

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

M^{elle}. Bouanani Chahrazed

Intitulé

**Etude théorique de l'adsorption de l'Aniline sur
la surface tétraédrique de la Dickite substituée**

Soutenu le : / / 2014

Devant le jury composé de:

Présidente: **Mme ABDI-BOUHADJERA Kelthoum** Professeur Faculté des Sciences Exactes

Examineur: **Mme AMAR Amina** MCA Faculté des Sciences Exactes

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

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à la faculté des sciences, Université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes dirigé par Madame Amina MAHDAD-BENZERDJEB Maître de conférences à l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame .A. BENZERDJEB.MHDAD pour m'avoir guidé durant mon travail avec une disponibilité permanente et m'avoir fait bénéficier de ses connaissances en chimie quantique.

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude à Madame ABDI-BOUHADJERA Professeur à l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbés, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements et l'expression de mon profond respect à Madame AMAR Amina maître de conférences à l'université Djilali Liabes de Sidi Bel Abbes, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère qui m'a beaucoup soutenu le long de mes études

A toute ma grande famille

A mes frères et à mes sœurs

A tous ceux qui me sont chers

CH.BOUANANI.

Sommaire

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I

Généralité sur la méthode théorique

I.Introduction.....	2
I.1 Méthodes quantiques.....	2
I.2 L'équation de Schrödinger.....	3
I.3 Les approximations fondamentales.....	5
I.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer.....	5
I.3.2 L'approximation-orbital.....	6
I.4 La méthode Hartree-Fock.....	8
I.5 L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock- Roothaan.....	10
I.6 Les fonctions de bases.....	12
I.7 Théorie fonctionnelle de densité.....	14
I.7.1 Principe de la théorie.....	15
I.7.2 L'approximation locale (LDA).....	17
I.7.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	18
I.7.4 Fonctionnelles hybrides:.....	19

Chapitre II

Structure et propriétés chimique des argiles

II .1Généralités sur les l'argile.....	20
II.2. Définition.....	20
II.3. Structure et classification des argiles.....	21

II.3.1. Structure des minéraux argileux.....	21
II.3.2. Classification des argiles.....	21
II.4. Les principales familles structurales.....	22
II.4.1. Famille des minéraux à 7Å type 1/1.....	22
II.4.2. Famille des minéraux à 10Å type 2/1.....	23
II.4.3 Famille des minéraux a 14Å type 2/1/1.....	23
II.5. Les kaolinites.....	24
II.5.1.La structure minérale de dickite.....	24
II.5.1.1 une couche octaédrique $Al(OH)_5 O$	25
II.5.1.2 une couche tétraédrique SiO_4	25
II.5.2.Charges des surfaces argileuses.....	26
II.5.3.Capacité d'échange cationique.....	27
II.5.4.Substitution iso morphique.....	27
II.5.5.1.Substitution dans la dickite.....	27
II.6.Génialité sur L'adsorption.....	28
II.6.1.Propriétés d'adsorption.....	28
II.6.1.1.Adsorption physique.....	28
II.6.1.2.Adsorption chimique.....	28
II.6.2.Nature du mode d'adsorption.....	29

Chapitre III

Simulation de l'adsorption de l'aniline sur la Dickite

III. Introduction	30
III.1. structure de l'aniline	31
III.1.1 Calculs quantiques sur l'aniline.....	31
III.1.2. Résultat et discussion.....	32
III.2. Présentation du cluster de Dickite:.....	34
III.3. Substitution isomorphique	35
III.4. L'adsorption de la molécule d'Aniline sur la surface tétraédrique du model I.....	36
III.4.1. Les liaisons hydrogène.....	37
III.4.2. Paramètres structuraux de l'adsorption d'aniline sur la model I.....	39
III.4.3. L'énergie d'optimisation.....	41
III.5. L'adsorption de la molécule d'Aniline sur la surface tétraédrique du model II.....	41
III.5.1. Substitution isomorphique 1-2.....	41
III.5.1.1. Les liaisons d'hydrogène.....	41
III.5.1.2. Paramètres structuraux de l'Aniline sur la surface tétraédrique.....	43
III.5.1.3. L'énergie d'optimisation.....	45
III.5.2. Substitution isomorphique 1-3.....	45

III.5.2.1. Les liaisons d'hydrogène	45
III.5.2.2. Paramètres structuraux de l'Aniline sur la surface tétraédrique.....	47
III.5.2.3. Energie d'optimisation.....	48
III.5.3. Substitution isomorphique 1-4.....	49
III.5.3.1. Paramètres structuraux de l'Aniline sur la surface tétraédrique.....	51
III.5.3.2. L'énergie d'optimisation.....	52
III.6. Changement des paramètres géométriques de l'Aniline.....	52
III.7. Conclusion	51

Liste Des Tableaux

Tableau III.1 L'énergie d'optimisation de l'Aniline par la méthode B3LYP/6-31G*	32
Tableau III.2 Tableau sélectif des longueurs de liaison de la molécule d'Aniline optimisée.....	32
Tableau III.3 Tableau sélectif des angles de valence de la molécule d'Aniline optimisée.....	33
Tableau III.4 Tableau sélectif des angles dièdres de la molécule d'Aniline optimisée	33
Tableau III.5 Liaisons hydrogène formées pour l'adsorption de l'aniline pour le model I.....	37
Tableau III.6 : Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe du model I avec différentes méthodes de calcul.....	38
Tableau III.7 : Les paramètres structuraux de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite selon le model I optimisée avec les différentes méthodes.....	40
Tableau III.8 : Nombre de liaisons hydrogène formées lors de la substitution en position 1-2.....	41
Tableau III.9 : Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe Aniline-Dickite.....	42

Tableau III.10: Tableau sélectif des paramètres structuraux de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite optimisée avec différentes méthodes.....44

Tableau III.11: Nombre de liaisons hydrogène formées lors de la substitution en position 1-3.....46

Tableau III.12 Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe Aniline-Dickite dans le cas de la Substitution en position 1-3.....46

Tableau III.13 Tableau sélectif des paramètres structuraux de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite optimisée avec différentes méthodes.....48

Tableau III.14 : Nombre de liaisons hydrogène formées lors de la substitution en position 1-449

Tableau III.15: Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe Aniline-Dickite dans le cas de la Substitution en position 1-4.....49

Tableau III.16 : Tableau sélectif des paramètres structuraux de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite avec substitution 1-4 optimisée avec différentes méthodes.....51

Tableau III.17 : Paramètres géométriques de l'aniline adsorbée dans les différents cas de substitutions et à l'état isolé.....54

Liste des Figures

Figure .II.1. Structure minérale argileuse « kaolinite ».....	22
Figure.II.2. Structure de minérale argileuse (Illite).....	23
Figure.II.3. Structure de minérale argileuse « chlorite ».....	23
Figure.II.4. Structure de type 1 :1 de dickite.....	24
Figure.II.5. Schématique d'un feuillet de kaolinite.....	26
Figure .II.6 Adsorption à l'équilibre et échange ionique.....	26
Figure III.1: Structure de l'aniline optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G*.....	32
Figure III-2: Structure de la Dickite.....	34
Figure III.3 : Substitution du silicium par l'aluminium en position (a)1-2, (b)1-3, (c)1-4 à la surface tétraédrique de la Dickite.....	36
Figure III.4: Structure optimisée de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite sans substitution, obtenue avec les méthodes : (a) B3LYP/6-31G, (b) B3LYP/6-31G*, (c)B3LYP/6-31G**	39
Figure III.5: Structure optimisée de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite avec la substitution 1-2, obtenue avec les méthodes : (a) B3LYP/6-31G, (b) B3LYP/6-31G*,(c) B3LYP/6-31G*.....	43
Figure III.6: Structure optimisée de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite avec la substitution 1-3, obtenue avec la méthode : (a) B3LYP/6-31G, (b) B3LYP/6-31G*,(c) B3LYP/6-31G**	47

Figure III.7: Structure optimisée de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite avec la substitution 1-4, obtenue avec les méthodes : **(a)** B3LYP/6-31G, **(b)** B3LYP/6-31G*, **(c)** B3LYP/6-31G**.....51

Introduction

Générale e

Le développement technologique est les premiers responsable de la pollution de l'environnement cette pollution est due essentiellement à l'utilisation de produit chimiques dans différents domaines de l'industrie.

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et surveiller l'environnement sonnent l'alarme l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus strictes.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Les amines aromatiques sont introduites dans l'environnement par différentes voies. C'est le cas de l'Aniline dont la présence dans l'environnement provient essentiellement de rejet d'eaux industrielles.

Plusieurs méthodes et technique pour la dépollution, se développées au cours de ces dernières années. Le traitement par la technique d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Le charbon actif présente une forte capacité reste très coûteuse. L'attention a été focalisée par la suite sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels abondants c'est le cas des l'argile.

Les minéraux argileux jouent un rôle important dans l'adsorption des polluants notamment les composés nitroorganique (Aniline) qui sont adsorbées dans les sols provenant d'autres sources.

En vue d'obtenir un modèle de substitution tétraédrique dans différentes position de Dickite, deux l'atome silicium a remplacé par deux atomes de aluminium. et nous avons compensé la charge négative qui résulte de cette substitution isomorphe Par un atome de Magnésium Mg^{2+} .

De nombreux travaux ce sont déjà portés sur l'étude expérimentale de l'adsorption des polluants organiques par des argiles ; peu de chercheurs sont intéressés à l'étude théorique de ce phénomène a l'aide de la chimie quantique, l'utilisation des méthodes théorique pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaire est connue sous le nom de modélisation moléculaire .

Dans ce travail, adsorption l'aniline sur le modèles de dispersion de surface de la couche de substitution tétraédrique.

Ce mémoire comporte trois chapitres:

Le première chapitre expose les différentes méthodes de calculs quantiques et théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les caractéristiques de l'argile en général et Dickite particulier, et l'adsorption

Le troisième chapitre calcul quantique effectué sur le système : cluster-aniline et interprétation des résultats



Chapitre I

Généralité sur la méthode théorique



I. Introduction:

Le nombre d'études théorique a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques au cours de ces décennies. Ce développement important a permis à la chimie de s'enrichir de logiciels spécialisés dans la représentation des molécules. C'est dans ce contexte que la modélisation moléculaire est perçue comme moyen de calcul et d'approche destiné principalement aux chercheurs préoccupés entre autres, par la structure et la réactivité des molécules.

La modélisation d'un système consiste en l'établissement d'un modèle mathématique décrivant ce système, dans le but de trouver une solution analytique permettant de prévoir son comportement. La modélisation à l'échelle atomique et moléculaire permet d'explorer la matière, sa réactivité, ses propriétés thermodynamiques, structurales et mécaniques. Elle vise la compréhension et la prédiction du comportement de la matière. Elle peut ainsi éviter de lourds travaux expérimentaux [1].

Actuellement, les chercheurs qui appliquent la modélisation moléculaire se divisent en deux groupes. Ceux qui font des calculs relativement précis sur des molécules simples et ceux qui cherchent par des méthodes approximatives des conformations préférentielles de grosses molécules comportant de nombreux hétéro atomes [2].

Les différentes méthodes de calcul utilisées répondent plus au moins bien à ces deux types de préoccupation : [3]

I. Les méthodes quantiques.

II. La mécanique moléculaire.

III. La dynamique moléculaire.

I.1. Méthodes quantiques:

La mécanique quantique est le prolongement de la théorie des quanta, issue des travaux de Planck, de leur interprétation par Einstein et de leur application à la théorie atomique par Bohr et Sommerfeld. Elle explique la quantification de certaines (énergie, moment cinétiques) et fait émerger le principe d'exclusion de Pauli. La nouvelle conception des particules qui découle de la dualité onde-corpuscule, explicitée dans les travaux de Broglie (1923) conduit à la mécanique ondulatoire. Les méthodes de la mécanique quantique, qui font appel à la distribution des électrons

répartis en orbitales autour de la molécule, impliquent des temps du calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électroniques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique [4].

