

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES - SIDI BEL ABBES -

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

# MEMOIRE DE MAGISTER

**Spécialité:** Chimie

**Option :** Etudes théoriques des matériaux minéraux

Présenté par

**Mr BADJI Taqiy Eddine**

Intitulé

## **Modélisation de l'intercalation de la kaolinite et la montmorillonite**

Soutenu le: 18 /12 / 2014

Devant le jury composé de:

Président : **Mr KACHA Smail** Professeur Faculté des Sciences Exactes

Examineur : **Mme ASROUN-BENKABOU Khadija** Professeur Faculté des Sciences Exactes

Encadreur : **Mme MAHDAD-BENZERDJEB Amina** MCA Faculté des Sciences Exactes

# *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux et Catalyse (LMC), département de chimie, faculté des sciences exactes, université de Djilali Liabes, sous la direction de Mme Amina MAHDAD BENZERDJEB Maître de conférences à université de Djilali Liabes de Sidi Bel Abbès.*

*C'est en premier lieu à elle, que je dois exprimer ma gratitude pour m'avoir aidé et encouragé. Merci pour ses conseils et pour avoir guidé mes premiers pas de chercheur, merci de tout cœur.*

*Je tiens à remercier tout d'abord Le Professeur Smail KACHA de m'avoir honoré par la présidence du jury de ma soutenance.*

*Je remercie également les personnes qui ont accepté de juger ce travail.*

*Je suis honoré que Mme Le Professeur ASROUN-BENKABOU Khadija qui a accepté de bien vouloir examiner ce mémoire et je l'en remercie.*

*Enfin, merci à toutes les personnes qui m'ont aidé, encouragé, guidée et soutenue pendant ces trois années.*

# *Dédicace*

*A mon père*

*A ma mère*

*A mon grand Père*

*A ma grand mère*

*A mes frères et sœurs*

*A tous qui me sont chers*

# Sommaire

---

## Introduction générale

### *Chapitre I: Rappelle théorique*

#### **A. Les minéraux argileux**

<b>Introduction</b> .....	03
<b>I.1. Généralité sur argiles</b> .....	03
I.1.1. Structure des argiles.....	03
I.1.2. Classification des argiles.....	04
<i>a-kaolinite</i> .....	05
<i>b-Montmorionite</i> .....	05
<b>I.2. Propriétés physicochimiques des argiles</b> .....	07
I.2.1. Capacité d'échange cationique.....	07
I.2.2. Surface spécifique des argiles.....	07
I.2.3. Gonflement.....	08
<b>I.3. Adsorption</b> .....	08
I.3.1. Types d'adsorption .....	08
<i>a-Adsorption physique</i> .....	08
<i>b- Adsorption Chimique</i> .....	09
I.3.2. Modélisation de l'adsorption.....	09
<i>a-Modèle de Freundlich</i> .....	09
<i>b-Modèle de Langmuir</i> .....	09
<b>I.4. complexes organo-argileux</b> .....	10
I.4.1. complexe d'intercalation de la kaolinite .....	10
I.4.2. complexe d'intercalation de la montmorionite.....	11
<b>B. Les chlorophenol</b> .....	12
I.1. Définition.....	12
I.2. 2, 4,6-trichlorophénol.....	13
I.2.1. Définition.....	13
I.2.3. Toxicité.....	13
<b>Références</b> .....	14

# Sommaire

---

## Chapitre II : Modélisation moléculaire

<b>Introduction</b> .....	16
<b>Méthodes de chimie quantique</b> .....	19
<b>II.1.Méthode de Hartree-Fock-Roothaan</b> .....	19
II.1.1. Approximation du champ moyen de Hartree .....	19
II.1.2.Méthode de Hartree-Fock.....	19
II.1.3. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan .....	20
<b>II.2.Méthodes Post SCF</b> .....	20
II.2.1.Méthode d'interaction de configuration (CI).....	20
II.2.2.Méthode de Möller-Plesset MP2.....	21
<b>II.3. Méthodes semi empirique</b> .....	21
<b>II.4.Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)</b> .....	22
II.4.1.Principe des calculs DFT.....	22
II.4.2. Théorèmes de Kohn-Sham.....	23
II.4.3.Approximation de la densité locale LDA.....	23
II.6.4. Approximation de la densité de spin locale LSDA.....	24
II.4.4.Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	24
II.4.5.Fonctionnelle hybride B3LYP.....	24
II.4.6.Les bases d'orbitales atomiques.....	25
<b>II.7.Traitement de la solvatation</b> .....	28
II.7.1.Quelques modèles particuliers.....	29
II.7.1.2. Les modèles SCRF.....	29
II.7.2.2. Les modèles PCM.....	29

<b>Références</b> .....	31
-------------------------	----

## Chapitre III :Simulation d'intercalation de 2.4.6-trichlorophénol dans

la Kaolinite et la montmorionite

<b>III.1.Introduction</b> .....	33
<b>III.2.Détail de calcul</b> .....	33
<b>III.2.1 structure de la kaolinite et la montmorillonite</b> .....	34
<b>III.2.2 L'EFFET DE SOLVANT</b> .....	35
<b>III.4.Optimisation de 2.4.6 trichlorophenol</b> .....	35
<b>III.4.1.paramètres structuraux</b> .....	36
<b>III.5.Résultats et discussions</b> .....	37

# Sommaire

---

<b>III.5.1.L'intercalation d'une molécule de 2.4.6-trichlorophénol dans le kaolinite</b> .....	38
III.5.1.1.Les liaison d'hydrogène.....	38
III.5.1.2.Les paramètres structuraux.....	42
III.5.1.3. L'énergies d'intercalation.....	44
<b>III.2.l'intercalation de deux molécules de TCP dans la kaolini</b> .....	44
III.5.2.1.Les liaison d'hydrogène .....	44
III.5.2. 2.Les paramètres structuraux.....	47
III.5.2.3.L'énergies d'intercalation.....	48
<b>III.2.l'intercalation de TCP dans la montmorionite</b> .....	49
III.5.3.1.L'énergies d'intercalation .....	50
III.5.3. 2.Les paramètres structuraux.....	51
<b>III.6.Conclusion</b> .....	55
<b>Références</b> .....	56
<b>Conclusion générale</b> .....	57

## LISTE DES FIGURES

---

<b>Figure I.1.</b> Structure de Kaolinite et ses principaux éléments entrent dans sa composition.....	(03)
<b>Figure I.2.</b> Schéma du feuillet 1/1.....	(04)
<b>Figure I.3.</b> Schéma du feuillet 2/1.....	(04)
<b>Figure I.4.</b> Classification générale des minéraux argileux .....	(05)
<b>Figure I.5.</b> La structure de montmorillonite.....	(06)
<b>Figure I.6.</b> Structure de 2,4,6-trichlorophénol.....	(13)
<b>Figure II.1 :</b> Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle.....	(25)
<b>Figure II.2.</b> Les zones à traiter dans la conception d'une base.....	(25)
<b>Figure II.3.</b> Les deux type de solvation.....	(30)
<b>Figure III.1.</b> fragment de cluster de la kaolinit.....	(34)
<b>Figure III.2.</b> fragment de cluster de la montmorillonite .....	(34)
<b>Figure III.3.</b> la structure de la molécule 2,4,6-trichlorophénol optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G (d, p) avec traitement de solvation.....	(35)
<b>Figure III.4.</b> Schéma de deux feuillets de la kaolinite .....	(37)
<b>Figure III.5.</b> visualisation des liaisons d'hydrogène obtenue lors d'intercalation de 2,4,6-TCP dans la kaolinite avec différentes méthodes.....	(40)
<b>Figure III.6.</b> visualisation des liaisons d'hydrogène d'intercalation de deux molécules de 2,4,6-TCP dans la kaolinite.....	(46)
<b>Figure III.7.</b> Le cluster de deux feuillets élémentaire de montmorillonite.....	(50)
<b>Figure III.8.</b> visualisation des complexes d'intercalation du 2,4,6-TCP dans la montmorillonite dans le vide.....	(53)
<b>Figure III.9.</b> Complexes d'intercalation du 2,4,6-TCP dans la montmorillonite avec solvation.....	(54)

## LISTE DES TABLEAUX

---

<b>Tableau I.1.</b> Capacité d'échange de cations (CEC) et surface spécifique de quelques argiles .....	(08)
<b>Tableau I.2.</b> les chlorophénol.....	(12)
<b>Tableau.III.1.</b> l'énergie d'optimisation de la molécule 2.4.6-trichlorophénol.....	(35)
<b>Tableau.III.2.</b> les longueurs des liaisons de 2.4.6-TCP optimisée avecB3LYP/6-31G (d,p) avec traitement de solvation.....	(36)
<b>Tableau.III.3.</b> les longueurs des angles de valence de 2.4.6-TCP optimisée avecB3LYP/6-31G (d,p) avec traitement de solvation.....	(36)
<b>Tableau.III.4.</b> les longueurs des angles dièdres de 2.4.6-TCP optimisée avecB3LYP/6-31G (d,p) avec traitement de solvation.....	(37)
<b>Tableau.III.5.</b> le tableau suivant présente le nombre des liaisons d'hydrogène entre 2.4.6-TCP et la kaolinite .....	(38)
<b>Tableau.III.6.</b> longueursdes liassions hydrogène formées lors d'intercalation d'une molécule de 2.4.6-TCP dans kaolinite.....	(39)
<b>Tableau.III.7.</b> paramètres structuraux de complexe 2.4.6-TCP/kaolinite optimisée dans le vide.....	(42)
<b>Tableau.III.8.</b> paramètres structuraux de complexe 2.4.6-TCP/kaolinite optimisée avec traitement de solvation (H <sub>2</sub> O).....	(43)
<b>Tableau.III.9.</b> L'énergie d'intercalation du complexe organo-argileuse:2.4.6-TCP/kaolinite.....	(44)
<b>Tableau.III.10.</b> le tableau suivant présente le nombre des liaisons d'hydrogène entre deux molécules 2.4.6-TCP et la kaolinite.....	(45)
<b>Tableau.III.11.</b> longueursdes liassions hydrogène formées lors d'intercalation de deux molécules de 2.4.6-TCP dans kaolinite.....	(45)
<b>Tableau.III.12.</b> paramètres structuraux dela /kaolinite intercalé avec deux molécules de 2.4.6-TCP dans le vide et avec traitement de solvation (H <sub>2</sub> O).....	(47)
<b>Tableau.III.13.</b> L'énergie d'intercalation de deux molécules 2.4.6-TCP dans kaolinite.....	(48)
<b>Tableau.III.14.</b> L'énergie (singal point) d'intercalation du complexe organo-argileuse: 2.4.6-TCP / montmorionite.....	(50)
<b>Tableau.III.15.</b> paramètres structuraux des deux molécules 2.4.6-TCP intercalé dans la montmorillonite en phase gazeuse et avec traitement de solvation (H <sub>2</sub> O).....	(52)



## LISTE DES ABREVIATIONS

---

- O , octa : La couche Octaédrique
- T, tétra : La couche Tétraédrique
- CEC : Capacité d'Echange Eationique
- BET : Brunauer, Emmertt et Teller
- 2.4.6-TCP: 2 .4 .6-trichlorophénol
- LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals
- OA : Orbitale Atomique
- OM : Orbitale Moléculaire
- SCF Self : Consiste Field
- CI : Configuration Interaction
- MP2 : Møller-Plesset d'ordre 2
- DFT : Density Fonctionel theory
- HF : Hartree Fock
- DRX :Diffraction par Rayon X
- B3LYP : Becke 3 Lee, Yang et Parr
- SP : Singal Point

# Introduction générale

---

Par la diversité des activités humaine, la chimie occupe une place essentielle dans l'économie de nos sociétés, de nouvelles molécules chimiques sont synthétisées dans plusieurs domaines (médicaments, pesticides, cosmétiques, solvants, nouveaux matériaux plastiques, colorants, isolants....), en revanche ces molécules sont considérées comme sources potentielles de la pollution qui provoque des dangers pour notre santé et l'environnement.

Les études sur les effets sanitaires et environnementaux de la pollution chimique se sont développées dans les années 1990, il est nécessaire aujourd'hui d'isoler un certain nombre de composés considérés comme nocifs ou toxiques pour l'homme, les animaux et l'environnement.

Les Chlorophénols peuvent contaminer l'eau soit au cours de leur fabrication et de leur utilisation, ou à la suite de la décomposition d'autres produits chimiques (par exemple: les acides phénoxyalcanoïques). Certains chlorophénols peuvent aussi être formés par la chloration de matières humiques ou d'acides carboxyliques naturels au cours de la chloration de l'eau potable (Canada. Chlorophenols and their impurities: a health hazard evaluation. Rapport préliminaire, Bureau des dangers chimiques (1986)).

La toxicité des chlorophénols dépend du degré de chloration, la molécule 2,4,6-trichlorophénol est cancérigène pour l'homme basé sur des preuves suffisantes de cancérigénicité dans les études des animaux de laboratoire. (National Toxicology Program, US Department of Health and Human Services, Report on Carcinogens, Thirteenth Edition).

Plusieurs travaux expérimentaux ont montré la possibilité d'intercalation de trichlorophenols dans les argiles, mais peu de chercheurs focalisent sur l'étude théorique de ce phénomène qui peut donner des informations complémentaires ou prospectives aux travaux expérimentaux.

L'objectif de notre travail, est d'étudier la simulation de l'intercalation de la 2,4,6-trichlorophénol entre les feuillets de la kaolinite et la montmorillonite par les méthodes de calcul quantique, ce travail est présenté sous forme de trois chapitres.

- Le premier chapitre traite les argiles et leurs différents caractéristiques tels que la structure, les propriétés physicochimiques etc ....

## Introduction générale

---

➤ Le deuxième chapitre concerne la chronologie de développement des méthodes de chimie quantique, depuis l'équation de Schrödinger jusqu'à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

➤ Le troisième chapitre rassemble les résultats des calculs d'optimisation de l'intercalation d'une molécule de trichlorophénol (TCP) dans la kaolinite et la montmorillonite. Dans chaque type d'argile la simulation a été menée dans le vide et dans le solvant ; ce dernier a été simulé à l'aide du modèle PCM (Polarisable Continuum model).

L'étude de cette intercalation a été réalisée sur deux différentes positions de la molécule étudiée : dans une position parallèle au plan des feuillets puis dans une position inclinée. Le calcul de l'énergie du système étudié a été calculé avec la théorie de la fonctionnelle de la densité avec différentes bases de calculs.

*CHAPITRE I :*

RAPPELLE THEORIQUE

## A. Les minéraux argileux

### Introduction

Le mot argile désigne tout d'abord une fraction granulométrique. Il s'agit de sédiments et de matériaux naturels, de fraction inférieure à  $2\mu\text{m}$ . Cette fraction ( $< 2\mu\text{m}$ ), est de manière générale, essentiellement constituée de silicates quelquefois fibreux mais le plus souvent phylliteux. C'est la raison pour laquelle ces silicates sont: communément appelés argiles.

Les argiles sont des minéraux de petite taille, montrant une grande variété de composition et d'organisation. Les défauts de structure sont nombreux, les surfaces spécifiques variables, mais généralement importantes et les sites d'adsorption sont divers. Les argiles sont aussi des minéraux hydratés qui présentent plusieurs sites d'hydratation [1].

### I.1. Généralité sur argiles

#### I.1.1. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont des silicates d'alumine hydratés, dont les éléments structuraux sont le tétraèdre de silicium, (ion silicium tétra-coordonné, les atomes d'oxygène occupant les quatre sommets du tétraèdre) et l'octaèdre d'aluminium [2].

