$$

Soit :

$$\delta \{ E_v [\rho] - \mu \left[\int \rho(r) \, dr - N \right] \} = 0$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho]$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_v [\rho] - \mu \left[\int \rho(r) \, dr - N \right] \right\} = \frac{\delta E_v [\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[\int \rho(r) \, dr \right] \\ &= \frac{\delta E_v [\rho]}{\delta \rho} - \mu \end{aligned}$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de $\delta A[\rho]$ il vient :

$$\delta A [\rho] = \int \left[\frac{\delta E_v [\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho \, dr = 0$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v [\rho]}{\delta \rho} \delta \rho d r = \int \mu \delta \rho d r$$

$$\Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v [\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (9)$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E_v[\rho]$. D'après les équations (4) et (8), il vient :

$$\frac{\delta E_v [\rho]}{\delta \rho} = V (r) + \frac{\delta F_{HK} [\rho]}{\delta \rho}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (9), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_v [\rho]}{\delta \rho} = V (r) + \frac{\delta F_{HK} [\rho]}{\delta \rho}$$

Où la quantité μ est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$, et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

II.2-3 La méthodologie de Kohn-Sham

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[\rho]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{\text{ee}}[\rho]$. Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée $J[\rho]$, et une partie d'origine quantique, $K[\rho]$. Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de $T[\rho]$, mais celle-ci, comme il a été dit, s'est révélée être insuffisante pour décrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques. Kohn et Sham ont proposé en 1965 [101] de calculer une énergie cinétique approchée $T_s[\rho]$ en introduisant les orbitales. Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique ; une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \cdot \left\langle \Psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \Delta^2 \right| \Psi_i \right\rangle$$

Où les ψ_i sont les spin-orbitales naturelles du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0 \leq n_i \leq 1$ et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique T est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \cdot \sum_s |\psi_i(r, s)|^2$$

Pour un système où les électrons sont sujets à des interactions, il y a néanmoins un nombre infini de termes dans les expressions de T et de ρ .

Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i = 1$ pour N orbitales, et $n_i = 0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantales décrivant un système à N électrons sans interactions. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur exacte pour $T_s[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle$$

pour les N orbitales la quantité $T[\rho] - T_s[\rho]$ étant cependant faible.

A priori $T_s[\rho]$ n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho]$ de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Avec

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation ». L'équation (9) devient alors :

$$\mu = V_{eff} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

avec le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff} = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v_{xc}(r) \quad (10)$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(r)$. L'équation (10) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $v_{eff}(r)$.

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (11)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (12)$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $v_{eff}(r)$. En injectant $v_{eff}(r)$ dans l'expression (11) on obtient une nouvelle densité électronique (12). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique. Il faut encore ajouter que le terme $V_{eff}(r)$ ne contient pas d'opérateur de spin, et chaque solution pour

ε_i est doublement dégénérée ; on a donc les deux cas suivants :

$$\begin{cases} \chi_i(r) \cdot \alpha(s) \\ \chi_i(r) \cdot \beta(s) \end{cases}$$

Pour le cas « closed-shell », on aura :

$$\rho(r) = 2 \cdot \rho^\alpha(r) = 2 \cdot \rho^\beta(r) = 2 \cdot \sum_i^{N/2} |\chi_i(r)|^2$$

Pour un système à couches ouvertes, on aura par contre :

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) = \rho^\beta(r) \quad \text{où} \quad \rho^\alpha(r) \neq \rho^\beta(r)$$

Il faut noter que les orbitales utilisées dans l'équation de Kohn-Sham sont celles conduisant à un minimum pour l'énergie totale et sont obtenues de manière auto-cohérente. Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme ; les approximations qui vont brièvement être décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

II.2-4 L'approximation locale LDA

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) d r \quad (13)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\mathcal{E}_{xc} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_c$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [8] comme approximation de ε_x :

$$K_D[\rho(r)] = C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} d r \quad \text{avec} \quad C_x = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [101]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN »

II.2-5 L'approximation des gradients généralisés GGA

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

Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA). Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr$$

Où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [103] et de Perdew et Wang (PW91) [104]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [105], de Lee, Yang et Parr (LYP) [106] et de Perdew et Wang (PW91) [107]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale. Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connections adiabatique [108]. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connections adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [109]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [110]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles ab initio sans paramètres. A l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [111], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

III.-Méthode de Moller-Plesset :

Cette méthode prend en considération la corrélation électronique en utilisant la théorie de perturbation. L'hamiltonien exact du système polyélectronique s'écrit, dans cette approche, sous la forme d'une somme de deux termes :

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

Avec :

$$H^0 = \sum_{i=1}^n h^c(i) + \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^{n/2} [2J_l(i) - K_l(i)] \quad (15)$$

Et l'hamiltonien de perturbation est donné par :

$$H^1 = H_{\text{exact}} - H^0 \quad (16)$$

L'énergie totale E_0 de l'état fondamental est donnée par l'expression suivante [112] :

$$E_0 = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 + E_0^3 + \dots \quad (17)$$

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

$$E_0^0 = \sum_{k=1}^m e_k$$

ou e_k est l'énergie de la spin orbitale ϕ_k

$$E_0^1 = \langle \phi_0 | H^1 | \phi_0 \rangle \quad (18)$$

L'énergie de Hartree-Fock est alors donnée par :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (19)$$

Et l'énergie de corrélation est évaluée par la somme des corrections énergétiques d'ordre supérieur à un. La correction énergétique au second ordre, par exemple, est donnée par

$$E_0^2 = \sum_{k \neq 0} \frac{\langle \phi_0 | H^k | \phi_k \rangle \cdot \langle \phi_k | H^k | \phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_k^0} \quad (20)$$

L'énergie au second ordre près (énergie MP2) est donc :

$$E_{MP2} = E_0^{HF} + E_0^2$$

Bibliographie:

- [1] : Zhenya Tian, Yuyang Li, Taichang Zhang, Aiguo Zhu, Zhifeng Cui, Fei Qui, *Combustion and Flame*, **151** (2007) 347-365.
- [2]: Fiona M. Campbell, Garry I. Rucklidge, Martin D. Reid, Louise Cantlay, Simon P. Robins, *Analytical, Biochemistry*, **398** (2010) 76-82.
- [3]: Dheeraj K. Singh, Sunil K. Srivastava, Animesh K. Ojha, B.P. Asthana. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71** (2008) 823-829.
- [4]: R.A. Jones, G.P. Beans, *the chemistry of Pyrrole*, Academic, London (1977).
- [5]: A.Füstner, *Angew, Ehem. Int.*, **42** (2003) 3528.
- [6]: D.L. Boger, C.W. Boyce, M.A. Labrili, C.A. Shelon, Q. Ln, *J. Am. Chem*, **121** (1999) 54.
- [7]: V.M. Domingo, Aleman, E. Brillas and L. Julia, *J. Org. Chem*, **66** (2004) 4058.
- [8]: Zhenggan LAN, Wolfgang Domcke, *Chemical Physics*, **350** (2008) 125-138.
- [9]: A. Albert, *Heterocyclic Chemistry*, Athlone, London (1959).
- [10]: Dheeray K. Singh, Sunil K. Srivastava, Animesh K. Ojha, B.P. Asthana, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **71** (2008) 823-829.
- [11]: R.C. Lord Jr, F.A. Miller, *J. Chem. Phys*, **10** (1942) 328.
- [12]: A. Werner, *Liebigs Ann.* **322** (1902) 147-159.
- [13]: W.T. Atsbury, H.J. Woods, *Trans. R. Soc. A* **232** (1933) 333-394.
- [14]: L. Pauling, in: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA, (1939).

