

N° d'ordre : 18 / 2010-M/CH

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



MEMOIRE

*Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER***

*En : **CHIMIE***

*Ecole Doctorale : **Physique Chimie Théorique Chimie Informatique***

*Par : **REZZOUK Souhila***

Sujet :

**APPLICATION DES METHODES DE LA CHIMIE
QUANTIQUE**

AB INITIO ET DFT A L'ETUDE DES INDANE-DIOLS

Soutenu publiquement, le 20 /05/2010, devant le Jury composé de :

Mr H. MEGHEZZI	Professeur, à l'U.S.T.H.B	Président
Mr Y. MOUSSAOUI	Maître de conférences, à l'U.S.T.H.B	Directeur de Mémoire
Mr A. BENABOURA	Professeur, à l'U.S.T.H.B	Examineur
Mr M. REKHIS	Maître de conférences, à l'U.S.T.H.B	Examineur

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé dans le Laboratoire de Physico Chimie Théorique et Chimie Informatique (équipe 2), la Faculté de Chimie (U.S.T.H.B), sous la direction de Monsieur Yahia MOUSSAOUI, Maître de Conférences.

Je tiens à remercier Monsieur Yahia MOUSSAOUI, qui a dirigé ce travail par son savoir et sa disponibilité permanente. Je lui suis reconnaissante pour son aide précieuse, ses conseils avisés et les encouragements qu'il m'a sans cesse prodigués.

Je remercie sincèrement les membres de Jury d'avoir accepté de lire et de juger ce travail. A ce titre je remercie Monsieur Hacène MEGHEZZI, Professeur à l'U.S.T.H.B, de m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de mémoire.

Monsieur Ahmed BENABOURA, Professeur à l'U.S.T.H.B, a bien voulu faire partie de ce jury et examiner ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes sincères remerciements.

J'exprime mes vifs et chaleureux remerciements à Monsieur Maammer REKHIS, Maître de Conférences à la faculté de chimie (U.S.T.H.B), d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse et d'examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont à la responsable de l'École Doctorale, Melle : Ourida OUAMERALI, Professeur à l'U.S.T.H.B. Pour son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques, aussi que pour l'attention qu'elle nous a accordée tout au long de notre formation.

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

Je tiens à remercier Monsieur S. MOUSSI (équipe 2) pour son aide efficace.

Ce travail de mémoire n'aurait pas été possible sans le soutien constant des membres de l'équipe 2 du laboratoire dont je fais partie : Mrs : D. KHEFECHÉ, A. SAAL, M. HADJ BEN ALI, A. SADI, S. BOUARAB. Je leur en suis reconnaissante et je tiens à les remercier tout particulièrement.

Pour leur soutien sans faille, pour leur amitié et leur sympathie, j'adresse mes meilleurs sentiments à mes amis : Samir, Nacim, Aziz, Rabeh, Hamid, Houda, Assia, Fariza, Razika, Siham, Amel, Karima, Kahina, Lynda.

Mes remerciements les plus profonds vont à toute ma famille et en particulier mes parents, mes frères et sœurs, de m'avoir supporté et aidé.

Sommaire

Liste des abréviations	4
<i>Introduction Générale.....</i>	5
Bibliographie.....	10
Chapitre I : <i>Les méthodes de la chimie quantique.....</i>	12
I. 1 Equation de Schrödinger.....	13
I. 2 Méthode de Hartree-Fock	15
I. 3 Equation de Roothaan et Hall	18
I. 4 Choix des types de fonctions de base.....	19
I. 4.1 Les orbitales de type Slater (STO).....	20
I. 4. 2 Les orbitales gaussiennes (GTO).....	21
a). Les bases STO-NG.....	22
b). Les bases N-M1G.....	22
c). Les bases N-M1G*(*).....	22
d). Les bases diffuses.....	22
I.5 Méthodes Post – SCF.....	22
I.5.1 L'énergie de corrélation.....	22
I.5.2 Interaction de configuration(IC).....	23
I.5.3 Méthode des perturbations de Möller - Plesset (MP).....	24
I.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	25
I.6.1 les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	26
I.6.2 Formalisme de Kohn et Sham	27
I.6.3 Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC}	29
I.6.3.1L'approximation locale	29
I.6.3.2 Les corrections de gradient.....	30
I.6.3.3 Les fonctionnelles hybrides	31

I.7 Les méthodes de solvation	34
I.7.1 Introduction.....	34
I.7.2 Méthodes quantiques du continuum du solvant	34
I.7.2.1 Définition	34
I.7.2.2 La Méthode quantique SCRF d’Onsager	34
I.7.2.3 Modèle PCM (Polarisable Continuum Model).....	36
I.7.2.4 Modèle COSMO (Conductor like Solvation Model).....	38
I.8 Energie libre de solvation.....	38
I.8.1 Energie de formation de la cavitation.....	39
I.8.2 Energie de répulsion et de dispersion	39
Bibliographie.....	40
Chapitre II : <i>Etude des indane-diols</i>	44
II.1 Introduction	45
II.2 Présentation des composés étudiés.....	45
II.3 Résultats et discussions	47
II.3.1 Stabilité des isomères.....	47
II.3.2 Paramètres géométriques.....	49
II.3.3 Recherche de l’état de transition	54
II.4 Conclusion	56
Bibliographie.....	57
Chapitre III : <i>Etude des indane-diols en solution</i>	59
III.1. Présentation du modèle utilisé.....	60
III.2 Résultats et discussions.....	61
III.2.1 Propriétés thermodynamiques.....	61

III.2.2 Stabilité des isomères.....	65
III.2.3 Moments dipolaires.....	68
III.2.4 Energies d'ionisations (I) et affinités électroniques (A).....	70
III.2. 5 Charges.....	71
III.3 Conclusion.....	75
Bibliographie.....	76
Conclusion Générale et Perspectives.....	78

Liste des abréviations utilisées

B3: Becke 3

DFT : Density Functional Theory

GGA : General Gradient Approximation

GTO: Gaussian Type Orbital

HF: Hartree Fock

HFR: Hartree Fock Roothaan

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

IC: Interaction de Configurations

LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals

LDA : Local Density Approximation

LSD: Local Spin Density

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

LYP: Lee-Yang-Parr

MPn(n=2,4) : Møller Plesset second and fourth order

OA: Orbitales Atomiques

OM: Orbitales Moléculaires

P86: Perdew 86

PCM : Polarisable Continuum Model

PW91: Perdew-Wang 91

RHF: Restricted Hartree-Fock

SCF: Self Consistent Field

STO: Slater Type Orbital

TZP: triple Zêta polarised

ua: unités atomiques

Introduction Générale

Les méthodes de la chimie quantique permettent, par le calcul, de déterminer un très grand nombre de grandeurs caractéristiques des systèmes atomiques ou moléculaires et de simuler une grande variété de processus réactionnels. A cet effet, il est maintenant de plus en plus courant de voir des expérimentateurs avoir recours aux calculs pour interpréter leurs résultats, voire pour concevoir de nouvelles expériences. Ce développement est sans aucun doute lié aux progrès de cette discipline alliés à ceux de l'informatique qui font que tout possesseur d'un micro ordinateur et d'un logiciel convenable est à même d'effectuer des calculs de base sur des édifices chimiques comportant plusieurs dizaines d'atomes [1].

De nos jours, l'influence de la chimie computationnelle est évidente dans toutes les branches de la chimie. Son but est l'obtention, par le calcul, de résultats appropriés aux problèmes rencontrés en chimie tels les propriétés thermodynamiques, les grandeurs géométriques, les fréquences de vibration, les constantes de couplage, recherche des conformations les plus stables d'une molécule ainsi que les chemins réactionnels, et d'autres grandeurs qui ne sont pas accessibles par l'expérience comme par exemple les propriétés de l'état de transition [2].

Donc nous assistons à des progrès continus, entraînant des demandes toujours plus précises de la part des expérimentateurs, ce qui motive les chimistes théoriciens à développer des modèles et des méthodes de calcul permettant de traiter des phénomènes chimiques de plus en plus réalistes. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer les méthodes ab initio RHF [3], MP2 [4], etc. ..., et la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT [5]. Celles-ci prennent en considération tous les électrons, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer [6].

Il est important de noter que la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire, car elle suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres électrons.

À cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaisons et décrire mal les processus dissociatifs entre deux atomes.

Les méthodes post-HF permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type HF : soit grâce à un traitement perturbatif de la fonction d'onde SCF, la méthode la plus économique est la théorie perturbative de Moller-Plesset au second ordre (MP2), soit en faisant appel à une fonction d'onde corrélée décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de plusieurs déterminants (méthodes multiconfigurationnelles). Mais ces effets de corrélation sont souvent lourds et limités par la taille de systèmes étudiés.

C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais « *Density Functionnal Theory* » a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF.

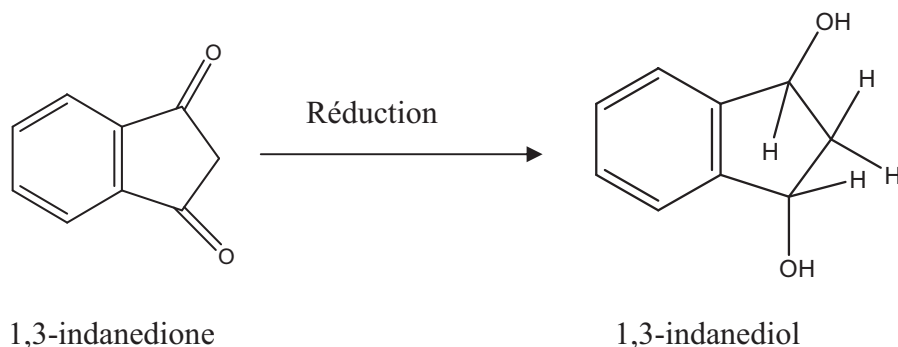
Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

Ce travail portera sur l'utilisation de ces méthodes, en appréciant ses avantages et ses insuffisances à l'étude des indane-diols.

Les indane-diols sont des composés organiques parmi les diols secondaires, sont caractérisés par deux groupements fonctionnels (OH), qui peuvent occuper deux positions différentes pour donner lieu à deux isomères, le 1,2 indanediol et le 1,3 indanediol, se présentant sous deux configurations cis et trans.

La réduction de la 1,3 indanedione par les hydrures métalliques aboutit au 1,3 indanediol (schéma 1) présent sous deux formes cis et trans avec des pourcentages respectifs 90% et 10% [7].

Schéma 1

Le 1,2 indanediol dans sa configuration (1S, 2R) [8, 9] est obtenu par la réduction du 1,2 indanedione où par l'oxydation du l'indène. Le (1S, 2R) indanediol a un grand intérêt dans l'industrie pharmaceutique, car il peut être utilisé comme un intermédiaire dans la préparation de l'indinavir (Crixivan) [10], qui est un inhibiteur compétitif de la HIV protéase du SIDA.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'entreprendre une étude théorique des deux isomères à l'état gazeux et en présence du solvant.

L'étude théorique concernant le 1,3 indanediol, a pour objectif principal d'apporter un complément aux travaux expérimentaux [7].

Les différentes méthodes quantiques {(HF) [3], (MP2) [4] et DFT : B3LYP [11], PBE1PBE [12]} avec un jeu de bases 6-31G* et 6-31G** [13] ont servi à la détermination des différents paramètres géométriques à l'équilibre et d'autres grandeurs thermodynamiques.

L'effet du solvant a été pris en compte en utilisant le modèle PCM (Polarizable Continuum model) développé par Tomasi [14]. Parmi les solvants organiques nous avons sélectionné H₂O, THF et CCl₄ pour mener notre étude en solution.

Ces différentes méthodes sont implantées dans le programme G03 [15].

Après cette introduction, nos travaux seront présentés comme suit :

Le chapitre I est dédié aux méthodes quantiques fréquemment utilisées.

Dans le chapitre II sont rapportés les résultats obtenus sur l'étude des indane-diols à l'état isolé.

Le chapitre III est consacré à l'étude en solution (effet du solvant).

Finalement, une conclusion générale et des perspectives sont proposées.

Bibliographie :

- [1] C. Millot, X. Assfeld, « Chimie quantique », Dunod, Paris, **2000**.
- [2] D. A. Mc Quarrie, J. D. Simon, Chimie Physique Approche Moléculaire, Dunod, Paris, **2000**.
- [3] D. R Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, **1928**.
- [4] a-C. Moller, M. S. Plesset, Phys. Rev., 46, 618, **1934**.
b- J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, Int. J. Quant. Chem. Symp., 1, 10, **1976**.
- [5] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B37, 785, **1988**.
- [6] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457, **1927**.
- [7] H. Guemmour, F. Carrière, A. Benaboura ; Polymer. Bulletin 46, 1-6, **2001**.
- [8] T. Cazetta et al., Tetrahedron: Asymmetry 18 , 2030–2036, **2007**.
- [9] X.M.O'Brien · J.A. Parker · P.A. Lessard. A.J. Sinskey Appl Microbiol Biotechnol. 59, 389–399, **2002**.
- [10] Reider, P.: Advances in AIDS chemotherapy: the asymmetric synthesis of Crixivan. Chimia, 51, 306-308, **1997**.
- [11] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, J. Phys. Chem., 98, 11623, **1994**.
- [12] a-J. P. Perdew, A. D. Burke, M. Erzenhof, J.Chem. Phys., 105, 9982, **1996**.
b-A. D. Burke, M. Erzenhof, J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 115, 265, **1997**.
c-C. Adamo, V. Barone, J. Chem. Phys., 110, 6158, **1999**.
- [13] P. C. Hariharan, J. A. Pople, Mol. Phys., 27, 209, **1974**.
- [14] J. Tomasi, M. Persico, Chem. Rev., 94, 2027, **1994**.
- [15] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B.

Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

Chapitre I

Les méthodes de la chimie quantique

Les propriétés électroniques d'un système moléculaire sont maintenant calculables avec une très grande précision [1]. L'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, l'amélioration des algorithmes, et la mise au point d'approches originales dans les méthodes de résolution numériques des équations de la mécanique quantique permettent d'obtenir des résultats numériques très comparables à ceux mesurés lors des expériences.

I.1 Equation de Schrödinger

En chimie quantique, le traitement de tout système polyélectronique moléculaire, comportant n électrons et N noyaux, passe par la résolution de l'équation de Schrödinger [2] relative aux états stationnaires. Celle-ci s'écrit:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1)$$

où E est l'énergie totale du système et \hat{H} est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système, Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système.

L'opérateur hamiltonien pour un système moléculaire à n électrons de coordonnée (r) et N noyaux de coordonnée (R) s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) \quad (\text{en u.a}) \quad (2)$$

où

$$\hat{T}_E(r) = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} \quad \text{Opérateur énergie cinétique électronique.}$$

$$\hat{T}_N(R) = - \sum_{K=1}^N \frac{\Delta_K}{2M_K} \quad \text{Opérateur énergie cinétique nucléaire des noyaux de masse } M_K$$

Δ_i : est l'opérateur Laplacien relatif à l'électron i et s'écrit:

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$$\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{Opérateur de répulsion électronique.}$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{K < L}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} \quad \text{Opérateur de répulsion électrostatique des noyaux.}$$

$$\hat{V}_{EN}(r, R) = - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} \quad \text{Opérateur d'attraction électron-noyau.}$$

où : les indices K, L et i, j portent respectivement sur les noyaux et les électrons ; M_K et Z_K sont la masse et la charge du noyau K et r_{Ki} est la distance entre le noyau K et l'électron i.

L'Hamiltonien s'écrira alors en unités atomiques:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_K^N \frac{\Delta_K}{2M_K} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K < L}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} \quad (3)$$

L'équation de Schrödinger, basée sur cet hamiltonien (3), est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; de ce fait, il est nécessaire d'introduire des approximations pour la résoudre.

- L'approximation non relativiste, qui consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.

- L'approximation de Born Oppenheimer [3] (approximation adiabatique) permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Elle est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci est dû à la masse beaucoup plus faible des électrons. Une telle approximation équivaut à supposer que la fonction d'onde totale d'une molécule $\Psi(r, R)$ est représentée sous forme de produit des fonctions électroniques $\Psi_e(r)$ et nucléaires $\Psi_N(R)$:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r) \Psi_N(R) \quad (4)$$

R et r désignent respectivement l'ensemble des coordonnées nucléaires et électroniques.

Ceci nous permet d'écrire l'équation de Schrödinger pour les électrons évoluant dans un champ de noyaux fixes :

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (5)$$

E_e est l'énergie électronique et \hat{H}_e représente l'hamiltonien électronique donné par:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_E(r) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) \quad (6)$$

En (u.a) l'hamiltonien électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

On remarque cependant que le terme de répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$ est un opérateur biélectronique ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction d'onde électronique Ψ_e .

I.2 Méthode de Hartree-Fock (HF)

La méthode de Hartree-Fock (HF) [4,5] est l'application du principe variationnel [6] à la minimisation de l'énergie avec utilisation de fonctions d'onde construites sur la base d'un déterminant de Slater [7]. La fonction d'onde polyélectronique Ψ d'un système non radicalaire à nombre pair (n) d'électrons (à couches complètes), ayant $m = \frac{n}{2}$ orbitales doublement occupées, s'écrit sous la forme d'un produit antisymétrique de spin orbitales moléculaires $\Phi_{i\alpha}$ et $\Phi_{i\beta}$ notées respectivement Φ_i et $\bar{\Phi}_i$ [8].