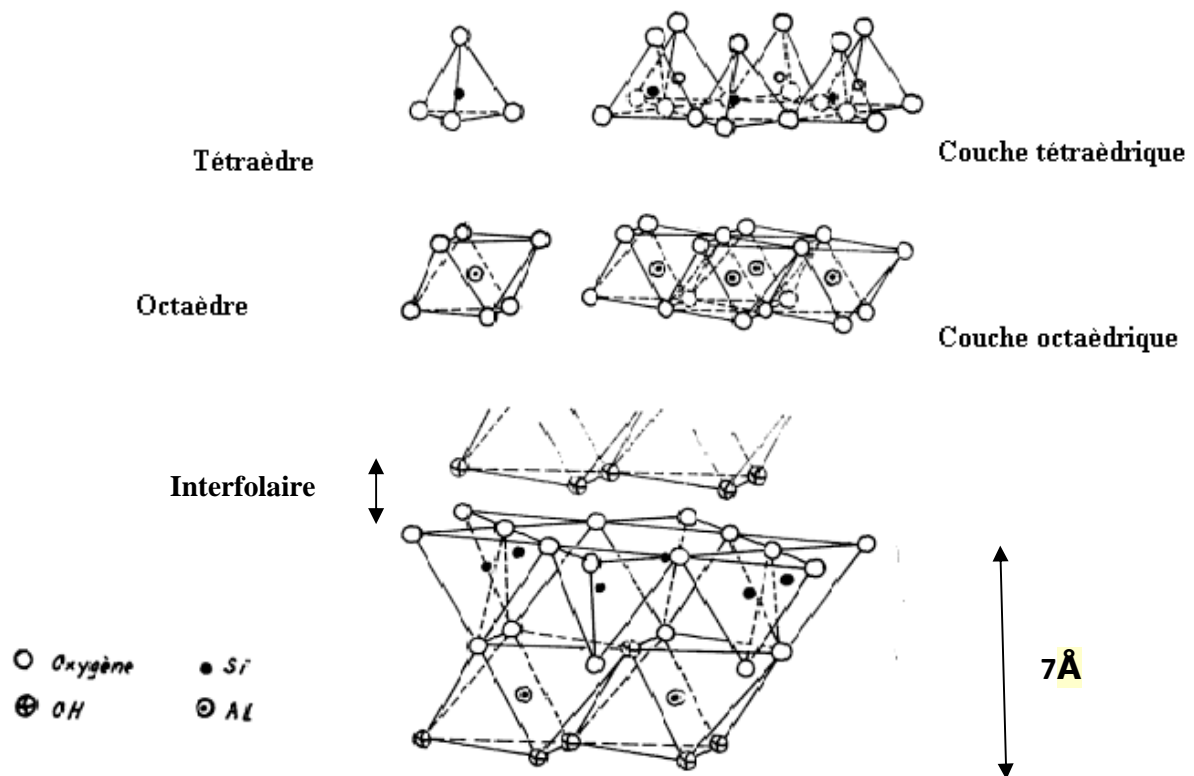


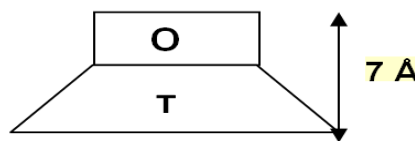
Fig I .1 . Structure de la Kaolinite et les principaux éléments entrant dans sa composition

### I.1.2. Classification des argiles

La classification des argiles est basée essentiellement sur la structure des feuillets, leur épaisseur (comprise entre 7,10-14 Å), la substitution des couches « octaédrique et tétraédrique », et les charges électriques [3].

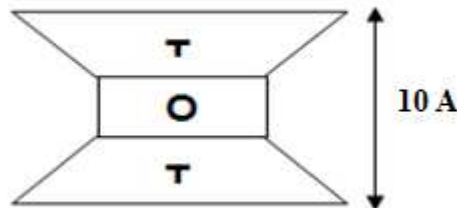
On distingue trois types, selon l'empilement des couches. :

- Une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T): phyllosilicate 1/1 ou T.O, appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.



**Fig I.2. Schéma du feuillet 1/1**

- Une couche d'octaèdres, insérée entre deux couches de tétraèdres: phyllosilicate 2/1 ou T.O.T. appelés aussi série à 10 Å, ce groupe contient les smectites (groupe de montmorillonite).



**Fig I.3. Schéma du feuillet 2/1**

- Un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaires, isolée dans l'espace inter foliaire: phyllosilicate 2/1/1 ou T.O.T.O. Les feuillets épais de 14 Å sont assez fortement liés entre eux.

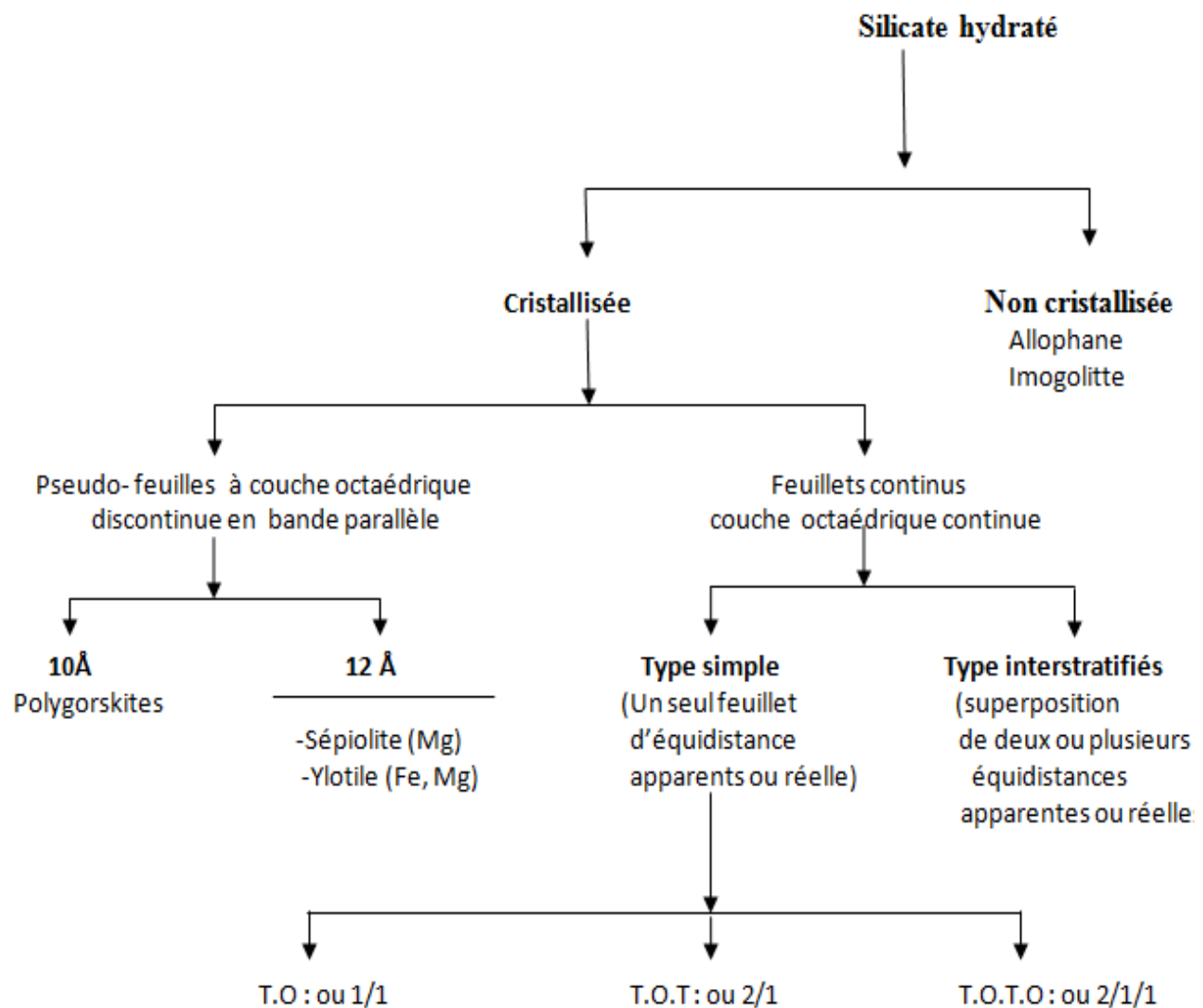


Fig I.4. Classification générale des minéraux argileux (Caillière et al ; 1982)

### I.1.2.1. Kaolinite

Kaolinite : C'est une phyllosilicate 1/1 sans substitution, le feuillet est neutre. La distance de la surface d'un feuillet à celle du feuillet suivant est de 0,7 nm (7 Å), sa formule est :  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ou  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . la première structure Fig .1 de la kaolinite a été donnée par L.Pauling puis de nombreux travaux ont complété sa connaissance .La structure du feuillet de kaolinite est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique qui partagent des anions  $\text{O}^{2-}$ . Le feuillet possède deux surfaces basales. L'une est constitué par les ions  $\text{O}^{2-}$  des tétraèdres et forment un réseau hexagonal plan avec des cavités situées au-dessus

d'un groupe OH appartenant à la couche octaédrique .l'autre, correspond à une face de la couche octaédrique et est constitué par des groupes OH[4].

### I.1.2.1.Montmorillonite

La montmorillonite de formule brute  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , sa structure a été établie par Hofmann, Endel et Wilm en 1933 ; elle se compose de deux couches tétraédrique enserrant une couche octaédrique. Les tétraèdres pointent vers la couche octaédrique avec laquelle ils partagent un anion  $\text{O}^{2-}$ .

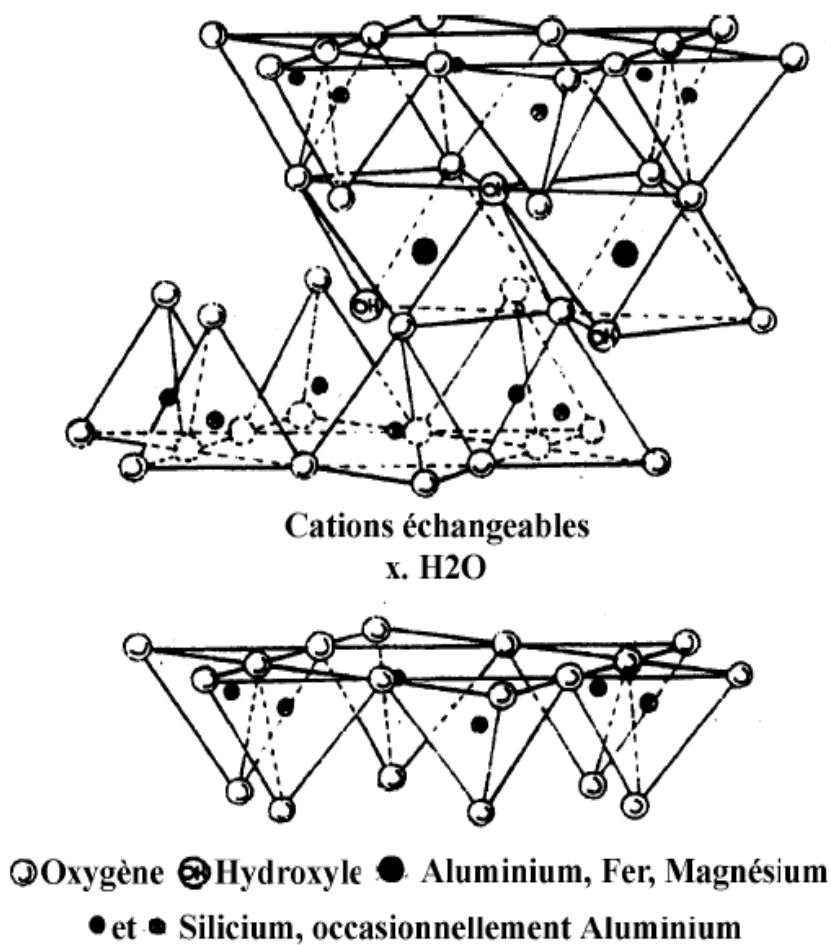


Fig I.5. La structure de la montmorillonite



## I .2. Propriétés physicochimiques des argiles

### I .2.1. Capacité d'échange cationique

On appelle capacité d'échange cationique (CEC)[5], la quantité totale de cations que celle-ci peut retenir sur son complexe adsorbant, à un pH donné. La CEC est traditionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 g d'argile : mé/100 g.

### I .2.2. Surface spécifique

La surface spécifique [6], permet de mesurer le degré de finesse des particules. Lorsque le diamètre diminue, la surface spécifique augmente. C'est une donnée essentielle permettant de caractériser les solides finement divisés et les matériaux poreux. Pour obtenir un critère de comparaison, Les surfaces sont apportées soit à l'unité de volume (rarement utilisé) soit l'unité de masse.

#### ❖ La surface spécifique massique,

Appelée aussi « Aire massique » représente la surface totale par unité de masse, et on l'exprime généralement en  $m^2/g$ .

#### ❖ Mesure de surface spécifique

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer la surface spécifique la plus importante, est la *méthode d'adsorption de gaz*, qui consiste à mesurer à une température donnée la quantité de gaz adsorbé sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connu. La courbe obtenu est appelée l'isotherme d'adsorption.

La méthode la plus connue est la méthode de BET (Brunauer, Emmertt et Teller), qui consiste à mesurer la quantité d'azote nécessaire pour disposer une monocouche de molécules d'azote sur cette surface voir Tableau1.

**Tableau1** :Capacité d'échange cationique (CEC) et surface spécifique de quelques argiles [7]

Argiles	CEC(Meq/100g)	Surface spécifique totale (m <sup>2</sup> /g)
Montmorillonite		
Ca <sup>++</sup>	80	300
Na <sup>+</sup>	150	800
Illite	10-40	40-60
Kaolinite	3-15	5-20

### I.2.3.Gonflement

Certaines minéraux argileux ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau dans leur structure à l'aide de charge des surface argileuse qui peut fixer les molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, l'incorporation de l'eau est réversible, et dépend de la pression et de la température [8]

### I.3.Adsorption

L'adsorption est la fixation de certaines molécules en phase liquide ou gazeuse qui constituent l'adsorbat, sur la surface d'un solide appelée l'adsorbant, Ce phénomène est utilisé pour récupérer des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une diversité de composés toxiques. L'adsorption est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [9].

#### I.3.1.Type d'adsorption

On distingue deux types[10] d'adsorption:

##### *a- Physisorption :*

Ce phénomène est dû à la faible force, du type de Van Der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface. Phénomène réversible, elle n'implique aucune énergie d'activation.

La chaleur d'adsorption ne dépasse pas 50 KJ/mol.

***b- Chimisorption:***

L'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grande intensité (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique), avec une énergie d'interaction entre 100-500 kJ/mol, ce qui rend en général le processus irréversible.

**I.3.2. Modélisation de l'adsorption**

Les isothermes d'adsorption représentent le tracé de la capacité de fixation (mg/g ou mmol/g), ces isothermes se caractérisent par deux critères [11] :

- ❖ La formation éventuelle d'un plateau de saturation (représente la capacité maximale de saturation).
- ❖ Le point de l'origine de la courbe (représente le critère d'affinité de l'adsorbant pour le soluté), la courbe peut être modélisée par :

***a-Modèle de Freundlich***

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

$q_e$  : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g ou mmol/g);

$C_e$  : concentration à l'équilibre en (mg/l) ;

$K_F$  et  $n$  : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

L'équation de Freundlich (1926), ce modèle présente une adsorption de monocouche avec la possibilité d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

***b-Modèle de Langmuir***

L'isotherme de Langmuir [12], élaborée en 1918, le modèle le plus simple et basé sur quatre hypothèses :

- l'adsorption est réversible, donc forcément physique.
- tous les sites d'adsorption sont équivalents.
- l'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.
- la surface du solide est uniforme, c'est à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir exprime la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration, s'écrit

$$q_e = \frac{K \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

$q_m$  = capacité maximale d'adsorption monocouche

$q_e$  = capacité d'adsorption à l'équilibre,

$C_e$  = concentration en soluté à l'équilibre dans la phase liquide,

$K$  = constante d'équilibre adsorption/désorption (constante d'affinité), le coefficient  $K$  dépend de la nature du couple adsorbant-adsorbât.

## I.4.complexes organo-argileux

### I.4.1.complexe d'intercalation de la kaolinite :

La kaolinite est toujours considérée comme un minéral interchangeable (Wada, 1961) [13], cependant les études qui ont suivi cette période ont montré que cette argile de type 1/1, peut être intercalé avec K-acétate pour former un complexe d'intercalation de Kaolinite, plus tard, il y a eu plusieurs Travaux sur l'intercalation de différentes molécules organiques, Rausel-Colom et Serratos (1987)[14], ces travaux sont résumés comme suit :

- Les sels des acides organiques de petite masse moléculaire (acétates).
- Les composés qui forment de fortes liaisons d'hydrogène (hydrazine, urée, formamide, acetamide) .
- Les molécules de grand moment dipolaire comme Diméthylsulphoxyde (DMSO) et pyridine-N-oxide.
- Les molécules à deux ou plusieurs des propriétés précédentes (acétate d'ammonium et N-methylacetamide)

D'autres molécules peuvent être intercalées indirectement, par la substitution avec une molécule intercalée directement (les molécules ci-dessous) :

- Composés polaires comme le glycol, acétone, acétone-nitrile et nitrobenzène (Sanchez-Camazano et Gonzalez-Garcia.1963)[15].

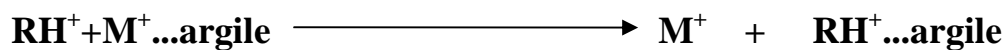
- Les bases organique comme les alkyles et les amines aromatique (Wiess et al ;1969)[16].
- Les aminoacides, peptides et leurs sels (Wiess et al ;1963)[17].

#### **I.4.2.complexe d'intercalation de la montmorillonite**

L'importance de la montmorillonite vient de sa capacité d'adsorber une grande variété de molécules organiques, avec plusieurs mécanismes, l'un de ces mécanismes est basé sur la capacité d'échange cationique (CEC) et la capacité d'adsorption est le pontage.

- **Argiles pontée**

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement inter-foliaire. De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation.



Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants [18].

## B. Les Chlorophenols

Notre étude porte sur la simulation de l'intercalation du trichlorophenol dans la kaolinite et la montmorillonite nous allons donc donner un bref aperçu sur ce composé.

### I.1. Définition

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore.

On compte 19 congénères des chlorophénols:

**Tableau 2 :** Les différents composés dérivant du Chlorophenol

Chlorophénol	Di-chlorophénol	Tri-chlorophénol	Tétrachlorophénol	Penta-chlorophénol
2-chlorophénol 3-chlorophénol 4-chlorophénol	2,3-dichlorophénol 2,4-dichlorophénol 2,5-dichlorophénol 2,6-dichlorophénol 3,4-dichlorophénol 3,5-dichlorophénol	-2,3,4-trichlorophénol -2,3,5-trichlorophénol -2,3,6-trichlorophénol -2,4,5-trichlorophénol -2,4,6-trichlorophénol -3,4,5-trichlorophénol	2,3,4,5-tétrachlorophénol 2,3,4,6-tétrachlorophénol 2,3,5,6-tétrachlorophénol	Pentachlorophénol

Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol, un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C. La plupart des chlorophénols sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, y compris le pentachlorophénol (solubilité: 9,6 mg/L à 20°C). Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé.