- [15]: H. Kayser. *Wied. Ann.*, (1881) 451.
- [16]: S.J.Gregg, K.S.W.Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, ACADEMIC PRESS LIMITED Fourth printing (1997).
- [17]: J. W. McBain. *Z. Physik Chem*, **38** (1909) 471.
- [18]: R. M. Barrer. *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*. Academic press, Paris, (1978).
- [19]: Ucucu, D.; Karaburn, N. G.; Isikdag, I. *Farmaco*, **56** (2001) 285.
- [20]: Maeda, S.; Suzuki, M.; Iwasaki, T.; Matsumoto, K.; Iwasawa, Y. *Chem. Pharm. Bull.* **32** (1984) 2536.
- [21]: Quattara, L.; Debaert, M.; Cavier, R. *Farmaco (Sci.)*, **42** (1987) 449.
- [22]: Seko, N.; Yoshino, K.; Yokota, K.; Tsukamoto, G. *Chem. Pharm. Bull*, **39** (1991) 651.
- [23]: Puratchikody, A.; Yasodha, A.; Ruckmani, K.; Sarkunam, K.; Nallu, M. *Indian J. Heterocycl. Chem*, **14** (2003) 79.
- [24]: Warner, R.; Lee, J. Y.; Zielinsky- Mozng, N.; Frost, D.; Rosenberg, S. H.; Sham, H. L. *J. Med. Chem*, **45** (2002) 1697.
- [25]: Shealy, Y. F.; Krauth, C. A.; Montgomery, J. A. *J. Org. Chem.* **27** (1962) 2150.
- [26]: Brogden, R. N.; Heel, R. C.; Speigt, T. M. *Drugs*, **16** (1978) 387.
- [27]: Brimblecombe, R. W.; Duncan, W. A. M.; Durant, G. J.; Emmet, C.; Gamellin, C. R.; Parsons, M. E. *J. Int. Med. Res*, **3** (1975) 86.
- [28]: Hunkeler, W.; Mohler, H.; Pieri, L.; Polc, P.; Bonetti, E.P.; Cumin, R.; Schaffner, R.; Haefely, W. *Nature*, **290** (1981) 514.
- [29]: Fluoret, G. *J. Med. Chem*, **13** (1970) 843.

- [30]: Cooper, D. S. N. Engl. J. Med, **311** (1984) 1353.
- [31]: Mayorga, A. J.; Cousins, M. S.; Trevitt, J. T.; Coulan, A.; Gianutsos, G.; Salamone, J. D. Eur. J. Pharmacol, **364** (1999) 7.
- [32] : Godefroi, E. F.; Janssen, P. A. J.; Van der Eycken, C. A.M.; Van Heertum, A. H. M. T.; Niemegeers, C. J. E. J. Med. Chem, **8** (1965) 220.
- [33]: Puratchikody, A.; Gopalakrishnan, S.; Nallu, M. Indian J.Heterocycl. Chem, **14** (2004) 149.
- [34]: Puratchikody, A.; Gopalakrishnan, S.; Nallu, M. Indian J.Pharm. Sci, **67** (2005) 47.
- [35]:I.W.Southon, J.Buckingham (Eds), «Dictionary of Alkaloids» Champman & Hall, New York (1989).
- [36]: Sidi said. K, thèse de magister, USTHB, (2008).
- [37]: M.Minutillo, A.Perna, international journal of hydrogen energy, **34**(2009) 4014-4020.
- [38]: T. Yokoyama, Japanese R&D on Large-scale CO₂ Capture. I Separations Technology.VI. New Perspectives on Very Large-scale Operations, Queensland, Australia, (2006).
- [39]: Eckenfelder, W.W., Industrial Water Pollution Control, 2nd Ed. McGraw-Hill Book Co., Singapore, (1989).
- [40]:D.Barth, C.Tondre, G.Lappai, J-J.Delpuech, J.Phys.Chem, **85** (1981) 3660-3667.
- [41]: E. Gal, Ultra cleaning combustion gas including the removal of CO₂, World Intellectual Property, Patent WO 2006022885 (2006).
- [42]:B.Johicoeur, Erin E. Chapman, A.Thompson, W.D.Lubell, Tetrahedron, **62** (2006) 11531-11563.
- [43] :H.Park,S.Lee,Chemical Physics Letters, **301** (1999) 487-492
- [44]:G.Columberg, A.Bauder, J.Chem.Phys, **106** (1997) 504.
- [45]: W.Yang. R.G. Parr. Proc. Natl. Sci.USA, **82** (1985) 6723.
- [46] : M. Nait Achour, M.R. Belmecheri, G. Berthier, R. Savinelli, Int. J. Quant. Chem., **108** (2008) 423-429.