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\Phi_1 \bar{\Phi}_1 \Phi_2 \bar{\Phi}_2 \dots \Phi_m \bar{\Phi}_m| \quad (8)$$

L'énergie électronique totale du système associée à cette fonction est donnée par :

$$E_e = \frac{\langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle}{\langle \Psi_e | \Psi_e \rangle} \quad (9)$$

Si la fonction Ψ_e est normée, l'énergie est exprimée par la relation :

$$E_e = \langle \Psi_e | \hat{H}_e | \Psi_e \rangle \quad (10)$$

\hat{H}_e : Représente l'hamiltonien du système donné par la relation (7).

En posant $\hat{h}^c(i)$ l'opérateur monoélectronique de cœur qui décrit le mouvement de l'électron i dans le seul champ des M noyaux.

$$\hat{h}^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i^2 - \sum_{K=1}^N \frac{Z_K}{r_{Ki}} \quad (11)$$

L'Hamiltonien électronique devient :

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^n \hat{h}^c(i) + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (12)$$

Le développement de la relation (10) conduit à l'expression de l'énergie suivante :

$$E_{el} = \sum_{k=1}^m \left[2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (13)$$

où h_{kk}^c : est l'intégrale monoélectronique de cœur.

$$h_{kk}^c = \langle \Phi_k(i) | \hat{h}^c(i) | \Phi_k(i) \rangle \quad (14)$$

J_{kl} : représente l'interaction coulombienne moyenne (en u.a) entre deux électrons situés dans les orbitales Φ_k et Φ_l sans tenir compte de leur spin.

$$J_{kl} = \left\langle \Phi_k(i) \Phi_k(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_l(j) \Phi_l(j) \right\rangle \quad (15)$$

K_{kl} : est l'intégrale d'échange qui provient de l'antisymétrie de la fonction d'onde.

$$K_{kl} = \left\langle \Phi_k(i) \Phi_l(i) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Phi_k(j) \Phi_l(j) \right\rangle \quad (16)$$

La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser l'énergie ($\delta E = 0$ et $\delta^2 E > 0$) qui doit être réalisée en respectant la condition d'ortho normalisation des fonctions d'onde.

$$\langle \Phi_k / \Phi_l \rangle = \delta_{kl} = \begin{cases} 1 & \text{si } k = l \\ 0 & \text{si } k \neq l \end{cases}$$

L'utilisation de la minimisation avec contrainte est résolue par la méthode des multiplicateurs de Lagrange, elle conduit aux équations de Hartree-Fock suivantes :

$$\hat{F}(i)\phi_k(i) = e_k(i)\phi_k(i) \quad (17)$$

où \hat{F} est l'opérateur monoélectronique de Fock dont la relation est:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}^c(i) + \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i)) \quad (18)$$

$\hat{h}^c(i)$: étant l'hamiltonien mono électronique de cœur.

$\hat{J}_l(i)$: est l'opérateur monoélectronique coulombien et $\hat{K}_l(i)$ est un opérateur d'échange de Fock-Dirac définis comme suit :

$$\hat{J}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_l(j) d\tau_j \right] \Phi_k(i) \quad (19)$$

$$\hat{K}_l(i)\Phi_k(i) = \left[\int \Phi_l^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_k(j) d\tau_j \right] \Phi_l(i) \quad (20)$$

La résolution des équations de Hartree-Fock est faite d'une façon itérative, on se donne un lot initial de fonction d'onde avec lequel on obtient un nouveau jeu de fonction, on continue ce processus d'injection-résolution jusqu'à atteindre la convergence ou l'auto-cohérence. Cette méthode est appelée « méthode à champ auto-cohérent » (ou SCF (Self Consistent Field)).

I.3 Equation de Roothaan et Hall

L'approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) consiste d'exprimer chaque orbitale moléculaire Φ_k comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA) φ_t donnée par la relation suivante :

$$\Phi_k = \sum_{t=1}^N C_{tk} \varphi_t \quad (21)$$

Où N : est la dimension de la base utilisée.

Cette approximation est introduite par Roothaan [9] pour simplifier les équations de Hartree-Fock. Elle permet d'obtenir de nouvelles équations appelées ; les équations de Hartree-Fock-Roothaan s'écrivant sous la forme matricielle suivante :

$$FC_k = e_k SC_k \quad (22)$$

Le système séculaire correspondant s'écrit alors :

$$\sum_{r=1}^n C_{rk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad (23)$$

e_k : représente l'énergie de l'OM Φ_k .

S : la matrice de recouvrement entre les OA, elle est définie par: $S_{rs} = \langle \varphi_r / \varphi_s \rangle$.

F : la matrice de Fock qui a pour éléments F_{rs} donnés par l'expression:

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{t,u} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2} (rt/su) \right] \quad (24)$$

où h_{rs}^c est l'intégrale monoélectronique de cœur, P_{tu} est un élément de la matrice densité:

$$P_{tu} = 2 \sum_l^{occ} C_{tl} C_{ul} \quad (25)$$

et (rs/tu) représentent les intégrales de répulsion électronique, données (en u. a) par:

$$(rs/tu) = \iint \varphi_r^*(i) \varphi_s^*(i) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_t(j) \varphi_u(j) d\tau_i d\tau_j \quad (26)$$

Dans le cas de fonctions de bases orthogonales l'équation de H.F.R (22) peut être simplifiée en une équation matricielle aux valeurs propres.

$$F C_k = e_k C_k \quad (27)$$

Il est important de noter que les équations de Roothaan-Hall ne sont pas linéaires mais constituent un jeu d'équations couplées. En effet, les éléments de la matrice de fock (24) contiennent les coefficients d'expansion C_{rk} des orbitales atomiques. Ces équations seront alors résolues de manière itérative grâce à la méthode du champ auto-cohérent (SCF). Ainsi, un jeu de coefficients d'essai C_{rk}^0 est choisi, permettant le calcul des éléments F_{rs} et par suite la résolution de l'équation (23). Un nouveau jeu de coefficients est ainsi déterminé. Cette opération est répétée jusqu'à ce que la self-consistent soit atteinte. Les critères de convergence sont fixés, généralement, sur l'énergie. Les valeurs définitives des coefficients, qui permettent la détermination des orbitales moléculaires mono électroniques sont obtenues, ainsi que leurs valeurs propres correspondantes e_k . Nous obtenons l'énergie totale E qui s'écrit:

$$E = \sum_k^{occ} (e_k + h_{kk}^c) + \sum_{K>L}^M Z_K Z_L \frac{1}{r_{KL}} \quad (28)$$

I.4 Choix des types de fonctions de base

Le choix des fonctions de base représente un des critères les plus importants pour juger la qualité des calculs ab initio de la structure électronique. La série CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) par laquelle l'orbitale moléculaire de Hartree-Fock est approchée, doit présenter une convergence assez rapide. Les fonctions de base doivent fournir une très bonne approche de la fonction d'onde exacte (à proximité des noyaux et à grandes distances) et leur nombre ne doit pas être élevé.

En pratique, deux fonctions mathématiques sont généralement utilisées pour ces calculs ab initio [10] : les fonctions de Slater et les fonctions Gaussiennes.

I.4.1 Les orbitales de type Slater (STO)

La forme analytique des fonctions de Slater [11] est donnée par :

$$\Phi_{n',l,m}(r,\theta,\varphi) = N r^{n'-1} e^{-\zeta r} Y_{l,m}(\theta,\varphi) \quad (29)$$

r , θ et φ sont les coordonnées sphériques qui repèrent l'électron.

où : n' , l et m sont, respectivement, le nombre quantique effectif, angulaire et azimutal.

$Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ représentent les harmoniques sphériques correspondantes.

N est une constante de normalisation donnée par :

$$N = \frac{(2\zeta)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}} \quad (30)$$

ζ est l'exposant de l'orbitale de Slater, défini par:

$$\zeta = \frac{Z_{\text{eff}}}{n'a_0} \quad (31)$$

Z_{eff} : est la charge nucléaire effective, telle que : $Z_{\text{eff}} = Z - \sigma$, Z est le numéro atomique.

σ : la constante d'écran qui tient compte de la répulsion des autres électrons.

On distingue plusieurs types de base STO :

i. Les bases minimales Simple-Zeta (SZ)

Chaque Orbitale Atomique (de cœur et de valence) est représentée par une seule STO. Ces bases très peu flexibles sont rarement utilisées.

ii. Les bases N-Zeta

Chaque orbitale atomique est représentée par N fonctions STO, tel que $N=D$ (double) Zêta (DZ), triple Zêta (TZ), Q(quadruple),, ou de type Split-valence-N-Zéta (SV-NZ) où l'orbitale interne est représentée par une seule Slatérienne et les orbitales de valence sont représentées par N Slatériennes.

iii. Les bases étendues polarisées

Ces bases contiennent en plus des fonctions qui représentent les orbitales de cœur et de valence, des fonctions dites de polarisation c'est-à-dire des orbitales

'p' sur l'atome d'hydrogène et des orbitales 'd' sur les atomes lourds des deuxième et troisième périodes.

L'avantage de ces fonctions de Slater (STO) est la très bonne description de la fonction d'onde exacte (au voisinage du noyau et à grandes distances) et un petit nombre de fonction approche la limite de Hartree. Cependant, bien que plus faciles à utiliser, elles présentent tout de même des inconvénients pour le calcul numérique (intégrations multicentriques délicates) et leur usage n'est pas très répandu.

I.4.2 Les orbitales gaussiennes (GTO).

La forme analytique des fonctions gaussiennes (GTO) de Boys [12] est donnée par :

$$\chi_{nlm} = Nr^{n-1} \exp(-\xi r^2) Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (32)$$

où N est une constante de normalisation, les termes $Y_{l,m}$ représentent les harmoniques sphériques correspondantes.

Le principal avantage de ces fonctions est que les intégrales utilisées lors des calculs peuvent être calculées de manière explicite, sans avoir recours à des intégrations numériques intermédiaires. Par contre, leur principal défaut se situe au voisinage du noyau (dérivée nulle en $r=0$), ce qui peut entraîner d'importantes erreurs, notamment sur l'évaluation de l'énergie potentielle : électrons-noyaux.

Pour corriger ce problème, il est donc nécessaire d'utiliser non pas de simples gaussiennes en guise d'orbitales atomiques, mais des combinaisons linéaires de gaussiennes.

Il existe un grand nombre de base de fonctions gaussiennes mises au point par Pople, Huzinaga, Dunning, ..., etc [13-21].

En pratique, nous utilisons des bases de gaussiennes contractées. La nomenclature usuelle est celle qui a été définie par Pople [13] :

a). Les bases STO-NG [16,17]

Ce sont des bases minimales où chaque orbitale atomique (STO) est approchée par une combinaison linéaire de N gaussiennes (GTO).

b). Les bases N-M1G.

Elles sont appelées aussi bases K-LMG (K, L, M sont des entiers naturels), ce sont des bases où les orbitales de cœur (type s) sont représentées par une contraction de K gaussiennes et les orbitales de valence (type s et p) par une contraction de L gaussiennes augmentées de M gaussiennes isolées à caractère plus diffus.

c). Les bases N-M1G*(*) [20]

Ce sont des bases polarisées obtenues en complétant les bases N-M1G par des orbitales 'd' sur chaque atome lourd (N-M1G*) plus éventuellement des orbitales 'p' pour l'atome d'hydrogène (N-M1G**).

d). Les bases diffuses [22] :

Sont désignées par un signe + (ou ++ si la molécule possède des atomes d'hydrogène ou d'hélium).

I.5 Méthodes Post-SCF**I.5.1 L'énergie de corrélation [22,23]**

Le modèle de HF donne des résultats acceptables, comparables aux données expérimentales telles que la géométrie à l'équilibre, les propriétés électroniques (densités électroniques, moment dipolaire, ...).

La principale lacune de la méthode HF est l'absence du principe d'exclusion pour des électrons à spins opposés. En effet, si le choix d'un déterminant de Slater [6] comme fonction d'onde assure le principe d'exclusion de Pauli en interdisant à deux électrons de même état de spin d'être localisés au même point de l'espace, il n'en est rien pour deux électrons de spin antiparallèles. Dans ce dernier cas une erreur

systématique est introduite sur le calcul de l'énergie électronique totale E_{HF} . Il en résulte une erreur de corrélation inhérente à l'approximation LCAO-MO. L'énergie de corrélation est par la suite définie par la différence

$$E_{\text{C}} = E_{\text{exa}} - E_{\text{HF}} \quad (33)$$

où E_{exa} est l'énergie exacte (non relativiste), qui serait obtenue si la fonction d'onde décrivant le système électronique était exacte. Comme E_{HF} a été obtenue par un calcul variationnel, on aura nécessairement $E_{\text{HF}} > E_{\text{exa}}$ et l'énergie de corrélation sera négative c'est-à-dire qu'elle contribue, comme l'échange K , à diminuer la répulsion électronique classique et donc à stabiliser l'énergie électronique totale du système.

Il est donc nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger au-delà de la limite de Hartree-Fock. Cela est possible au moyen de méthodes plus élaborées et qui sont:

- La méthode d'interaction de configurations.
- La méthode des perturbations de Møller-Plesset.

I.5.2 Interaction de configuration (IC) [24,25]

Dans la méthode Hartree-Fock, une des approximations majeures est la représentation de la fonction d'onde par un seul déterminant de Slater. Les méthodes d'interaction de configurations proposent que la fonction d'onde totale électronique Ψ_{IC} de l'état fondamental ou des états excités, d'un système polyélectronique, soit une combinaison linéaire de tous les déterminants de Slater Φ_k représentant chacun une configuration possible de distribution électronique sur toutes les orbitales atomiques occupées ou virtuelles.

$$\Psi_{\text{IC}} = \sum_k C_k \phi_k \quad (34)$$

La méthode des variations est appliquée pour calculer les coefficients C_k et l'énergie totale E . L'ensemble de tous les déterminants peut vite devenir très lourd à calculer puisqu'il s'agit de diagonaliser une matrice carrée d'ordre très élevé.

I.5.3 Méthode des perturbations de Möller-Plesset (MP) [26,27]

La méthode de perturbation mise au point par Møller et Plesset [26,27], est basée sur la théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger et est généralement notée MPn, n étant un entier représentant l'ordre de perturbation considéré qui varie généralement de 2 à 6.

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

$$H(\lambda) = H^0 + \lambda V \quad (35)$$

V : est un opérateur de perturbation et λ est un coefficient.

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

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}^0 + \hat{H}^1 \quad (36)$$

avec :

$$\hat{H}_{exact} = \hat{H}_{elec} = \sum_{\mu=1}^n \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad (37)$$

$$\text{et} \quad \hat{H}^0 = \sum_{\mu}^n \hat{h}^c(\mu) + \sum_{\mu}^n \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (38)$$

l'hamiltonien de perturbation est donné par :

$$\hat{H}^1 = \sum_{\mu < \nu}^n \frac{1}{r_{\mu\nu}} - \sum_{\mu}^n \sum_{l=1}^m (2\hat{J}_l(\mu) - \hat{K}_l(\mu)) \quad (39)$$

L'énergie totale E_0 de l'état fondamental, dans le cadre de cette méthode, prend la forme suivante :

$$E_0(\lambda) = E_0^0 + \lambda E_0^1 + \lambda^2 E_0^2 + \lambda^3 E_0^3 + \lambda^4 E_0^4 + \dots \quad (40)$$

Les énergies E_0^1, E_0^2, E_0^3 et E_0^4 sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second, troisième et quatrième ordre, obtenues en appliquant la méthode des perturbations de Rayleigh-Schrödinger.

L'énergie E_0^0 correspond à la somme des énergies orbitales:

$$E_0^0 = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (41)$$

ε_i : est l'énergie de la $i^{\text{ème}}$ spin-orbitale.

$$E_0^1 = \langle \Psi_0 | H^1 | \Psi_0 \rangle \quad (42)$$

soit

$$E_0^1 = \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_i^n \sum_{l=1}^{\frac{n}{2}} (2j_l(i) - k_l(i)) \right| \psi_0 \right\rangle \quad (43)$$

L'énergie Hartree-Fock est donnée par :

$$E_{HF} = E_0^0 + E_0^1 \quad (44)$$

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

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

$$E_0^2 = \sum_{K \neq 0} \frac{\langle \Phi_0 | H^K | \Phi_K \rangle \langle \Phi_K | H^K | \Phi_0 \rangle}{E_0^0 - E_K^0} \quad (46)$$

et l'énergie totale au second ordre près (appelée énergie MP2) est donc :

$$E_{MP2} = E_0^{HF} + E_0^2 \quad (47)$$

MP2 : est la perturbation au deuxième ordre. Elle est couramment la plus utilisée.

Cette méthode permet de récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle est très efficace et requiert dans la pratique des temps de calculs acceptables, proportionnels à N^5 , où N est le nombre d'électrons du système étudié.

I.6 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

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

La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas–Fermi–Dirac [28-30] en 1927 selon lequel toutes les propriétés électroniques d'un système homogène, en particulier l'énergie de l'état fondamental d'une molécule peuvent être décrites en terme de la fonctionnelle de la densité électronique [31].

I.6.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [31], ont repris la théorie de Thomas - Fermi [28,29] et ont montré que l'énergie E_0 , la fonction d'onde Ψ et toute autre propriété électronique de l'état fondamental peuvent être déterminées uniquement par la connaissance de la densité électronique $\rho(x_i, y_i, z_i)$, fonction des coordonnées d'espace x_i, y_i, z_i des particules composant le système quantique objet d'étude. On écrit alors :

$$E = E[\rho] \quad (48)$$

L'introduction de la densité électronique ρ comme variable d'état est rendue possible grâce aux deux théorèmes suivants énoncés par Hohenberg et Kohn [31].