Les chlorophénols ne comportant que quelques atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols, tels que les herbicides à acide chlorophénoxyacétique.

### I.1.2. 2,4,6-trichlorophénol

#### I.2.1. Définition

Le 2,4,6-(T.C.P) est obtenu par l'action directe du chlore sur le phénol à une température de 65 à 130 C°, sous une pression de 1,3 atmosphère, en présence d'uncatalyseur (chlorure d'aluminium). Une distillation permet de séparer le 2,4,6-(T.C.P) du 2,3,4,6-tétrachlorophénol et du pentachlorophénol, formée également au cours de la réaction. [19]

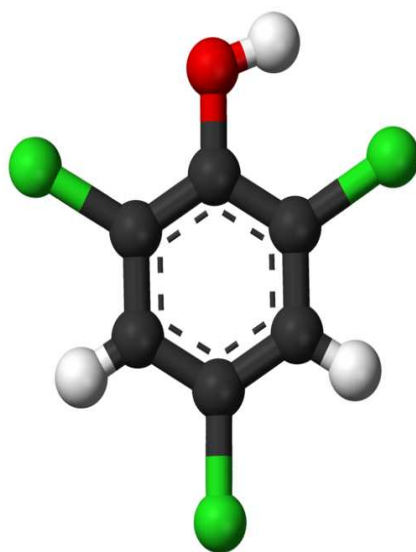


Fig I.6. Structure du 2,4,6-trichlorophénol

#### I.2.2. Toxicité

Le 2,4,6-T.C.P est plus précisément employé comme agent de protection du bois, il sert également d'intermédiaire de synthèse dans la fabrication de substances phytosanitaires, du pentachlorophénol, du 2,3,4,6-tétrachlorophénol et de leurs sels de sodium. En générale, il est utilisé dans les domaines suivants : herbicides, défoliants, fongicides, bactéricides, germicides. [20]

**Références**

- [1] Interaction solide liquide dans les milieux poreux, Colloque-Bilan Nancy 6-4 Février 1984 Editions Technip .Paris, 1985 ; 03.
- [2] C.Mathieu, J.Lozet, Dictionnaire encyclopédique de science du sol, Lavoisier
- [3] André .V, Manuel de sédimentologie, Editions Technip .Paris ,1967 ; 151-152.
- [4] R .Calvet, Le sol: propriétés et fonctions. Constitution et structure phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole, 2003;1 :121.
- [5] Jean. S.M, Caractérisation et mise en œuvre des sols argileux destinés aux matériaux de construction cuits, 2002 ; 30.
- [6] Denis .B, Guide des analyses en pédologie: choix, expression, présentation, interprétation, INRA Paris, 2000 :2 ; 101.
- [7] B. Velde, Introduction to clay minerals, Chapman and hall(1982).
- [8] Henri. F, Mécanique de fluides et des solides appliquée a la chimie, Lavoisier, 2011 ; 277.
- [9] M.Moureau, G.Brace, Dictionnaire de pétrole et autre sources d'énergie Editions Technip .Paris ,2008 ; 10.
- [10] D.Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et universitaires de romandes-Lausanne, 2003 ; 61.
- [11] G.Crini, P-M.Bado, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté, Universitaire de Franche-Comté, 2007 ; 155.
- [12] C.Friedl, Chimie générale pour ingénieur, Presses polytechniques et universitaires de romandes-Lausanne, 2005 ; 574.
- [13] S. Yariv, H. Cross, Organo-Clay Complexes and Interactions , Marcel Dekker, 2002; 90.
- [14] M.J. Wilson, Rock-forming Minerals: Sheet silicates: clay minerals (second edition), 2012; 21-22.
- [15] H.Abdelwahab A. El-Attar, Chemical and Mineralogical Analysis of Some Soils in the Nile River Basin, University of Wisconsin--Madison, 1970 ; 50.
- [16] F. Bergaya, B.K.G. Theng , Handbook of Clay Science, Elsevier, 2006; 313.



[17]T. Sudo,S. Shimoda,Clays and Clay Minerals of Japan, , Elsevier,1978 ;236.

[18]O.BOURAS, thèse de Doctorat Propriétés adsorbantsd'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation(2003).

[19]Exon, J.H, A review of chlorinated phenols,Vet. Hum. Toxicol,1984; 26(6): 508 .

[20]A. PICHARD, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS–DRC-01-25590 01DR034.doc,Version1-2 juin 2005 :5

## *CHAPITRE II :*

### MODELISATION MOLECULAIRE

## Introduction

Les méthodes de calcul qui ont été développées permettent de calculer certaines propriétés physico-chimiques d'une molécule, en particulier son énergie.

L'énergie d'une molécule est liée aux mouvements des noyaux et des électrons.

Ces mouvements sont décrits par l'équation de Schrödinger :

### L'équation de Schrödinger

L'état d'un système à  $N$  noyaux et  $n$  électrons est décrit par une fonction d'onde représentée par l'équation de Schrödinger [1] :

La mécanique quantique postule la dualité onde-particule de la matière et définit une particule comme une onde. En 1926, le physicien Erwin Schrödinger (1887-1961) proposait une équation pour déterminer la fonction d'onde d'un système.

Tout système est considéré sous la forme de noyaux autour desquels gravitent des électrons. Les calculs de mécanique quantique donnent les propriétés nucléaires, électroniques et l'énergie totale varie du système, reliée à la fonction d'onde générale  $\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R})$  dépendante des coordonnées des particules et du temps. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) = \mathbf{E}\Psi(\mathbf{r},\mathbf{R}) \quad (1)$$

- $H$  est l'opérateur Hamiltonien
- $\Psi$  est la fonction d'onde
- $E$  est l'énergie totale de la molécule
- $\mathbf{r}$  et  $\mathbf{R}$  définissent les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

Pour les électrons, la fonction d'onde caractérise la densité électronique, en fait c'est  $|\Psi|^2$  qui est la densité électronique, cette grandeur est directement liée à l'orbitale des électrons)

L'Hamiltonien d'un système comprenant N noyaux et n électrons s'écrit sous la forme d'une somme d'opérateurs associés aux divers termes d'énergie cinétique et potentielle

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

$$H = \underbrace{\quad}_{T_e} + \underbrace{\quad}_{T_N} + \underbrace{\quad}_{V_{ee}} + \underbrace{\quad}_{V_{NN} + V_{Ne}}$$

Les distances entre particules ; exprimées en fonction des  $R_{kL}$  et des  $r_{ij}$ .

*Tel que les operateurs :*

*L'énergie cinétique de l'électron :*

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i$$

*L'énergie cinétique de noyau :*

$$T_N = \frac{\hbar}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K$$

Interaction élection-électron :

$$V_{ee} = -\sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Interaction élection-noyau :

$$V_{Ne} = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}}$$

Interaction noyau - noyau :

$$V_{NN} = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}}$$

Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- ❖ Structures et énergies moléculaires
- ❖ Energies et structures des états de transition
- ❖ Fréquences de vibration, spectres IR et Raman
- ❖ Propriétés thermochimiques
- ❖ Energies de liaison
- ❖ Chemins réactionnels
- ❖ Orbitales moléculaires
- ❖ Charges atomiques
- ❖ Moments multipolaires
- ❖ Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- ❖ Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- ❖ Polarisabilités et hyper-polarisabilités
- ❖ Potentiels électrostatiques et densités électroniques etc.

### **L'approximation de Born-Oppenheimer**

L'approximation de Born-Oppenheimer [2] permet de séparer le mouvement des électrons et des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger.

La masse de l'électron est négligeable devant la masse de noyau, les noyaux peuvent être considérés comme fixes par rapport aux électrons

On distingue alors :

- La Chimie Quantique (mouvement des électrons)
- La Mécanique Moléculaire (mouvement des noyaux)

$$H\Psi(r,R) = E\Psi(r,R)$$

R est constant, c'est-à-dire que les noyaux sont figés lors de la résolution de cette équation

et l'hamiltonien électronique devient :

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

## A-Méthodes de chimie quantique

### II.1.Méthode de Hartree-Fock-Roothaan

#### II.1.1. Approximation du champ moyen de Hartree

Proposait par **Hartree** en 1927[3], cette méthode considère l'interaction électron-électron comme un champ moyen. C'est à dire que chaque électron ressent l'effet des autres électrons de façon moyenne (comme si les autres électrons formaient un nuage électronique). En conséquence : le potentiel bioélectronique ( $V_{ee}$ ) a été remplacé par un potentiel mono électronique, et on peut écrire la fonction d'onde comme un produit des fonctions mono électronique :

$$\Psi = \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot \Psi_3 \cdot \dots \cdot \Psi_n \quad (4.1)$$

$$\text{Et l'hamiltonien} \quad H^{\text{eff}} = \sum H_i \quad (4.2)$$

#### II.1.2.Méthode de Hartree-Fock

Si l'on veut bien décrire la structure électronique, les répulsions électron-électron ne doivent pas être négligées [thèse x], la méthode de **Fock**[4], est une résolution approchée de l'équation de Schrödinger, de façon à respecter :

**-Le principe de Pauli [5]** : Principe fondamental de la mécanique quantique, selon lequel certaines particules (les fermions) ne peuvent être dans le même état quantique.

$$\Psi = \Psi_1(1) \cdot \Psi_2(2) \cdot \Psi_3(3) \cdot \dots \cdot \Psi_n(n) \quad (5)$$

Une spin-orbitale  $\Psi_n(n)$  est le produit d'une orbitale avec une fonction de spin écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant tient compte de l'antisymétrie de la fonction d'onde, appelée le déterminant de Slater[6]:

$$\Psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \Phi_2(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \Phi_1(2) & \Phi_2(2) & \dots & \Phi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(n) & \Phi_2(n) & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Les  $\Phi_i$  sont orthonormées et l'indice  $i$  indique maintenant l'état de spin.

$N$  : facteur de normalisation

### II.1.3. Méthode de Hartree-Fock-Roothaan

En 1951 Roothaan et Hall [7] utilisait l'approximation de la combinaison linéaire des orbitales atomique (LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals) pour transformer l'équation de Hartree-Fock (6) à une équation linéaire, cette méthode est consiste à construire les orbitales moléculaire OM  $\Phi_i$  a base des orbitales atomique AO  $\phi_\mu$ , en utilisant la méthode de variation ou les paramètres qui fait varier sont les coefficients linéaire.

$$\Phi_i = \sum_{\mu}^N C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (7)$$

## II.4. Méthodes Post SCF

### II.4.1. Méthode d'interaction de configuration (CI)

L'interaction de configuration CI (Configuration Interaction) [8] repose sur le constat que la fonction d'onde exacte ( $\Psi$ ) ne peut pas être exprimée à l'aide d'un seul déterminant de Slater. La méthode d'interaction de configuration (CI) consiste à construire la fonction d'onde  $\Psi$  en utilisant plusieurs déterminant selon :

$$\Psi = c_0 \Psi_{\text{HF}} + c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots \quad (8)$$

Où  $\Psi_{\text{HF}}$  représente le déterminant de Slater dans la théorie de Hartree-Fock<sup>(5)</sup>

### II.4.2.Méthode de Møller-Plesset MP2

Une autre approche permettant de prendre en compte l'énergie de corrélation consiste à utiliser la théorie de perturbation proposée par Møller-Plesset [9]. Cette approche consiste à séparer l'hamiltonien en deux parties :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \lambda \mathbf{V} \quad (9.1)$$

$H_0$  est un hamiltonien d'ordre 0 (opérateur non perturbé).  $\lambda V$  représente une perturbation appliquée à  $H_0$  et supposée de faible amplitude. Le fait que  $\lambda V$  représente une perturbation de l'opérateur hamiltonien  $H_0$ , suppose que la fonction d'onde  $\Psi$  et l'énergie  $E$ , peuvent se mettre sous forme d'un développement limité (développement en série de Taylor) fonction du paramètre  $\lambda$  :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \lambda^3 \Psi^{(3)} + \dots \quad (9.2)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (9.3)$$

### II.5.Méthodes semi empirique

Les méthodes semi-empirique [10] sont des méthodes simplifiées comportent un certain nombre de paramètre empirique. Ils sont parfois utilisés comme moyen terme lorsqu'une description quantique est nécessaire mais la taille ne permet pas un calcul *ab initio*. Les méthodes semi empiriques ne considèrent que les électrons de la couche de valence ; les électrons des couches internes sont inclus dans le cœur nucléaire.

Il existe ainsi de nombreuses méthodes semi-empiriques qui dépendent du nombre de simplifications (types d'interactions négligées) et des paramétrages : CNDO, NNDO, MNDO, AM1, PM3, SAM1.

La méthode AM1, développée en 1985, est la plus utilisée et donne souvent de très bons résultats pour un temps de calcul très réduit par rapport aux méthodes *ab initio*. Dernièrement, ces méthodes commencent à introduire un traitement des électrons d : méthodes AM1/d, PM3/d.



## II.6. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

### II.6.1. Principes de Hohenberg et Kohn

L'idée directrice de la théorie de fonctionnel de la densité (DFT) [11] est que l'énergie d'un système d'électron peut être écrit en fonction de probabilité électronique.

$$E[\rho(r)] \quad (10)$$

Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité [12], l'utilisation de la densité de charge comme fonction principale permet de reformuler le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger électronique dans un langage de type champ moyen classique (Hartree) conduit néanmoins en principe à la solution exacte pour l'état fondamental. Elle fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème. La théorie a été présentée pour la première fois dans un article de Hohenberg et Kohn en 1964 [13]. Cet article explique que :

**Le premier théorème** : l'état fondamental est totalement déterminé par la densité électronique.

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{eN}[\rho] \quad (11)$$

$T[\rho]$  : l'énergie cinétique des électrons

$V_{ee}[\rho]$  et  $V_{eN}[\rho]$  : l'énergie potentiel d'attraction noyaux – électrons et répulsion électrons-électrons, respectivement.

**Le deuxième théorème** : applique le principe variationnel à la DFT. Ainsi, l'énergie fonctionnelle d'une densité électronique approchée est supérieure ou égale à l'énergie exacte du système dans son état fondamental.

$$E[\rho] \geq E[\rho_0] = E_0 \quad (12)$$

### II.6.2. Théorèmes de Kohn-Sham

Le théorème Hohenberg et Kohn ne donne pas la forme de fonctionnel, mais confirme l'existence de celle-ci. C'est le formalisme de Kohn et Sham [14] qui explicitent la forme de l'énergie, et déterminent le système d'équations.

Kohn et Sham aient proposé un développement faisant intervenir la notion d'orbitale. L'idée de Kohn-Sham était de séparer l'énergie cinétique en deux parties, l'une pouvant être calculée exactement,  $T_S$ ,

et l'autre apparaissant comme une petite correction à apporter à l'énergie. Dans ce deuxième terme, apparaît alors la corrélation électronique.

L'énergie totale DFT s'écrit alors :

$$E_{\text{DFT}} = T_s(\rho) + E_{\text{Ne}} + J(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho) \quad (13)$$

L'énergie DFT ( $E_{\text{DFT}}$ ) atteindra l'énergie exacte si et seulement si le terme  $E_{\text{xc}}$  (énergie d'échange-corrélation) est calculé exactement. Tout le but des développements récents dans le cadre des méthodes de la fonctionnelle de la Densité est donc de calculer au mieux cette partie d'échange-corrélation.

### II.6.3. Approximation de la densité locale LDA

La construction de fonctionnelle d'échange –corrélation est la difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham . Dans l'approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)[15-16], en première approximation, la densité est considérée comme étant localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction où  $\rho$  est constante); par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point  $r$ , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (14.1)$$

La fonction  $\epsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) . \quad (14.2)$$

#### II.6.4. Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Pour les molécules à couches ouvertes et les géométries des molécules près de leur état de dissociation, l'approximation LSDA donne des résultats meilleurs que l'approximation LDA. Dans LDA, les électrons ayant des spins opposés ont les mêmes orbitales KS spatiales. En revanche, LSDA distingue entre les orbitales des électrons de spins opposés aura :

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_{xc}(\rho^\alpha, \rho^\beta)$$

Avec  $\rho^\alpha, \rho^\beta$  sont les densités électroniques des électrons de spin( $\alpha$ ) et spin( $\beta$ ) respectivement.

#### II.6.5. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Comme première amélioration de la méthode LDA, la fonctionnelle d'échange – corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient (*approximation de gradient*)

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA)[17], les fonctions d'échange-corrélation dépendent non seulement de la densité en chaque point  $\mathbf{r}$ , mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int [\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (15)$$

La GGA est donnée pour différentes paramètres parmi elles celle de Perdew et ses Collaborateurs [18].