- [47]: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [48]: P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) 864.
- [49]: J. P. Perdiew, K. Burke, Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **54** (1991) 6533.
- [50]: A.D. Becke, *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 3098.
- [51]: G. Herzberg ; K. P. Huber. *Molecular spectra and Molecular structure IV. Constants of diatomic molecules.* New York: Van Nostrand, (1979).
- [52]: G. Domotor; L.L. Stacho; M.I. Ban, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **455** (1998) 219.
- [53]: L. Nygaard; J. T. Nielson; J. Kirchheiner; G. Maltsen; J. Rastrup. Andersen; G. O. Sorensen. *J. Mol. Struct.* **3** (1969) 491.
- [54]: L. Nygaard; J. T. Nielson; J. Kirchheiner; G. Maltsen; J. Rastrup. Andersen, G. O. Sorensen. *J. Mol. Struct.* **3** (1969) 493.
- [55] G.A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York (1977).

- [56] A. van der Avoird, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.*, **128** (2008) 14302.
- [57] R. Bukowski, K. Szalewicz, G.C. Groenenboom, A. van der Avoird, *Science*, **315** (2007) 1249.
- [58] J. Ceponkus, G. Karlström, B. Nelander, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 7859.
- [59] J.A. Anderson, K. Cramer, L. Fedoroff, G.S. Tschumper, *J. Chem. Phys.* **121** (2004) 11023.
- [60] D.V. Shalashilin, M.S. Child, D.C. Clary, *J. Chem. Phys.* **120** (2004) 5608.
- [61]: E.M. Mas, R. Bukowski, K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 4386.
- [62]: S. Xantheas, T.H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 8037.
- [63] : O. Mó, M. Yáñez, J. Elguero, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 6628.
- [64]: M.J. Tubberger, A.M. Andrew, R.L. Kuczkowski, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 7451-7457.
- [65]: P.M. Spencer, Jordanin, D.J. Chadwick, K. Ackrill (Eds.), *the Biosynthesis of the Tetrapyrrole Pigments*, Wiley, New York, (1994).
- [66]: J. P. Perdiew, K. Burke, Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **54** (1991) 6533.
- [67]: N. R. Kestner, *J. Chem. Phys.*, **48**(1968) 252.
- [68]: S.F. Boys, F. Bernardi, The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors, *Mol. Phys.* **19** (1970) 553-566.
- [69]: S. Bouchonnet, Thèse de doctorat de l'université Paris XI, centre d'Orsay, (1993) 42.
- [70]: Emily B. Anderson, Timothy E. Long *Polymer* ,**51** (2010) 2447-2454.
- [71]: G. Zundel. In *The hydrogen bond, recent developments in theory and experiment*. Edited by P. Schuster, G. Zundel, and C. Sandorfy. North Holland, Amsterdam. Chapt. **15** (1976).

[72]: B. Shaanan. *Nature* (London), **296**, 682 (1982); S. E. V. Phillip, B. P. Schoenhorn. *Nature* (London), **81** (1981) 292.

[73]: R. Quinn, M. Nappa, J. S. Valentine. *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2588.

[74]: C. K. Lopes, *J. Mol. Struct.*, **834-836** (2007) 258-261.

[75]: X. Xu, Ch. Song, B. G. Miller, A. W. Scaromi. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44** (2005) 8133.

[76]: X. Xu, C. Song, J. Andresn, B. Miller, A. Scaromi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **62** (2003) 29.