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

$$E[\rho'] \geq E[\rho] \quad (49)$$

Tout comme la connaissance de la fonction d'onde Ψ , dans les méthodes ab initio classiques, cette dernière permet de déterminer l'énergie exacte E du système ; la densité ρ suffit pour atteindre les propriétés de l'état fondamental d'un système à n électrons. En effet ρ détermine le nombre total N d'électrons et le potentiel v (celui des noyaux) dans lequel ces électrons se déplacent et par conséquent, l'hamiltonien complet du système.

Hohenberg et Kohn [32] montrent que l'énergie totale E s'écrit comme suit :

$$E[\rho] = \int \rho(r) \cdot v(r) dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (50)$$

où $F_{HK}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn qui est indépendante du potentiel $v(r)$.

De la sorte, les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne nous indiquent pas comment trouver l'énergie E à partir de la densité ρ ou comment déterminer ρ avant d'avoir trouvé la fonction d'onde Ψ .

I.6.2 Formalisme de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [32] ont reformulé le problème (50) en introduisant des orbitales $\varphi(x_i, y_i, z_i)$, fonctions des coordonnées x_i, y_i, z_i d'espace des électrons : ces orbitales sont appelées orbitales de Kohn-Sham. Celles-ci n'ont aucune signification physique réelle si ce n'est celle de permettre le calcul de la densité exacte ρ d'électrons qui, pour un système de N particules supposées non interagissant, est définie par la Relation suivante établie par Kohn et Sham [32] :

$$\rho_{KS} = \sum_i^N |\rho_i|^2 \quad (51)$$

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

$$T_{KS}[\rho] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(v) | \Delta | \varphi_i(v) \rangle \quad (52)$$

où Δ : est l'opérateur Laplacien.

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

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

- l'énergie cinétique $T[\rho_{KS}]$ des électrons.
- Les énergies potentielles classiques d'interaction coulombienne $j(\rho_{KS})$ identiques à celles de Hartree-Fock mais les spin-orbitales Φ_i sont remplacées par celles φ_i de Kohn et Sham.
- Le potentiel $v(r)$ externe dû au champ dans lequel évoluent les électrons et qui n'est autre que celui des noyaux du système moléculaire.

A ces contributions s'ajoute un terme supplémentaire $E_{XC}[\rho_{KS}]$ appelé énergie d'échange-corrélation qui, d'une part contient les composantes non classiques de l'interaction électronique et d'autre part, corrige l'écart entre l'énergie cinétique réelle $T[\rho]$ et l'énergie cinétique $T[\rho_{KS}]$ donnée par la relation (52). Aussi, Kohn et Sham ont établi la relation suivante de la fonctionnelle énergie totale :

$$E_{KS}(\rho_{KS}) = T_{KS}(\rho_{KS}) + J(\rho_{KS}) + \int v(r)\rho_{KS}(r)dr + E_{XC}(\rho_{KS}) \quad (53)$$

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

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

$$\frac{\partial}{\partial \phi_i} \left[E_{KS}(\rho_{KS}) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \xi_{ij} \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr \right] = 0 \quad (54)$$

ξ_{ij} : Coefficients de Lagrange

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

$$F_{KS} \phi_i = e_{iKS} \phi_i \quad (55)$$

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

$$F_{KS}(v) = -\frac{1}{2} \Delta_v - \sum_k \frac{Z_K}{r_{vK}} + \sum_{j=1}^n J_j(v) + V_{XC}(v) \quad (56)$$

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

$$J_j(v) \phi_i(v) = \left[\int \frac{1}{r_{vu}} |\phi_j(u)|^2 d\tau_u \right] \phi_i(v) \quad (57)$$

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

$$V_{KS} = \frac{\partial E_{XC}[\rho_{KS}]}{\partial \rho_{KS}} \quad (58)$$

L'opérateur F_{KS} dépend de la densité ρ_{KS} par l'intermédiaire de V_{KS} . La résolution des équations (56) est itérative : on se donne une densité ρ de départ qui permet de construire F_{KS} et de résoudre les équations (56) pour définir une nouvelle densité ρ et ainsi de suite jusqu'à la convergence. L'énergie totale est calculée à partir de la formule suivante :

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\rho_i(\mu) |\Delta_\mu \phi_i(\mu)| - \sum_K \int \frac{Z_K \rho(\mu)}{r_{\mu K}} d\tau_\mu + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(v) \rho(\mu)}{r_{\mu v}} d\tau_v d\tau_\mu + E_{XC}(\rho) \right) \quad (59)$$

I.6.3 Approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{XC}

I.6.3.1 L'approximation locale

Dans ce paragraphe nous introduirons le modèle sur lequel sont développées la plupart des fonctionnelles d'échange et de corrélation. Ce modèle est basé sur le gaz uniforme d'électrons. C'est un système dans lequel les électrons sont simplement en mouvement dans une distribution de charges positives, et dont la charge totale est zéro [33]. Le nombre d'électrons N et le volume V du gaz tend vers l'infini, par contre la densité électronique du système N/V est finie et constante :

$$\frac{N}{V} = \rho \quad \text{Quand } N \rightarrow \infty \text{ et } V \rightarrow \infty$$

Ce modèle est loin d'être réaliste pour traiter des atomes ou des molécules mais c'est l'unique système pour lequel on est capable de calculer les termes E^X et E^C . Il est possible d'exprimer l'énergie totale d'échange et de corrélation dans une approximation dite 'locale' (LDA) comme [32] :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr \quad (60)$$

où $\varepsilon_{XC}(\rho(r))$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule de gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$, pondérée par la densité électronique $\rho(r)$.

La partie d'échange du gaz uniforme d'électrons est égale, à un facteur près, à la formule de Slater de l'échange HF :

$$\varepsilon_X = -\frac{3}{4} \sqrt{\frac{3\rho(r)}{\pi}} \quad (61)$$

Il n'existe pas d'expression explicite pour l'énergie de corrélation et différents auteurs ont proposé des modèles pour paramétrer le terme ε_C . L'un des plus utilisés est celui de Vosko, Wilk et Nusair [34] et le plus récent est celui de Perdew et Wang [35].

Il existe aussi des fonctionnelles basées sur l'approximation de densité de spin locale (LSDA) qui traitent séparément les deux densités de spin α et β [36]:

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr \quad (62)$$

Bien que la fonction exacte ne dépende pas de la densité de spin, cette approximation plus flexible, qui dépend de deux variables, donne des résultats meilleurs, surtout pour les systèmes à couches ouvertes.

I.6.3.2 Les corrections de gradient

Les performances des fonctionnelles LSDA sont souvent insuffisantes pour la plupart des applications chimiques. En effet, pendant de nombreuses années, l'existence unique des fonctionnelles de type LDA a restreint le champ d'application de la DFT principalement à la physique de l'état solide. Depuis les années 80, la mise au point de fonctionnelles avec corrections de gradient s'est énormément développée et plusieurs fonctionnelles GGA existent, construites sur différents critères de base.

L'idée est simplement que l'approximation de densité locale constitue le terme de premier ordre d'une expansion de Taylor par rapport à la densité du gaz uniforme et que pour améliorer cette description, on peut simplement ajouter le terme d'ordre supérieur, correspondant au gradient de la densité [33]. Les effets d'hétérogénéité de la densité électronique vraie sont alors pris en compte. L'expression de l'énergie d'échange et corrélation avec correction de gradient devient :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) dr \quad (63)$$

qui peut être toujours divisée en deux contributions, un pour l'échange et l'autre pour la corrélation.

L'énergie d'échange avec correction de gradient E_X^{GGA} est donc :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_\sigma \int F(S_\sigma) \rho_\sigma^{4/3}(r) dr \quad (64)$$

où le terme S_σ est le gradient de densité réduit pour le spin σ , qui s'interprète comme un paramètre de non homogénéité :

$$S_\sigma(r) = \frac{|\nabla\rho_\sigma(r)|}{\rho_\sigma^{4/3}(r)} \quad (65)$$

La recherche de fonctionnelles F pour l'énergie d'échange s'est développée selon deux axes [37]. Le premier utilise une fonctionnelle d'échange construite par Becke [38] :

$$F^{B88} = \frac{\beta S_\sigma^2}{1 + 6\beta S_\sigma \sinh^{-1} S_\sigma} \quad (66)$$

où β est un paramètre empirique calculé pour reproduire l'énergie d'échange des gaz rares (He-Rn). D'autres fonctionnelles (Handy et Coll) ont suivi ce type de développement comme PW91 (Perdew, Wang) [39-40] et CAM(A), CAM(B) [41]

Le deuxième axe de développement pour ces fonctionnelles est basé sur une expression rationnelle à partir de la densité de gradient réduite. C'est le cas des fonctionnelles B86 (Becke) [42], P86 (Perdew) [43] et la fonctionnelle récente PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [44].

Pour la partie corrélation, les fonctionnelles corrigées du gradient sont beaucoup plus difficiles à établir en se basant sur des raisonnements physiques. Pour cette raison, on se limitera à donner une description qualitative des fonctionnelles de corrélations les plus connues. Par exemple, la fonctionnelle de corrélation de Perdew, P86[45], utilise un seul paramètre semi empirique, ajusté sur l'énergie de corrélation de l'atome de néon.

Quelques années plus tard, Perdew et Wang ont élaboré un formalisme, Pour arriver à une fonctionnelle de corrélation PW91 [46] sans paramètre ajusté. Une fonctionnelle de corrélation très utilisée actuellement est celle développée par Lee, Yang et Parr LYP [47] qui, à la différence des autres fonctionnelles, n'est pas développée sur le gaz uniforme d'électrons mais qui possède un seul paramètre semi empirique ajusté sur un calcul précis de l'énergie de corrélation de l'atome d'hélium.

Il faut signaler que ces fonctionnelles de corrélation introduisent la partie dynamique de la corrélation électronique.

I.6.3.3 Les fonctionnelles hybrides

Le formalisme de Kohn et Sham suppose le système d'électrons non interagissant alors que le système réel physique d'électrons est complètement interagissant. La connexion dite adiabatique [51-54]: ACM (Adiabatique Connexion Method) tente d'exprimer la fonctionnelle énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$

comme une intégration qui relie les deux limites: système non interagissant- système interagissant.

Ceci est possible par l'introduction d'un paramètre λ de couplage électronique : ce paramètre valant 0 dans le cas où le système est non interagissant et 1 lorsque le système est totalement corrélé avec électrons interagissant. Becke [48-50] a montré que la plus simple approximation de $E_{XC}[\rho]$ était une formule en deux points [half & half formula] et établit donc que :

$$E_{XC}^{ACM} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1} \quad (67)$$

Le premier terme pour ($\lambda=0$) représente l'énergie d'échange donnée par la méthode de Hartree-Fock.

Le deuxième terme pour ($\lambda=1$) est donné par l'approximation LSD dans la méthode half & half.

Les résultats associés sont de bonne qualité et ont été améliorés ultérieurement par l'introduction de trois paramètres semi-empiriques pour pondérer les différentes contributions, selon l'expression ci-dessous :

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSD} + a(E_{XC}^{\lambda=0} + E_X^{LSD}) + bE_X^B + cE_C^{PW91} \quad (68)$$

La quantité d'échange exact est contrôlée par le paramètre a, et les paramètres b et c contrôlent la quantité de correction de gradient pour les parties échange (B88) [38] et corrélation (PW91) [39] dans l'approximation de densité locale. Ces trois paramètres ont été ajustés à $a=0.20$, $b=0.72$, $c=0.81$. Actuellement une fonctionnelle hybride très populaire est B3LYP [55] où la fonctionnelle LYP remplace la fonctionnelle PW91 pour le terme de corrélation. Cette fonctionnelle contient les mêmes trois paramètres semi empiriques, mais la combinaison linéaire entre les différents termes est la suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD} \quad (69)$$

Récemment, Becke a réduit les trois paramètres de la fonctionnelle B3LYP à un seul, $a_0 = 0.25$ avec la fonctionnelle B1LYP [56] :

$$E_{XC}^{BLYP} = a_0 (E_X^{HF} - E_X^{GGA}) + E_{XC}^{GGA} \quad (70)$$

Parmi les développements récents, des efforts ont été faits pour mettre au point des fonctionnelles sans paramètres. Ainsi, ces dernières années la nouvelle fonctionnelle hybride PBE0 [57,59] a été développée, qui part d'une fonctionnelle GGA, la fonctionnelle PBE [44] à laquelle on intègre 25% d'échange HF, à partir de considérations purement théoriques. La nouveauté de cette formulation est d'être construite uniquement sur des considérations physiques sans paramètres ajustés. Pour cela, le développement part de l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation comme une fonction du paramètre adiabatique λ .

$$E_{XC\lambda}^{hyb} = E_{XC\lambda}^{GGA} + (E_X - E_X^{GGA})(1 - \lambda)^{n-1} \quad (71)$$

où le paramètre n contrôle la rapidité avec laquelle la correction par rapport à la GGA s'annule lorsque λ tend vers 1.

Le modèle PBE0 dérive maintenant simplement du choix de $n=4$

$$E_{XC}^{PBE0} = \frac{1}{4} E_X^{HF} - \frac{3}{4} E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (72)$$

L'énergie contient donc 25 % d'échange exact HF.

I.7 Les méthodes de solvatations

I.7.1 Introduction

L'interaction du solvant avec le corps dissous a un grand impact sur les propriétés structurales du soluté, il y a une grande variété d'exemples où l'interaction avec les environnements doit être explicitement incluse afin d'obtenir non seulement l'accord quantitatif mais également l'accord qualitatif avec des expériences [60]. Il est donc fondamental en vue des applications de parvenir à modéliser le comportement de la phase liquide à l'échelle moléculaire. En effet plusieurs modèles ont été proposés qui donnent lieu au développement de divers algorithmes dont l'utilisation dépend du type de propriétés physico-chimique que l'on cherche à évaluer. Les différents modèles présentés peuvent être scindés en deux approches distinctes [61] :

Dans la première approche, nous retrouvons les méthodes telles que les simulations de type Monte-Carlo (MC) [62] ou de Dynamique Moléculaire (DM) [63] tandis que la deuxième traite des méthodes de description quantique du soluté tel que le modèle du continuum [64].

I.7.2 Méthodes quantique du continuum du solvant

I.7.2.1 Définition

De nos jours, les modèles de continuum sont devenus des méthodes les plus populaires en introduisant des effets de solvants sur les systèmes chimiques [65-67].

Dans ce modèle, la structure moléculaire du solvant est ignorée, et le solvant est modélisé par un diélectrique continu entourant une cavité contenant la molécule du soluté M.

Le continuum diélectrique est caractérisé par sa constante diélectrique ϵ . Sa valeur est la constante diélectrique expérimentale du solvant mesurée à la température et à la pression de la solution [68,69].

I.7.2.2 La méthode quantique SCRF d'Onsager

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité d'une taille définie date des travaux de Kirkwood 1934 [70,71] et Onsager [72] qui ont démontré que les liquides dipolaires peuvent être

décrits par le modèle à cavité sphérique dans lequel le volume de la cavité est égal au volume moléculaire.

Le moment dipolaire de la molécule du soluté induit un moment dipolaire dans chaque molécule voisine de solvant qui s'additionne au moment dipolaire permanent de ce dernier. Le solvant polarisé, génère un champ électrique appelé « champ de réaction » en chaque molécule de soluté. Le champ de réaction déforme la fonction d'onde électronique de la molécule de soluté, produisant un moment dipolaire induit qui s'additionne au moment dipolaire du soluté. Le moment dipolaire ajouté au soluté polarise le solvant et ainsi de suite.

Dans la méthode SCRF (self consistent reaction Field) du dipôle dans une sphère (méthode d'Onsager), la cavité moléculaire est représentée par une sphère de rayon 'a', et l'interaction entre la distribution de charge moléculaire et le champ de réaction est calculée en approchant la distribution de charge moléculaire à un dipôle électrique localisé au centre de la cavité avec un moment dipolaire électrique μ .

Onsager a montré que le champ électrique à l'intérieur de la cavité sphérique de rayon 'a' produit par la polarisation du solvant par μ est donné (en u.a) par :

$$E_R = \frac{2(\epsilon_r - 1)}{(2\epsilon_r + 1)a^3} \mu \quad (73)$$

L'énergie potentielle de l'interaction électrostatique entre μ et le champ de réaction E_R s'écrit comme suit :

$$\hat{V}_{\text{int}} = -\hat{\mu} \cdot E_R \quad (74)$$

Le moment dipolaire électrique dans le vide calculé au moyen des méthodes quantiques par : $\mu^0 = -\int \varphi^0(r) r dr + \sum_{\alpha} Z_{\alpha} r_{\alpha}$

La valeur de ce dernier est injectée dans la relation (73) pour calculer la valeur initiale du champ de réaction $E_R^{(0)}$. L'utilisation de V_{int}^0 (tel que : $V_{\text{int}}^0 = -\hat{\mu} \cdot E_R^{(0)}$) permet de résoudre les équations de la méthode quantique utilisée, afin d'obtenir une valeur du moment dipolaire μ^1 . A partir de μ^1 , on obtient d'abord une valeur améliorée de champ de réaction $E_R^{(1)}$, ensuite une valeur améliorée de V_{int}^1 et ainsi de suite. Ces itérations sont répétées jusqu'à ce qu'il n'aura pas de grand changement dans μ et E_R .