La chimie quantique définit la structure moléculaire comme un noyau autour duquel gravitent des électrons, qui sont décrits par leur probabilité de présence en un point et représentés par des orbitales [5].

Les équations de la chimie quantique sont basées sur la résolution de l'équation de SCHRODINGER.

I.2.L'équation de Schrödinger:

Pour la description quantique d'un système moléculaire ou cristallin, on écrit l'équation de Schrödinger. La résolution de cette équation dépend des approximations utilisées.

Il s'agit de rechercher les solutions de l'équation suivante :

$$H \psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R})$$

équation[1]

C'est une équation aux valeurs propres, dont H est opérateur Hamiltonien, ψ représente une fonction d'onde polyélectronique dépendant des variables d'espace et de la variable de spin, et E est l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien H associé à un système à plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) est défini par la somme de cinq termes (terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à celle des électrons, terme d'attractions électrons-noyaux, terme de répulsions électron-électron et terme de répulsions noyaux-noyaux).soit :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad \text{équation}[2]$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K^N \Delta_K : \text{énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_K.$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^n \Delta_i : \text{énergie cinétique des } n \text{ électrons de masse } m_e.$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} : \text{énergie potentielle attractive noyau – électron.}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} : \text{énergie potentielle répulsive électron – électron.}$$

$$\begin{aligned} \hat{V}_{n-n} \\ = \sum_{K>L}^N \frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}} : \text{énergie potentielle répulsive noyau – noyau.} \end{aligned}$$

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

Ou ∇_k^2 est le Laplacien du $k^{\text{ième}}$ électron :

$$\nabla_k^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad \text{équation}[3]$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad \text{équation}[3]$$

Le même formalisme est appliqué à ∇_i^2 et h est la constante de Planck ; h est donné par $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ j.s}$

M_K : est la masse du noyau k ;

R_{Ki} Est la distance séparant le $k^{\text{ième}}$ électron du $n^{\text{ième}}$ noyau ;

r_{KL} est la distance séparant le $k^{\text{ième}}$ noyau du $L^{\text{ième}}$ noyau ;

r_{ij} : est la distance séparant le $i^{\text{ième}}$ électron du $j^{\text{ième}}$ électron

I.3. Les approximations fondamentales:

I.3.1 L'approximation de Born-Oppenheimer:

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur l'approximation de Born-Oppenheimer [6] qui suppose que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions et les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives (les électrons) en interaction, mouvant dans un champ de noyaux fixes [7], supposé maintenant externe.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_R(\vec{r}) \Phi(\vec{R}) \quad \text{équation}[4]$$

$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est la fonction d'onde total à électrons et N noyaux.

$\Psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R de noyaux figés. $\Phi(\vec{R})$ est la fonction d'onde nucléaire, décrivant le mouvement de noyaux ; r, R symbolisent les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement [8] Ainsi, dans le cadre de cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie potentielle (répulsion) noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

Les termes restants de l'équation 3 permettent de définir l'hamiltonien électronique H^e

$$H^e = -\frac{\hbar^2}{2M_K} \sum_K \nabla_K^2 - \sum_{K=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K e^2}{R_{Ki}} + \frac{1}{2} \sum_{i>j}^n \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{équation}[5]$$

$$= \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T} \quad \text{équation}[6]$$

Ce hamiltonien est alors utilisé pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$H^e \Psi_R(\vec{r}) = E_R^e \Psi_R(\vec{r}) \phi(\vec{r}) \quad \text{équation}[7]$$

La résolution pour ce hamiltonien électronique mène aux fonctions d'ondes électroniques qui dépendent pratiquement des coordonnées nucléaires.

A ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolutions de l'équation (5) dont les premières sont celles de Hartree [9] et Hartree-Fock [10] basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.3.2. L'approximation-orbital:[11]

La fonction d'onde électronique ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\psi(1,2,\dots,2n)$.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [12], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions monoélectroniques, de sorte que :

de l'électron i .

$$\psi(1,2,3, \dots, N) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad \text{équation}[8]$$

Où l'indice i désigne l'orbitale i .

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation. La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduit, et celle-ci prendra les valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$.

Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. la fonction d'onde de spin pour le

spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction est ce que l'on appelle une spin-orbitale et on l'écrit :

$$\phi(r, s) = \chi(r)\eta(s) \quad \text{équation}[9]$$

Ou r, s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde polyélectronique ψ la plus simple s'écrit donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\psi = \phi(1) \cdot \phi(2) \cdot \phi(3) \dots \dots \phi_{2n}(2n) \quad \text{équation}[10]$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore suffisante pour décrire un système polyélectronique, car elle ne prend en compte ni l'indiscernabilité entre les électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [13].celui-ci a montré que pour les fermions (particule à spin $\frac{1}{2}$), la fonction d'onde totale du système doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\psi(1,2, \dots, i, k, \dots, 2n) = -\psi(1,2, \dots, k, \dots, i, \dots, 2n) \quad \text{équation}[11]$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons.

Or, dans la formulation de Hartree de fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occuper précisément la spin-orbitale i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant

construit à partir de n spin-orbitales [14] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater ».

$$\psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\chi_1) & \phi_2(\chi_2) & \dots & \phi_{2n}(\chi_{2n}) \\ \phi_1(\chi_2) & \phi_2(\chi_2) & \dots & \phi_{2n}(\chi_{2n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(\chi_{2n}) & \phi_2(\chi_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(\chi_{2n}) \end{vmatrix} \quad \text{équation}[12]$$

Les variables u_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation, les spin-orbitales $\phi_1(\chi_2)$ sont orthonormées ; 2n étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminant de la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons puisque l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales ϕ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (13) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

I.4. La méthode Hartree-Fock:

On veut maintenant déterminer un jeu de spin-orbitales afin de construire le déterminant de Slater décrivant au mieux le système étudié. L'Hamiltonien électronique total s'écrit sous forme :

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^n \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{Ni} \right) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad \text{équation}[13]$$

Où le premier terme, rassemblant les termes d'énergie cinétique des électrons et du potentiel des noyaux noté V_{Ni} , est un opérateur monélectronique appelé Hamiltonien de cœur et noté $\hat{H}^c(i)$, tandis que le reste, correspondant à la répulsion électronique est un opérateur bi-électronique.

Dans la suite, on se place dans le cas où les spin-orbitales sont mutuellement orthogonales, condition qu'on note :

$$\langle \phi_i / \phi_j \rangle =$$

$$\delta_{ij} \quad \text{équation}[14]$$

Où δ_{ij} est l'indice de Kronecker tel que $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et zéro s'ils sont différents.

L'énergie associée au déterminant de Slater (13) peut donc s'écrire en notation de Dirac :

$$E_0 = \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i(1) | H^c | \phi_i(1) \rangle + \sum_i \sum_{i>j} \left[\langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1) \phi_j(2) \rangle - \langle \phi_i(1) \phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(1) \phi_i(2) \rangle \right] \quad \text{équation}[14]$$

Le principe de variation stipule que la meilleure fonction d'onde doit correspondre à un extremum (minimum) de l'énergie en fonction des spin-orbitales. C'est-à-dire qu'une variation infinitésimale d'une spin-orbitale ne doit pas changer l'énergie du système. Suivant cette considération, on écrit l'équation de Hartree-Fock qui permet la détermination des spin-orbitales [15-16]

$$\hat{F} \phi_i =$$

$$\varepsilon_i \phi_i \quad \text{équation}[16]$$

\hat{F} étant un opérateur monoélectronique, appelé opérateur de Fock qui se décompose comme suit :

$$\hat{F}(1) = H^c(1) + \sum_i [2\hat{J}_i(1) - \hat{K}_i(1)] \quad \text{équation}[17]$$

Avec $H^c(1)$ l'hamiltonien de cœur, $\hat{J}_i(1)$ l'opérateur coulombien défini par :

$$\hat{J}_j(1) = \int \phi_j^*(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{équation}[18]$$

Et $\hat{K}_j(1)$ celui d'échange qui se définit par son action sur une fonction $\phi_j(1)$:

$$\hat{K}_i(1) \phi_j(1) = \phi_i(1) \int \phi_i^*(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) d\tau_{12} \quad \text{équation}[19]$$

L'énergie de l'orbitale $\phi_i(1)$ est à la fois une valeur propre et une valeur moyenne elle est donnée par :

$$\varepsilon_i = \int \phi_i^*(1) \hat{F}(1) \phi_i(1) d\tau_{12} \quad \text{équation}[20]$$

En remplaçant l'opérateur de Fock par son expression en fonction des opérateurs mono et bioélectroniques, et compte tenu de la condition de normalisation de l'orbitale $\phi_i(1)$, on montre facilement que :

$$\varepsilon_i = I_i + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{équation}[21]$$

L'énergie électronique totale est obtenue par la sommation sur toutes les orbitales occupées, et s'écrit dans l'hypothèse de couches fermées.

$$E = 2 \sum_{i=1}^n I_i + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{équation}[22]$$

$$I_i = \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \phi_i(1) d\tau_{12}$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \hat{J}_j(1) \phi_i(1) d\tau_{12}$$

$$K_{ij} = \int \phi_i^*(1) \hat{K}_j(1) \phi_i(1) d\tau_{12}$$

Les équations de Hartree-Fock sont donc un jeu d'équations intégraux-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales ϕ_i et ϕ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer $\hat{F}(1)$ dans l'équation (18) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales ϕ_j . Pour résoudre les équations de Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock et l'équation (17) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales cette procédure est la méthode de champ auto cohérent (SCF=self Consistent Field) car les itérations sont continuées jusqu'à ce que la champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques ε_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales.

I.5.L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan:

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [18] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_i . (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégraux-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques χ_μ servant de base au développement des n orbitales moléculaires $\varphi_i(r)$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\varphi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_\mu \quad \text{équation}[23]$$

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de construire une base infinie d'orbitales χ . Les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ est le symbole m correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale. Il faut encore remarquer que malgré le terme « orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner d'orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est

LCAO-OM. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normalisation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m C_{\mu i} C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad \text{équation}[24]$$

δ_{ij} : Est le symbole de Kronecker et $S_{\mu\nu}$ est communément appelée intégrale de recouvrement des orbitales χ_{μ} et χ_{ν} et s'écrit :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) dV_1 \quad \text{équation}[25]$$

Maintenant les équations de Hartree-Fock-Roothaan peuvent être écrites sous la forme de matrice :

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}] \cdot C_{\mu i} = 0 \quad \text{équation}[26]$$

$i=1,2,\dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $\mu=1,2,\dots, m$ étant les coefficients des orbital atomique, et F est l'opérateur de Fock représenté

Dans la base des orbitales atomiques :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu} \quad \text{équation}[27]$$

L'opérateur de Fock d'équation contient deux sortes d'intégrales à calculer $H_{\mu\nu}$ composée d'intégrales mono-électroniques, et $G_{\mu\nu}$ composée d'intégrales bi-électroniques.

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu\nu}(1) H(1) \chi_{\mu\nu} dV \quad \text{équation}[28]$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda p} P_{\lambda p} \left[\int \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{p}(2) dV_1 dV_2 - \frac{1}{2} \int \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_{p}(2) dV_1 dV_2 \right] \quad \text{équation}[29]$$

P : c'est la densité électronique

$$P_{\lambda p} = 2 \sum_{i=1}^{occ} C_{\lambda i} C_{p i} \quad \text{équation}[30]$$

I.6. Les fonctions de bases:

Les méthodes ab-initio permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètres de lissage ou de données expérimentales. Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

Les orbitales moléculaires HF sont définis comme des combinaisons linéaires de fonctions mono-électroniques. le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs [19].

Les orbitales atomiques les plus utilisées sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO de l'anglais Slater Type Orbitales [20].
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO de l'anglais Gaussian Type Orbitales [21].

Les orbitales de type Slater s'écrivent en coordonnées sphérique sous forme :

$$x^{STO}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\xi r} \quad \text{équation}[31]$$

N Étant le facteur de normalisation, n, l, m sont les nombres quantiques, ξ est l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale, $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction.