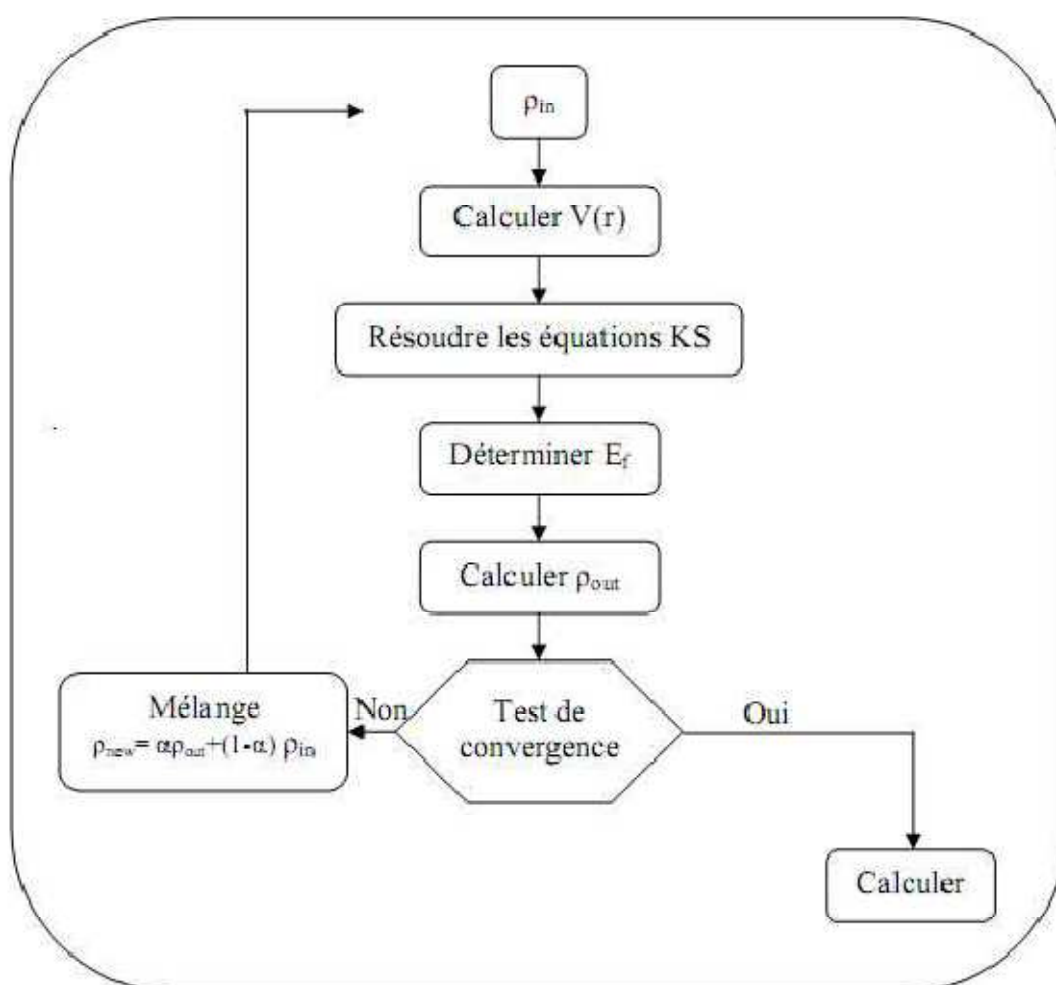
#### II.6.6. Fonctionnelle hybride B3LYP

Le nom de méthode hybride donné aux développements de ce type traduit le fait que les deux approches, fonction d'onde et DFT, sont utilisées pour évaluer  $E_{xc}$ . fonctionnelle hybride B3LYP [19] été proposée en 1988 par Becke [20], les trois fonctionnelles d'échange différentes :  $E_x^{LDA}$ ,  $E_x^{exactHF}$ ,  $E_x^{BSS}$ , et pour la corrélation les fonctionnelle de Lee, Yang et Parr

(LYP) [21] :  $E_c^{LYP}$  et  $E_c^{VWN}$  et la fonctionnelle échange corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_x^{LDA} + aE_x^{exactHF} + b(E_x^{BSS} - E_x^{LDA}) + E_c^{VWN} + c(E_c^{VWN} - E_c^{LYP}). \quad (16)$$

Les valeurs des paramètres a, b et c valent 0.2, 0.7 et 0.8 respectivement. Ils ont été déterminée de façon empirique pour reproduire au mieux les résultats énergétique expérimentaux pour les séries de molécules contenant des atomes de la première et de la seconde ligne de tableau de Mendeleiev.



**Figure II.1 :** Cycle d'auto cohérence dans l'approche de la fonctionnelle de la densité (DFT).

#### II.4.7. Les bases d'orbitales atomiques

D'un point de vue mathématique, de nombreuses fonctions peuvent être choisies pour décrire les orbitales atomiques. En pratique, deux types de fonctions sont communément employés.

- Les fonctions de Slater (STO: Slater Type Orbital) sont caractérisées par une discontinuité à l'origine (prise à la position du noyau) de la forme[22] :

$$S(r, \xi) = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} \exp[-\xi r] \quad (17)$$

Où  $Y_{lm}$  désigne une harmonique sphérique,  $N$  une constante de normalisation,  $\chi$  l'exposant de l'orbitale et  $n$ ,  $l$  et  $m$  respectivement les nombres quantiques principal, orbitélaire et magnétique. Les fonctions de Slater décrivent de manière très satisfaisante la densité électronique, ainsi que le comportement à l'origine des orbitales. Néanmoins, l'évaluation des intégrales bioélectroniques multicentriques s'avère délicate et coûteuse en temps de calcul.

Un autre choix de fonctions de base, proposé par S. Boys [23], est l'utilisation de fonctions gaussiennes (GTO : Gaussian Type Orbital), elles-aussi centrées au noyau. La forme cartésienne générale de ce type de fonctions est :

$$G(r) = N x^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (18)$$

Où  $\alpha$  désigne l'exposant de la fonction et  $(i, j, k)$  sont des nombres entiers. Cet exposant  $\alpha$  est à relier directement avec l'extension spatiale de la fonction. Le triplet  $(i, j, k)$  est quant à lui responsable de la nature angulaire de l'orbitale. Plusieurs fonctions gaussiennes sont nécessaires pour décrire, avec la même qualité qu'une seule fonction de Slater, une orbitale atomique.

Une orbitale atomique est donc souvent développée sur plusieurs fonctions gaussiennes. Toutefois, les intégrales biélectroniques multicentriques s'avèrent plus faciles à calculer : en effet le produit de deux fonctions gaussiennes est une nouvelle fonction gaussienne, l'intégrale peut alors être évaluée analytiquement

Les fonctions gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs *ab initio*. Cela peut être justifié par le fait que « Le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C ». Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques. En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO).

La plus simple est la base STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

Dans la base minimale STO-3G, on utilise 3 gaussiennes pour approcher chacune des orbitales de type Slater.

Si cette base donne une assez bonne description de la densité électronique aux distances éloignées du noyau ( $r \gg R$ ), la description du comportement de la fonction d'onde exacte au voisinage du noyau ( $r \ll R$ ) est assez mauvaise. Pour cette raison, plusieurs bases gaussiennes étendues ont été élaborées. Ces dernières diffèrent par le nombre des fonctions contractées et les coefficients de contraction. On appelle une fonction gaussienne contractée (CGTO) une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTOs).

$$\mathbf{G}^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} \mathbf{g}_{\lambda}^{PGTO} \quad (19)$$

$d_{\lambda}$  étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive  $\mathbf{g}_{\lambda}$ .

La base 3-21G est une Split Valence-Double Zeta (SV-DZ), où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Les orbitales de la couche de valence sont réparties en deux groupes : les orbitales proches du noyau sont décrites par une contraction de 2 primitives, et les orbitales éloignées par une seule gaussienne primitive.

.  $k$  est le degré de contraction.

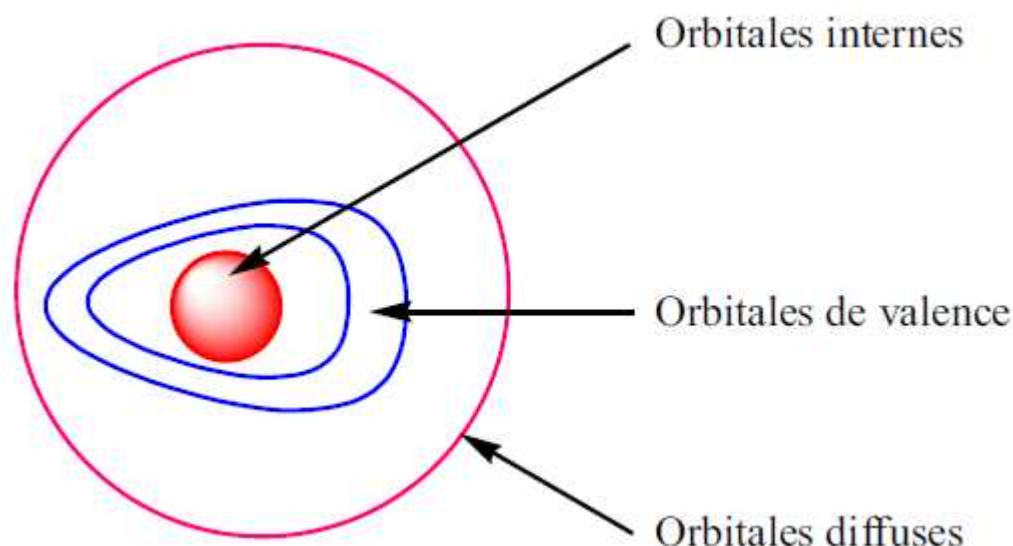
La base 6-311G est une Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ) dans laquelle les orbitales de cœur (couches internes) sont exprimées par une contraction de 6 gaussiennes primitives.

Les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

L'utilisation des bases de fonctions provenant d'un calcul atomique dans le traitement des molécules reste insatisfaisante, même si les exposants sont ré optimisés. En effet, il faut tenir compte du fait que dans la molécule, les atomes subissent une déformation du nuage électronique, et des distorsions dues à l'environnement. Ce phénomène peut être pris en compte par l'introduction de fonctions supplémentaires dans la base atomique, dit de polarisation. L'ajout de ces fonctions est très utile dans le but d'avoir une bonne des descriptions des grandeurs telles que l'énergie de dissociation, les moments dipolaires et multipolaires,...etc. Ces fonctions nous permettent d'augmenter la flexibilité de la base en tenant compte de la déformation des orbitales de valence lors de la déformation de la molécule. Ces orbitales sont de type p, d pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de la 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> période, ..., etc.

Les orbitales de polarisation, qui sont des OA de nombre quantique  $l$  plus élevé que celui des OA de valence, sont très utiles pour la localisation des états de transitions. En effet, dans une réaction, des liaisons se coupent, d'autres se créent. Il est donc essentiel de pouvoir bien décrire les déformations du nuage électronique.

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe +, signifiant la présence d'orbitales diffuses, celle des orbitales de polarisation est notée par un astérisque (\*). [24]



**Figure III.2.** Les zones à traiter dans la conception d'une base

## II.7. Traitement de la solvation

Deux méthodes [25] se distinguent pour représenter le solvant en modélisation, la méthode explicite, qui représente le solvant de façon microscopique, c'est-à-dire ajouter les molécules de solvant au système étudié, et les méthodes implicites, qui représentent les effets du solvant de façon macroscopique. qui traite le solvant de manière simple ou elle crée une cavité contenant le soluté, cette cavité est un volume sphérique ou ellipsoïdale ou de forme semblable à celle du système moléculaire.

## II.7.1. Quelques modèles particuliers

### II.7.1.2. Les modèles SCRF

L'origine de la contribution électrostatique à l'enthalpie libre de solvation vient de ce que les moments électriques dans le système induisent des charges dans le solvant qui modifient à leur tour les moments électriques du système. Pour pouvoir décrire correctement la distribution de charges dans le système solvato, il est donc nécessaire de procéder par itération à partir de la distribution de charges dans le vide. Les méthodes basées sur ce schéma sont appelées les méthodes SCRF pour Self-Consistent Reaction Field. Dans ces méthodes, la fonction d'onde électronique du système est déterminée à partir d'un hamiltonien électronique modifié par addition d'un terme électrostatique  $\Phi_\sigma$  dû à la présence de charges surfaciques  $\sigma_s(r_s)$  à l'interface entre le système et le solvant.

$$H_{elec} = H_0 + \Phi_\sigma \quad (20)$$

$$\Phi_\sigma(\mathbf{r}) = \int \frac{\sigma_s(r_s)}{r-r_s} d\mathbf{r}_s \quad (21)$$

Où  $H_0$  est l'hamiltonien électronique dans le vide.

Les charges surfaciques sont déterminées à partir du potentiel électrostatique, qui est lui-même déterminé à partir de la densité électronique du système selon l'équation de Poisson.

$$4\pi\epsilon\sigma(\mathbf{r}_s) = (\epsilon - 1)\nabla\Phi(\mathbf{r}_s) \quad (22)$$

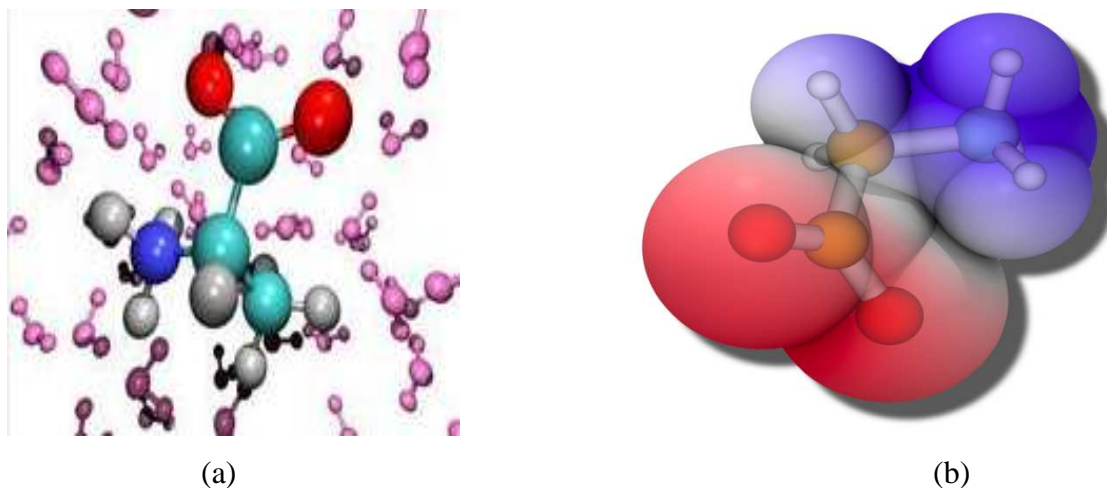
L'hamiltonien dépend donc de ses fonctions propres, d'où une résolution par itération. Selon la façon dont est construite la cavité, différents types de modèles SCRF sont définis. Lorsqu'elle est construite comme l'union de sphères centrées sur les atomes du système, avec pour rayons les rayons de Van der Waals de ces derniers, on obtient le modèle SCRFPCM [26] (PCM pour Polarized Continuum Model).

### II.7.2.2. Les modèles PCM

Le modèle Polarisé Continu de Tomasi (PCM) définit la cavité comme une union d'une série de sphères atomiques assemblées. L'effet de polarisation continu du solvant est représenté numériquement : Il est calculé par une intégration numérique plutôt que par une approximation analytique utilisée dans le modèle Onsager.



Le modèle iso-densité PCM (IPCM) définit la cavité comme une surface d'iso-densité de la molécule. Cette iso-densité est déterminé par un processus itératif dans lequel un cycle SCF est effectué et convergé en utilisant cette cavité iso-densité. La résultante est alors utilisée pour calculer une nouvelle surface iso-densité et le cycle est répété jusqu'à ce que la forme de cavité ne change plus sur le résultat du SCF. Une surface iso-densité est une forme très naturelle, elle correspond à la forme réactive de la molécule (plutôt d'être une forme plus simple, prédéterminée comme une sphère ou un jeu de sphères qui se répètent). Une cavité définie comme une iso-surface et la densité électronique est nécessairement couplé. SCI-PCM représente ainsi l'accouplement plein (complet) entre la cavité et la densité électronique et inclut des termes d'accouplement cela des négligences d'IPCM.