I.7.2.3 Modèle PCM (Polarisable Continuum Model)

Ce modèle est publié en 1981 [73], il consiste en l'utilisation d'une forme moléculaire plus réaliste qu'une forme sphérique ou ellipsoïdale.

Dans cette méthode ; chaque noyau atomique de la molécule du soluté M est entourée par une sphère de rayon donné. Le système physique dans ce modèle, est représenté par une distribution de charges décrivant la molécule, qui représente le soluté. Cette charge occupe un volume donné dans l'espace, appelé « la cavité moléculaire », entouré par une infinité de diélectriques continus, représentant le solvant. Ce dernier est caractérisé par une propriété macroscopique spécifique (constante diélectrique, densité, ...) (voir figure).

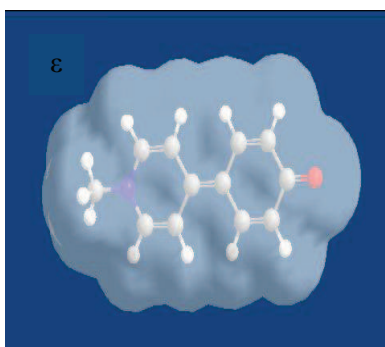


Figure : Représentation du modèle PCM

L'interaction entre la charge du soluté et le solvant se produit dans le volume externe occupé par le solvant qui est décrit ici comme un diélectrique polarisable représenté en termes de surfaces de charges apparentes σ , réparties sur la surface de la cavité. En chimie quantique le soluté est représenté par une fonction d'onde et les interactions avec les molécules du solvant sont introduites dans l'Hamiltonien par un terme de perturbation ou opérateur de réaction. Pour obtenir le terme d'énergie potentielle d'interaction soluté- solvant \hat{V}_{int} on utilise une méthode numérique.

Dans ce cas, le potentiel V_{σ} produit par le continuum diélectrique polarisé est égal au potentiel électrique produit par une surface de charge apparente pour ASC (apparent surface charge) distribuée à la surface de la cavité moléculaire.

La méthode ASC est une distribution continue de charge caractérisée par une surface de densité de charge qui varie d'un point à un autre de la surface de cavité.

L'ASC est approchée par plusieurs points de charges dans la surface de la cavité. Cette dernière est partagée en plusieurs régions et une charge apparente q_K est placée dans la $K^{\text{ième}}$ région.

Si q_K est localisé dans r_K , alors le potentiel $V_\sigma(r)$ dû à la polarisation du diélectrique exprimé en u. a est :

$$V_\sigma(r) = \sum_k \frac{q_k}{|r - r_k|} \quad (75)$$

Pour définir la cavité moléculaire, la méthode PCM originale utilise des sphères atomiques avec un rayon égal à 1.2 fois le rayon de Van Der Waals.

Par la suite plusieurs modifications ont été établies :

- IPCM (Isodensity Polarizable Continuum Model) [74] : ce modèle est une modification du modèle PCM. Il définit la surface de la cavité moléculaire comme une surface de densité de probabilité électronique constante de la molécule du soluté M.

- SCIPCM (Self Consistent Isodensity PCM) [75] est un raffinement de la méthode IPCM. Il permet des calculs d'optimisation de géométrie et de fréquences de la molécule de soluté en solution.

- PCM-UAHF (United Atom Hartree Fock) [76] utilise des sphères atomiques pour définir la cavité moléculaire. Dans cette méthode, les atomes d'hydrogène ne sont pas des sphères assignées mais sont inclus à l'intérieur des sphères d'atomes auxquels ils sont liés.

- IEF-PCM (Integral Equation Formulation PCM) est une généralisation du modèle PCM. Cette méthode permet le traitement des solvants anisotropiques comme les cristaux liquide ainsi que des solvants isotropiques [77].

La méthode PCM a été reformulée pour éliminer les calculs itératifs de la fonction d'onde du soluté en solution. Dans cette reformulation, la fonction d'onde du soluté en solution et l'opérateur d'interaction \hat{V}_{int} sont déterminés par un cycle SCF [78].

L'avantage du modèle PCM est sa généralisation immédiate dans la description des différents niveaux de la mécanique quantique et pour des systèmes physiques complexes. En plus la grande liberté dans la définition de la cavité moléculaire. Cette

dernière n'est pas limitée à des formes sphériques ou ellipsoïdales mais elle est modélisée selon la forme réellement occupée par la molécule du soluté. Il permet de décrire l'effet du solvant avec précision.

Le modèle PCM existe dans les différentes versions de programmes de calculs en mécanique quantique [79] comme le programme Gaussian.

I.7.2.4 Modèle COSMO (Conductor like Solvation Model)

Le modèle COSMO [80] ressemble à la méthode PCM dans l'utilisation d'une forme réaliste de la molécule de soluté et d'une surface de charges dans la surface de la cavité autour de la molécule de soluté.

Cependant, ces charges sont calculées avec une condition appropriée pour le solvant qui est un conducteur électrique au lieu d'un diélectrique. Les charges sont multipliées par une fonction $f(\epsilon)$ telle que :

$$f(\epsilon) = \frac{(\epsilon_r - 1)}{(\epsilon_r + 0.5)}$$

Une implémentation particulière de la méthode COSMO qui permet une optimisation de géométrie efficace est appelée : C-PCM (conductor PCM) [81].

Une extension du modèle COSMO nommée COSMO-RS (Conductor like Solvation Model for Real Solvents) a été proposée par Klamt [82], est une méthode de prédiction des propriétés thermodynamiques de fluides purs et mixtes.

I.8 Energie libre de solvation

L'interaction d'un soluté avec un solvant est décrite par l'énergie libre de solvation.

Elle correspond au changement de l'énergie libre quand la molécule passe de l'état gazeux vers l'état liquide [83,84].

L'énergie libre de solvation peut être décomposée en deux termes : la contribution électrostatique et la contribution non électrostatique [85] :

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{élect}} + \Delta G_{\text{nélect}} \quad (76)$$

L'interaction électrostatique soluté – solvant qui représente la polarisation du soluté et l'interaction de polarisation électrostatique soluté – solvant, a la plus grande

contribution dans l'énergie de solvatation, principalement dans les milieux polaires ou dans des systèmes ioniques.

La partie non électrostatique comprend l'énergie de cavitation ΔG_{cav} et l'énergie de dispersion – répulsion ΔG_{dr} .

I.8.1 Energie de formation de la cavitation

La détermination du volume de la cavité et de sa forme joue un rôle très important dans tous les modèles du continuum.

La définition de la forme et de la taille de la cavité diffère d'un modèle à un autre [86, 87]. L'énergie de cavitation représente le travail nécessaire pour former les cavités dans le solvant. Cette énergie, dépend uniquement du solvant utilisé.

Le processus de transfert de la molécule de l'état gazeux en solution comprend deux étapes : la formation de la cavité dans le solvant et ensuite l'insertion de la molécule de soluté dans cette cavité [88]. Cependant, les différentes méthodes pour le calcul de l'énergie de formation de la cavité ont été décrites en 1994 [65].

I.8.2 Energie de répulsion et de dispersion

L'énergie de répulsion (souvent appelée contribution d'échange-répulsion), représente la contribution de la portion stérique dans l'énergie de solvatation après la formation de la cavité.

Dans le modèle PCM, l'expression de l'énergie de répulsion utilisée est celle d'Amovilli et Mennucci [89].

L'énergie de dispersion résulte par les interactions (attractions) de London entre les molécules du soluté et le solvant.

L'énergie de dispersion est additionnée à l'énergie de répulsion, pour donner la contribution de Van Der Waals dans l'énergie de solvatation.

Bibliographie

- [1]-F. Jensen, in : Introduction to computational Chemistry, Wiley-VCH, New York, **2001**.
- [2]-E. Schrödinger, Ann. Physik, 79, 361, **1926**.
- [3]-M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457, **1927**.
- [4]-D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, **1928**.
- [5]-V. Fock, Z. Physik, 61, 126, **1930**.
- [6]-L. Pauling and E. B. Wilson, Introduction to Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill, New York, **1935**.
- [7]-J. C. Slater, Phys. Rev., 35, 509, **1930** ; *ibid*, 34, 1293, **1929**.
- [8]-J. A. Pople, D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", Mc Graw-Hill (Ed.), New York, 12, 31, **1970**.
- [9]-C. C. J. Roothaan, Rev. Mod. Phys., 23, 69, **1959**.
- [10]-L. C. Allen, A. M. Karro, Rev. Mod. Phys., 32, 275, **1960**.
- [11]-J. C. Slater, Phys. Rev., 36, 1930, 57; 42, 33, **1930**.
- [12]-S. F. Boys, Proc. Roy. Soc., A. 200, 542, **1950**.
- [13]-J. R. Lalanne, "Structure Electronique et Liaison Chimique", (Ed.), Masson, Paris, **1992**.
- [14]-S. Huzinaga, J. Chem. Phys., 67, 5973, **1977**.
- [15]-T. H. Dunning Jr., J. Chem. Phys., 53, 2823, **1970**.
- [16]-W.J.Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys., 51, 2657, **1969**.
- [17]-R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, J. Chem. Phys., 52, 5001, **1970**.
- [18]-B. Roos, P. Siegbahn, Theor. Chem. Acta, 17, 199, **1970**.
- [19]-J. A. Pople, "Modern Theoretical Chemistry", H. F. Schaefer (Ed.), New York, Plenum Press, 4, **1977**.
- [20]-P. C. Hariharan, J. A. Pople, Mol. Phys., 27, 209, **1974**.
- [21]-T. Clark, I. Clark, I. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. V. R. Schleyer, J. Comp. Chem., 4, 294, **1983**.
- [22]-S. Wilson, "Electron Correlation in Molecules", Clarendon Press, Oxford, **1984**.
- [23]-P. O. Löwding, Rev. Mod. Phys., 35, 1963, 496; *ibid*, Adv. Chem., 14, 283, **1969**.

- [24]-I. Shavitt, "Methods of electronic structure theory", H. F. Shaefer (Ed.), Plenum Press, New York, **1977**.
- [25]- A. Szabo, N. S. Ostlund, , Modern Quantum Chemistry, p.231, Mac GrawHil (Ed), New-York, **1982**.
- [26]-C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev., 46, 618, **1934**.
- [27]- J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, Int. J. Quant. Chem. Symp., 1, 10, **1976**.
- [28]- L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Soc.; 23, 713, **1927**.
- [29]-E. Fermi, Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti; 6, 602, **1927**.
- [30]- P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376, **1930**.
- [31]- P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.136, 864, **1964**.
- [32]- W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A, 140, 1133, **1965**.
- [33]- W. Koch, M.C. Holthausen, A Chemistry Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH (Ed), Weinheim, Germany, Chap. VI, p. 70, **2000**.
- [34]- S. J. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys., 58, 1200, **1980**.
- [35]- J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., 45, 13244, **1992**.
- [36]- R.G. Parr, W. Yang, Density Functional Theory of Atoms in Molecules, Oxford, University Press, New-York, **1989**.
- [37]- C. Adamo, A. di Mateo, V. Barone, Adv. Quantum Chem., 36, 45, **1999**.
- [38]- A. D. Becke, Phys. Rev. B, 38, 3098, **1988**.
- [39]- J. P. Perdew, Electronic Structure of Solids, P. Ziesche, H. Eschrig, (Ed), Academie Verlag, Berlin, **1991**.
- [40]- K. Burke, J. P. Perdew, Y. Wang, Electronic Density Functional Theory, Recent Progress and new directions, J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das (Ed), Plenum Press, New-York, **1998**.
- [41]- G. J. Laming, V. Termath, N. C. Handy, J. Chem. Phys., 9, 8765, **1998**.
- [42]- A. D. Becke, J. Chem. phys., 84, 4524, **1986**.
- [43]- J. P. Perdew and Y.Wang, Phys. Rev. B, 33, 8800, **1986**.
- [44]-(a) Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett., 77, 3865, **1996**.
(b) Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Phys. Rev. Lett., 78, 1396, **1997**.
- [45]- J. P. Perdew, Phys. Rev. B, 33, 8822, **1986**.

- [46] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 33, 8822, **1996**.
- [47]- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785, **1988**.
- [48]- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 1372, **1993**.
- [49]- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648, **1993**.
- [50]- A. D. Becke, *Int. J. Quantum Chem. Symp*, 28, 625, **1994**.
- [51]- J. Harris, R. O. Jones, *Phys.*, 74, 1170, **1974**.
- [52]- O. Gunnarson, B. T. Lundquist, *Phys. Rev. B*, 13, 4274, **1976**.
- [53]- J. Harris, *Phys. Rev. B*, 29, 1648, **1984**.
- [54]- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 88, 1053, **1988**.
- [55]- P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, 11623, **1994**.
- [56]- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 104, 1040, **1986**.
- [57]- J. P. Perdew, A. D. Burke, M. Erzenhof, *J. Chem. Phys.*, 105, 9982, **1996**.
- [58]- A. D. Burke, M. Erzenhof, J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 115, 265, **1997**.
- [59]- C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 110, 6158, **1999**.
- [60]- C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, New York, **1988**.
- [61]- M. F. Ruiz-Lopez, Thèse de Doctorat, Université de Nancy, **1985**.
- [62]- N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Teller, *J. Chem. Phys.*, 21, 1087, **1953**.
- [63]- J. P. Hansen, I. R. McDonald, *theory of simple liquids*, Academic Press, London, **1974**.
- [64]- J. L. Rivail, *Stud. Phys. Theor. Chem.*, 21, 389, **1982**.
- [65]- J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* 94, 2027, **1994**.
- [66]- C.J. Cramer, D.G. Truhlar, in: K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd (Eds.), *Reviews in computational Chemistry*, VCH, New York, **1994**.
- [67]- J.L. Rivail, D. Dinaldi, in: J. Leszczynski (Ed.), *Computational Chemistry, Reviews of Current Trends*, vol. 1, World Scientific, Singapore, **1996**.
- [68]- C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *Chem. Rev.*, 99, 2161, **1999**.
- [69]- M. Orozco, F. J. Luque, *Chem. Rev.*, 100, 4187, **2000**.
- [70]- J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 2, 767, **1934**.

- [71]- J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, 7, 911, **1939**.
- [72]- L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486, **1936**.
- [73]- S. Miertus, E. Scrocco and J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55, 117, **1981**.
- [74]- J. B. Foresman, T. A. Keith, K. B. Wiberg, J. Snoonian, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 100, 16098, **1996**.
- [75]- K. B. Wiberg, T. A. Keith, M. J. Frisch, M. Murcko, *J. Phys. Chem.* 99, 9072, **1995**.
- [76]- V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 107, 3210, **1997**.
- [77]- E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, 107, 3032, **1997**.
- [78]- M. Cossi et al., *Chem. Phys. Lett.*, 255, 327, **1996**.
- [79]- C. Amovilli, V. Barone, R. Cammi, E. Cancès, M. Cossi, B. Mennucci, C. S. Pomelli, J. Tomasi, *Adv. Quant. Chem.*, 32, 227, **1998**.
- [80]- A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 799, **1993**.
- [81]- V. Barone, M. Cossi, *J. Chem. Phys. A*, 102, 1995, **1998**.
- [82]- A. Klamt et al., *J. Phys. Chem. A*, 102, 5074, **1998**.
- [83]- K. B. Lipkowitz, R. Larter, T. R. Canadani, *Rev. Comput. Chem*, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, **2005**.
- [84]- C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, *Theory and Applications of Computational Chemistry The First Forty Years*, Elsevier, U.S.A., **2005**.
- [85]- L. Gontrani, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 500, 113, **2000**.
- [86]- J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.*, 105, 2999, **2005**.
- [87]- C. J. Cramer, *Essential of Computational Chemistry Theories and models*, John Wiley & Sons, The Atrium, Ltd, England, **2004**.
- [88]- H. H. Uhlig, *J. Phys. Chem.*, 41, 1215, **1937**.
- [89]- C. Amovilli, B. Mennucci, *J. Phys. Chem.*, B, 101, 1051, **1997**.

Chapitre II

Etude des indane-diols

II.1 Introduction

L'analyse théorique des conformères devient un outil très important pour comprendre le rapport entre l'arrangement des atomes et les énergies des molécules [1]. La géométrie précise et les énergies relatives des différentes conformations ont fait l'objet de plusieurs études [2]. Les diols cycliques font partie des composés organiques d'importance biologique possédant deux groupes fonctionnels [3], où les groupes (-OH) peuvent occuper différentes positions dans la molécule. La position des hydroxyles -OH peut mettre en évidence les différentes interactions, entre autre la liaison hydrogène intramoléculaire. Ces types d'interactions jouent un rôle important, en particulier dans la détermination de la conformation et les propriétés moléculaires [4-5], en outre, la liaison d'hydrogène intramoléculaire peut être responsable de la stabilité de certaines conformations prédominantes [6].