[77]: M. Minutillo, A. Perna. *International Journal of Hydrogen Energy*. **34** (2009) 414-420.

[78]: J. P. Brouwer, P. H. M. Feron, N. A. M. Ten Asbroek, Department of separation technology.

[79]: R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli. *Active Carbon*; Marcel Dekken; New York (1998).

[80]: Gerhard D, Pirngruber, Stefania Cassiano-Gaspar, Sylvain Louret, Alexandra, Chaumonnot, Bruno Delfort, *Energy Procedia*, **1** (2009) 1335-1342.

[81]: M. A. Blatchford, P. Raveendran, S. L. Wallen, *J. Phys. Chem. A* **107** (2003) 10311.

[82]: G. D. Palik, E. E. Bell, *J. Phy. Chem.* **57** (1997) 1093.

[83]: P. Carsky, M. Urban, in "Lecture Notes in chemistry", Springer-verlag (1980).

[84]: E. Clemeenti, *J. Chem. Phy.*, **46** (1967) 3851.

[85]: N. R. Kestner, *J. Chem. Phys.*, **48** (1968) 252.

[86]: A. Meunier, B. Levy, G. Berthier, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **29** (1973) 49.

[87]: A. Johanson, P. Kollman, S. Rothenberg, *Theoret. Chim. Acta, (Berl)*, **29** (1973) 167.

[88]: N. Urban, P. Hobza, *Theoret. Chim. Acta (Berl)*, **36** (1975) 215.

- [89]: B. Jonsson, G. Kartdtrom, H. Wennerstrom, Chem. Phys. Lett., **30** (1975) 58.
- [90]: A. Pullman, H. Berthod, N. Gresh, Inter. J Quantum Chem. Sys., **10** (1976) 56.
- [91]: N.S. Ostlund, D.L. Merrifield, Chem. Phys. Lett., **39** (1976) 612.
- [92]: P.E.S. Wormer, A. van der Avoird, J. Chem. Phys., **62** (1975) 33.
- [93]: D. Kocjan, J. Koller, A. Azman, J. Mol. Struct., **34** (1976) 145
- [94]: M. Bulski, chalasinski, Theoret. Chim. Acta (Berl), **44** (1977) 39.
- [95]: T.P. Goen, F.B van Duijneveldt, cite dans G.H.F. diercksen, A.J. Sdlej, Mol. Phys., **59** (1986) 889.
- [96]: E. Schrodinger, Ann. Phys. Leipzig. **76** (1926) 361.
- [97]: M. Born et J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84** (1927) 457.
Edition Mir, Moscou, (1982).
- [98] V. Minkine, B. Simkine, R. Minaev, « Theorie de la structure moleculai
Edition Mir, Moscou, (1982).
- [99]: Kohn, W.; Sham, L. Phys. Rev. **A140**, (1965) 1133 .
- [100]: Hohenberg, P; Kohn, W. Phys. Rev. **A136** (1964) 864.
- [101]: Kohn, W.; Sham, L. Phys. Rev. **140** (1965) 1133.
- [102]: Vosko, S.H. ; Wilk, L. ; Nusair, M. Phys. Rev. **A58** (1980) 1200.
- [103]: Becke, A.D. Phys. Rev. **A38** (1988) 3098 .
- [104]: Perdew, J.P. Electronic Structure of Solids '91, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, (1991).
- [105]: Perdew, J.P. Phys. Rev. B, **33** (1986), P. 8822 .
- [106]: Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Phys. Rev. B, **37** (1988) 785.
- [107]: Dirac, P.A.M. Proc. Cambridge Philos. Soc. **26** (1930) 376.
- [109]: Harris, J.; Jones R.O. J. Phys. **4** (1974) 1170.

[110]: Becke, A.D. Phys. Rev. **A98** (1993) 1372 .

[111] :Becke, A.D. Phys. Rev. **A 98** (1993) 5648.

[112]: C.Moller, M.S.Plesset, Phys.Rev., **46** (1934) 61.