Le second type de bases, sont les fonctions Gaussiennes (GTO) proposées par Boys. et s'écrivent sous forme :

$$g(\alpha, \vec{r}) = C x^n y^l z^m \exp(\alpha r^2) \quad \text{équation}[32]$$

Dans cette équation, α est constante déterminant la taille de la fonction. la somme $(n + l + m)$ définit le type de l'orbitale atomique.

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale, les primitives à petit exposant qui sont diffuses ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les STO [22] On peut définir les bases suivantes :

- La base simple- ξ , ou SZ (simple zêta), lorsqu'il s'agit d'une seule contraction.
- La base double- ξ , ou DZ pour (double zêta), lorsqu'il s'agit de deux contractions.
- La base triple - ξ , ou TZ pour (triple zêta), lorsqu'il s'agit de trois contractions.

Par exemple, une base DZ est construite en double le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision. On peut également privilégier les orbitales de valence avec des bases Split-Valence-SV qui sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la couche de valence et en ne conservant qu'une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur. Au final, l'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroître la qualité des résultats ; ces fonctions décrivant la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

A partir de là, les bases dites de Pople [23-24] sont de type Split Valence et définies par

- n-ijG pour les bases DZ (pour la Valence),
- n-ijkG pour les bases TZ (pour la Valence), ou n est le nombre de primitives pour les orbitales internes et i, j, k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence.

Les bases les plus utilisées actuellement sont :

La basse notée STO-NG : c'est une basse minimale « SZ » ou la STO est représentée par NGTO. Généralement on utilise trois gaussiennes. Cette basse a été utilisée avec succès dans la détermination des géométries des molécules acycliques.

La basse notée n-lmG : c'est une basse « split valence », ou les orbitales de cœur sont représentées par une seule fonction décomposée sur N GTO, tandis que les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions de Slater, l'une dite interne est décomposée sur LGTO et l'autre, externe, sur MGTO. Comme exemple de ces basses citons : 3-21G et 6-31G. Ces basses dans lesquelles les orbitales de valence sont des « DZ » rendent mieux compte des grandeurs thermodynamiques : énergie de liaison, enthalpie de réaction... le symbole pour ajout des fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G*. Dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G(d). la base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

Les orbitales diffuses notées + et ++ sont d'autres orbitales d'extension des base, ces orbitales sont caractérisées par des faibles exposants permettant une bonne délocalisation des électrons, on les utilise surtout pour réduire les répulsions électroniques dans les anions.

I.7. Théorie fonctionnelle de densité:

Toutes les méthodes vues précédemment décrivent un système à n électrons en recherchant une approximation de la fonction d'onde exacte qui contient tout les informations accessible du système. Toutefois, ces calculs sont très couteux en temps et en mémoire CPU, notamment lorsqu'on souhaite étudier des systèmes relativement grands, par exemple les agrégats.

Par conséquent, il est légitime d'essayer de développer des théories moins couteus. La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT a pour objet de décrire un système en considérant la densité $\rho(r)$ comme variable de base. Ainsi, le problème à n électrons

est étudiée dans l'espace de $\rho(r)$ qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3n$ de la fonction d'onde $|\psi\rangle$ historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent **L. H. Thomas** [25] et **E. Fermi** [26] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Ce modèle, même amélioré par **P. A. Dirac** [29] avec un terme d'échange, ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis-à-vis des dissociations. Un peu plus tard, **J. C. Slater** [28] proposa un modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme améliorée avec un potentiel local. Cette méthode, appelée **Hartree-Fock- Slater** ou X_α fut essentiellement utilisée en physique du solide. Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de **Hohenberg et Kohn** en 1964 [29] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamentale et sa densité.

I.7.1.Principe de la théorie:

La densité électronique d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n \quad \text{équation}[33]$$

Où ρ est normé à n la DFT repose sur deux théorèmes de **Hohenberg** et Kohn [29] initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité ρ et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à ρ .

Théorème1:

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe V ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point $\rho(r)$.

Théorème2:

L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $E[\rho]$:

$$E = \min E[\rho(r)] \quad \text{équation}[34]$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être associées, par la relation (33), à des fonctions d'onde qui sont elles-mêmes l'état

fondamental non dégénéré d'un hamiltonien avec un potentiel externe $V(\vec{r})$ ce problème, connu sous le nom de V -représentabilité [30-31], limite l'utilisation de la fonctionnelle de **Hohenberg** et **Kohn**. **M. Levy** [32], puis **Lieb** [33], ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés et aux densités n -représentables (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à n particules). Malheureusement, la définition de leur fonctionnelle est purement formelle et n'est pas applicable aux calculs, de sorte qu'on travaille toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn. Dans les équations moléculaires qui nous intéressent, et sans tenir compte du spin, la fonctionnelle énergie s'écrit sous la forme suivante :

$$E(\rho) = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int V(r)\rho(r)dr \quad \text{équation}[35]$$

Où le potentiel externe $V(r)$ est le potentiel créé par les noyaux, $T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$ la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** démontrent l'existence de la fonctionnelle $E(\rho)$ mais n'en donnent pas une expression analytique. En pratique on travaille avec des fonctionnelles approchées. la fonctionnelle $E(\rho)$ est souvent écrite sous une forme qui fait intervenir la contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons sans interaction et la contribution coulombienne d'un système classique :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ext}[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1)(\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E^{XC} \quad \text{équation}[36]$$

$V_{ext}[\rho]$ Inclut des limites décrivant l'énergie potentielle de l'attraction de nucléaire-électron et de la répulsion entre les paires de noyaux, et E^{XC} est la limite de échanger-corrélation et inclut la partie restante des interactions d'électron-électron.

Toutes les limites excepté la répulsion nucléaire-nucléaire sont des fonctions de ρ la densité d'électron.

$$E^{XC}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int \int \rho(\vec{r}_1)(\Delta r_{12})^{-1} \rho(\vec{r}_2)d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{équation}[37]$$

En minimisant $E[\rho]$ par rapport aux la densité en introduisant les paramètres de Lagrange ε_i il vient :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(r)} + V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \lambda \quad \text{équation}[38]$$

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(r)} + V_{eff}(r) = \lambda \quad \text{équation}[39]$$

$$\begin{aligned} V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \\ = V_{eff}(r) \end{aligned} \quad \text{équation}[40]$$

La solution de (40) est connue et correspond à la densité calculée avec les orbitales déterminées par l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2} + V_{eff}\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad \text{équation}[41]$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad \text{équation}[42]$$

L'équation (39) est résolue en remplaçant le système d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons sans interaction évoluant dans un potentiel externe effective $V_{eff}(r)$.

Les équations auto-cohérentes obtenues ont une forme qui rappelle celles de Hartree-Fock. Elle en diffèrent cependant par le fait qu'elles font intervenir la densité électronique totale du système dans les termes d'interaction entre électrons. Les ϕ_i (orbitales de Kohn-Sham) et les ε_i contribuent à déterminer la densité $\rho(r)$.

Il est nécessaire de connaître l'énergie d'échange-corrélation $E^{XC}(\rho)$ pour effectuer des calculs DFT. Cette énergie peut être décomposée comme suit en faisant apparaître des termes d'énergie d'échange et d'énergie de corrélation :

$$\begin{aligned} E^{XC}(\rho) = \\ E^X(\rho) + E^C(\rho) \end{aligned} \quad \text{équation}[43]$$

I.7.2.L'approximation locale (LDA): [34]

L'approximation locale LDA (local Density Approximation) stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constant.

On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivant :

Cette approximation découle directement du modèle du gaze homogène d'électrons.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int E_{XC}[\rho] dr \quad \text{équation}[44]$$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [35] comme approximation de E_X

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r} \quad \text{équation}[45]$$

I.7.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA):

La densité électronique d'un système est non seulement non uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (par exemple lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule).

La première amélioration que puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient (GEA) ». Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement.

I.7.4. Fonctionnelles hybrides:

Dans les cas où ρ est très inhomogène la nécessité de considérer l'échange exact (Hartree-Fock) E_x^{HF} est requise. C'est l'idée des fonctionnelles hybrides. Beck a proposé de remplacer une partie de l'échange local de Slater par échange exact couplé avec une correction de gradient tel que par exemple pour un hybride à 3 paramètres.

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_1\Delta_x + a_2\Delta_c \quad \text{avec} \quad \text{équation}[46]$$

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \int \int \sum_{i\sigma}^{occ} \sum_{i'\sigma'}^{occ} \frac{\phi_{i\sigma}^*(r)\phi_{i'\sigma'}^*(r')\phi_{i\sigma}(r)\phi_{i'\sigma'}(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad \text{équation}[47]$$

$$\Delta_x = E_x^{GGA} - E_x^{LDA}, \Delta_c = E_c^{GGA} - E_c^{LDA}$$

E_{xc} Est en théorie un terme purement local. Or, la non-localité du terme E_x^{HF} n'est composée que partiellement par la quasi-localité de l'énergie de corrélation. Les fonctionnels hybrides se doivent donc de posséder une correction de gradient dans l'énergie d'échange afin de limiter la non-localité introduite par le terme E_{xc} . par exemple, la fonctionnelle PW91 [40] comprend 25% d'échange exact et utilise la fonctionnelle PW91 simplifiée pour la corrélation. La fonctionnelle B3LYP [41] utilise 3 coefficients $a_1 = 020, a_1 = 072, a_1 = 081$. ces coefficient ont été étalonnés sur une base de données très fiable afin de reproduire correctement les énergies de dissociation, les potentiels d'ionisations et affinités protoniques.

- [1] : J. Debord, Introduction à la modélisation moléculaire, pp.37-41, (2004)
- [2] D. Duhovny, R. Nussinov, H.J. Wolfficient unbound docking of rigid molecules (2002).
- [3] S.Y.Jeon, K.Bae, Y.H.seong and K.S.Song, Green Tea Catechins as a BACE1 (β -Secretase) Inhibitor, Bioorg. Med. Chem. Lett, 13, 3905-3908, (2003).
- [4]: Donald B. Boyd. K. B. Lipkowitz, Molecular Mechanics. The Method and Its Inderlying Philosophy. J. Chem. Educ, 59, pp. 269, (1982).
- [5]: E. Schrodinger, Ann. Phys. Leipzig, 79, pp. 361, 489, 734, (1926).
- [6]: M. BORN and J.R.OPPENHEIMER Ann. Phys. 84,457, (1927).
- [7] : J. GOLEBIEWSKI, Modélisation Dextractants Spécifique de cations métallique par des methode ab initio et hybrids, mécanique quantique / mécanique moléculaire, PhD Thesis, Université Henri Poincaré, Nancy I (2000).
- [8]: D. R. HARTREE, proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [9]:V. FOCK , Z.Phys. 61,126(1930) ; 62,795 (1930).
- [10]: M. Born et J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84,457, (1927).
- [11]: P. Chaquin, Pratique de la chimie théorique, LCT.UPMC, page 1-4 (1996).
- [12]: (a) Hartree D. R. Proc. Cambridge Philos. 24, 89, (1928) (b) Hartree OR, Proc. Cambridge Philos. 24, 426, (1928).
- [13] Pauli W. Phys. R. 58. 719, (1940).
- [14]: (a) Slater J. C. Phys. Rev. 48, 35, (1930). (b) Slater J. C. Adv. Quantum Chem. 6,1, (1972).
- [15]: V. Fock. Z. Physik, 61 :126, (1930).
- [16]: C.C. J. Roothaan. Rev. Mod., 23: 69, (1951).

[1]: Mullikan R. S. Phys. Rev.32, 186, (1928).

[18]: Amraoui Noue El-Yakine, étude théorique des propriétés spectroscopique de base de l'ADN et/ou ARN, Mémoire de magister, université de « EL HADJ LAKHDAR » BATNA FACULTE DES SCIENCES, (2011).

[19] : Slater, J. C. Phys. Rev. 57. (1930).

[20]: Boys, S. F. Proc. Roy. Soc. (London) A 200, 542 (1950).

[21]: Cléments, E. IBMJ. Rev et Dev.9, 2 (19965).