II.2 Présentation des composés étudiés

Le composé organique étudié dans ce mémoire est le diol cyclique indanediol. Ce dernier se présente sous deux formes isomères cis- trans 1,2 et 1,3 indanediol ; ils sont schématisés par la figure 1 :

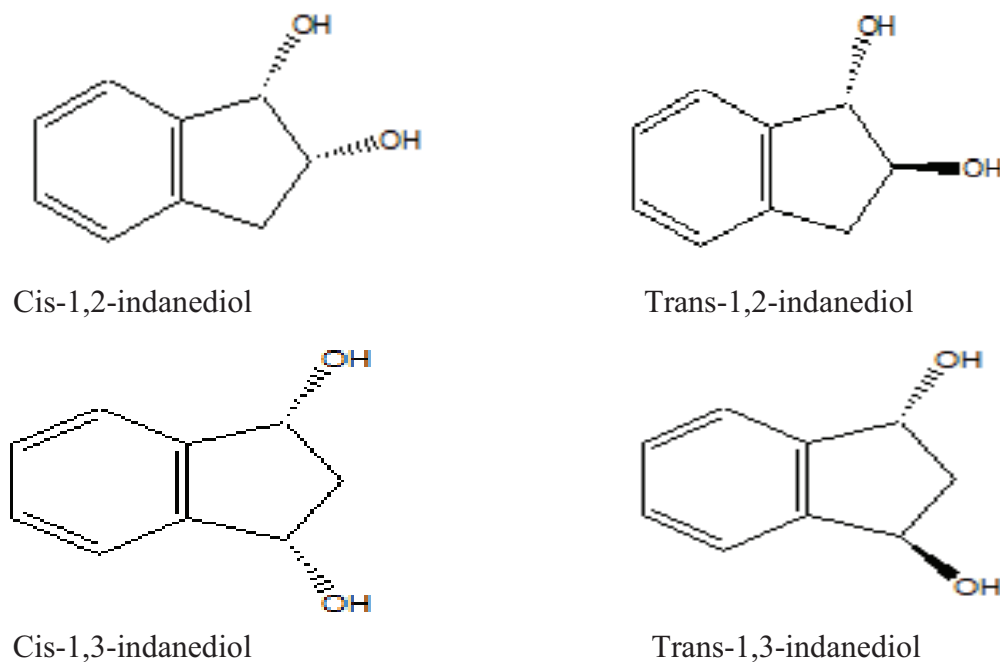


Figure 1 : Représentation des composés étudiés

Les indane-diols sont caractérisés par les deux groupes fonctionnels (-OH) qui occupent les positions 1,2 et 1,3 pour donner les nomenclatures de 1,2 indanediol [7] et 1,3 indanediol [8]. Ces derniers se présentent sous deux stéréo-isomères cis et trans.

Le cis (1S, 2R) indanediol et le trans-(1R, 2R) indanediol sont les deux précurseurs potentiels à la formation de cis-(1S, 2R)-1-aminoindan-2-ol. Ce dernier est l'intermédiaire principal pour Crixivan (Indinavir) ; qui est un inhibiteur compétitif de la HIV protéase du SIDA [9-11].

Le 1,3 indanediol est produit de base nécessaire à la synthèse d'un polyester [8].

Peu d'études expérimentales ont été réalisées sur la molécule 1,3-indanediol. Elle est synthétisée par réduction du 1,3-indanedione à l'aide des hydrures métalliques. Deux configurations cis 1,3-Indanediol et trans 1,3-Indanediol sont obtenus ; avec des pourcentages respectifs : 90% pour l'isomère cis et 10% pour l'isomère trans.

Dans cette partie de ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude des deux isomères 1,2-Indanediol et 1,3-Indanediol dans les deux formes stéréo-isomères cis et trans en phase gazeuse.

En partant d'une géométrie de départ générée en utilisant Chem3D [12] ; une optimisation complète est réalisée à l'aide des méthodes HF [13-15], B3LYP [16], PBE1PBE [17] et MP2 [18] telles qu'elles sont implantées dans le programme Gaussian 03 [19].

Dans un premier temps nous avons étudié la stabilité des configurations cis et trans des deux isomères 1,2 et 1,3-Indanediol, en comparant les énergies totales de chaque forme suivirent d'un calcul de l'énergie relative ΔE .

Expérimentalement l'énergie relative est définie comme la différence d'énergie entre les formes cis et trans : $\Delta E = E_{\text{trans}} - E_{\text{cis}}$.

Théoriquement l'énergie relative des conformères dépend fortement des paramètres structuraux (longueurs et angles de liaison, angles dièdres) et de la méthode utilisée.

Ensuite nous avons étudié la variation des paramètres structuraux entre les deux configurations cis et trans des deux isomères, tels que les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres.

II.3 Résultats et discussions

II.3.1 Stabilité des isomères

L'énergie totale électronique (E_T) et relative (ΔE) de l'état fondamental des isomères 1,2 et 1,3 indane-diol, obtenues avec les différentes méthodes de calcul ab initio, sont rassemblées dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : Energies totales électroniques (u.a) des formes cis et trans 1,3-Indanediol et énergies relatives ΔE (KJ/mol)

Méthodes	Bases	E (cis 1,3diol)	E (trans 1,3diol)	ΔE
B3LYP	6-31G*	-499,404909	-499,401166	9,82
	6-31G**	-499,427847	-499,424061	9,94
PBE1PBE	6-31G*	-498,839934	-498,835687	11,15
	6-31G**	-498,862830	-498,858538	11,26
MP2	6-31G*	-497,850217	-497,847665	6,70
	6-31G**	-497,936844	-497,934342	6,56
RHF	6-31G*	-496,348489	-496,345273	8,44
	6-31G**	-496,374952	-496,371667	8,62

Tableau 2 : Energies totales électroniques (u.a) des formes cis et trans 1,2-Indanediol et énergies relatives ΔE (KJ/mol)

Méthodes	Bases	E (cis 1,2 diol)	E (trans 1,2diol)	ΔE
B3LYP	6-31G*	-499,409068	-499,402265	17,86
	6-31G**	-499,431895	-499,425173	17,27
PBE1PBE	6-31G*	-498,844266	-498,837169	18,63
	6-31G**	-498,867048	-498,860051	18,37
MP2	6-31G*	-497,854936	-497,848726	16,31
	6-31G**	-497,941407	-497,935286	16,07
RHF	6-31G*	-496,351665	-496,346102	14,60
	6-31G**	-496,378044	-496,372538	14,45

Tous les calculs effectués avec les différentes méthodes (tableaux 1-2); montrent que la forme cis est plus stable que la forme trans pour les deux isomères 1,2 et 1,3-indanediol ; ce qui est en bon accord avec l'expérience [1, 2].

L'ordre de stabilité varie de la même manière pour les deux isomères étudiés, et sa variation croit comme suit : $E_{HF} < E_{MP2} < E_{PBE1PBE} < E_{B3LYP}$

La méthode DFT/B3LYP conduit à une énergie plus stabilisante pour les deux formes.

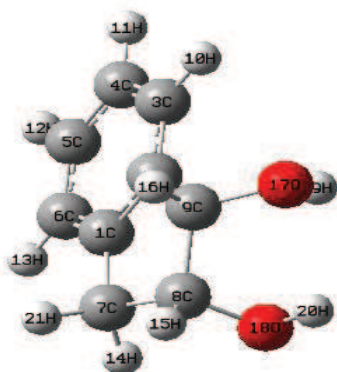
L'augmentation de la base de 6-31G* à 6-31G** entraîne une légère stabilisation des deux formes isomères. Sauf pour les calculs MP2 où la stabilisation ($E_{6-31G^*} - E_{6-31G^{**}}$) est de l'ordre de 54.38 Kcal.mol⁻¹; elle est située dans une fourchette de 14.34 à 16.58 Kcal.mol⁻¹ pour les autres méthodes.

On trouve que l'isomère cis 1,3-indanediol est plus bas en énergie (6.56-11.26 KJ/mol) que le trans 1,3-indanediol et elle est de (14.45-18.63 KJ/mol) pour le composé cis 1,2-indanediol par rapport au trans 1,2-indanediol.

La stabilité de la forme cis par rapport au trans, peut être expliquée par la formation de la liaison hydrogène intramoléculaire entre les deux groupes hydroxyles qui sont situés du même côté du plan de la molécule.

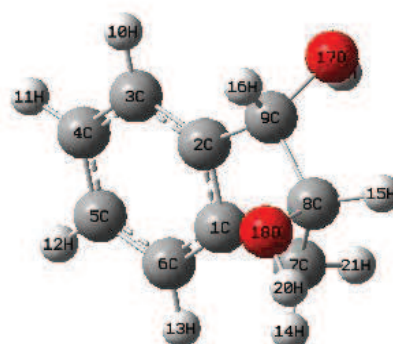
II.3.2 Paramètres géométriques

A l'aide des résultats obtenus, nous donnons dans les figures 2 et 3, les deux formes cis et trans des deux isomères 1,2 et 1,3-indanediol, qui dépendent de la variation des paramètres structuraux (angles de valences et angles de dièdres).



Configuration cis

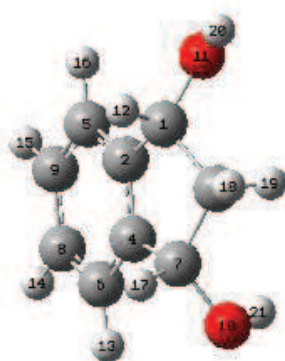
$$O_{17}-C_9-C_8-O_{18} = 0^\circ$$



Configuration trans

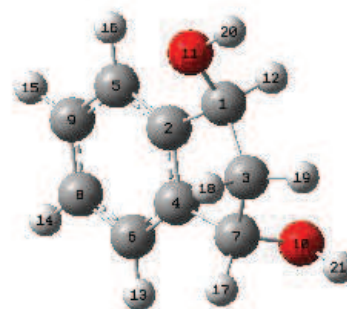
$$O_{17}-C_9-C_8-O_{18} = 180^\circ$$

Figure 2: numérotation utilisée dans le texte pour les configurations cis et trans de l'isomère 1, 2-indanediol



Configuration cis

$$O_{11}-C_1-C_3-H_{19} = 31^\circ$$



Configuration trans

$$O_{11}-C_1-C_3-H_{19} = 156^\circ$$

Figure 3: numérotation utilisée dans le texte pour les configurations cis et trans de l'isomère 1, 3-indanediol.

Tableau 3 : Longueurs de liaison (R, Å), angles de liaison (A, degré), angles dièdres (D, degré) des deux formes cis et trans pour la molécule 1,2 indanediol.

Paramètres	B3LYP/6-31G*		PBE1PBE/6-31G*		RHF/6-31G*		MP2/6-31G*	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
R₁(C₇-C₈)	1.541	1.551	1.533	1.541	1.535	1.541	1.531	1.539
R₂(C₈-C₉)	1.566	1.552	1.557	1.543	1.549	1.539	1.551	1.536
R₃(O₁₈-C₈)	1.422	1.426	1.411	1.414	1.404	1.405	1.426	1.428
R₄(O₁₇-C₉)	1.427	1.431	1.416	1.418	1.400	1.408	1.429	1.435
R₅(C₂-C₉)	1.512	1.513	1.506	1.508	1.511	1.512	1.506	1.505
R₆(O₁₇-H₁₉)	0.971	0.970	0.968	0.967	0.948	0.947	0.975	0.973
R₇(O₁₈-H₂₀)	0.972	0.970	0.969	0.965	0.948	0.946	0.975	0.972
A₁(O₁₇-C₉-C₈)	112.369	112.962	112.224	112.949	112.940	112.286	112.293	111.719
A₂(O₁₈-C₈-C₉)	109.553	105.837	109.266	105.743	110.037	106.162	109.038	105.045
A₃(O₁₇-C₉-C₂)	114.437	112.366	114.329	112.184	114.730	112.340	114.091	111.642
A₄(O₁₈-C₈-C₇)	108.011	111.440	108.039	111.390	107.834	111.106	107.172	111.013
D₁(O₁₇-C₉-C₈-O₁₈)	-29.824	145.08	-30.659	147.813	-32.907	147.523	-34.942	154.727
D₂(O₁₇-C₉-C₂-C₃)	-43.288	-71.591	-42.823	-72.906	-41.276	-74.019	-40.646	-77.367
D₃(O₁₇-C₉-C₂-C₁)	136.090	105.360	136.259	103.587	138.679	103.488	137.921	98.274
D₄(O₁₇-C₉-C₈-C₇)	-145.830	-96.741	-146.543	-94.219	-148.843	-94.569	-149.621	-88.251
D₅(O₁₈-C₈-C₇-C₁)	-94.831	90.189	-93.347	87.957	-92.969	88.651	-88.795	82.977

La comparaison des paramètres structuraux entre la forme cis 1,2-indanediol et la trans 1,2-indanediol indique :

- Un allongement des liaisons R₃ (O₁₈-C₈) et R₄ (O₁₇-C₉) et un rétrécissement de R₂ (C₈-C₉), tout en entraînant une ouverture des angles de valences A₁ (O₁₇-C₉-C₈) et A₂ (O₁₈-C₈-C₉).
- Une légère augmentation des longueurs de liaisons R₁ (C₇-C₈) et R₅ (C₂-C₉), elles sont de l'ordre de 0.01 à 0.002 Å.

- Les liaisons R_6 ($O_{17}-H_{19}$) et R_7 ($O_{18}-H_{20}$) restent pratiquement constantes.
- L'angle de torsion D_1 ($O_{17}-C_9-C_8-O_{18}$) est presque le même pour les deux formes.

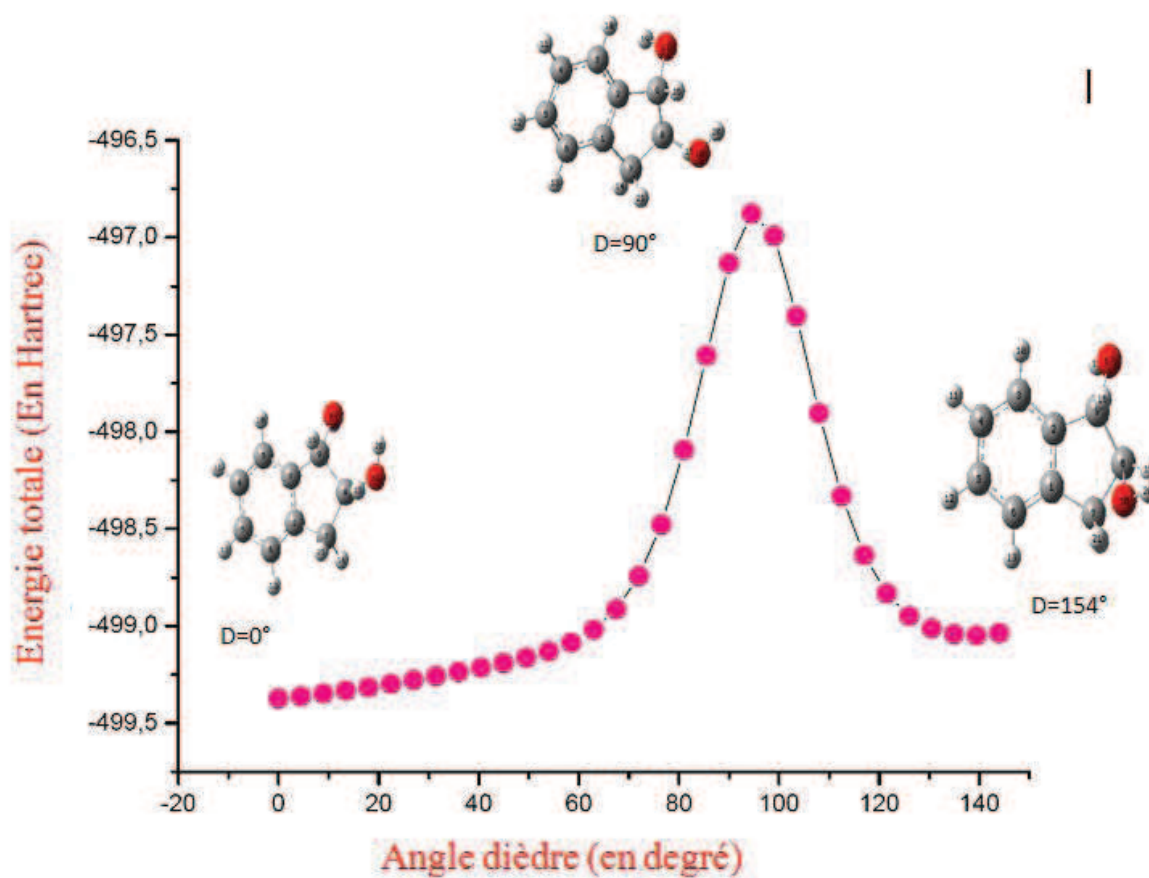


Figure 4 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'angle dièdre, du 1,2 indanediol.

On constate sur la figure 3, la présence de trois états différents :

- Le premier état correspond à une forme cis ($D = 0^\circ$) plus stable ; dont l'énergie est -499.406 u.a.
- Le second est l'état de transition caractérisé par un angle dièdre ($D = 90^\circ$) et une énergie de - 496,875 u.a.
- Le troisième état est la forme trans correspondant à une énergie et l'angle dièdre (-499.148 u.a, 154°).

En ce qui concerne le 1,3-indanediol, les valeurs prédites pour les paramètres structuraux par les différents calculs en utilisant la base 6-31G* sont portés dans le tableau 4.

Tableau 4 : Longueurs de liaison (R, Å), angles de liaison (A, degré), angles dièdres (D, degré) des deux configurations cis et trans pour la molécule 1,3 indanediol.