**Figure II.2.** Les deux types de solvation

(a) **Modèle explicite** : une molécule du soluté entourée par les molécules de solvant

(b) **Modèle implicite**: une molécule de soluté entourée par un volume sphérique constitué le solvant

## *References*

- [1] Berezin. F.A, The Schrödinger equation, *Kluwer Academic Publishers*, 1991;06
- [2] Erkki .J.B and Eugene. S.K, fundamental world of Quantum Chemistry, *Kluwer Academic Publishers*; 1(2003)52.
- [3] Philippe .H, Nguyễn T. A, Introduction à la chimie quantique, *Editions Ecole Polytechnique-Paris*, Mai 2008 ; 22.
- [4] Claude. A, Mécanique quantique 2: Développements et applications à basse énergie, Edition *Debook* ; 2 (2008)1044.
- [5] Claudine. H, Physique statistique et illustrations en physique du solide, *Edition de l'école polytechnique-Paris*, Mars2003 ; 137
- [6] Eric.C et Claude.L.B et Yvon.M. Méthode de mathématique de chimie quantique, mathématique et application, *Springer*, 2000 ; 53 :8.
- [7] Ramachandran. K. I et Deepa. G .Krishnan, Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principals and Applications, *Springer*, 2008; 106.
- [8] Gérard et all, Cinétique et catalyse, *Lavoisier* ; 2 ; 604.
- [9] Errol .G.L, Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, *Springer*, 2011;2:261.
- [10] Eric.C et Claude.L.B et Yvon.M. Méthode de mathématique de chimie quantique. Une introduction, mathématique et application, *Springer*, 2000;53 :1.
- [11] Eberhard (K.U.) Gross ,Reiner .K.D, Density Functional Theory, *Plenum Press, New York*, 1990;3.
- [12] Christine .F, thèse de doctorat Application de la théorie de fonctionnelle de densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des conducteurs mixte,

- [13] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(1964) B846.
- [14] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140(1965) A1133.
- [15] Thijssen.J.M, Computational Physics, *Cambridge University Press*; 2(2007)95.
- [16] Gerald D. M., Subbaswamy . K.R, Local Density Theory of Polarizability, *Plenum Press, New York*, 1990; 13.
- [17] Muriel. G, Philippe. C, Hervé. M, Des atomes aux planètes habitables, *Presses Universitaires de Bordeaux*, 2005 ; 291.
- [18] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys Rev. B* 23,5048 (1981).
- [19] Muriel. G, Philippe. C, Hervé. M, Des atomes aux planètes habitables, *Presses Universitaires de Bordeaux*, 2005 ; 292.
- [20] A.D. Becke, *Phys. Rev.*, 98 (1988) 3098.
- [21] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37(1988)785.
- [22] C. Raynaud, Thèse de doctorat, "Dynamique moléculaire ab initio en base locale: principes et applications", Université Paul Sabatier Toulouse III, École Doctorale de Chimie 2005.
- [23] R. Caballol et J.-P. Malrieu, *J. Chem. Phys. Lett.* (1992), 188, 543.
- [24] W. Benchouk, Thèse de doctorat, " Etude théorique des réactions de cyclo-addition dipolaires-1,3", Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, (2011) ;22.
- [25] Errol .G.L, Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, *Springer*, 2011;2 :521.
- [26] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, et J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 255 (1996) 327-33

### ***CHAPITRE III***

Simulation d'intercalation de 2.4.6-trichlorophénol  
dans la kaolinite et de la montmorillonite

### III.1.Introduction

L'importance des matériaux minéraux vient de leurs propriétés physico-chimiques, en particulier la grande surface spécifique et l'interaction avec une diversité de molécules organiques.

Les matériaux minéraux sont considérés comme l'adsorbant le plus abondant et le moins cher sur le globe terrestre. Dans cette étude nous avons utilisé la kaolinite et la montmorillonite, à cause de l'abondance des travaux expérimentaux réalisés sur ces deux types d'argile.

Parmi les molécules organiques toxiques, le 2,4,6-Trichlorophénol (2,4,6-TCP), qui est un dérivé phénolique. Ce composé peut être éliminé par la kaolinite et la montmorillonite avec différentes procédures mentionnées dans le premier chapitre [15,16].

### III.2.Détails de calcul

La géométrie initiale de la molécule est celle provenant de données RX. Les structures étudiées ont été optimisées au niveau de calcul B3LYP /6-31G(d) et 6-31G(d,p), en utilisant Gaussian 09[1].

Les résultats ont été visualisés par Gauss-View (05) et Molden [2].

Ce chapitre est divisé en trois parties

- La recherche de la position d'intercalation qui correspond à la valeur de l'énergie la plus basse, deux calculs 6-31G(d) (full optimisation) ont été effectués : l'intercalation d'une molécule de 2,4,6-TCP en position horizontale et inclinée, le meilleur résultat est optimisé par le calcul 6-31G(d,p).
- Après la connaissance de la position favorable d'intercalation, on double la concentration d'adsorbat avec l'intercalation de deux molécules de TCP.
- La troisième partie contient une comparaison entre l'intercalation dans la kaolinite et la montmorillonite avec des calculs single point (SP).
  - Tout le calcul a été effectué dans le vide (phase gazeuse) et avec traitement de solvation ( $H_2O$ ) en utilisant le modèle PCM (Polarized Continuum Model) proposé par Tomasi [3].
  - Le choix de la méthode est justifié par le fait que la DFT inclut les termes de corrélation électronique en plus des termes d'échange.
  - Le choix des bases (basis set) 6-31G(d) et 6-31G(d,p), affecte le temps de calcul.

### III.2.1. La structure du cluster de kaolinite et de montmorillonite

La structure d'une couche de kaolinite étant constituée d'une surface octaédrique d'hydroxydes d'aluminium et une face de silice tétraédrique. Les couches sont maintenues ensemble par des ponts hydrogène entre les groupes hydroxyle en surface de la face octaédrique et les atomes d'oxygène basales de la partie tétraédrique figure (III.1).

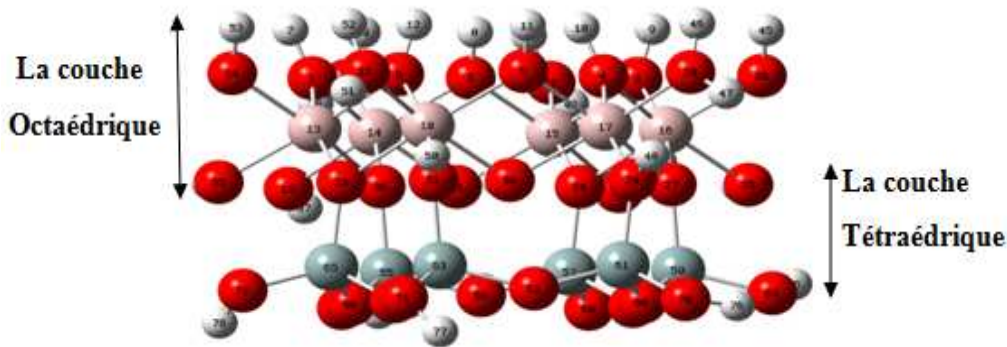


Figure III.1 : Fragment du cluster de kaolinite

La montmorillonite est constituée de deux couches de silicium tétraédrique et d'une couche centrale d'aluminium octaédrique. Elles sont disposées de telle sorte que les atomes d'oxygène des sommets de chaque tétraèdre de silicium et un des plans d'hydroxyles de la couche octaédrique, se situent dans un même plan. Les sommets des tétraèdres sont formés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central. Les octaèdres ont par contre leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène et de deux hydroxyles de la couche octaédrique. La structure du cluster est montrée sur la figure (III.2).

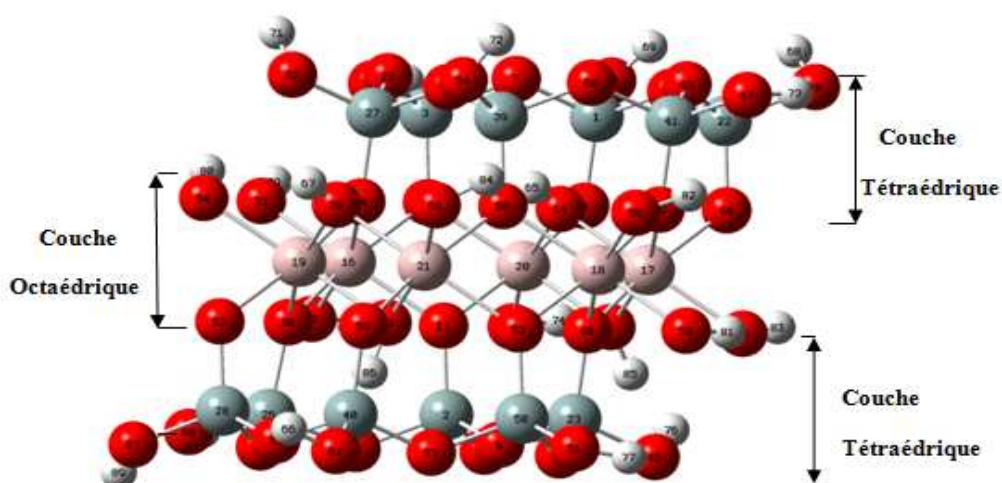


Figure III. 2 : Structure du cluster de montmorillonite

### III.2.2. L'EFFET DE SOLVANT

Pour tenir compte de l'effet du solvant, les structures ont été optimisées au niveau de la méthode DFT à l'aide du modèle PCM (Polarisable continuum model). Ce modèle met le soluté dans une cavité sphérique ou ellipsoïdale de rayon R.

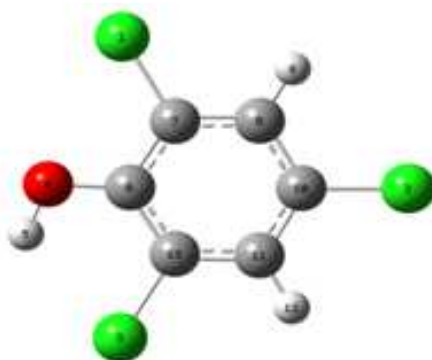
### III.5. Optimisation du 2,4,6- trichlorophenol

La molécule 2,4,6-TCP est optimisée avec plusieurs bases(basis set) pour connaître la conformation la plus stable qui correspond à l'énergie minimale.

**Tableau.III.1.**Energie d'optimisation de la molécule 2.4.6-trichlorophénol

Méthode	B3LYP /6-31G	B3LYP /6-31G(d)	B3LYP /6-31G (d,p)
<b>Energie (Hartee)</b>			
<b>Dans le vide</b>	-1686.10508689	-1686.24398791	-1686.25550681
<b>Avec traitement de solvatation (H<sub>2</sub>O)</b>	-1686.11201846	-1686.25170257	-1686.26055522

D'après les résultats du tableau III.1, on constate que l'énergie la plus basse est fournie par la méthode B3LYP /6-31G (d,p) pour les deux cas étudiés ( dans le solvant et dans le vide). on a donc choisie la structure du 2,4,6-TCP optimisée avec la base B3LYP /6-31G (d,p) dans la suite de nos travaux.



**Figure.III.3.**La structure de la molécule 2,4,6-trichlorophénol optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G (d,p) avec traitement de solvatation

### III.5.1.paramètres structuraux

**Tableau.III.2.**Longueurs de liaison du2,4,6-TCP optimisé avecB3LYP/6-31G (d,p) avec traitement de solvation

<b>Longueurs de liaison</b>	<b>B3LYP/6-31G Avec solvation</b>	<b>(d,p)B3LYP/6-31G (d,p) dans le vide</b>	<b>RX</b>
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub>	1.75098	1.75096	1.73212
Cl <sub>2</sub> C <sub>10</sub>	1.75454	1.75395	1.73883
Cl <sub>3</sub> C <sub>13</sub>	1.75755	1.75739	1.74381
O <sub>4</sub> C <sub>6</sub>	1.34786	1.34722	1.33265
H <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	0.97147	0.96863	0.94451
C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	1.40527	1.40385	1.39323
C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	1.39112	1.39109	1.37917
C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	1.08266	1.10223	1.07228
C <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	1.39328	1.39218	1.38270
C <sub>10</sub> C <sub>11</sub>	1.08179	1.08157	1.37777
C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	1.08268	1.08173	1.07216
C <sub>11</sub> C <sub>13</sub>	1.39138	1.38113	1.38212
C <sub>13</sub> C <sub>6</sub>	1.40504	1.39961	1.38935

**Tableau.III.3.** Angles de valence du2,4,6-TCP optimisé avecB3LYP/6-31G (d,p) avec traitement de solvation.

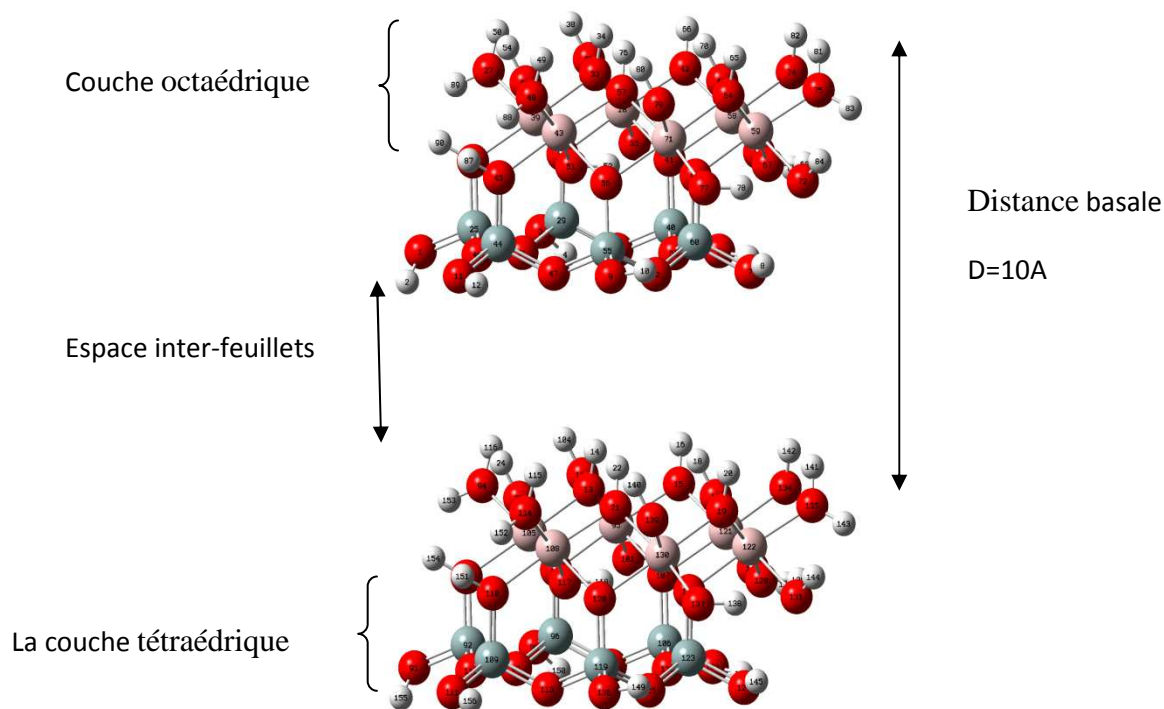
<b>Longueurs de liaison</b>	<b>B3LYP/6-31G (d,p)</b>	<b>B3LYP/6-31G (d,p)</b>	<b>RX</b>
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	119.394	118.956	119.267
Cl <sub>2</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub>	119.358	119.124	119.697
Cl <sub>3</sub> C <sub>13</sub> C <sub>6</sub>	117.968	117.511	118.843
H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> C <sub>6</sub>	109.530	109.871	111.608
O <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	119.073	118.744	118.849
O <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>13</sub>	123.891	123.257	123.735
C <sub>6</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	121.873	121.612	121.361
C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	118.922	118.481	119.556
C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	120.081	120.112	119.784
C <sub>8</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub>	121.341	120.816	120.672
C <sub>9</sub> C <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	120.997	120.386	120.660
C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> C <sub>13</sub>	118.443	118.209	118.904
C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	121.253	121.153	121.011
C <sub>13</sub> C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	120.305	120.082	120.083
C <sub>11</sub> C <sub>13</sub> C <sub>6</sub>	122.387	121.907	122.090



**Tableau.III.4.** Angles dièdres du 2,4,6-TCP optimisé avec B3LYP/6-31G (d,p) avec traitement de solvation.

Longueurs de liaison	B3LYP6-31G(d,p) Avec solvation	B3LYP631G (d,p) dans le vide	RX
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	0.006	0.010	0.019
Cl <sub>2</sub> C <sub>10</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	-0.001	-0.006	- 0.005
Cl <sub>3</sub> C <sub>13</sub> C <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	-0.008	-0.009	- 0.016
H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	-179.886	-179.867	- 179.886
H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> C <sub>11</sub> C <sub>13</sub>	-0.002	-0.012	- 0.154
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	0.000	0.000	0.000
Cl <sub>2</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	-0.007	-0.005	- 0.002
Cl <sub>3</sub> C <sub>13</sub> C <sub>11</sub> H <sub>12</sub>	-0.154	-0.124	- 0.007
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>10</sub>	179.999	179.999	179.999
C <sub>7</sub> C <sub>8</sub> C <sub>10</sub> C <sub>11</sub>	0.000	0.000	0.000
C <sub>11</sub> C <sub>13</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	0.000	0.000	0.000

**III.5. Résultats et discussions** La kaolinite est une argile de type 1/1 avec une distance basale de 7 Å (espace inter feuillets ne dépasse pas 5 Å), cette distance peut être augmentée jusqu'à 10 Å, par la préparation de complexe intermédiaire d'intercalation [4]



**Figure.III.4.** Schéma de deux feuillets de la kaolinite

### III.5.1.L'intercalation d'une molécule de 2,4,6-trichlorophénol dans la kaolinite

Dans cette partie, on présente l'intercalation d'une molécule de 2,4,6-TCP avec différentes position et avec les bases 6-31G(d) et 6-31G (d,p).

#### III.5.1.1.Les liaisons d'hydrogène

On a simulé l'intercalation du 2,4,6-TCP entre deux feuillets de kaolinite, en suite on a visualisé la géométrie du complexe 2,4,6-TCP -kaolinite avec logiciel molden ainsi que le nombre et la longueur des liaisons hydrogène formée entre les trois fragments, le tableau (III.5) représente le nombre de liaisons hydrogène pour chaque méthode utilisée.