[22] : Pople, J. A. R. Ditchfied, et, Hchre, W. J. J. Chem. PHYS. 54, 724 (1971).

[23] : Pople, J. A. R. Ditchfied, et, Hchre, W. J. J. Chem. PHYS. 56, 2257 (1971).

[24]: L, Thomas, H, Proc. Cambridge Philos. Soc., 23,524, (1927).

[25]: E, Fermi; Rend. Accad. Lincei, 6, 602, (1927).

[26] : P, Dirac. A, Proc. Cambridge Philos. Soc., 26, 376, (1930).

[27]: J, C, Slater. Phys. Rev., 81, 385, (1951).

[28]: P, Hohenberg; W, Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864, (1964).

[29]: R, G, Parr; W, Yang; The Density-Fuctional Theory of Atoms and Molecules; Oxford University Press, (1994).

[30]: R, M, Dreizler; Gross, E. K. U, Density Fonctional Theory; Springer, Berlin, (1990).

[31]: M, Levy; Proc. Natl. Acad. Sci., 76, 6062, (1979).

[32]: E, Lieb; H, Int. J. Quantum Chem., 24, 243, (1983).

[33] : Houari B. spectroscopie électronique et couplage spin-orbite de composes organométalliques. Université d'Oran et l'université de Strasbourg. (2013)

[34] : Dirac, P. A. M. Proc. Cambridge Philos. Soc., 26,376, (1930).

[35]: Becke, A. D. Phys. A, 38, 3098 (1988).

[36]: Perdew, J. P. *Electronic Structure of Solids*, 91, P. Ziesche and H. Eschrig, Academies Verlag, Berlin, (1991).

[37]: Perdew, J. P. *Phys. Rev. B*, 33, 8822 (1986).

[38]: Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, 37, 785 (1988).

[39]: Adamo, C and Baron. V.J. *Chem. Phys.*, 110, 6158, (1999).

[40]: Becke A. D. *J. Chem. Phys.* 98, 9648, (1993).

Chapitre II

Structure et propriétés

II.1 Généralités sur les l'argile:

Les argiles sont des minéraux naturels largement utilisés du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications : matériaux de construction, céramiques, moules pour la métallurgie, extraction pétrolière, fabrication des ciments, agriculture, alimentation animale et santé, cosmétique, papeterie, textile, matières plastique ...[1].

Le terme « argile » désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres. Il existe deux grandes catégories des minéraux argileux [2] : les argiles phylliteuses, et les argiles fibreuses. Les argiles phylliteuses sont les plus répandues. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets. Chaque feuillet (épaisseur de 7, 10 et 14Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents [3]. Dans ce travail, nous avons utilisé argile phylliteuses. Ce chapitre, met en évidence l'intérêt de ces phyllosilicates, à travers la description des caractéristiques et des propriétés spécifiques.

II.2.Définition:

Une argile résulte essentiellement de la désintégration physique/mécanique et d'une transformation chimique des roches métamorphiques. A l'état naturel, l'argile appartient à la famille des aluminosilicates phylliteux appelés couramment les phyllosilicates [4].

Le terme « argile » désigne un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols encore une classe granulométrique [5]. Ce sont des silicates d'alumine hydratés, ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets[6]. la forme

cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, l'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K) [7].

II.3. Structure et classification des argiles:

II.3.1. Structure des minéraux argileux:

Les argiles sont formées de plaquettes (ou feuillets) est un assemblage de couches d'octaèdres et tétraèdres et de cavités hexagonales irrégulières chargées négativement et d'un espace interlamellaire contenant des cations (Na^+ , K^+ , Ca^+) compensateurs de charges [8].

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet.

II.3.2. Classification des argiles:

Les phyllosilicates sont classés principalement selon trois critères :

L'empilement des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T).

La quantité des sites octaédriques occupés par Al^{3+} . Pour la couche octaédrique la quantité de groupement substitués des ions d' Al^{3+} par les ions bivalents (souvent le Mg^{2+}), ou de Si^{4+} par des ions trivalents (Al^{3+}) pour les couches tétraédriques.

S'il y a juxtaposition d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, on obtient un minéral noté T.O.

- Les sites octa occupés par ions de magnésium (Mg), donne la chrysolite $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$.

- Les sites octa occupés par des ions d'aluminium (Al), donne la kaolinite $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$.

S'il y a juxtaposition d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques on obtient un minéral noté T.O.T. comme le talc $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$.

• Les sites octa occupés par des ions aluminium (Smectite dioctaédrique) donne : les pyrophyllite $Al_2(OH)_2Si_4O_{10}$ [9].

II.4. Les principales familles structurales:

Il existe plusieurs familles de minéraux (phyllosilicates) [10].

La famille des minéraux à 7Å.

La famille des minéraux à 10Å.

La famille des minéraux à 14Å.

II.4.1. Famille des minéraux à 7Å type 1/1:

Chaque feuillet est constituée par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille le plus important et plus commun est la kaolinite. La Dickite appartient au groupe de la kaolinite.

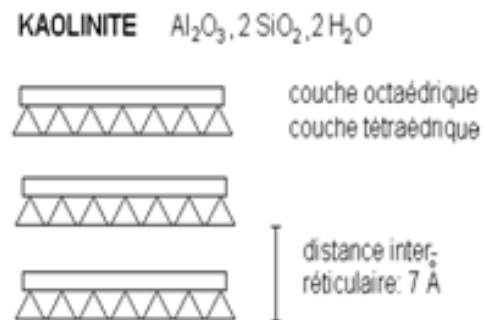
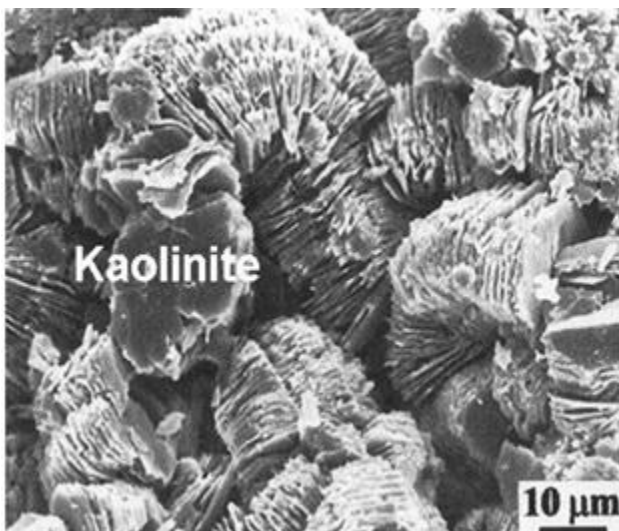


Figure .II.1. Structure minérale argileuse « kaolinite »

II.4.2.Famille des minéraux à 10Å type 2/1:

C'est une famille ou chaque feuillet constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite. L'illite se présente sous forme des feuillets de 10Å à trois couches.

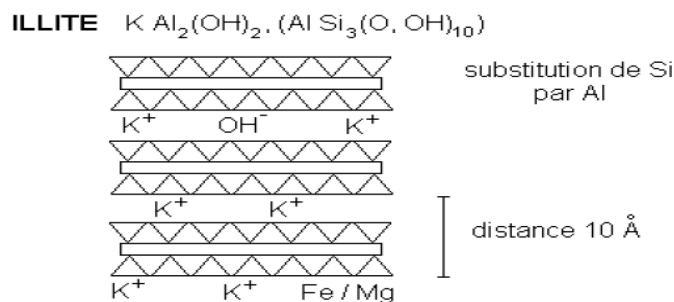


Figure.II.2. Structure de minérale argileuse (Illite)

II.4.3.Famille des minéraux a 14Å type 2/1/1:

Cette famille de minéraux se distingue des deux autres, par structure composite formée par la superposition de deux feuillets élémentaires, un feuillet à 14Å du type Mica.

Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais, qui sont caractérisés par une équidistance stable, est électriquement chargé.

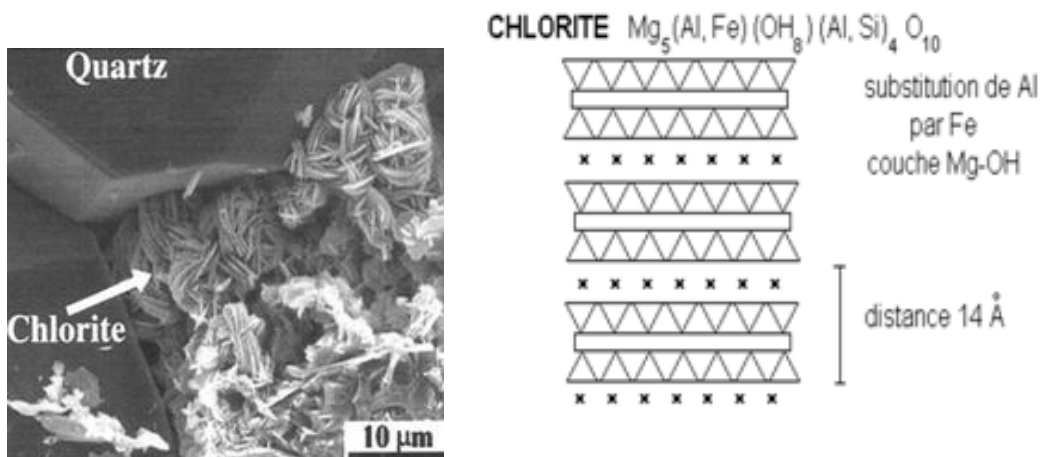


Figure.II.3. Structure de minérale argileuse « chlorite »

II.5. Les kaolinites:

Les kaolinites sont des minéraux argileux de type 1:1 (Te-Oc), à feuillets d'équidistance fixe de 7Å. Quand deux feuillets de kaolinite sont superposés, les O⁻ présents sur la surface supérieure et les H⁺ de la surface inférieure développent entre eux une liaison hydrogène O-H forte [11], de formule de base : $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, les kaolinites présentent une teneur élevée en alumine Al_2O_3 qui peut atteindre 35% à 38% dans le cas d'argile de bonne qualité.

Les feuillets sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles [12].

II.5.1. La structure minérale de Dickite:

La Dickite présente une structure de type 1:1 (figure 5) avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois, reste vacant). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et troisième site est lacunaire [13].

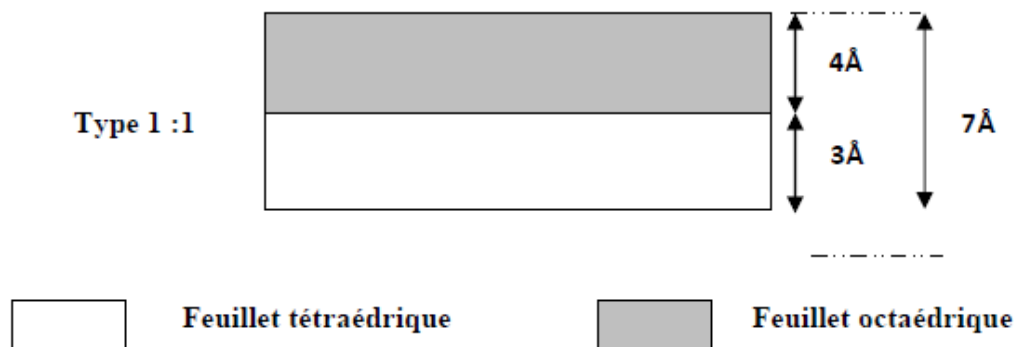


Figure.II.4. Structure de type 1 :1 de dickite

Les feuillets élémentaires de la kaolinite (Dickite) sont formés de l'empilement de deux couches:

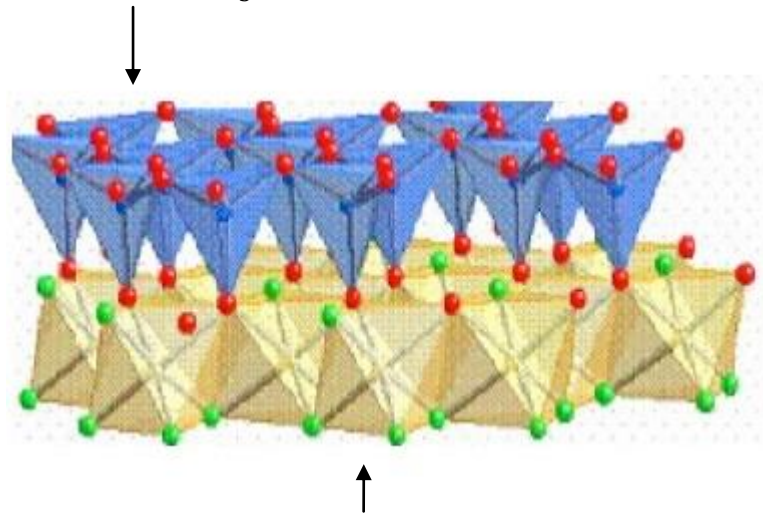
II.5.1.1. Une couche octaédrique: $Al(OH)_5$ O : 7 atomes pour 6 sommets plus l'aluminium au centre. Les OH^- et l'oxygènes étant partagés les différents octaèdres qui composent la couche.