Paramètres	B3LYP/6-31G*		PBE1PBE/6-31G*		RHF/6-31G*		MP2/6-31G*	
	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans	Cis	Trans
$R_1(C_7-O_{10})$	1.421	1.435	1.409	1.422	1.399	1.403	1.425	1.428
$R_2(C_1-O_{11})$	1.425	1.425	1.412	1.413	1.402	1.410	1.428	1.437
$R_3(C_3-C_7)$	1.551	1.548	1.542	1.539	1.540	1.539	1.541	1.538
$R_4(O_{10}-H_{21})$	0.971	0.970	0.968	0.966	0.948	0.947	0.974	0.973
$R_5(O_{11}-H_{20})$	0.969	0.969	0.966	0.965	0.947	0.947	0.973	0.974
$R_6(C_1-C_3)$	1.549	1.548	1.539	1.539	1.539	1.538	1.539	1.536
$A_1(O_{10}-C_7-C_4)$	114.881	107.785	114.922	107.785	114.839	110.912	114.553	109.813
$A_2(O_{11}-C_1-C_2)$	110.405	110.531	110.549	110.706	110.785	108.357	109.669	106.766
$A_3(O_{10}-C_7-C_3)$	115.013	112.623	115.134	112.599	114.555	114.147	114.786	114.388
$A_4(O_{11}-C_1-C_3)$	114.761	114.509	114.912	114.703	114.387	112.516	114.601	111.929
$D_1(O_{10}-C_7-C_3-C_1)$	151.897	87.616	153.061	85.844	152.155	148.334	153.730	149.823
$D_2(O_{11}-C_1-C_3-C_7)$	-147.020	147.719	-148.399	149.463	-147.818	88.081	-148.435	82.136
$D_3(O_{11}-C_1-C_3-H_{18})$	88.167	30.863	86.554	32.767	87.764	-36.098	86.672	-42.198
$D_4(O_{11}-C_1-C_3-H_{19})$	-31.499	-88.892	-33.131	-86.994	-31.965	-156.57	-33.309	-163.374

Les résultats des différents calculs effectués sur les deux configurations cis et trans 1,3 indanediol montrent que :

- Les liaisons R_1 (C_7-O_{10}) et R_2 (C_1-O_{11}) sont allongées, par contre on note une diminution des longueurs R_3 (C_3-C_7) et R_6 (C_1-C_3), ce qui entraîne une variation des angles de liaison A_3 ($O_{10}-C_7-C_3$) et A_4 ($O_{11}-C_1-C_3$).

- La liaison R_5 ($O_{11}-H_{20}$) reste pratiquement constante, mais R_4 ($O_{10}-H_{21}$) décroît de 0.001\AA en allant du cis au trans. Les plus petites valeurs de ces longueurs sont données par le calcul HF.
- Une différence de 64° et 67° est notée pour l'angle dièdre D_1 ($O_{10}-C_7-C_3-C_1$) au moyen de B3LYP et PBE1PBE, et d'environ 4° dans le cadre de RHF et MP2.
- L'angle dièdre D_4 ($O_{11}-C_1-C_3-H_{19}$) subit une grande variation en allant du cis au trans. Cette variation est plus importante dans le cas des méthodes MP2 et RHF.

Nous avons schématisé sur la figure 5 la variation de l'énergie totale du 1,3-indanediol en fonction de l'angle dièdre D_4 ($O_{11}-C_1-C_3-H_{19}$) caractérisant les deux formes cis et trans.

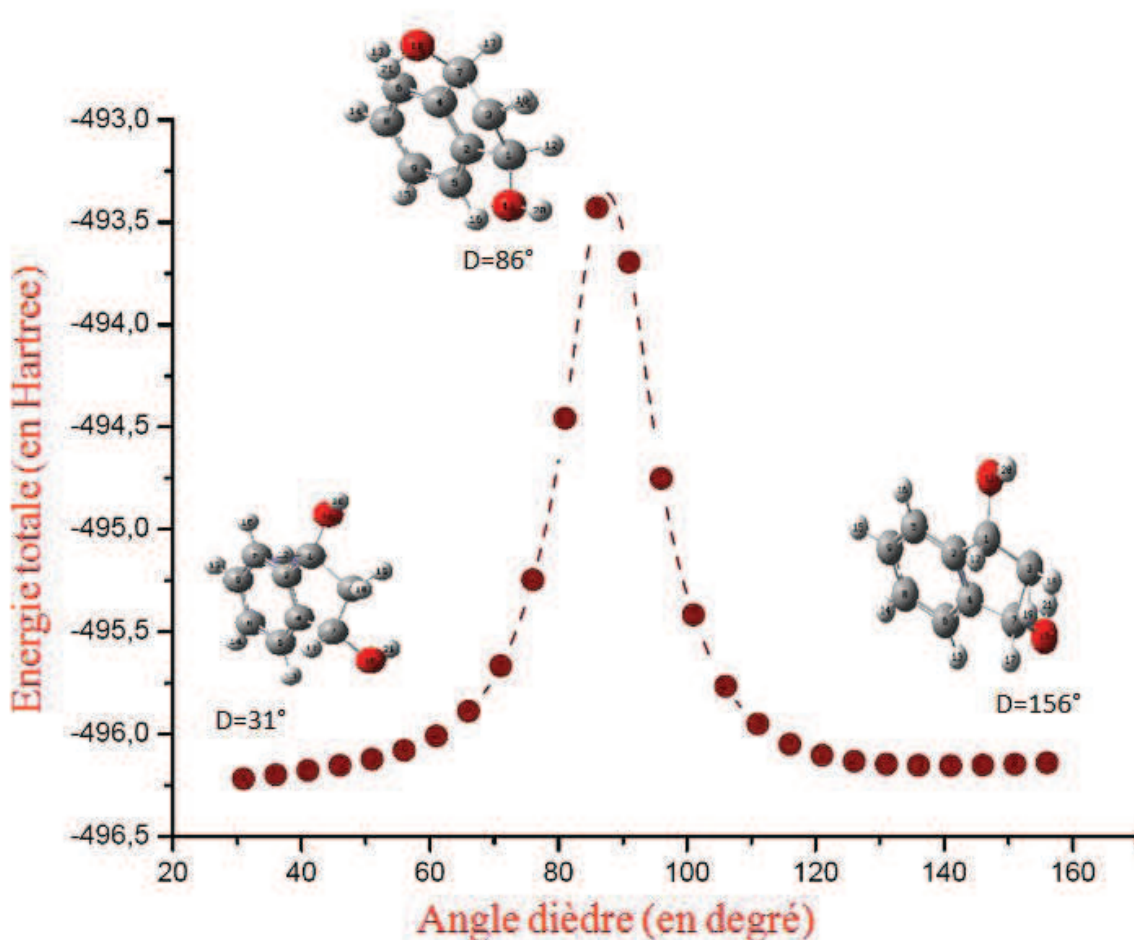


Figure 5 : Variation de l'énergie totale en fonction de l'angle dièdre du 1,3-indanediol.

La variation de l'angle dièdre D ($O_{11}-C_1-C_3-H_{19}$), nous donne trois structures de stabilités différentes :

- La forme cis est la plus stable ($E = -496.216$ u.a) avec un dièdre $D = 31^\circ$.
- La deuxième caractérisée par un maximum d'énergie (-493.497 u.a) et $D = 86^\circ$.
- La dernière est la forme moins stable ($D=156^\circ$), dont l'énergie est -496.169 u. a.

II. 3. 3 Recherche de l'état de transition

L'observation théorique d'un état de transition peut se faire par de nombreuses méthodes de chimie numérique. En effet, d'un point de vue théorique, un état de transition correspond sur une surface d'énergie potentielle (PES) à un point de selle de premier ordre [20]. Les structures d'états de transition peuvent être recherchées par la plupart des méthodes en chimie quantique (DFT, MP2, ...). Parmi les méthodes de localisation des états de transition (TS); on peut trouver QST2 ou QST3 dans lesquelles les structures de départ sont déterminées à partir des géométries du substrat ou des produits. Ces états de transition sont vérifiés par un calcul de fréquence, et doivent avoir une seule fréquence imaginaire [21]. La barrière énergétique (ΔE_a) d'une réaction chimique détermine la vitesse avec laquelle le processus se produit. Cette barrière énergétique est calculée en utilisant la théorie de l'état de transition [20].

Dans notre travail, nous avons effectué un calcul QST2 en utilisant la méthode RHF/6-31G* pour les deux isomères 1,2 et 1,3 indanediol, suivit d'un calcul IRC (Intrinsic Reaction Coordinates). Nous avons schématisé par les figures 6 et 7, les états de transition obtenus pour les deux isomères.

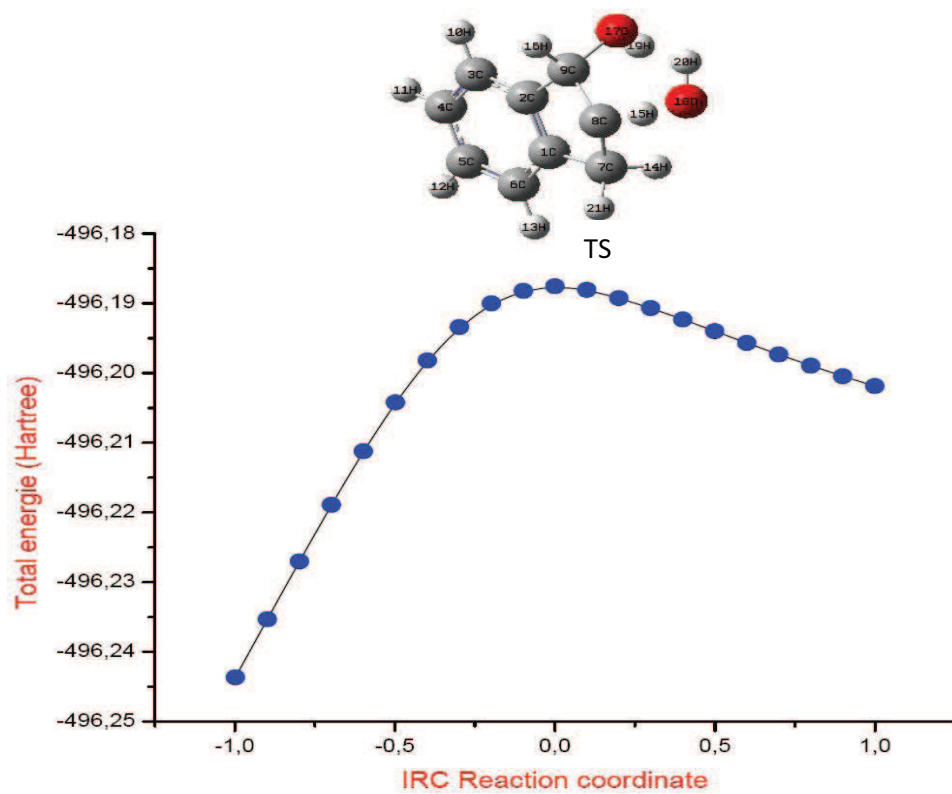


Figure 6 : Chemin réactionnel correspond à l'état de transition du 1,2 indanediol.

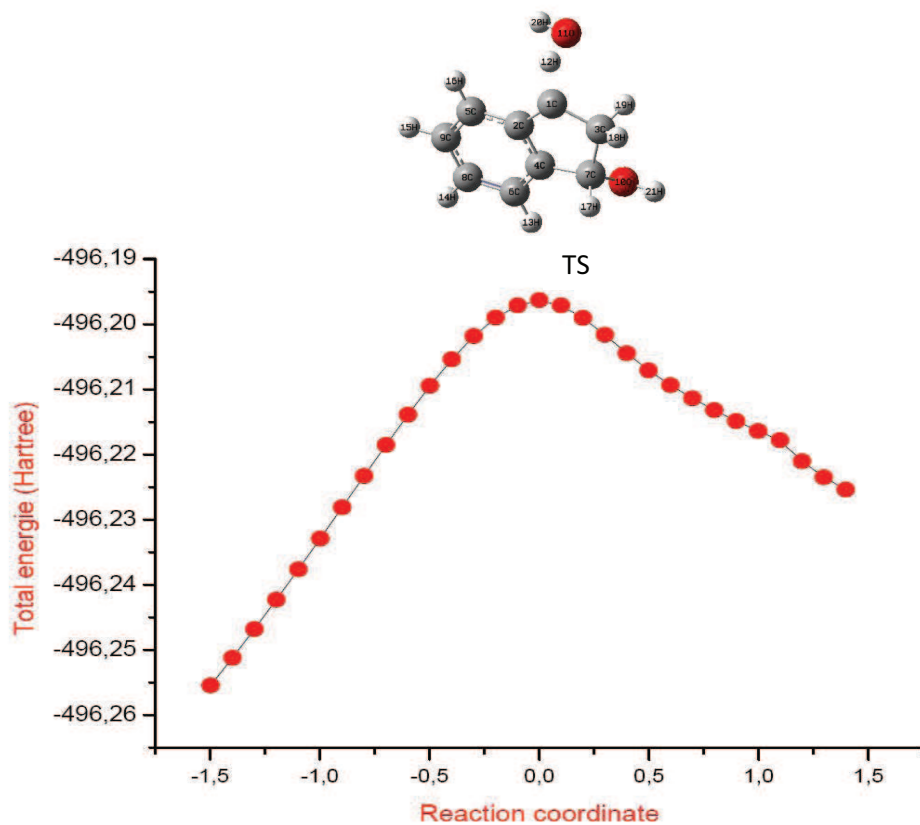


Figure 7 : IRC et structure de l'état de transition du 1,3 indanediol.

L'état de transition pour le 1,2-indanediol est déterminé à une fréquence ($\nu = 1621.29 \text{ cm}^{-1}$), tandis que pour le 1,3-indanediol, l'état de transition TS correspondant est obtenu à une fréquence ($\nu = 1801.82 \text{ cm}^{-1}$).

Les chemins réactionnels d'obtention des états de transition sont identiques. Ils correspondent à l'expulsion d'une molécule H_2O par rupture des liaisons ($\text{C}_8\text{-H}_{15}$, $\text{C}_8\text{-O}_{18}\text{H}$) pour le composé 1,2-indanediol et ($\text{C}_1\text{-H}_{12}$, $\text{C}_1\text{-O}_{11}\text{H}$) pour le 1,3-indanediol.

La barrière d'énergie est calculée par la relation $(\Delta E_a) = (E_{\text{TS}}) - (E_{\text{I}})$ en Kcal/mol.

E_{TS} : Energie correspondant à l'état de transition.

E_{I} : Energie de structure de départ (initial).

$\Delta E_{a1} = 35,17 \text{ Kcal/mol}$ pour le 1,2 indanediol.

$\Delta E_{a2} = 22,61 \text{ Kcal/mol}$ pour le 1,3 indanediol.

$\Delta E_{a2} < \Delta E_{a1}$; indique que la rupture de liaison C-O lors du passage de la forme cis au trans est plus favorisée dans l'isomère 1,3 indanediol que le 1,2 indanediol.

II.4 Conclusion

Les résultats des calculs effectués avec les différentes méthodes montrent que la forme cis est plus stable que la forme trans pour les deux isomères 1,2 et 1,3-indanediol, ce qui est en bon accord avec l'expérience [1, 2].

La méthode DFT/B3LYP conduit à une énergie plus stabilisante que celles obtenues avec les calculs RHF, PBE1PBE et MP2.

L'état de transition entre les deux formes cis et trans est caractérisé par la rupture de liaison C-O.

Bibliographie :

- [1] K. Senthilkumar, P. Kolandival, *J. Mol. Struc (theochem)*, 69, 79, 577, **2002**.
- [2] Eckard Koglin, Robert J. Meier, *Chem., Phys., Lett* , 284-290, 312, **1999**.
- [3] keiji Gamoh and Charles J. W. Brooks *Analytical Sciences August*, Vol. 9, **1993**.
- [4] R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Organic Chemistry*, 6th ed., Prentice-Hall International, New York, **1992**.
- [5] G. Chung, O. Kwon, Y. Kwon, *J. Phys. Chem. A* 101, 9415, **1997**.
- [6] S.-F. Shyu, C. Chen. *J. Mol. Struc theochem* 25-39, 536, **2001**.
- [7] Sarah Stahl, Norihiro Ikemoto, Anthony King, Randolph Greasham, and Michel Chartrain; *J of Bioscience and Bioengineering*. Vol. 88, No. 5, 495-499. **1999**.
- [8] H. Guemmour, F. Carrière, A. Benaboura ; *Polymer. Bulletin* 46, 1-6, **2001**.
- [9] T. Cazetta et al., *Tetrahedron: Asymmetry* 18, 2030–2036, **2007**.
- [10] P. Reider,.: *Advances in AIDS chemotherapy: the asymmetric synthesis of Crixivan*. *Chimia*, 51, 306-308, **1997**.
- [11] X.M.O'Brien .J.A. Parker . P.A. Lessard. A.J. Sinsky *Appl Microbiol Biotechnol.* 59, 389–399, **2002**.
- [12] Chem3D Ultra5.0, Avril, 1999; J. J. P. Stewart, CS MOPAC Pro, (Fujitsu, Ltd.), **2001**.
- [13] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 24, 89, **1928**.
- [14] V. Fock, *Z. Physik*, 61, 126, **1930**.
- [15] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 35, 210, **1930**.
- [16] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98, 11623, **1994**.
- [17] a-J. P. Perdew, A. D. Burke, M. Erzenhof, *J.Chem. Phys.*, 105, 9982, **1996**.
b-A. D. Burke, M. Erzenhof, J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 115, 265, **1997**.
c-C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 110, 6158, **1999**.
- [18] a-C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, 46, 618, **1934**.
b- J. A. Pople, J. S. Binkley, R. Segar, *Int. J. Quant. Chem. Symp.*, 1, 10, **1976**.
- [19] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E.

Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.

- [20] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and dynamics*, Prentice-hall, Upper Saddle River, NJ, **1999**.
- [21] C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria, *Theory and Applications of Computational Chemistry The First Forty Years*, Elsevier, U.S.A., **2005**.