**Tableau.III.5.** Le nombre de liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation de l'intercalation du 2.4.6-TCP dans la kaolinite

Position	Dans le vide		
	B3LYP/6-31G(d) Horizontal	B3LYP/6-31G(d) Inclinée	B3LYP/6-31G(d,p) Horizontal
Liaisons d'hydrogène	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>4</b>
<b>Avec solvant (H<sub>2</sub>O)</b>			
Liaisons d'hydrogène	<b>4</b>	<b>4</b>	<b>4</b>

Avant l'intercalation du 2.4.6-TCP, le cluster de la kaolinite était stabilisé par des liaisons d'hydrogène qui raccordent les oxygènes des groupements hydroxyles de la couche octaédrique avec les hydrogènes du couches tétraédrique, ces ponts d'hydrogène sont des liaisons faibles (de longueur entre 2-3Å), explique le caractère non gonflant de cette argile et forme le réseau périodique de la kaolinite qui était détruit lors du processus d'intercalation et l'extension de l'espace inter-feuillets.

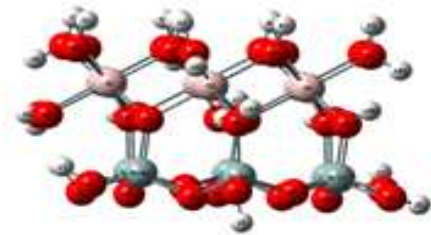
**Tableau.III.6.** Longueurs des liaisons hydrogène formées lors de l'intercalation d'une molécule de 2.4.6-TCP dans kaolinite.

<b>Dans le vide</b>		
<b>Méthode</b>	<b>Liaison d'hydrogène</b>	<b>Longueur de liaison(Å)</b>
<b>B3LYP/6-31G(d)</b> Horizontal	O <sub>4</sub> ... H <sub>37</sub>	2.27802
	Cl <sub>1</sub> ...H <sub>31</sub>	2.57145
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>128</sub>	2.16720
<b>B3LYP/6-31G(d)</b> Inclinée	Cl <sub>1</sub> ...H <sub>62</sub>	2.38054
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>87</sub>	3.05850
<b>B3LYP/6-31G(d,p)</b> Horizontal	Cl1...H <sub>27</sub>	2.28187
	Cl1...H <sub>31</sub>	2.57563
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>128</sub>	2.17113
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>153</sub>	3.09657
<b>Avec solvant (H<sub>2</sub>O)</b>		
<b>Méthode</b>	<b>Liaison d'hydrogène</b>	<b>Longueur de liaison (Å)</b>
<b>B3LYP/6-31G(d)</b> Horizontal	O <sub>4</sub> ... H <sub>37</sub>	2.35134
	Cl <sub>1</sub> ...H <sub>31</sub>	2.52176
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>128</sub>	2.21631
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>153</sub>	3.10739
<b>B3LYP/6-31G(d)</b> Inclinée	O <sub>4</sub> ... H <sub>37</sub>	2.35120
	Cl <sub>1</sub> ...H <sub>3</sub>	2.52005
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>128</sub>	2.21721
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>153</sub>	3.10957
<b>B3LYP/6-31G(d,p)</b> Horizontal	Cl1...H <sub>27</sub>	2.35518
	Cl1...H <sub>31</sub>	2.50562
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>128</sub>	2.20044
	Cl <sub>3</sub> ... H <sub>153</sub>	3.09346

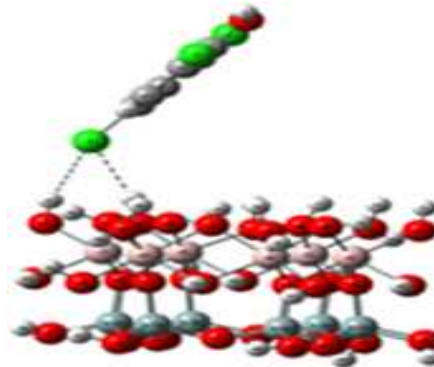
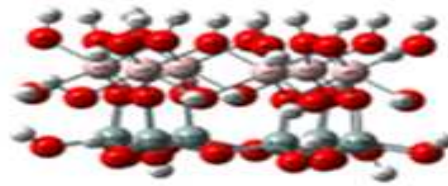
Après la visualisation des différentes liaisons, nous observons que :

- Les atomes qui forment des liaisons hydrogène sont ceux des groupements fonctionnels du 2,4,6-TCP, sont exactement l'oxygène O<sub>4</sub> de la fonction Phénol et les deux chlorures Cl<sub>1</sub> et Cl<sub>3</sub> substituées en position ortho qui sont chimiquement équivalent.

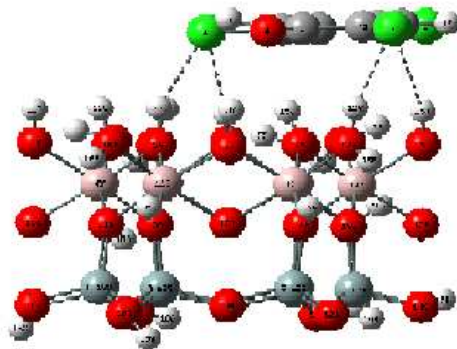
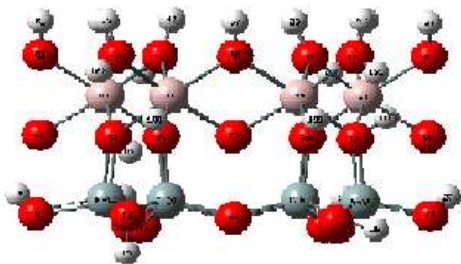
- La plus part des hydrogènes de la couche tétraédrique qui forment des ponts avec les hydroxyles de la couche octaédrique avant l'intercalation participe dans les nouvelles liaisons.
- La molécule 2,4,6-TCP intercalé en position inclinée avec solvatation, change sa position vers l'horizontal après l'optimisation, cette réorientation traduit une stabilité du système étudié.



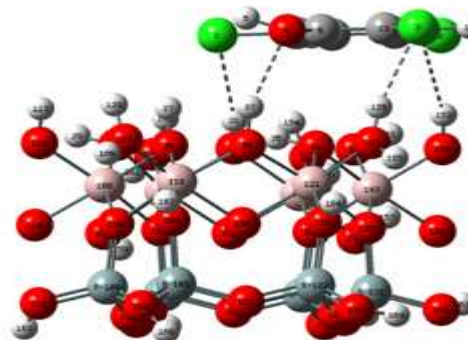
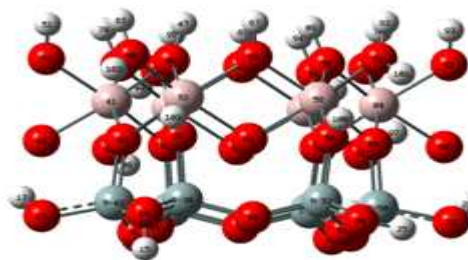
(1)



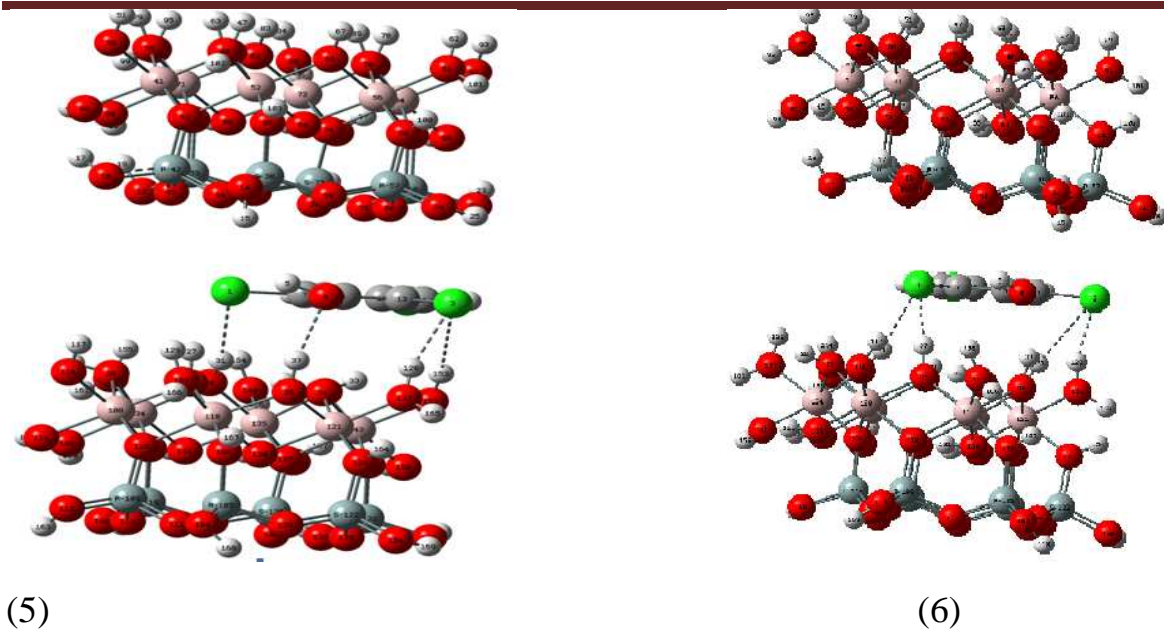
(2)



(3)



(4)



**Figure.III.5.** visualisation des liaisons d'hydrogène obtenue lors d'intercalation de 2,4,6-TCP dans la kaolinite avec différentes méthodes.

- **Dans le vide :**(1) B3LYP/6-31G(d) Horizontal,(2) B3LYP/6-31G(d) Incliné ,(3) B3LYP/6-31G(d,p)Horizontal
- **Dans le solvant:**(4) B3LYP/6-31G(d)Horizontal,(5) B3LYP/6-31G(d)Incliné,(6) B3LYP/6-31G(d,p)Horizontal

Selon les tableaux III.5et III.6, nous remarquons qu'il y a deux facteurs qui augmentent le nombre de liaisons d'hydrogène

- La base utilisée car la base 6-31G (d,p) donne quatre liaisons hydrogène dans le vide et avec traitement de solvation.
- Les calculs effectuée avec traitement de solvation donne des liaisons hydrogène plus important que celui dans le vide avec quatre liaisons.

Cette liaison d'hydrogène justifiée par les charges Millikan des atomes mis en jeu tel que l'oxygène du groupement Phénol  $O_4$ , considéré comme donneur d'électrons avec une charge - 0.669 a une interaction avec l'hydrogène  $H_{37}$  de charge égale à 0.464, ces liaisons dépendent aussi de l'environnement chimique de chaque atome ou groupement, on constate que les chlorure en position ortho ( $Cl_1 = -0.13$  et  $Cl_3 = 0.07$ ), jouent un rôle plus important que le chlorure para-substituée ( $Cl_2 = -0.033$ ) malgré sa charge négative.

### II.5.1.2. Les paramètres structuraux

Tableau.III.7. Paramètres structuraux du complexe 2,4,6-TCP/kaolinite optimisé dans le vide

Longueur de liaison	Optimisation dans le vide			Réf :DRX
	B3LYP/6-31G(d) Horizontal	B3LYP/6-31G(d) Inclinée	B3LYP/6-31G (d,p) Horizontal	
O <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	0.97543	0.97685	1.00393	0.94451
O <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	1.37576	1.34281	1.35843	1.33225
Cl <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	1.75719	1.75829	1.75092	1.73213
Cl <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>	1.74531	1.76581	1.73893	1.73883
Cl <sub>3</sub> -C <sub>13</sub>	1.77901	1.74631	1.76017	1.74391
<b>Angles de valence (deg)</b>				
H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> C <sub>6</sub>	106.821	110.890	116.551	111.608
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	119.457	118.632	119.511	119.267
Cl <sub>2</sub> C <sub>10</sub> C <sub>8</sub>	119.417	118.926	119.644	119.631
Cl <sub>3</sub> C <sub>13</sub> C <sub>11</sub>	118.214	120.112	118.764	119.066
<b>Angles Dièdres (deg)</b>				
H5O4C6C7	-28.787	168.503	38.180	-179.866
Cl1C7C6O4	1.115	-1.631	-1.523	0.019
Cl2C10C8H9	- 2.357	-0.265	1.543	0.005
Cl3C13C6O4	0.959	1.428	2.083	0.016



**Tableau.III.8.** Paramètres structuraux du complexe 2,4,6-TCP/kaolinite optimisé avec traitement de solvation ( $H_2O$ )

Longueur de liaison	Optimisation avec traitement de solvation ( $H_2O$ )			Réf :DRX
	B3LYP/6-31G(d) Horizontal	B3LYP/6-31G(d) Inclinée	B3LYP/6-31G (d,p) Horizontal	
$O_4-H_5$	0.97440	0.97438	0.97083	0.94451
$O_4-C_6$	1.36072	1.36070	1.35859	1.33265
$Cl_1-C_7$	1.75882	1.75882	1.75916	1.73213
$Cl_2-C_{10}$	1.75788	1.75791	1.75790	1.73883
$Cl_3-C_{13}$	1.76158	1.75882	1.76152	1.74391
<b>Angles de valence (deg)</b>				
$H_5O_4C_6$	109.363	109.364	109.494	111.608
$Cl_1C_7C_8$	119.091	119.092	119.150	119.267
$Cl_2C_{10}C_8$	119.369	119.365	119.380	119.631
$Cl_3C_{13}C_{11}$	118.618	118.625	118.681	119.066
<b>Angles de Deidre(deg)</b>				
$H_5O_4C_6C_7$	-28.787	168.503	38.180	-179.866
$Cl_1C_7C_6O_4$	1.115	-1.631	-1.523	0.019
$Cl_2C_{10}C_8H_9$	-2.357	-0.265	1.543	0.005
$Cl_3C_{13}C_6O_4$	0.959	1.428	2.083	0.016

On remarque l'augmentation de la longueur des liaisons calculé par la méthode B3LYP par rapport aux données RX, il est important de signaler que les coordonnées cartésiennes de la molécule sont considérées à l'état solide (cristal) tandis que les calculs théoriques considèrent la molécule à l'état isolé.

Les liaisons les plus courtes sont  $O_4-H_5$  et  $O_4-C_6$  du phénol avec des valeurs moyennes de 0.97491 et 1.36824 respectivement, on remarque qu'il y a une liaison  $O_4-H_5$  calculé par la méthode B3LYP/6-31G (d,p) Horizontal (dans le vide) de longueur égale à 1.00393 beaucoup plus grande que la valeur moyenne qui est déjà surestimée par rapport aux données expérimentales.

Le mouvement continu de la molécule vers la stabilisation, change la localisation des atomes et en conséquence on observe une réorientation de quelques degrés des angles de valence et les angles dièdres, on note que l'angle  $H_5O_4C_6$  est sous estimés par les méthodes sauf le B3LYP /6-31G (d,p) (dans le vide).

### III.5.1.3.L'énergies d'intercalation

L'énergie d'intercalation d'une molécule de 2,4,6-TCP dans la kaolinite avec les différentes méthodes est représentée dans le tableau suivant

**Tableau.III.9.**L'énergie d'intercalation du complexe 2,4,6-TCP/kaolinite

<b>Dans le vide</b>			
<b>Méthodes</b>	<b>B3LYP/6-31G(d)</b>	<b>B3LYP/6-31G(d)</b>	<b>B3LYP/6-31G (d,p)</b>
Horizontal		Inclinée	Horizontal
<b>Énergie (u.a)</b>	-13526.03291350	-13526.03851640	-13526.43253720
<b>Avec solvation</b>			
<b>Énergie (u.a)</b>	-13526.43807050	-13526.43803890	-13526.80272440
<b>ΔE(u.a)</b>	- 0.405157	-0.399522	-0.370187
<b>ΔE(Kj/mole)</b>	-1063.73978	- 1048.94509	-971.92604

u.a : unité atomique(Hartree)

ΔE : énergie relative calculée comme suite : $E(\text{optimisation dans le vide}) - E(\text{optimisation avec solvation})$

Les résultats de tableau.III.9.montrent que l'énergie d'optimisation augmente quand nous ajoutons la fonction de polarisation p, d'une autre part, le traitement de solvation fournit une énergie nettement plus inférieure que l'optimisation dans le vide.

Dans le cas solvatoé, l'énergie d'optimisation de la molécule dans la position horizontale est légèrement inférieure à la position inclinée.

La molécule se fixe parallèlement à la couche tétraédrique, ce qui facilite la formation des liaisons hydrogène stabilisant le complexe organo-argileux.



### III.5.2. l'intercalation de deux molécules de TCP dans la kaolinite

#### III.5.2.1.les liaisons d'hydrogène

**Tableau III.10 :** Nombre de liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe formé entre deux molécules 2,4,6-TCP/kaolinite.