II.5.1.2. une couche tétraédrique SiO_4 : 4 atomes d'oxygène pour 4 sommets plus la silice au milieu. Les oxygènes étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche.

Les faces principales sont donc de types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact.

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique. Les paramètres cristallographiques de la maille sont représentés sur la **figure II.5**.

Une couche tétraédrique $Al(OH)_5$



Une couche octaédrique SiO_4

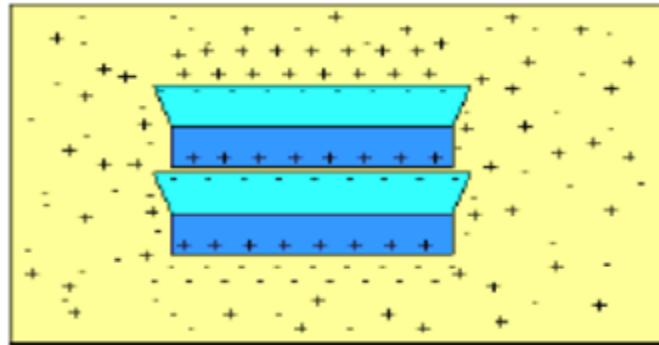
Figure.II.5. Schématisation d'un feuillet de kaolinite

II.5.2. Charges des surfaces argileuses:

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre (Figure) il existe deux type de charge :

1-une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans le tétraédre, Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans l'octaédre), de signe négatif.

2- une charge de surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surface, de signe (+) ou (-).



Kaolinite structure 1/1

Figure .II.6 Adsorption à l'équilibre et échange ionique

II.5.3.Capacité d'échange cationique:

Il est évident que les liaisons entre les particules de sols formants le minéral argileux sont largement influencées par la magnitude de la charge négative des minéraux (due aux substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin), du type de la concentration, et de la distribution des cations disponibles pour équilibrer cette charge. la capacité d'échange représente donc la charge (sous forme de cations attirés à la surface de la particule argileuse) nécessaire pour arriver à la l'électron-neutralité. Elle s'exprime en général en milliéquivalents par 100g (meq/100g) [14].

II.5.4.Substitution iso morphique:

Il arrive souvent que ions de silicium Si, et d'aluminium Al soient remplacées dans le cristal par d'autres ions ainsi la structure du cristal demeure inchangée pourvue que les ions de remplacement soit de même valence (e.g Al^{3+} remplacé par Fe^{3+}) mais si le remplacement se fait par un ion de valence inférieur (e.g Al^{3+} remplace Si^{4+} dans les couches tétraédriques), dans ce cas, le cristal est laissé avec une charge négative, alors un nombre équivalent d'ions de charge positive (cation) est à la surface du cristal pour

assurer l'équilibre à l'intérieur du réseau cristallin. Ces cation compensateurs (ou échangeables) proviennent de l'eau du sol, présente dans les espèces inter feuillet, on rencontre le plus souvent : K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^{3+} et NH^{4+} .

II.5.5.1.Substitution dans la dickite:

Par rapport aux autres phyllosilicates, la composition des minéraux de la famille de la kaolinite est relativement constante [15]. Ce qui indique que les kaolinites naturelles présentent relativement peu de substitutions, Rang et al. (1969)[16] signalent de faibles échanges Si^{4+}/Al^{3+} en couche tétraédrique.

La substitution octaédrique par le titane est supposée mais n'est pas prouvée. Weaver (1976) [17] a montré que le titane pouvait se présenter sous forme d'amorphes de petite taille intimement associés à la surface de kaolinite [18].

II.6.Généralité sur L'adsorption:

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [19].

Gaz/Liquide, Liquide/Liquide, gaz/solide et solide/solide.

Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide à savoir donc l'adsorption des liquides, pur ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phase pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der Waals.

II.6.1.Propriétés d'adsorption:

L'adsorption est en général physique ou chimique et se déroule seulement à l'interface.

II.6.1.1. Adsorption physique:

La fixation est due à des forces d'interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Ces forces d'interactions, qui font intervenir les forces de Van des Waals, ainsi que les liaisons hydrogène sont de nature physique sans transformation de la surface.

Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques Kilocalories par mole.

II.6.1.2.Adsorption chimique:

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat ; c'est-à-dire avec une transformation de la surface.

Il en résulte de la chimie sorption l'adhésion des molécules beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique. Elle met en jeu des énergies en général supérieures à 10Kcal/mole.

Elle est favorisée en général par un accroissement de la température.

L'adsorption physique est un phénomène exothermique.

II.6.2.Nature du mode d'adsorption:

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément.les liaisons les plus importantes sont :

- Liaison de London-van Der Waals.
- Liaison ionique .
- Liaison hydrogène .
- Liaison covalente .
- Liaison par transfert de charge .

Chapitre III
Simulation de
l'adsorption de l'aniline
sur la Dickite

III.Introduction:

Les argiles sont des aluminosilicates montrant une grande variété de propriétés physico-chimiques importantes : la capacité de sorption, une grande surface spécifique, le gonflement, la capacité d'intercaler ou échanger des ions et des molécules et des propriétés catalytiques par conséquent ils sont employés dans différents domaines de l'industrie et en tant qu'adsorbants d'éléments radioactifs et des contaminants explosifs, et beaucoup d'autres applications.

Après avoir détaillé les propriétés des phyllosilicates et de la Dickite dans le deuxième chapitre, nous allons à présent nous intéresser à leurs utilisations possibles. En effet les différentes caractéristiques de la Dickite peuvent expliquer son large spectre d'applications dont l'élimination des polluants organiques tel que l'Aniline.

En premier lieu nous allons étudier la simulation de l'adsorption sur la face tétraédrique de la Dickite ensuite nous envisagerons l'adsorption de l'aniline dans le cas d'une substitution isomorphique de la Dickite.

En effet, en tant que matière première brute l'argile est un mélange de minéraux argileux et impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse ceci est à l'origine, dans de nombreux édifices silicatés, d'une substitution isomorphique d'un atome de silicium par un atome d'aluminium dont le rayon ionique $r_i = 0,51 \text{ \AA}$ est assez proche de celui du silicium de plus petite taille $r_i = 0,42 \text{ \AA}$ le déficit de charge engendré par cette substitution $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ pourra être compensé par l'introduction dans le réseau de cations compensateurs tels que Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , ...

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédrique ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet par des cations compensateurs.

III.1. Structure de l'Aniline:

L'Aniline c'est une amine aromatique sous forme de liquide relativement visqueux, incolore, connue également comme phénylamine ou aminobenzène, de formule chimique $C_6H_5NH_2$. C'est un composé toxique pour l'homme et l'environnement.

III.1.1. Calculs quantique sur l'Aniline:

L'étude d'une molécule à l'aide de méthodes de calculs commence souvent par une optimisation de géométrie. Une telle opération vise généralement à repérer un minimum sur la surface d'énergie potentielle afin de prédire les structures d'équilibre des systèmes moléculaires (elle peut également servir à trouver les structures de transition). C'est la raison pour laquelle les optimisations géométriques en vue d'obtenir un minimum sont appelées aussi des minimisations.

L'objectif principal des calculs Quantique est de reproduire théoriquement les préférences conformationelles. Donc, le calcul des énergies conformationelles peut être utilisé afin de déterminer la stabilité de conformation d'une structure donnée.

Le choix de la méthode HF, DFT, Moller Plesset Et le niveau de la théorie a une grande influence sur l'exactitude des résultats et le choix de l'ensemble de bases (basis set) représente l'un des principaux paramètres ajustables dans tout calcul *ab-initio*.

Nous avons donc réalisé des calculs d'optimisation sur notre molécule afin de déterminer une structure stable. La géométrie initiale de l'aniline est celle provenant des données R.X, son énergie est optimisée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité de type Becke, Lee, Yang et Parr (B3LYP). L'optimisation de la structure a été réalisée à l'aide de base de fonction telle que 6-31G*.

Les logiciels MOLDEN et GAUSSIAN 09 et Gauss View 05 ont été utilisés pour visualiser les résultats des calculs et pour préparer des fichiers d'entrée de données. Car pour effectuer un calcul, il faut commencer par introduire les coordonnées des différents atomes qui constituent la molécule. On peut fournir soit des coordonnées internes, ou des coordonnées cartésiennes.

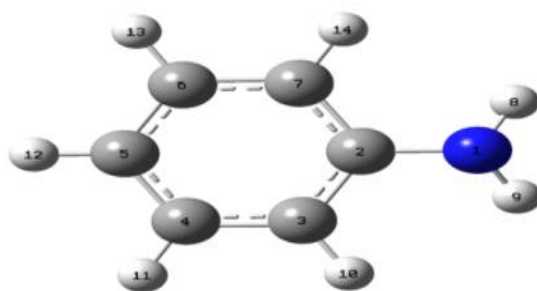


Figure III.1: Structure de l'aniline optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G*

III.1.2.Résultat et discussion :

Dans le tableau III.1 nous avons l'énergie d'optimisation de l'Aniline.

Tableau III.1 L'énergie d'optimisation de l'Aniline par la méthode B3LYP/6-31G*

Méthode	B3LYP/6-31G*
Energie (Hartree)	-287.601760

Les tableaux 2, 3, 4 résument les paramètres structuraux de la molécule d'aniline dont la structure à été optimisé par la méthode B3LYP 6-31G*.

Tableau III.2 : Tableau sélectif des longueurs de liaison de la molécule d'Aniline optimisée

longueurs de liaison (Å)	B3LYP 6-31G*	Réf
C ₂ -C ₃	1.40522	1.34580
		1.29520
		1.42567
C ₃ -C ₄	1.39316	1.34700
		1.30549
		1.43661
C ₄ -C ₅	1.39649	1.33193
		1.01285
		1.01285
C ₅ -C ₆	1.39648	1.08806
		1.08724
		1.08599

C ₆ -C ₇	1.39315	1.08728 1.08818
C ₇ -C ₂	1.40520	
C ₂ -N ₁	1.40041	
N ₁ -H ₈	1.01286	
N ₁ -H ₉	1.01286	
C ₃ -H ₁₀	1.08806	
C ₅ -H ₁₁	1.08724	
C ₅ -H ₁₂	1.08600	
C ₆ -H ₁₃	1.08729	
C ₇ -H ₁₄	1.08819	

On remarque que la longueur des liaisons obtenue par le calcul plus proches aux valeurs expérimentaux, on prend comme exemple la longueur de liaison N₁-H₈ et N₁-H₉ qui à pour valeur expérimentale 1.01286Å et 1.01286 Å, pour valeur optimisée 1.01285Å.