Chapitre III

Etude des indane-diols en solution

III.1. Présentation du modèle utilisé

La compréhension des effets du solvant est cruciale pour une interprétation correcte de plusieurs phénomènes qui sont très communs dans la physique, la chimie et la biologie [1-4]. Les études théoriques des effets dus aux solvants ont constaté un grand développement durant les années récentes. Les idées originales d'Onsager [5] et de Kirkwood [6] ont été étendues aux théories modernes de SCRF ou de continuum [7-19] qui ont été réussies dans l'étude des effets de solvants.

Dans ce travail nous avons modélisé la prise en compte de l'effet du solvant au moyen du modèle PCM (Polarizable Continuum Model) développé par Tomasi et Collaborateurs [2].

L'énergie libre d'un système en solution [2] peut être décomposée en deux termes : la contribution électrostatique et la contribution non électrostatique.

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{élect}} + \Delta G_{\text{nélect}}$$

Le terme non électrostatique comprend : l'énergie de cavitation ΔG_{cav} , l'énergie de dispersion et répulsion ΔG_{dr} .

$$\Delta G_{\text{nélect}} = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{dr}}$$

Nous avons effectué des calculs d'optimisation au moyen de la méthode B3LYP/6-31G* avec effet de solvants CCl₄, THF et H₂O. Ces solvants sont les plus utilisés en synthèse et sont caractérisés par leurs constantes diélectriques.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps, à la contribution des termes électrostatiques et non électrostatiques dans l'énergie libre de solvation, en présence des trois solvants. Nous avons aussi comparé la contribution des énergies libres de cavitation et de dispersion-répulsion dans le terme non électrostatique.

Nous avons ensuite exploité, l'influence de la polarité du solvant sur la stabilité et les propriétés moléculaires des configurations cis et trans de deux isomères étudiés en utilisant la méthode B3LYP/6-31+G*. L'introduction d'une fonction diffuse a pour intérêt d'étudier les interactions inter et intramoléculaires [20].

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Propriétés thermodynamiques

Dans le tableau 5, sont rassemblées les énergies de solvation (ΔG_{solv}), électrostatiques ($\Delta G_{\text{élec}}$) et non électrostatiques ($\Delta G_{\text{néle}}$), des composés étudiés, en présence des solvants CCl_4 ($\epsilon = 2.24$), THF ($\epsilon = 7.58$) et H_2O ($\epsilon = 78.4$).

Tableau 5 : ΔG_{solv} , $\Delta G_{\text{élec}}$ et $\Delta G_{\text{néle}}$ (Kcal/mol) .

Composés	ΔG	Solvants		
		CCl_4	THF	H_2O
Cis 1,2 indanediol	ΔG_{solv}	-1,07	-6,33	-8
	$\Delta G_{\text{élec}}$	-4,57	-10,02	-13,9
	$\Delta G_{\text{néle}}$	3,5	3,69	6
Trans 1,2 indanediol	ΔG_{solv}	-1,8	-7,9	-10
	$\Delta G_{\text{élec}}$	-5,47	-11,8	-16,17
	$\Delta G_{\text{néle}}$	3,68	3,88	6,12
Cis 1,3 indanediol	ΔG_{solv}	-2,06	-8,18	-9,9
	$\Delta G_{\text{élec}}$	-5,54	-11,8	-15,86
	$\Delta G_{\text{néle}}$	3,48	3,66	5,87
Trans 1,3-indanediol	ΔG_{solv}	-2,2	-8,8	-11,05
	$\Delta G_{\text{élec}}$	-5,75	-12,5	-16,96
	$\Delta G_{\text{néle}}$	3,5	3,7	6

L'analyse des résultats, représentés dans le tableau 5, montre que l'énergie libre de solvation augmente en valeur absolue avec la polarité du solvant pour les deux isomères de configuration. Ainsi cette énergie est plus élevée dans le solvant H_2O que dans le THF et CCl_4 .

Les énergies électrostatiques sont de signes négatifs, et augmentent en valeur absolue avec la polarité du solvant de la même manière que l'énergie de solvation. Contrairement à cela, les énergies non électrostatiques sont de signes positifs, elles sont plus élevées dans H₂O dont la constante diélectrique est la plus élevée.

De ces résultats, on constate que le terme électrostatique a la plus grande contribution dans l'énergie libre de solvation.

La contribution non électrostatique dans l'énergie libre de solvation est la somme des deux énergies : énergie de cavitation et énergie de dispersion-répulsion.

Nous avons schématisé sur les figures 8, 9, 10 et 11, la variation des énergies (ΔG_{solv} , ΔG_{elec} , ΔG_{nelc}) en fonction de la constante diélectrique du solvant pour les quatre composés.

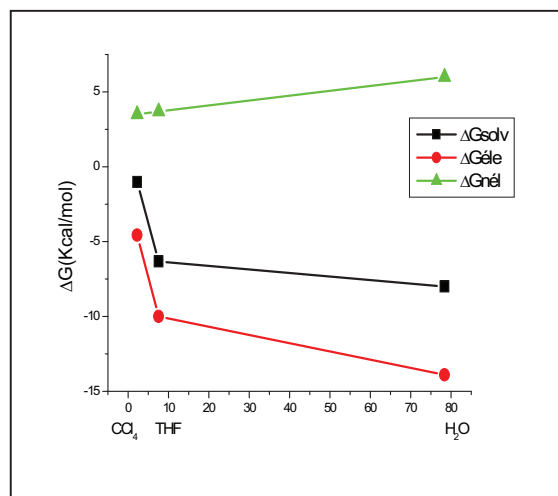


Figure 8: variation des énergies (ΔG_{solv} , ΔG_{elec} , ΔG_{nelc}) en fonction de la constante diélectrique du solvant. de la Forme cis 1,2 indanediol.

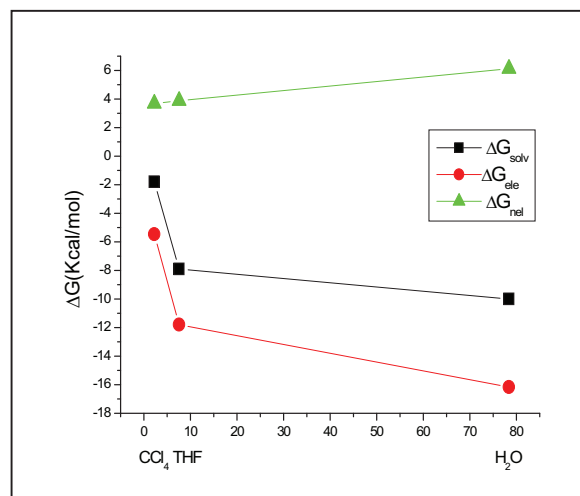


Figure 9: variation des énergies (ΔG_{solv} , ΔG_{elec} , ΔG_{nelc}) en fonction de la constante diélectrique du solvant.

Forme trans 1,2 indanediol.

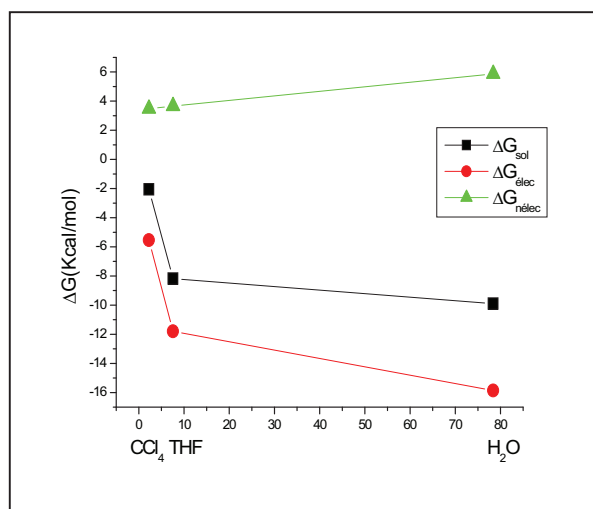


Figure 10: variation des énergies (ΔG_{solv} , ΔG_{elec} , ΔG_{nelc}) en fonction de la constante diélectrique du solvant. Forme cis 1,3 indanediol.

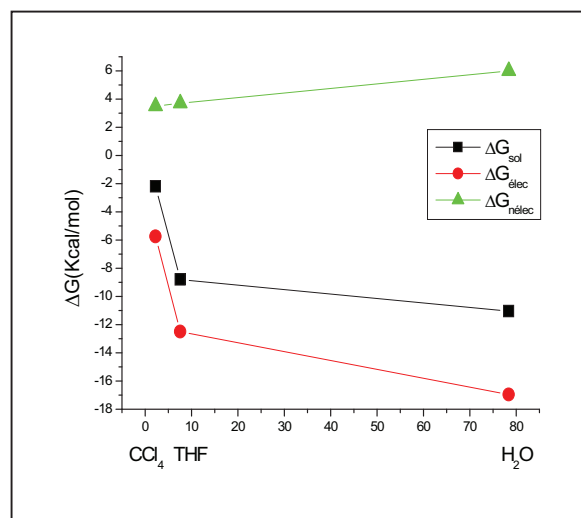


Figure 11: variation des énergies en (ΔG_{solv} , ΔG_{elec} , ΔG_{nelc}) en fonction de la constante diélectrique du solvant.

Forme trans 1,3 indanediol.

Dans le but d'analyser l'influence du solvant et de comparer la variation d'énergie lors du passage d'une forme à l'autre ; nous donnons dans le tableau 6 les résultats obtenus au niveau B3LYP/6-31G*.

Tableau 6: Energie de cavitation ΔG_{cav} et énergie de dispersion-répulsion ΔG_{dr} (Kcal/mol).

Formes	Solvants			
	ΔG (Kcal /mol)	CCl ₄	THF	H ₂ O
(a) :Cis 1,2 indanediol	ΔG_{cav}	15.7	18.42	21.54
	ΔG_{dr}	-12.2	-14.73	-15.6
(b) :Trans 1,2 indanediol	ΔG_{cav}	15.85	18.58	21.7
	ΔG_{dr}	-12.2	-14.7	-15.58
(c) : Cis 1,3 indanediol	ΔG_{cav}	15.78	18.5	21.6
	ΔG_{dr}	-12.3	-14.84	-15.73
(d) :Trans 1,3 indanediol	ΔG_{cav}	15.8	18.51	21.64
	ΔG_{dr}	-12.3	-14.83	-15.72

Les résultats consignés dans le tableau 6, indiquent que l'énergie nécessaire pour former la cavité ne diffère pas d'une forme à une autre, car ces formes ont le même volume moléculaire. Nous remarquons que cette énergie augmente avec la polarité du solvant. La formation de la cavité moléculaire, nécessite plus d'énergie dans les solvants polaires que dans les solvants moins polaires.

Nous relevons aussi que les valeurs des énergies de cavitation et de dispersion-répulsion sont proches et de signes opposées pour les quatre formes étudiées. Ainsi la somme de ces deux énergies, aboutit à des petites valeurs de la contribution non électrostatique, dans les trois solvants utilisés.

III.2.2 Stabilité des isomères

Dans le tableau 7 sont rassemblées les énergies totales des deux formes cis et trans des composés 1,2 et 1,3 indanediol.

Ces résultats sont effectués par des calculs DFT « optimisation » en présence de trois solvants différents : CCl₄ de constante diélectrique ($\epsilon = 2.24$), THF ($\epsilon = 7.58$) et H₂O de constante diélectrique ($\epsilon = 78.4$).

Tableau 7: Energies totales (en u .a) obtenues avec le calcul B3LYP /6-31G* en présence du solvant.

Composés	Energies totales (E)		
	Solvants		
	CCl ₄	THF	H ₂ O
Cis 1,2-indanediol	-499.415855	-499.423093	-499.427949
Trans 1,2-indanediol	-499.410515	-499.419071	-499.424453
Cis 1,3-indanediol	-499.413280	-499.421825	-499.426880
Trans 1,3-indanediol	-499.409804	-499.418795	-499.424158

Les résultats des énergies données dans le tableau 7 ; indiquent que l'ordre de stabilité en solution reste le même qu'à l'état gazeux. La forme cis est plus stable que la forme trans pour les deux isomères étudiés, ce qui est en bon accord avec les études expérimentales [21]. Par ailleurs, les stabilités des configurations en solution croient avec l'augmentation de la polarité du solvant, ainsi les deux formes sont plus stable dans H₂O que dans THF et CCl₄.

Nous avons schématisé sur les figures (12 et 13) les énergies totales en fonction de la constante diélectrique du solvant.

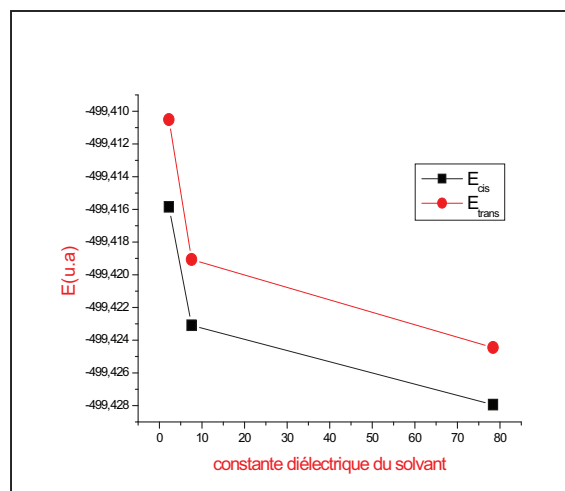


Figure 12: variation de l'énergie totale du cis et trans 1,2 indanediol.

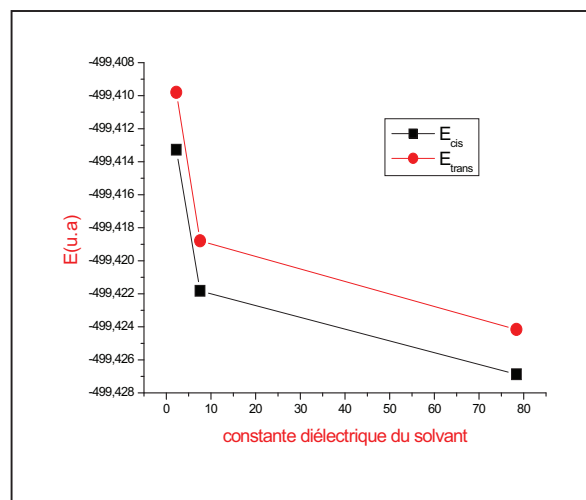


Figure 13: variation de l'énergie totale du cis et trans 1,3 indanediol

Dans le tableau 8 sont portées les énergies relatives (ΔE) définies comme une différence entre la forme isolée et la forme solvatée.

$$\Delta E = |E_{\text{solv}} - E_{\text{isolé}}|$$

Tableau 8 : Energies relatives ΔE (Kcal/mol).

Composés	$\Delta E = E_{\text{solv}} - E_{\text{isolé}} $		
	CCl ₄	THF	H ₂ O
Cis 1,2-indanediol	4.2	8.8	11.8
Trans 1,2-indanediol	5.1	10.5	13.9
Cis 1,3-indanediol	5.2	10.6	13.8
Trans 1,3-indanediol	5.4	11	14.4

Nous remarquons que pour les quatre formes étudiées l'écart énergétique entre l'état gazeux et l'état solvato croit avec l'augmentation de la polarité du solvant.

Pour le composé 1, 2 indanediol, la configuration cis est la forme prédominante à l'état gazeux, la présence du solvant apporte à cette forme un gain énergétique de 4.2, 8.8 et 11.8 Kcal/mol dans CCl₄, THF et H₂O respectivement. Cependant le plus grand écart énergétique est observé pour la forme trans, il est de 5.1, 10.5 et 13.9 Kcal/mol dans CCl₄, THF et H₂O respectivement.

Concernant le composé 1,3 indanediol la forme trans présente un grand écart énergétique entre les deux phases. Les écarts énergétiques dans les trois solvants sont de l'ordre : 5.4, 11 et 14.4 Kcal/mol en CCl₄, THF, et H₂O respectivement.

Dans le tableau 9 sont portées les énergies totales des composés étudiés en solution au moyen de la méthode B3LYP /6-31+G*.

Tableau 9: Energies totales (u.a) obtenues avec le calcul B3LYP /6-31+G*.

Composés	Energies totales (E)		
	CCl ₄	THF	H ₂ O
Cis 1,2-indanediol	-499.442212	-499.451035	-499.456691
Trans 1,2-indanediol	-499.438905	-499.449012	-499.455393
Cis 1,3-indanediol	-499.440805	-499.450908	-499.456838
Trans 1,3-indanediol	-499.438328	-499.448975	-499.455314

L'utilisation de la fonction diffuse (6-31+G*) en présence de solvant conduit à des énergies plus stabilisantes pour les différents composés étudiés ; et la stabilité croit avec l'augmentation de la polarité du solvant.

III.2.3 Moments dipolaires

Les moments dipolaires des formes cis et trans indanediol calculés au niveau B3LYP /6-31G* dans différents environnements, sont portés dans le tableau 10.

Tableau 10 : Moments dipolaires (en Debye) obtenus au moyen de B3LYP /6-31G* en phase gazeuse et en solution.

Moments dipolaires (en Debye)					
Composés	Formes	Etat isolé	Solvants		
			CCl ₄ ($\epsilon = 2.24$)	THF ($\epsilon = 7.58$)	H ₂ O ($\epsilon = 78.4$)
1,2-indanediol	Cis	0.86	0.58	0.68	0.57
	Trans	2.70	3.00	3.36	3.62
1,3-indanediol	Cis	1.24	1.44	1.61	1.66
	Trans	2.12	2.43	2.80	3.03

L'effet du solvant est utilisé comme facteur effectif dans la détermination des différentes propriétés moléculaires.