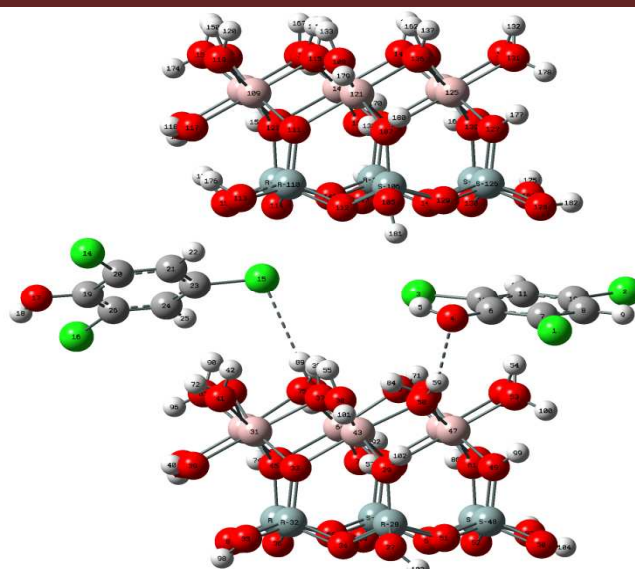
Position	B3LYP/6-31G(d) Dans le vide	B3LYP/6-31G (d) Avec solvant (H <sub>2</sub> O)
Liaison d'hydrogène	2	2

**Tableau.III.11.** Longueurs des liaisons hydrogène formées lors d'intercalation de deux molécules de 2,4,6-TCP dans kaolinite avec la méthode B3LYP/6-31G(d).

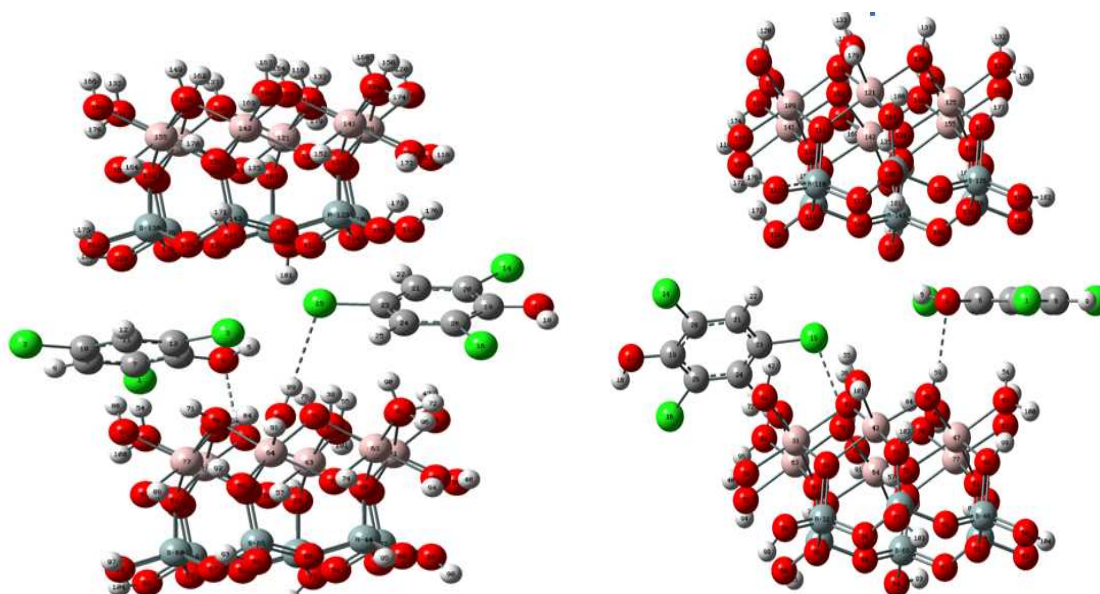
Méthode	Liaison d'hydrogène	Longueur de liaison (Å)
B3LYP/6-31G(d) Dans le vide	O <sub>4</sub> ... H <sub>59</sub>	2.12833
	Cl <sub>15</sub> ..H <sub>89</sub>	2.62187
B3LYP/6-31G(d) Avec solvation (H <sub>2</sub> O)	O <sub>4</sub> ...H <sub>59</sub>	2.11447
	Cl <sub>15</sub> ...H <sub>89</sub>	2.63107

D'après les résultats des tableaux III.10, III.11, On observe la formation d'un seul type de liaisons d'hydrogène, celui qui raccorde deux hydrogènes des hydroxyles de la couche tétraédrique avec la fonction phénol de notre molécule et la deuxième liaison avec l'atome de chlore de la deuxième molécule 2.4.6-TCP substituée en position para.

La liaison la plus courte c'est O<sub>4</sub>... H<sub>59</sub> obtenue par B3LYP/6-31G(d) dans le vide et avec solvation, et les valeurs sont : 2.12833 et 2.11447 respectivement.



(1)



(2)

(3)

**Figure III.6.** Liaisons hydrogène formées lors de l'intercalation de deux molécules de 2,4,6-TCP dans la kaolinite avec la méthode B3LYP/6-31G(d). (1) Dans le vide, (2) et (3) dans le solvant

### III.5.2. 2. Les paramètres structuraux

**Tableau.III.12.** Paramètres structuraux de la kaolinite intercalée avec deux molécules de 2.4.6-TCP dans le vide et avec traitement de solvation (H<sub>2</sub>O).

Position	B3LYP/6-31G(d) Dans le vide	B3LYP/6-31G (d) Avec solvation	RX
<b>Longueur de liaison (Å)</b>			
<b>1<sup>ère</sup> molécule</b>			
O <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	0.97299	0.97600	0.94451
O <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	1.35666	1.35881	1.33265
Cl <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	1.74529	1.74538	1.73213
Cl <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>	1.75224	1.75224	1.73883
Cl <sub>3</sub> -C <sub>13</sub>	1.74677	1.74693	1.74391
<b>2<sup>ème</sup> molécule</b>			
O <sub>17</sub> -H <sub>18</sub>	0.97440	0.97083	0.94451
O <sub>18</sub> -C <sub>19</sub>	1.36072	1.35859	1.33265
Cl <sub>14</sub> -C <sub>20</sub>	1.75882	1.75916	1.73213
Cl <sub>15</sub> -C <sub>23</sub>	1.75788	1.75790	1.73883
Cl <sub>16</sub> -C <sub>26</sub>	1.76158	1.76152	1.74391
<b>Angles de valence (deg)</b>			
<b>1<sup>ère</sup> molécule</b>			
H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> C <sub>6</sub>	108.966	108.951	111.608
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	119.556	119.539	119.267
Cl <sub>2</sub> C <sub>10</sub> C <sub>8</sub>	119.317	119.309	119.631
Cl <sub>3</sub> C <sub>13</sub> C <sub>11</sub>	120.545	120.457	119.066
<b>2<sup>ème</sup> molécule</b>			
H <sub>18</sub> O <sub>17</sub> C <sub>19</sub>	109.604	109.565	111.608
Cl <sub>14</sub> C <sub>20</sub> C <sub>21</sub>	119.333	119.337	119.267
Cl <sub>15</sub> C <sub>23</sub> C <sub>21</sub>	119.112	119.091	119.631
Cl <sub>16</sub> C <sub>26</sub> C <sub>24</sub>	119.663	118.598	119.066
<b>Angles de Diedre (deg)</b>			
<b>1<sup>ère</sup> molécule</b>			
H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	168.515	167.771	-179.866
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>19</sub> O <sub>4</sub>	-2.710	-2.259	0.019
Cl <sub>2</sub> C <sub>10</sub> C <sub>21</sub> H <sub>9</sub>	-0.496	-0.456	0.005
Cl <sub>3</sub> C <sub>13</sub> C <sub>19</sub> O <sub>4</sub>	1.889	1.973	0.016
<b>2<sup>ème</sup> molécule</b>			
H <sub>18</sub> O <sub>17</sub> C <sub>19</sub> C <sub>20</sub>	-179.787	-179.503	-179.866
Cl <sub>14</sub> C <sub>20</sub> C <sub>19</sub> O <sub>17</sub>	-0.157	-0.117	0.019
Cl <sub>15</sub> C <sub>23</sub> C <sub>21</sub> H <sub>22</sub>	-0.110	-0.095	0.005
Cl <sub>16</sub> C <sub>26</sub> C <sub>19</sub> O <sub>17</sub>	0.026	0.054	0.016

- Les résultats du tableau.III.12.montrent qu'avec les méthodes B3LYP/6-31g(d) les longueurs de liaisons les plus proches aux données expérimentales sont celles d'optimisation dans le vide.
- On remarque que les longueurs des liaisons obtenues sont surestimées entre 0.002 et 0.003 Å, on note que la liaison Cl<sub>3</sub>-C<sub>13</sub>est la plus proche à la valeur expérimentale.
- On observe une variation des angles de valence et angles dièdres grâce au changement de stéréochimie des deux molécules 2,4,6-TCP au cours de l'optimisation de cette dernière, cette variation est la plus petite en comparant avec les résultats précédents ,Si nous excluons les angles de valence H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>C<sub>6</sub>et H<sub>18</sub>O<sub>17</sub>C<sub>19</sub>des deux groupements phénol respectivement, les autres valeurs sont très proches aux données RX.

### III.5.2.3. L'énergie d'intercalation

**Tableau.III.13.**L'énergie d'intercalation des deux molécules 2.4.6-TCP dans kaolinite dans le vide et avec traitement de solvation (H<sub>2</sub>O).

Méthodes	B3LYP/6-31G(d) Dans le vide	B3LYP/6-31G(d) Avec solvation(H <sub>2</sub> O)
Énergie (u.a)	-15212.28043840	-15212.70791350
ΔE (u.a)	-0.2010779	-0.2082989
ΔE(KJ/mole)	-527.93006666	-546.88880361

ΔE: énergie relative      u .a: unité atomique de l'énergie (Hartree)

Les résultats de l'énergie optimisée E totale et l'énergie relative ΔE en B3LYP (d) avec la base 6-31G dans le vide et avec solvation sont présentés dans le tableau.III.13. Les valeurs de ΔE données dans le tableau correspondent à la différence d'énergie entre l'énergie de chacune des deux conformations de l'énergie la plus basse et l'énergie de première étape de calcul. Comme il est connu, la conformation le plus stable possède l'énergie la plus basse. Les calculs montrent que la structure la plus stable est celle de B3LYP/6-31G(d) avec traitement de solvation.

### III.5.3. l'intercalation de TCP dans la montmorillonite

Dans cette partie nous avons mené des calculs single point (S.P) sur l'intercalation de 2.4.6-TCP dans la montmorillonite avec les bases 6-31g(d)et 6-31g (d,p) ,en phase gazeuse et avec traitement de solvation

#### III.5.3.1.La structure de la montmorillonite

La montmorillonite est une phyllo-silicate de type 2/1 dites potentiellement très gonflantes, le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine (couche octaédrique) comprise entre deux couches de silice (couche tétraédrique). L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Angströms. Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des Kaolinites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels de gonflement. Pour ces raisons, nous avons choisi la montmorillonite pour la comparer avec la kaolinite.

Plusieurs travaux experimentaux ont été réalisés sur l'inetrcalation dutrichlorophénol dans la montmorillonite. La distance basale de cette argileest de 10 Angstroms, elle augmenteavec le gonflement,la nouvelle distance basale après l'intercalation peut etres compriseentre 13,4 et 21Angstroms,ce resultat à été obtenu dans les travaux de Boudiaf et al[6]qui ont tavaillé sur la 2.4.5-TCP.

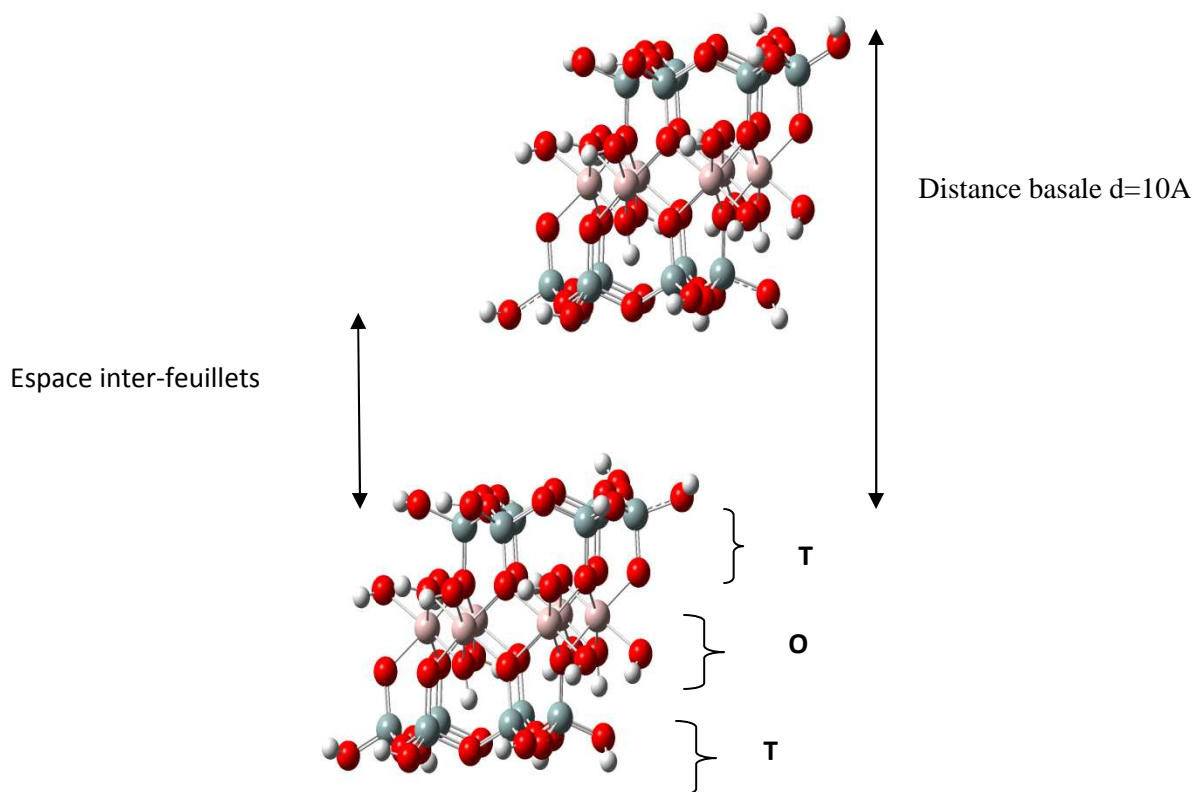


Figure III.7.Le cluster de deux feuillets élémentaire de montmorillonite

### III.5.3.1.L'énergie d'intercalation

**Tableau.III.14.**L'énergie (single point) d'intercalation du complexe organo-argileux:2.4.6-TCP / montmorillonite

<b>Dans le vide</b>				
Méthodes	B3LYP/6-31G(d) Horizontal	B3LYP/6-31G(d) Inclinée	B3LYP/6-31G (d,p) Horizontal	B3LYP/6-31G(d) deux molécules Intercalées
Énergie (u.a)	-18799.71718280	-18795.29875042	-18799.89657375	-20485.92582691
<b>Avec solvation</b>				
Énergie (u.a)	-18799.93080240	-18795.50338600	-18800.22439170	-20486.13473480
$\Delta E(u.a)$	-0,2136196	-0,20463558	-0,32781795	-0,20890789
$\Delta E(KJ/mole)$	-560.85830252392	-537.270756217	860.68609328	-548.487706977

$\Delta E$ : l'énergie relative =E(solvation) –E(phase gazeuse) u.a :unité atomique de l'énergie (Hartree)

- Nous remarquons d'après le tableau.III.14. que les conformations les plus stable, sont celles optimisées par la méthode 6-31G(d,p) avec traitement de solvation, en doublant la concentration d'adsorbat, suivi par la conformation optimisée avec la méthode 6-31G(d,p) en phase gazeuse, la différence entre eux est : $\Delta E = -548.487706977$  KJ/mole
- On note que l'énergie calculée avec la méthode 6-31g (d), a été améliorée par l'ajout de la fonction de polarisation (p), et la différence entre les deux méthodes est :en phase gazeuse  $\Delta E = -470.990939225$  KJ/mole. Avec traitement de solvation  $\Delta E = -770.81870715$  KJ/mole.
- Comme on remarque que la position horizontale de la molécule est nettement plus stable.

### III.5.3.2.Les paramètres structuraux

D'après les résultats du tableau III.15, qui présentent les paramètres structuraux de l'intercalation de deux molécules de 2,4,6-TCP dans la montmorillonite, nous remarquons que la méthode B3LYP/6-31G(d) avec traitement de solvation donne des longueurs de la liaison plus proche aux données RX

-La liaison O<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> de la fonction phénol de la première molécule est sous-estimée avec la méthode B3LYP/6-31G avec traitement de solvation

-Pour les angles de valences, on constate que les valeurs des angles H'O'C de la fonction phénol ont changé, ce qui explique le rôle de cette fonction dans la stabilisation de cette molécule l'angle H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>C<sub>6</sub> augmente avec 1,481° et l'angle H<sub>195</sub>O<sub>197</sub>C<sub>200</sub> diminue avec 2,693° avec la méthode B3LYP/6-31G avec traitement de solvation, les mêmes angles diminuent avec 2,115° et 2,693° respectivement avec la méthode B3LYP/6-31G en phase gazeuse.

-Les valeurs des angles dièdres restent similaires aux données RX, si nous excluons l'angle H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>C<sub>6</sub>C<sub>7</sub> obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G avec traitement de solvation qui diminue avec 13,291° ce qui confirme le rôle de la fonction phénol dans la stabilité de la molécule.

**Tableau.III.15.** Paramètres structuraux des deux molécules 2,4,6-TCP intercalé dans la montmorillonite en phase gazeuse et avec traitement de solvatation (H<sub>2</sub>O).