Tableau III.3 : Tableau sélectif des angles de valence de la molécule d'Aniline optimisée

Angles de valence (deg)	B3LYP/6-31G*	Réf
N ₁ -C ₂ -C ₃	120.66894	118.28729
N ₁ -C ₂ -C ₇	120.67521	117.47825

$C_7-C_2-C_3$	118.59511	121.65754
$C_2-C_3-C_4$	120.46982	121.12371
$C_3-C_4-C_5$	120.78431	117.74375
$C_4-C_5-C_6$	118.89539	120.61463
$C_5-C_6-C_7$	120.78380	121.37381
$C_6-C_7-C_2$	120.47151	120.61465
$H_8-N_1-C_2$	114.58341	120.31006
$H_9-N_1-C_2$	114.58121	102.07497
$C_2-C_3-H_{10}$	119.41870	115.12187
$H_{10}-C_3-C_4$	120.11069	127.20241
$C_3-C_4-H_{11}$	119.17359	119.62260
$H_{11}-C_4-C_5$	120.04191	118.70033
$C_4-C_5-H_{12}$	120.55316	119.28976
$H_{12}-C_5-C_6$	120.55143	119.47455
$C_5-C_6-H_{13}$	120.04089	121.78794
$H_{13}-C_6-C_7$	119.17512	120.43524
$C_6-C_7-H_{14}$	120.10846	123.15577
$H_{14}-C_7-C_2$	119.41929	116.19906

H ₈ -N ₁ -H ₉	111.02627	120.77837
--	-----------	-----------

Tableau III.4 : Tableau sélectif des angles dièdres de la molécule d'Aniline optimisée

Les angles dièdres (deg)	B3LYP 6-31G*	Réf
H ₈ -N ₁ -C ₂ -C ₇	-26.38466	-20.02717
H ₉ -N ₁ -C ₂ -C ₃	26.46213	28.02717
N ₁ -C ₂ -C ₆ -C ₇	177.13924	174.50611
C ₄ -C ₃ -C ₂ -N ₁	-177.13492	-174.00800

D'après le tableau III.3 on remarque que les valeurs calculées par la méthode B3LYP/6-31G* sont plus proche aux valeurs expérimentales pour la plupart des angles par exemple H₁₂-C₅-C₄ et H₁₂-C₅-C₆ dont la valeur expérimentale est de 120.55316° 120.55143° tandis qu'elle pour valeur optimisé 199.28976° et 119.47455°.

En ce qui concerne les angles dièdres le tableau (III.4) les valeurs de calculs par la méthode B3LYP/6-31G* sont proche valeurs expérimentales pour la plupart des angles dièdres par exemple N-C₂-C₆-C₇ dont la valeur expérimentale est de 174.5061° alors que le calcul théorique nous donne une valeur de 177.13924 ° concernant les angles dièdres présent aussi une orientation ce qui prouvent leur contribution à la stabilité de la molécule.

III.2.Présentation du cluster de Dickite:

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par les nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électrique sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

En tant que matière première brute l'argile est un mélange de minéraux argileux et impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

La Dickite fait partie du groupe de la [kaolinite](#), elle est constituée d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. La couche tétraédrique est formée par la liaison de tétraèdre SiO_4 dans un arrangement hexagonal, et la couche octaédrique est formé par des octaèdres de $\text{AlO}_2(\text{O})_4$. 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.3.

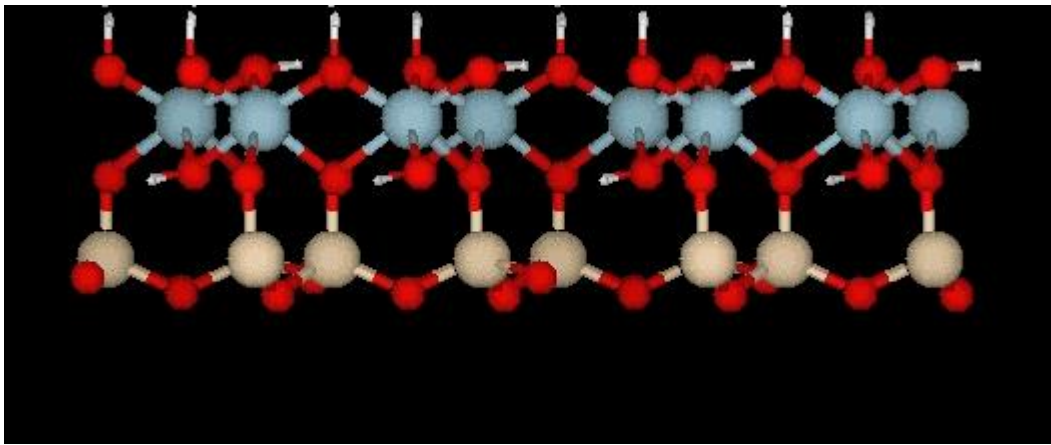


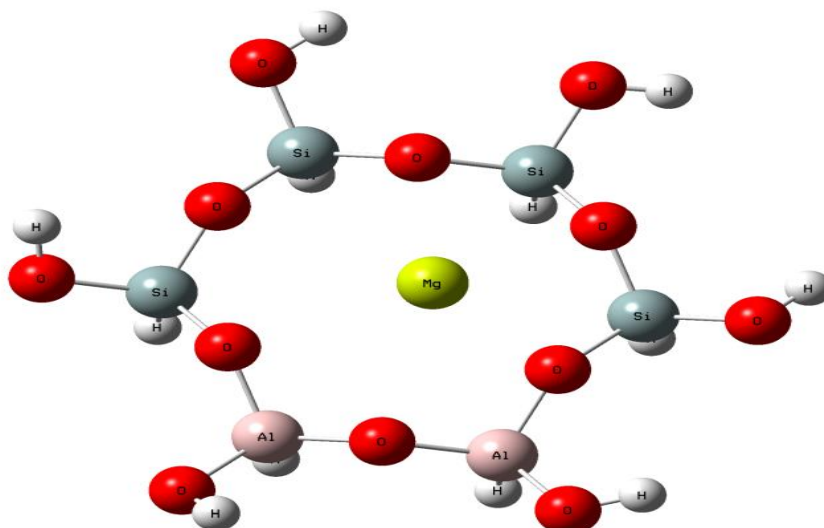
Figure III-2 : Structure de la Dickite

III.3.Substitution isomorphique :

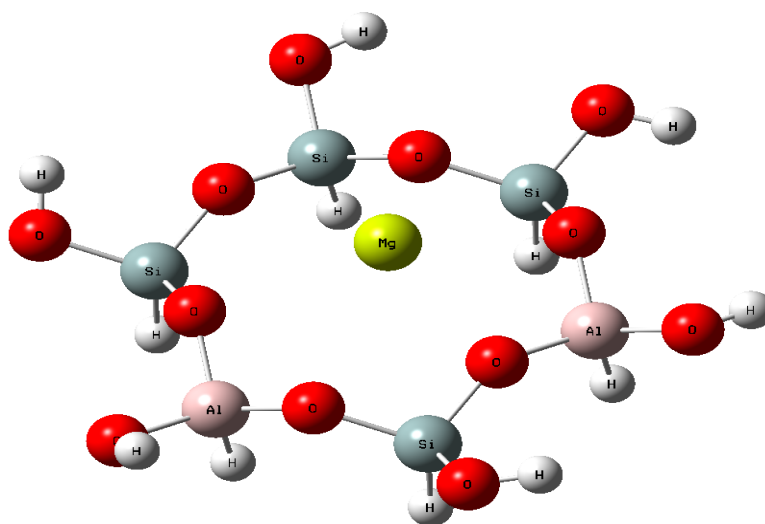
Les techniques d'adsorption sur les argiles ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organique polluante comme l'aniline. Dans ce travail nous avons simulé le processus d'adsorption de cette molécule sur la couche tétraédrique de la Dickite.

On a simulé trois cas de substitution isomorphique sur ce fragment, deux atomes de silicium ont été remplacés par deux atomes d'Aluminium en trois positions différentes : en position 1-2 (les deux atomes d'Aluminium sont adjacents) en position 1-3 (les deux atomes d'Aluminium sont séparés par un atome de silicium) et en position 1-4(les deux atomes d'Aluminium sont séparés par deux atomes de silicium) .

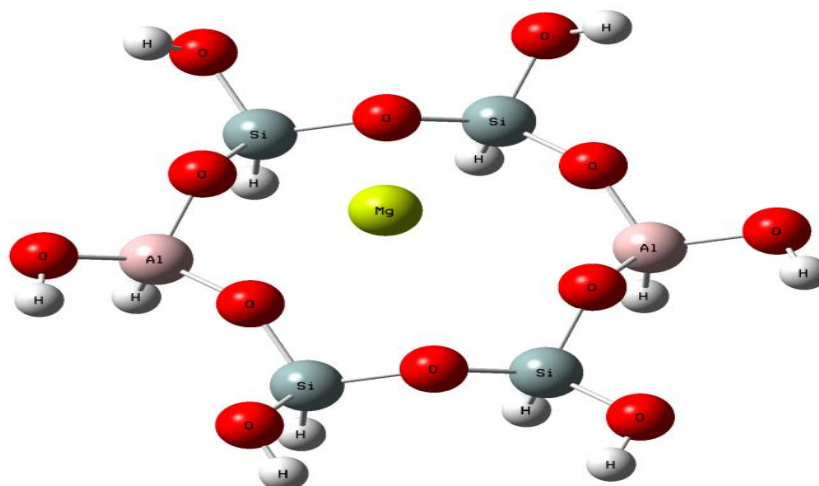
L'excès de charge généré par cette substitution a été neutralisé par la présence d'un cation compensateur Mg^{2+} . La structure du fragment est montrée sur les figures suivantes.



(a)



(b)



(c)

Figure III.3 : Substitution du silicium par l'aluminium en position (a)1-2, (b)1-3, (c)1-4 à la surface tétraédrique de la Dickite

III.4.L'adsorption de la molécule d'Aniline sur la surface tétraédrique du model I:

Dans cette partie de notre étude du phénomène d'adsorption de l'aniline sur la surface tétraédrique de Dickite on a divisé le travail en deux parties principales : la première partie étudie le phénomène sur le cote tétraédrique de la Dickite sans substitution, ce système sera noté model I. La deuxième partie étudie le même phénomène mais avec substitution isomorphique ce système sera noté model II.

L'optimisation de l'énergie de cette structure à été réalisée avec la méthode B3LYP avec différent bases 6-31G, 6-31G*,6-31G**.

Lors de cette étude différents paramètres sont pris en charge :

- Les liaisons hydrogène : on compare pour les quatre cas étudiés le nombre de liaisons hydrogènes constituées lors de l'adsorption, et la longueur de ces liaisons.

- Les paramètres structuraux de l'aniline : longueur de liaisons, angles de torsion et angles dièdres ont été étudiés avec les méthodes B3LYP/6-31G, 6-31G* et 6-31G** puis comparés aux données RX.
- Les énergies : les énergies d'optimisation ont été calculées pour les deux modèles.

III.4.1. Les liaisons hydrogène:

On a simulé l'adsorption d'Aniline sur la surface tétraédrique de la Dickite du model I, en suite on a visualisé la géométrie du complexe Aniline-Dickite avec logiciel molden le tableau III.5 représente le nombre de liaison formées pour chaque base de calcul utilisé.

Tableau III.5 : Liaisons hydrogène formées dans le complexe Aniline-Dickite pour le model I

Méthode	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Nombre de liaison	2	1	1

La première observation à partir du tableau III.5 est le nombre différent de liaisons apparu à la surface tétraédrique selon la méthode utilisée, pour la méthode B3LYP/6-31G il y'a deux liaison formées voir figure III.7. L'identification des longueurs des liaisons hydrogène et les atomes qui interviennent sont représentés pour chaque méthode dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.6 : Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe du model I avec différentes méthodes de calcul.