Pour mettre en évidence cet effet, nos résultats montrent que les moments dipolaires de la phase gazeuse sont inférieurs à ceux obtenus dans la solution.

A l'exception du cis 1,2 indanediol, le moment dipolaire croît avec l'augmentation de la constante diélectrique (ϵ) du solvant. La solubilité de chaque configuration croît dans l'ordre : CCl₄ < THF < H₂O.

Pour le composé trans 1,2 indanediol ; la variation du moment dipolaire est d'environ 0.3 D, tout en allant de l'état isolé jusqu'au solvant le plus polaire.

De même, les moments dipolaires des formes cis et trans 1,3 indanediol subissent des variations en passant de l'état gaz vers la solution aqueuse, cette variation est de 0.42D pour le premier et de 0.91D pour le second.

Nous remarquons que les propriétés de solvant influent sur les moments dipolaires. Cette influence se manifeste bien dans les solvants polaires que dans l'état isolé.

Ainsi, la configuration possédant le petit moment dipolaire est généralement le plus stable dans la phase gazeuse [22-24]. Ceci peut s'expliquer par une forte interaction de la liaison hydrogène. Les quatre formes présentent une bonne solubilité dans le solvant polaire, tel que H₂O que dans CCl₄.

Nous avons schématisé sur la figure suivante la variation de moment dipolaire en fonction de la constante diélectrique du solvant.

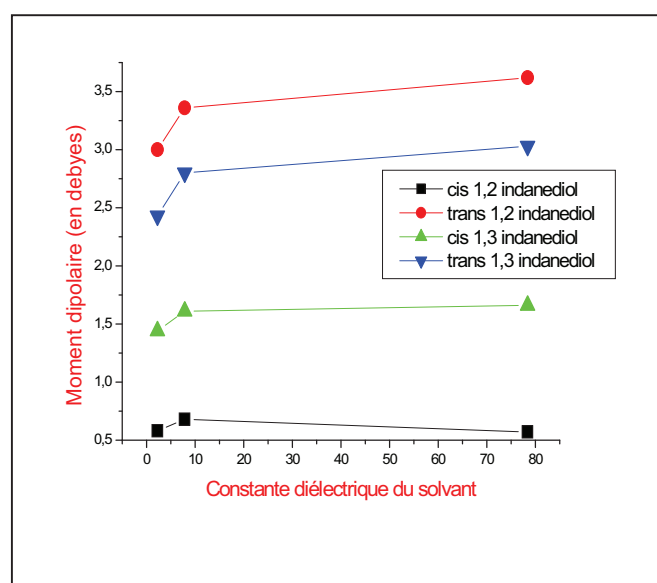


Figure 14 : Variation de moment dipolaire en fonction de la constante diélectrique du solvant.

III.2.4 Energies d'ionisations (I) et affinités électroniques (A)

L'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut fournir pour arracher un ou plusieurs électrons à un atome ou à une molécule sa relation est donnée par :

$I = -E_{\text{HOMO}}$ (Highest Occupied Molecular Orbital) [25], ou l'O.M la plus haute occupée.

L'affinité électronique est l'énergie libérée lorsqu'un électron est capté par un atome, cette énergie est s'exprimée : $A = -E_{\text{LUMO}}$ (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, ou l'O.M la plus basse vacante) [25].

Dans le tableau 11, nous donnons les énergies d'ionisations et les affinités électroniques des isomères de configuration cis et trans en phase gazeuse et en solution.

Tableau 11 : Energies d'ionisation (Kcal/mol) et Affinités électroniques (Kcal/mol) en phase gazeuse et en solution.

Composés	Energie d'ionisation (I) et Affinité électronique (A)							
	Etat isolé		Solvants					
			CCl ₄ ($\epsilon = 2.24$)		THF ($\epsilon = 7.85$)		H ₂ O ($\epsilon = 78.4$)	
	I	A	I	A	I	A	I	A
Cis 1,2 indanediol	150	4.6	148.2	2.3	147	1.8	147	1.8
Trans 1,2 indanediol	150.7	5.5	149.5	4.4	148.8	3.7	148.8	3.7
Cis 1,3 indanediol	150.7	3.1	149.3	2.5	148.8	1.8	148.8	2.5
Trans 1,3 indanediol	146.9	0.6	147	0.6	147	1.8	147.5	2.5

La forme cis 1,2 indanediol s'ionise plus facilement que la forme trans en phase gazeuse ou en solution.

On remarque que pour les deux configurations cis et trans du même composé, l'énergie d'ionisation diminue en passant de l'état isolé à l'état solvato. Elle décroît avec l'augmentation de la polarité du solvant. Les deux configurations cis et trans 1,2 indanediol s'ionisent plus facilement dans les solvants plus polaires. Ainsi, le caractère donneur des deux formes augmente dans les solvants polaires.

L'affinité électronique de la forme trans est supérieure à celle du cis ; que ce soit en phase gazeuse ou en solution. Cette affinité décroît en passant de l'état isolé à la phase liquide et diminue avec l'augmentation de la polarité du solvant. Le caractère accepteur de 1,2 indanediol décroît dans les solvants polaires.

Contrairement au composé 1,2 indanediol ; le trans 1,3 indanediol s'ionise plus facilement que le cis 1,3 indanediol. Les énergies d'ionisation sont voisines que ce soit à l'état isolé ou en solution.

Les affinités électroniques de la forme cis sont supérieures à celles de la forme trans dans les deux phases. Pour la forme trans ; l'affinité électronique croît avec l'augmentation de la polarité du solvant, d'où l'augmentation du pouvoir accepteur des deux formes dans le solvant polaire.

III.2.5 Charges

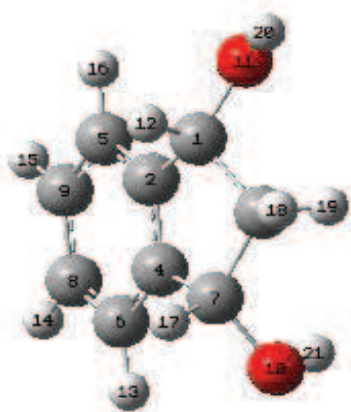
Les charges nettes atomiques permettent de rationaliser la réactivité chimique. Elles peuvent être évaluées au moyen d'une méthode largement répandue pour la distribution de charge est l'analyse de population de Mulliken (MPA) [26].

A cet effet, nous avons calculé les charges de Mulliken à l'état isolé et en présence de solvant des formes cis et trans indanediol au moyen de la méthode B3LYP/6-31G*.

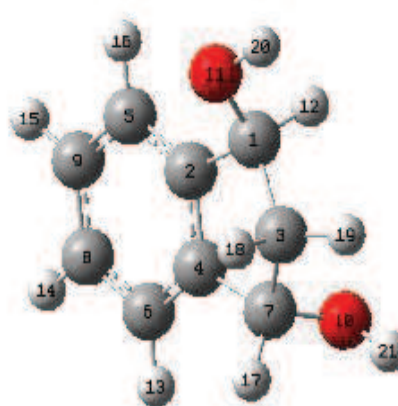
Tableau 12 : Charges atomiques des formes cis et trans 1,3indanediol à l'état gazeux et en solution calculées en B3LYP/6-31G*.

	Formes	C1	C2	C3	O10	O11	H17	H18	H20
Phase gazeuse	Cis	0.063	0.116	-0.329	-0.618	-0.624	0.152	0.137	0.392
	Trans	0.067	0.114	-0.323	-0.621	-0.625	0.121	0.155	0.391
CCl₄	Cis	0.064	0.112	-0.332	-0.641	-0.645	0.158	0.142	0.413
	Trans	0.069	0.110	-0.325	-0.644	-0.647	0.130	0.154	0.412
THF	Cis	0.066	0.106	-0.334	-0.663	-0.667	0.164	0.145	0.435
	Trans	0.072	0.103	-0.327	-0.668	-0.669	0.139	0.151	0.434
H₂O	Cis	0.068	0.101	-0.336	-0.675	-0.681	0.166	0.147	0.447
	Trans	0.074	0.097	-0.329	-0.683	-0.682	0.144	0.149	0.446

COMMENTAIRES : La numérotation des atomes utilisée dans ce tableau est représentée sur la figure 15(ci-dessous).



Forme cis



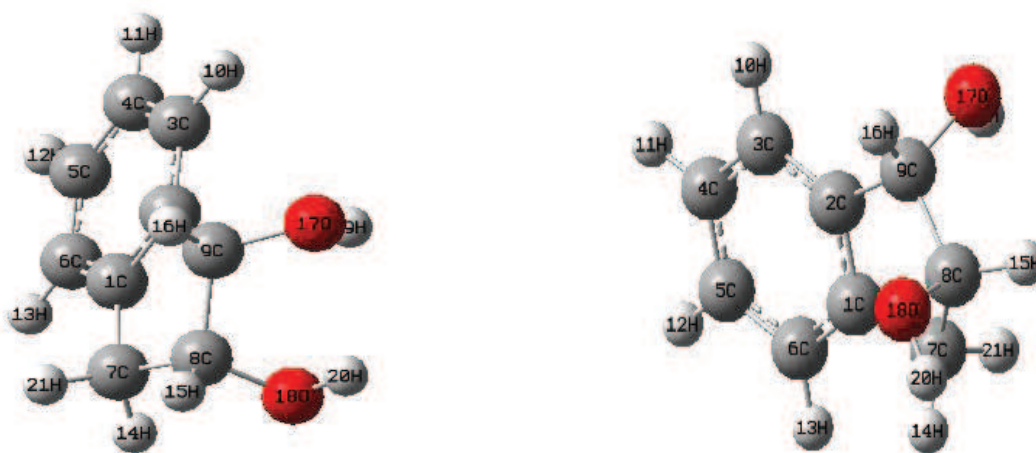
Forme trans

Figure 15 : Formes cis et trans 1,3 indanediol.

Tableau 13 : Charges atomiques de cis et trans 1,2 indanediol dans différents environnements obtenues en B3LYP/6-31G*

	Formes	C1	C2	C7	O17	O18	H14	H19	C8
Phase gazeuse	Cis	0.145	0.067	-0.360	-0.630	-0.633	0.173	0.393	0.101
	Trans	0.138	0.084	-0.374	-0.622	-0.626	0.150	0.385	0.103
CCl ₄	Cis	0.141	0.073	-0.362	-0.647	-0.648	0.170	0.405	0.090
	Trans	0.134	0.084	-0.375	-0.644	-0.648	0.155	0.403	0.102
THF	Cis	0.135	0.076	-0.363	-0.664	-0.667	0.166	0.420	0.085
	Trans	0.129	0.084	-0.376	-0.665	-0.671	0.160	0.422	0.102
H ₂ O	Cis	0.131	0.075	-0.363	-0.674	-0.678	0.164	0.433	0.085
	Trans	0.125	0.083	-0.377	-0.677	-0.685	0.164	0.437	0.102

COMMENTAIRES : La numérotation des atomes utilisée dans ce tableau est représentée sur la figure 16 (ci-dessous).



Forme cis

Forme trans

Figure 16 : Formes cis et trans 1,2 indanediol.

En général, la charge atomique de chaque atome est fortement affectée par son environnement (interactions des atomes avec le solvant). Les carbones (C1 et C8) reliés aux oxygènes (O11 et O18) sont chargés positivement alors que les oxygènes portent des charges négatives. Cela est dû à la forte électronégativité des atomes d'oxygènes. Ainsi, les oxygènes gagnent partiellement des électrons et les carbones en perdent.

Contrairement aux atomes C1 et C8 ; l'atome C3 gagne partiellement une charge d'électron au dépend des atomes d'hydrogènes H18 et H19, il est chargé négativement. Avec l'augmentation de la polarité du solvant, ces charges augmentent en passant de l'état isolé à l'état solvaté.

La charge du carbone C2 diminue tout en passant de la phase gazeuse {0.116 (cis) et 0.114 (trans)} à la forme solvatée en présence d'H₂O {0.101(cis) et 0.097 (trans)}, ainsi la charge de l'atome H20 passe de 0.392 en phase gazeuse à 0.447 en présence d'H₂O.

III.3 Conclusion

L'ordre de stabilité en solution reste le même qu'à l'état gazeux, tel que la forme cis est plus stable que la forme trans pour les deux isomères étudiés. Par ailleurs, les stabilités des configurations en solution croient avec l'augmentation de la polarité du solvant. Ainsi les deux configurations sont plus stables dans le solvant le plus polaire H₂O que dans les solvants THF et CCl₄.

Les calculs en phase liquide montrent que, la nature du solvant influe sur les propriétés moléculaires (moments dipolaires, énergies d'ionisation, affinités électroniques).

Le terme électrostatique a la plus grande contribution dans l'énergie libre de solvation.

Bibliographie:

- [1] C. Reichardt, Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie/Weinheim New York, **1979**.
- [2] J. Tomasi, M. Persico, Chem. Rev., 94, 2027, **1994**.
- [3] C. J. Cramer, D.G. Thrular, Solvent Effects and Chemical Reactions, in: O. Tapia J. Bertra'n (Eds.), Kluwer, Dordrecht, 1996, p. 1. C. J. Cramer, D. G. Thrula Chem. Rev., 99, pp. 2161, **1999**.
- [4] P. Ogilby, Acc. Chem. Res. 32, 512, **1999**.
- [5] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 58, 1486, **1936**.
- [6] J.G. Kirkwood, J. Chem. Phys. 2, 351, **1934**.
- [7] O. Tapia, O. Goscinski, Mol. Phys. 29, 1653, **1975**.
- [8] J. L. Rivail, D. Rinaldi, Chem. Phys. 18, 233, **1976**.
- [9] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 55, 117, **1981**.
- [10] M.M. Karelson, M.C. Zerner, J. Phys. Chem. 96, 6949, **1992**.
- [11] A. Klamt, G. Schu"urman, J. Chem. Soc. Perkins Trans. 2, 799, **1993**.
- [12] C.J. Cramer, D.G. Truhlar, J. Am. Chem. Soc. 113, 8305, **1991**.
- [13] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 107, 3032, **1997**.
- [14] C. Chipot, D. Rinaldi, J. L. Rivail, Chem. Phys. Lett. 191, 287, **1991**.
- [15] K.V. Mikkelsen, H. Agren, H.J.A. Jensen, T. Helgaker, J. Chem. Phys. 89, 3086, **1988**.
- [16] O. Christiansen, K.V. Mikkelsen, J. Chem. Phys. 110, 1365, **1999**.
- [17] R. Cammi, J. Tomasi, J. Comput. Chem. 16, 1449, **1995**.
- [18] M. Svensson, S. Humbel, R.D.J. Froese, T. Matsubara, S. Sieber, K. Morokuma, J. Phys. Chem. 100, **1996**, 19357. T.Vreven, B. Mennucci, C.O. Silva, K. Morokuma J. Tomasi, J. Chem. Phys., 62, 115, **2001**.
- [19] M. Cossi, G. Scolmani, N. Rega, V. Barone, J. Chem. Phys., 43, 117, **2002**.
- [20] P. Selvarengan, P. Kolandaivel., J. Mol. Struct.(Theochem), 617, 99-106, **2002**.
- [21] H. Guemmour, F. Carrière, A. Benaboura. Polymer Bulletin ., 46, 1-6, **2001**.
- [22] D.M. Birney, J. Org. Chem. 59, 2557, **1994**.
- [23] C.L. Perrin, D.B. Young, Tetrahedron Lett. 36, 7185, **1995**.
- [24] K.B. Wiberg, K.E. Laidig, J. Am. Chem. Soc. 110, 1872, **1988**.

[25] T. A. Koopmans, *Physica*, 1, 104, **1933**.

[26] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 36, 3428, **1962**.

Conclusion Générale
et
Perspectives

Les composés présentés n'ont fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune étude théorique antérieure.

Au terme de ce travail et comparativement aux données expérimentales, la stabilité des configurations cis indane-diols par rapport aux trans est vérifiée.

L'étude, en phase gazeuse au moyen des méthodes ab initio HF, MP2 et DFT, a montré la prédominance de la forme cis pour les deux isomères. La méthode DFT/B3LYP conduit à une énergie plus stabilisante que celles obtenues avec les calculs RHF, PBE1PBE et MP2.

L'extension de la base n'a pas un grand effet sur les résultats des différents calculs.

Nos résultats ont montré que la présence du solvant n'a pas modifié l'ordre de stabilité des deux configurations par rapport à celui obtenu en phase gazeuse. Cependant, l'effet du solvant augmente la stabilité des deux isomères, et leur stabilité croît avec l'augmentation de la polarité du solvant.

La solubilité des indane-diols est beaucoup plus marquée dans le solvant polaire H₂O que dans le THF et CCl₄.

Les propriétés moléculaires (moments dipolaires, énergies d'ionisation, affinités électroniques) sont influencées par la nature du solvant. Passage

L'état de transition obtenu lors de la transformation de la forme cis à la forme trans est caractérisé par la rupture de liaison C-O qui conduit à l'élimination d'une molécule H₂O.

Le travail réalisé dans ce mémoire nous a permis de nous initier et d'appliquer un certain nombre de méthodes de calcul présentes dans le programme G03.

Notre perspective serait donc la publication des différents résultats déjà obtenus, puis, continuer le travail avec une étude spectroscopique et photochimique beaucoup plus approfondie.