**Longueur de liaison**

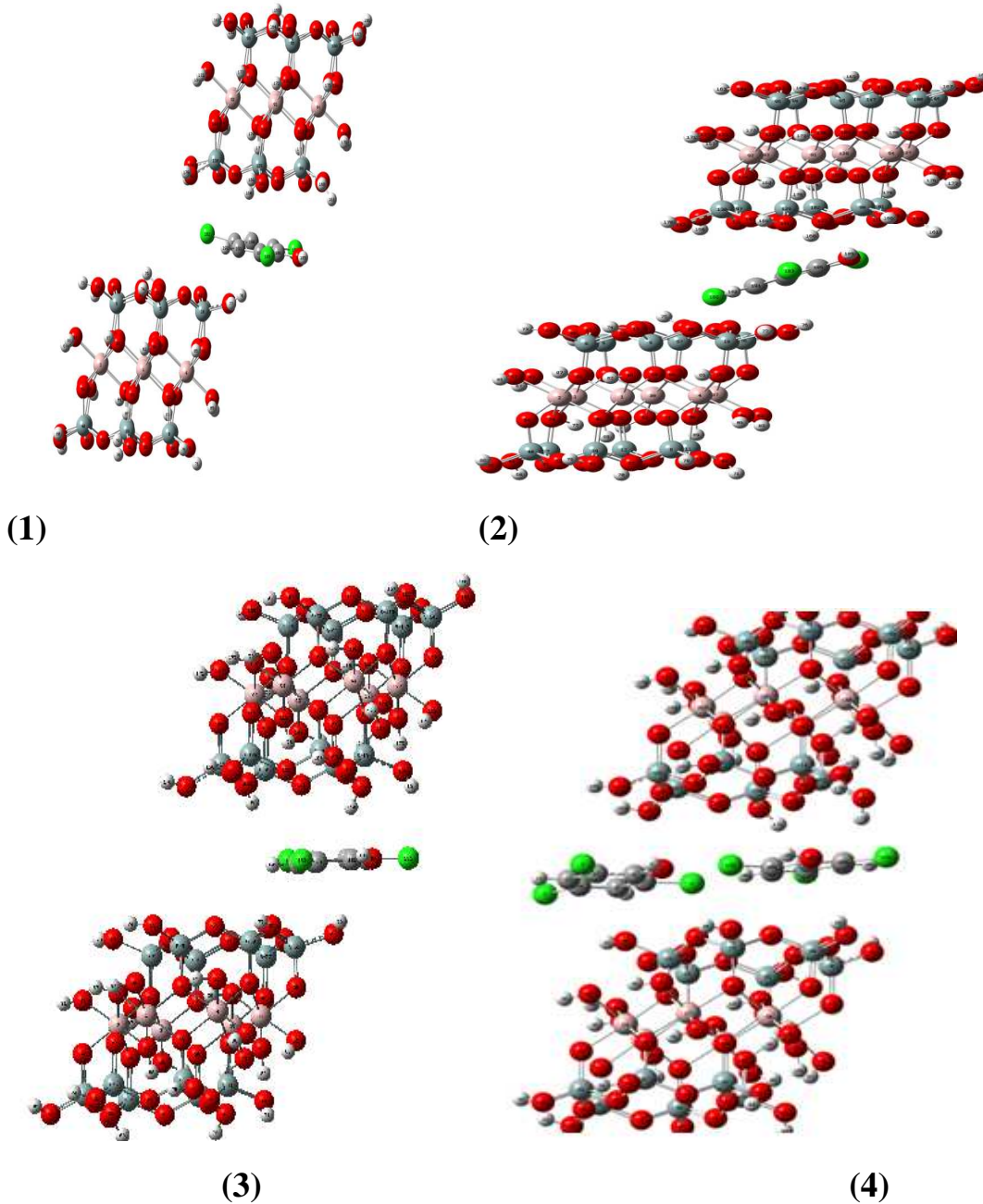
Position	B3LYP/6-31G(d) Dans le vide	B3LYP/6-31G (d) avec solvatation (H <sub>2</sub> O)	Réf :DRX
<b>1<sup>ère</sup> molécule</b>			
O <sub>4</sub> -H <sub>5</sub>	0.97888	0.95331	0.94451
O <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	1.34910	1.32733	1.33265
Cl <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	1.75094	1.74682	1.73213
Cl <sub>2</sub> -C <sub>10</sub>	1.75743	1.74335	1.73883
Cl <sub>3</sub> -C <sub>13</sub>	1.75272	1.73064	1.74391
<b>1<sup>ème</sup> molécule</b>			
O <sub>197</sub> -H <sub>198</sub>	0.97036	0.95036	0.94451
O <sub>197</sub> -C <sub>199</sub>	1.34837	1.34837	1.33265
Cl <sub>194</sub> -C <sub>200</sub>	1.74547	1.74547	1.73213
Cl <sub>195</sub> -C <sub>203</sub>	1.75399	1.75399	1.73883
Cl <sub>196</sub> -C <sub>206</sub>	1.76008	1.73008	1.74391

**Angles de valence (deg)**

<b>1<sup>ère</sup> molécule</b>			
H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> C <sub>6</sub>	109.493	113.089	111.608
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	119.378	118.411	119.267
Cl <sub>2</sub> C <sub>7</sub> C <sub>8</sub>	119.310	119.172	119.631
Cl <sub>3</sub> C <sub>13</sub> C <sub>11</sub>	119.564	119.563	119.066
<b>2<sup>ème</sup> molécule</b>			
H <sub>195</sub> O <sub>197</sub> C <sub>200</sub>	108.915	108.915	111.608
Cl <sub>194</sub> C <sub>200</sub> C <sub>201</sub>	119.555	119.559	119.267
Cl <sub>195</sub> C <sub>203</sub> C <sub>201</sub>	119.459	119.459	119.631
Cl <sub>196</sub> C <sub>206</sub> C <sub>204</sub>	119.642	119.549	119.066

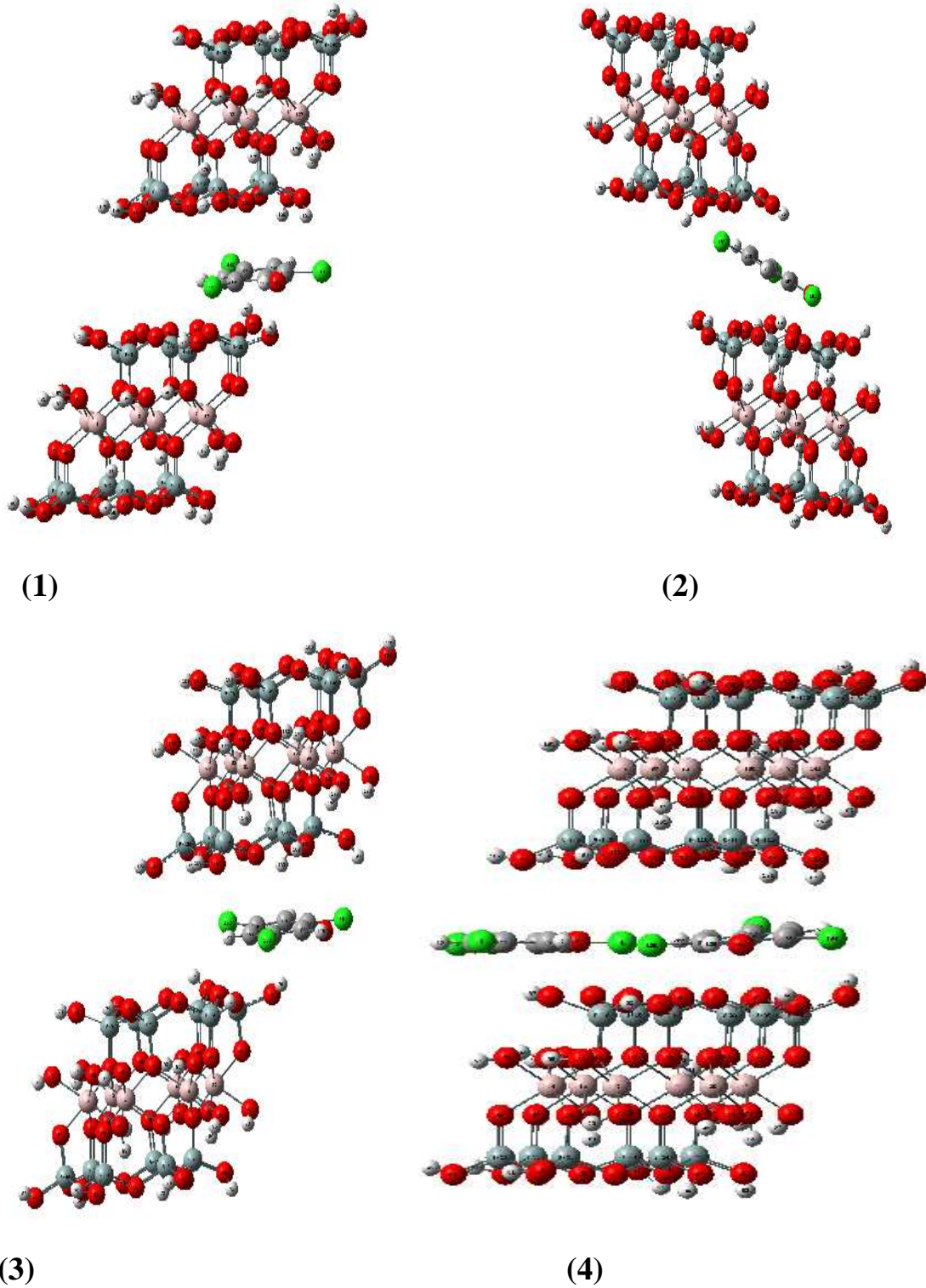
<b>1<sup>ère</sup> molécule</b>			
H <sub>5</sub> O <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>7</sub>	-179.956	-166.575	-179.866
Cl <sub>1</sub> C <sub>7</sub> C <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	0.006	-1.569	0.019
Cl <sub>2</sub> C <sub>10</sub> C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	-0.001	0.512	0.005
Cl <sub>3</sub> C <sub>13</sub> C <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	-0.008	1.197	0.016
<b>2<sup>ème</sup> molécule</b>			
H <sub>198</sub> O <sub>197</sub> C <sub>199</sub> C <sub>200</sub>	-179.962	-179.962	-179.866
Cl <sub>194</sub> C <sub>200</sub> C <sub>199</sub> O <sub>197</sub>	0.005	0.005	0.019
Cl <sub>195</sub> C <sub>203</sub> C <sub>201</sub> H <sub>202</sub>	-0.001	-0.001	0.005
Cl <sub>196</sub> C <sub>206</sub> C <sub>199</sub> O <sub>197</sub>	0.007	0.005	0.016





**Figure III.8.**Complexes d'intercalation du 2,4,6-TCP dans la montmorillonite dans le vide.

- (1) 2,4,6-TCP horizontal :B3LYP/6-31G(d) (2) 2,4,6-TCP incliné :B3LYP/6-31G(d)  
(3)2,4,6-TCP horizontal :B3LYP/6-31G(d,p)  
(4) l'intercalation de deux molécules 2,4,6-TCP : B3LYP/6-31G(d)



**Figure III.9** Complexes d'intercalation du 2,4,6-TCP dans la montmorillonite avec solvation

(1) 2,4,6-TCP horizontal :B3LYP/6-31G(d) (2) 2,4,6-TCP incliné :B3LYP/6-31G(d)

(3) 2,4,6-TCP horizontal :B3LYP/6-31G(d,p)

(4) l'intercalation de deux molécules 2,4,6-TCP : B3LYP/6-31G(d)

### **III.6. Conclusion**

D'après les résultats obtenus on note que :

- Le groupement phénol et les atomes de Chlore interviennent pour former des liaisons hydrogènes. Ces liaisons ont un rôle dominant dans la stabilisation du 2.4.6-TCP et ainsi l'orientation et la localisation de la molécule intercalée.
- On note aussi que l'atome d'oxygène de la fonction phénol et les atomes de chlore jouent le rôle de donneurs d'électrons et les groupements hydroxyle de la surface du cluster, jouent le rôle d'accepteur d'électrons.
- Les meilleures résultats d'énergie sont obtenues par la méthode B3LYP:6-31G(d,p) avec traitement de solvation .

## Références

- [1] Gaussian 09, Revision-A11, Gaussian, Inc, PittsburghPA (2009).
- [2]Molden peut être téléchargé à partir de :  
[//www.caos.kun.nl/schft/molden/molden.html](http://www.caos.kun.nl/schft/molden/molden.html).
- [3]M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, et J. Tomasi, Chem. Phys. Lett., 255 (1996) 327-335 ;
- [4]M. L. JACKSON, F. H. ABDEL-KADER, Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X-RAY diffraction: spacing distinctive from other phyllosilicates CATES Clays and Clay Minerals, Vol. 26, No. 2, pp. 81-7, 1978.
- [5] P.William et L.Jones, Chimie: molécules, matière, métamorphoses, Debook, 1997 ; 3:347.
- [6]H. Z-Boudiaf , Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modifiednatural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol, Applied Clay Science, 2014.

## Conclusion générale

---

L'objectif principal de ce travail est d'explorer, par le biais de la modélisation, le processus d'intercalation du 2,4,6 trichlorophenol dans la kaolinite et la montmorillonite afin d'identifier les sites d'adsorption ainsi que les conformations correspondant aux énergies les plus basses.

Cette étude théorique qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'environnement, a été réalisée par des calculs quantiques en utilisant la théorie de fonctionnelle de la densité, en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP avec les bases 6-31G(d) et 6-31G(d,p).

D'après les résultats obtenus sur les deux argiles étudiées on constate que l'intercalation est régie par la formation des liaisons hydrogène. Il y a une dominance, dans ces liaisons hydrogène, pour le groupement fonctionnel OH et les atomes de Chlore de la molécule 2,4,6-trichlorophenol et les groupements hydroxyle OH de la surface octaédrique qui interviennent dans ces liaisons comme donneurs et accepteurs d'électrons.

La formation de liaisons hydrogène entre les argiles étudiées et notre molécule justifie la stabilité du complexe organo-argileux, ces liaisons remplacent les ponts d'hydrogène qui rattachaient les deux unités élémentaires de la kaolinite, et qui ont été détruit après le processus d'intercalation.

Les résultats théoriques obtenus nous ont permis de conclure qu'il y a plusieurs facteurs qui influent sur l'intercalation de la 2,4,6-TCP dans la kaolinite et la montmorillonite :

- L'inclusion de la fonction de polarisation (d,p) sur tous les atomes fournit de meilleurs résultats pour le calcul de l'énergie d'optimisation.
- Le traitement de solvation améliore les résultats concernant le nombre de liaisons hydrogène, leur longueur ainsi que la valeur de l'énergie du système étudié par rapport aux résultats obtenus dans le vide.
- L'intercalation des deux molécules de 2,4,6-TCP simule une augmentation de la concentration de ce composé dans le solvant. Les calculs ont montré que le système est plus stable quand on tient compte de l'effet de solvation.
- Comme on a constaté que dans le solvant, l'énergie d'optimisation de la molécule dans la position horizontale est légèrement inférieure à la position inclinée ce qui traduit une plus grande stabilité.

## Modélisation de la kaolinite et la montmorillonite

### RESUMEE :

L'objectif de ce travail est d'étudier l'intercalation d'un polluant constitue 2,4,6-trichlorophénol dans la kaolinite et la montmorillonite, afin d'éliminer cette polluant, cette étude théorique à été réalisé avec la modélisation moléculaire , pour savoir le processus d'intercalation, ainsi que l'énergie de complexe organo-argileuse, les natures des liaisons d'hydrogène, cette étude à été réalisé à l'aide de la méthode *ab initio*, en particulier la méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) .

. Mots clés: modélisation, 2,4,6-trichlorophénol, intercalation, kaolinite montmorillonite, DFT

### ABSTRACT :

The objective of this work is to study the intercalation of the contaminant 2,4,6-trichlorophenol in kaolinite and montmorillonite to remove this pollutant, this theoretical study with molecular modelling, was conducted to determine the intercalation process, and the energy of organo-clay complex, the nature of the hydrogen bonds, this study was performed using the *ab initio* method, particularly the density functional theory (DFT).

Keywords: modeling, 2,4,6-trichlorophenol, intercalation, kaolinite montmorillonite, DFT .

### ملخص :

الهدف من هذا العمل هو دراسة إدخال الملوث 2,4,6-ثلاثيكلوروفنول بين طبقات الكاولنيت و المونتموريونيت لإزالة هذا الملوث ، وقد أجرينا هذه الدراسة النظرية بطريقة النمذجة الجزيئية لتحديد كيفية إدخال هذه الجزيئة بين طبقات الكوالنيت و المونتموريونيت ومعرفة الطاقة بالإضافة إلي طبيعة الروابط الهيدروجينية، تم إجراء هذه الدراسة باستخدام طريقة *ab initio*، وبالتحديد طريقة (DFT)

الكلمات المفتاحية : النمذجة الجزيئية- 2,4,6-ثلاثيكلوروفنول-ادخال جزيئة بين طبقات الطين-الكاولنيت-والمونتموريونيت-(DFT)

Présenté par : BADJI Taqiyeddine

Laboratoire de Matériau et Catalyse (LMC), département de chimie, faculté des sciences exactes, université de Djilali Liabes

takibadji@gmail.com