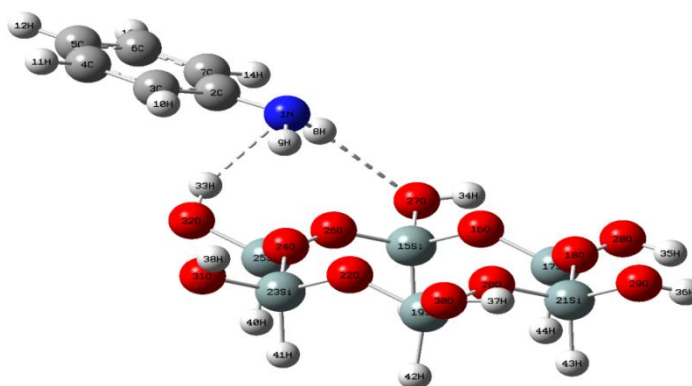
Méthodes	Liaisons hydrogène	Longueurs de liaison en Å
B3LYP/6-31G	H ₈ ---O ₂₇	1.85591

	$N_1 \cdots H_{33}$	2.84444
B3LYP/6-31G*	$H_8 \cdots O_{27}$	2.14526
B3LYP/6-31G**	$H_8 \cdots O_{27}$	2.15494

Le tableau III.6 montre qu'il y a deux types de liaisons hydrogène : Le premier type, est formé entre l'atome d'azote du groupe Amine et l'atome d'hydrogène de la surface tétraédrique de la Dikite.

Le second type de liaison qui s'est distinguée est celui formé à partir de l'atome d'hydrogène du group amine et l'atome d'oxygène des groupements hydroxyles de la surface tétraédrique de la Dickite.

On remarque aussi que la molécule adopte la même position et orientation à la surface de la Dickite pour toutes les bases de calcul.



(a)

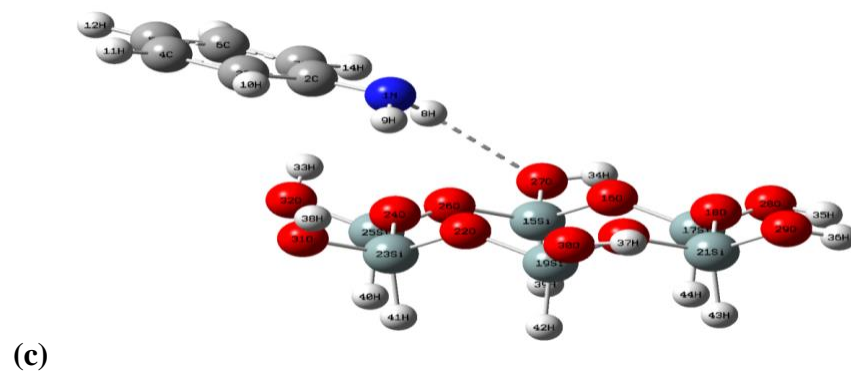
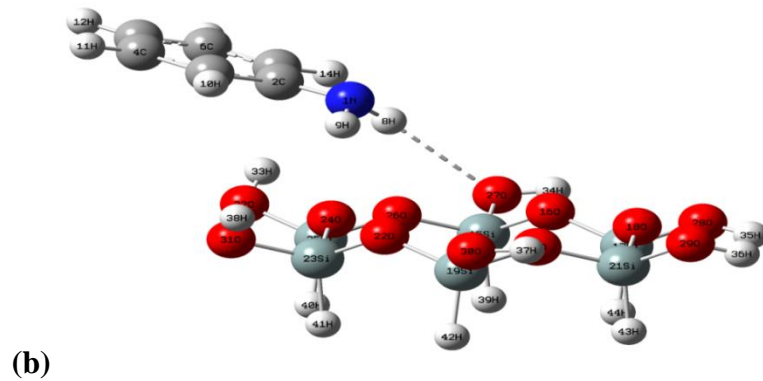


Figure III.4: Structure optimisée de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite sans substitution, obtenue avec les méthodes : (a) B3LYP/6-31G, (b) B3LYP/6-31G*, (c) B3LYP/6-31G**

III.4.2. Paramètres structuraux de l'adsorption d'aniline dans le model

I

Les principales modifications de géométrie de l'Aniline après adsorption sont portées sur le tableau III.7

Tableau III.7 : Les paramètres structuraux de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite selon le model I optimisée avec les différentes méthodes.

	B3LYP /6- 31G	B3LYP/6- 31G*	B3LYP/6- 31G**	Réf
Longueur				
de liaison				
(A°)				
N₁---C₂	1.41599	1.39213	1.38991	1.33193
N₁--- H₈	1.01461	1.01670	1.01411	1.00721
N₁--- H₉	1.01305	1.01590	1.01077	1.01733
N₁-C₂-C₃	178.092	121.084	121.088	117.478
H₈-N₁-C₂	121.369	115.217	115.505	120.310
H₉-N₁-C₂	120.277	114.820	115.091	102.074
H₈-N₁-H₉	118.354	111.823	112.388	102.774
Angles				

dièdres

(deg)

$N_1-C_2-C_3-C_4$	-178.092	176.765	176.816	174.506
$C_6-C_7-C_2-N_1$	-177.831	-176.550	-176.594	-174.007
$H_9-N_1-C_2-C_3$	-28.352	25.594	24.903	28.027
$N_1-C_2-C_3-$	1.183	-2.925	-2.891	-0.758
H_{10}	-2.585	1.937	1.884	07.939
$H_{14}-C_7-C_2-$	15.422	-25.135	-24.375	-20.329
N_1				
$C_7-C_2-N_1-$				
H_8				

On remarque que la méthode B3LYP/6-31G** donne toujours des liaisons plus courtes par rapport autres méthodes.

On note que la longueur de liaison C_2-N_1 est surestimée avec toutes les méthodes de calcul par rapport aux données RX, par exemple on a pour la méthode B3LYP/6-31G la valeur de 1.41599Å et 1.39213 Å pour méthode B3LYP/6-31G* et 1.332 Å pour RX.

On remarque dans le groupe NH_2 les deux liaisons N-H sont légèrement augmentées avec la méthode DFT et avec différent base par rapport aux valeurs RX pour les angles de valence le tableau (III.7) montre une déformation dans la structure de l'Aniline par exemple pour l'angle $H_9-N_1-C_2$ il y'a un changement entre la valeur RX qui est la 102.074° est pour les autres méthodes de DFT on a en moyen 115°

On observe pour les liaisons dièdre il y'a une réorientation pour l'angle dièdre $N_1-C_2-C_3-C_4$ pour la méthode B3LYP/6-31G -178.092° alors que la valeur expérimental est de 174.50°

III.4.3.L'énergie d'optimisation:

L'énergie d'optimisation du complexe Aniline –Dickite calculée avec les différentes bases de la méthode DFT est représenté dans le tableau suivant :

Méthodes	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Energie (Hartree)	-2934.4447	-2935.2836	-2935.3421

On remarque que la méthode B3LYP/6-31G** fournit la plus petite énergie et donc la conformation la plus stable avec la valeur de -2935.3421 Hartree.

III.5.L'adsorption de la molécule d'Aniline sur la surface tétraédrique du model II.

III.5.1. Substitution isomorphique 1-2:

III.5.1.1.Les liaisons d'hydrogène:

On a simulé l'adsorption d'aniline sur la surface tétraédrique avec une substitution du silicium par l'aluminium en position 1-2, ensuite on a visualisé la géométrie du complexe formé ainsi que le nombre et la longueur des liaisons hydrogène formées, le tableau III.8 représente le nombre de liaisons hydrogène pour chaque base de la méthode B3LYP.

Tableau III.8 : Nombre de liaisons hydrogène formées lors de la substitution en position 1-2.

Méthode	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Nombre de liaison	1	1	1

La première observation faite à partir de ce tableau est le même nombre de liaisons hydrogène formé lors de l'optimisation de l'énergie du complexe obtenue avec les

différentes bases de calcul. On note qu'il y a même nombre des liaisons hydrogène mais ils diffèrent dans les positions qu'ils forment. Voir figure III.7.

L'identification des longueurs de liaison et les atomes qui interviennent sont représentés pour chaque méthode dans les tableaux suivants.

Tableau III.9 : Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe Aniline-Dickite.

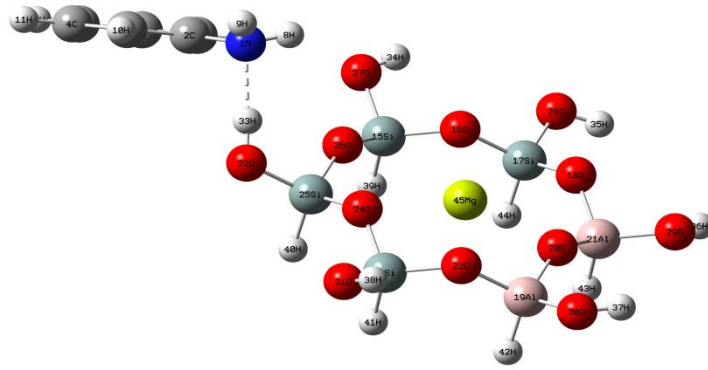
Méthode	Liaisons hydrogène	Longueurs de liaison en Å
B3LYP/6-31G	N ₁ ---H ₃₃	1.77654
B3LYP/6-31G*	H ₈ ---O ₂₇	2.28383
B3LYP/6-31G**	H ₈ ---O ₂₇	2.30184

On note à partir de tableau qu'il ya deux types de liaisons hydrogène, le première à partir de l'atome d'azote du groupe amine et de l'hydrogène de la surface tétraédrique de Dickite, le deuxième est formé à partir de l'atome hydrogène aniline et l'atome d'oxygène de la Dickite. Cette liaison apparait avec le calcul B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31G*, B3LYP/6-31G**.

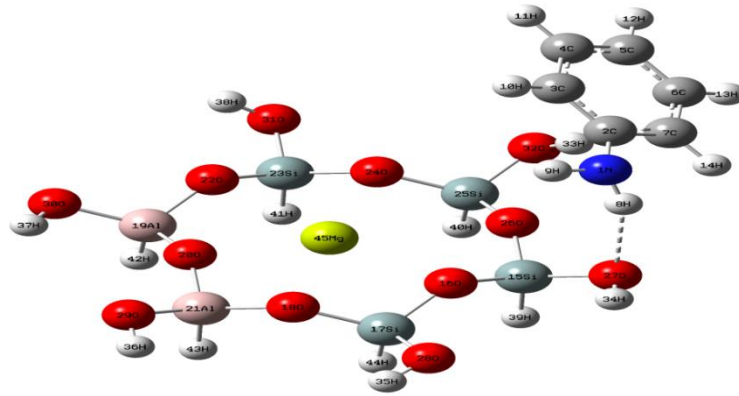
Donc le groupement OH de la couche tétraédrique intervient comme donneur et accepteur dans la liaison hydrogène.

La liaison la plus courte est obtenue avec la méthode B3LYP/6-31G 1.77654 Å, ceci traduit une forte liaison.

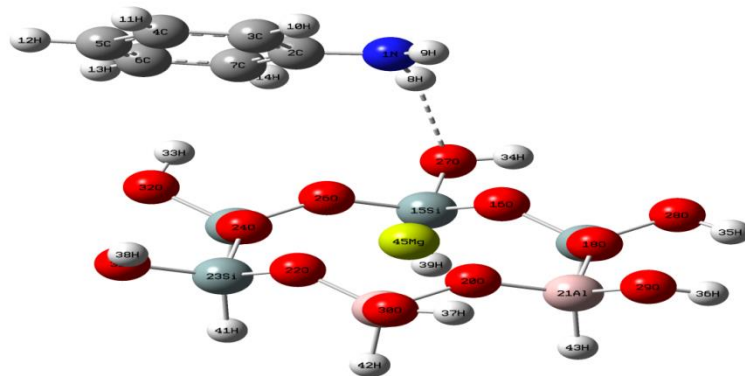
La formation de ces liaisons est justifiée par les charges de Mulliken des atomes mis en jeu, par exemple pour la liaison N---H₃₃ la charge de l'azote est de -0.183464 il joue le rôle donneur d'électron et la charge de H₃₃ est de 0.446073 donc il joue le rôle d'accepteur d'électrons.



(a)



(b)



(c)

Figure III.5: Structure optimisée de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite avec la substitution 1-2, obtenue avec les méthodes: **(a)**B3LYP/6-31G, **(b)**B3LYP/6-31G*, **(c)** B3LYP/6-31G**.

III.5.1.2. Paramètres structuraux de l'Aniline sur la surface tétraédrique:

On remarque pour les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles dièdres de l'Aniline une modification de la structure par rapport aux données RX, les valeurs de ces paramètres structuraux sont représentés dans le tableau III.10.

Tableau III.10: Tableau sélectif des paramètres structuraux de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite optimisée avec différentes méthodes.

	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**	Réf
Longueur de liaison (Å)				
N ₁ ---C ₂	1.42806	1.39150	1.39150	1.33
N ₁ --- H ₈	1.01513	1.01271	1.01271	193
N ₁ --- H ₉	1.01523	1.01144	1.01144	1.00 721
				1.01 733

Angle de valence (deg)				
$N_1-C_2-C_3$	120.176	121.210	121.204	117.
$H_8-N_1-C_2$	115.148	114.950	114.885	478
$H_9-N_1-C_2$	115.730	115.270	115.243	120.
$H_8-N_1-H_9$	113.231	112.361	112.695	310
				102.
				074
				102.
				774
Angle dièdre (deg)				
$N_1-C_2-C_3-C_4$	-177.774	-176.460	-176.460	174.
$C_6-C_7-C_2-N_1$	177.602	175.728	175.728	506
$H_9-N_1-C_2-C_3$	-30.826	16.740	15.138	-
$N_1-C_2-C_3-H_{10}$	01.490	-2.697	-2.546	174.007
$H_{14}-C_7-C_2-N_1$	-02.487	1.486	1.362	28.027
$C_7-C_2-N_1-H_8$	19.377	27.618	-25.384	-
				0.758

D'après les données reportées sur le tableau, on note que la longueur des liaisons N-H dans le groupement NH_2 a été surestimée avec toutes les méthodes de calcul avec la DFT par rapport à valeur RX. Par contre cette valeur est plus courte avec la méthode PM3.

On note de plus que la longueur de la liaison $\text{C}_2\text{-N}_1$ est surestimé avec toute les méthodes de calcul par rapport aux données de RX, par exemples on a pour la base 6-31G et 6-31G* 1.42806 Å et 1.39150 Å respectivement et 1.33193 Å pour RX.

Pour les angles de valence le tableau montre une déformation angulaire de la structure de l'Aniline par exemple pour l'angle $\text{H}_9\text{-N}_1\text{-C}_2$ il y'a une augmentation par rapport valeur RX qui est de 102.074deg et pour les autres méthodes on a en moyen 116 deg.

On remarque aussi que les angles dièdre ont été réorientés ou simplement déviés de quelques degrés de leurs positions initiales (en fonction de la méthode et du niveau utilisé) ceci prouve qu'ils contribuent à la stabilité de la molécule par exemples la valeur de l'angle $\text{N}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4$ est de -176.460 deg pour la méthode B3LYP/6-31G* et la méthode B3LYP/6-31G** alors qu'elle est de 176.560 deg pour RX, et pour l'angle $\text{C}_6\text{-C}_7\text{-C}_2\text{-N}_1$ sa valeur est de 175.728 deg pour la base 6-31G* et 6-31G** alors que la valeur expérimentale est de -174.007 deg .

III.5.1.3.L'énergie d'optimisation :

L'énergie d'optimisation du complexe Aniline-dickite avec la substitution 1-2, calculée avec les différentes méthodes est représentée dans le tableau suivant :

Méthodes	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Energie(Hartree)	-3040.4270	-3041.1662	-3041.2246

On remarque que la méthode B3LYP/6-31G** fournit la plus petite énergie et donc la conformation la plus stable avec la valeur de -3041.2246 Hartree.

Pour conclure on remarque que l'adsorption d'Aniline sur la surface tétraédrique de la Dickite avec une substitution isomorphique en position 1-2 est régie par la formation de liaisons hydrogène entre le groupement Amine, qui joue le rôle donneur d'électrons, et les groupements hydroxyles de la surface tétraédrique. Quand à l'énergie minimale, elle est fournie par la méthode B3LYP/6-31G**.

III.5.2. Substitution isomorphique 1-3:

III.5.2.1. Les liaisons d'hydrogène :

On a simulé l'adsorption de l'aniline sur la surface tétraédrique ayant subi une substitution de type 1-3, ensuite on a visualisé la géométrie du complexe formé ainsi que le nombre et la longueur des liaisons hydrogène formée. Ces différents paramètres sont portés sur le tableau III-11.

Tableau III.11: Nombre de liaisons hydrogène formées lors de la substitution en position 1-3

Méthode	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Nombre de liaison	1	1	1

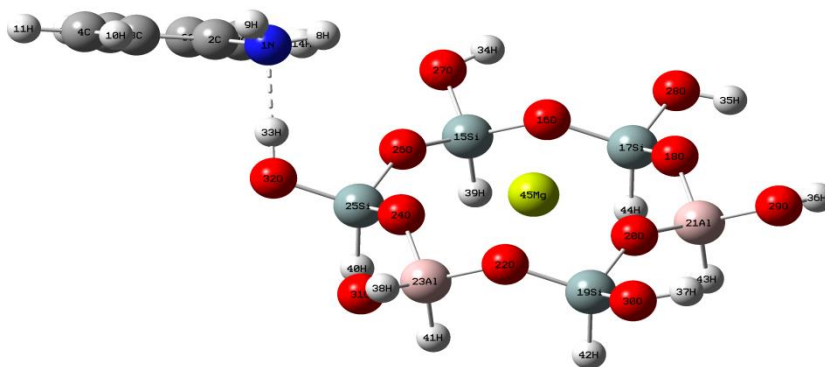
D'après le tableau III.11 le calcul ne fournit qu'une seule liaison hydrogène pour toutes les méthodes.

L'identification des longueurs des liaisons hydrogène et les atomes qui interviennent sont représentés pour chaque méthode dans tableau ci-dessous.

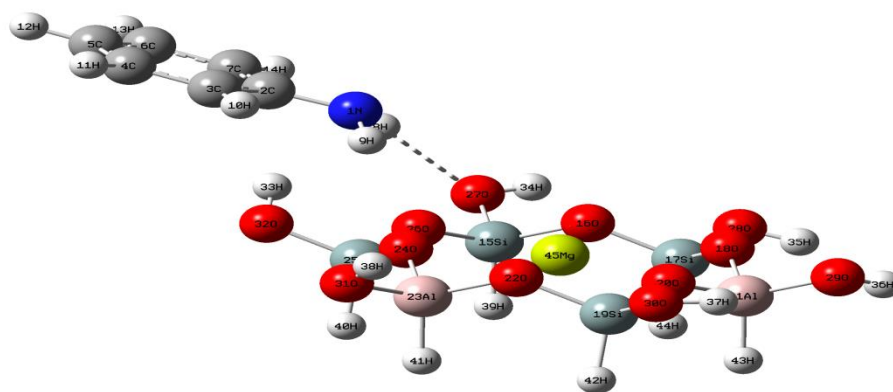
Tableau III.12 Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe Aniline-Dickite dans le cas de la Substitution en position 1-3.

méthode	La liaison hydrogène	La longueur de liaison en Å
B3LYP/6-31G	N ₁ ---H ₃₃	1.82376
B3LYP/6-31G*	H ₈ ---O ₂₇	2.22923
B3LYP/6-31G**	H ₈ ---O ₂₇	2.24870

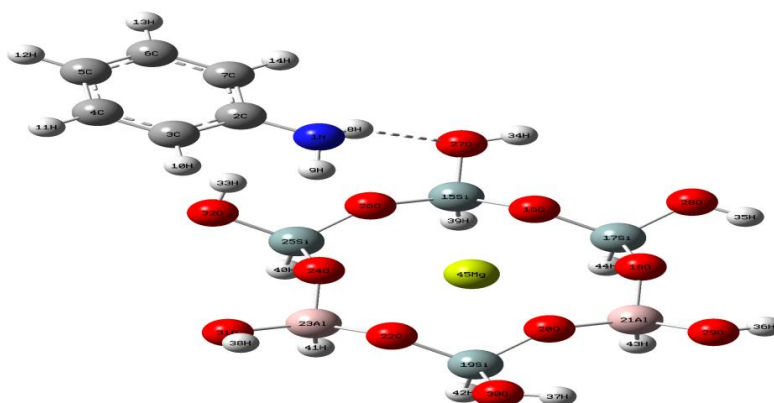
Le tableau III.12 met en évidence l'existence de deux type de liaisons hydrogène : dans le premier, l'azote du groupement amine intervient comme donneur d'électrons et dans le deuxième type le groupement amine intervient comme accepteur d'électrons.



(a)



(b)



(c)

Figure III.6: Structure optimisée de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite avec la substitution 1-3, obtenue avec la méthode : (a) B3LYP/6-31G, (b) B3LYP/6-31G*,(c) B3LYP/6-31G**

III.5.2.2. Paramètres structuraux de l'Aniline sur la surface

tétraédrique:

On observe des modifications de la géométrie de l'Aniline après son adsorption, les données portées sur le tableau III.13 sont en accord avec les résultats trouvés précédemment, on note que la longueur de liaison C_2-N_1 est surestimée avec tout les méthodes de calcul par rapport aux données RX cela a été noté également dans les liaisons N_1-H_8 et N_1-H_9 .

On remarque aussi que les angles de valence ainsi que les angles dièdre ont été réorientés de quelques degrés de leurs positions initiales. Par exemple pour l'angle $H_9-N_1-C_2$, il y'a un changement entre la valeur des données RX qui est de 102.076 deg et la valeur calculée par les autres méthodes qui est en moyenne de 115 deg.

D'un autre coté nous observons que les angles dièdre de l'Aniline ont été déformées pour tout les méthodes effectuées à l'exception des méthodes PM3 et B3LYP/6-31G* puisque toutes les valeurs des angles se rapprochent aux valeurs RX, prenons comme exemple l'angle dièdre $N_1-C_2-C_3-C_4$ on a pour la méthode B3LYP/6-31G* 176.077 deg et -177.883 deg pour la base 6-31G tandis que la valeur des données RX est de 174.506 deg.

Tableau III.13 Tableau sélectif des paramètres structuraux de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite optimisée avec différentes méthodes.

	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**	Réf
Longue de liaison				
$N_1\text{---}C_2$	1.42315	1.39615	1.39461	1.33193
$N_1\text{---}H_8$	1.01385	1.01391	1.01223	1.00721

N ₁ ---H ₉	1.01388	1.01242	1.01062	1.01733
<hr/>				
Angle de valence (deg)				
<hr/>				
N ₁ -C ₂ -C ₃	120.176	121.210	121.204	117.478
H ₈ -N ₁ -C ₂	115.148	114.950	114.885	120.310
H ₉ -N ₁ -C ₂	115.730	115.127	115.243	102.074
H ₈ -N ₁ -H ₉	113.231	112.361	112.695	102.774
<hr/>				
Angles dièdre (deg)				
<hr/>				
N ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-177.883	176.077	-176.460	174.506
C ₆ -C ₇ -C ₂ -N ₁	177.721	-176.234	175.728	-174.007
H ₉ -N ₁ -C ₂ -C ₃	-28.759	19.370	15.138	28.027
N ₁ -C ₂ -C ₃ -H ₁₀	1.229	-3.050	-2.546	-0.758
H ₁₄ -C ₇ -C ₂ -N ₁	-2.202	2.707	1.362	7.939
C ₇ -C ₂ -N ₁ -H ₈	18.312	-30.359	-25.384	-20.329
<hr/>				

III.5.2.3. Energie d'optimisation :

L'énergie d'optimisation calculée avec les différentes méthodes est représentée sur le tableau suivant donc la méthode qui fournit la plus basse énergie est la méthode B3LYP/6-31G**, la valeur est de -3041.2524 Hartree.

Méthodes	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Energie(Hartree	-3040.4532	-3041.1941	-3041.2524

e)

III.5.3. Substitution isomorphique 1-4:

On a visualisé la géométrie du complexe Aniline-Dickite ainsi que le nombre et la longueur des liaisons hydrogène formées, le tableau III.14 représente le nombre de liaisons hydrogène pour chaque méthode.

Tableau III.14 : Nombre de liaisons hydrogène formées lors de la substitution en position 1-4

Méthode	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Nombre de liaison	1	1	1

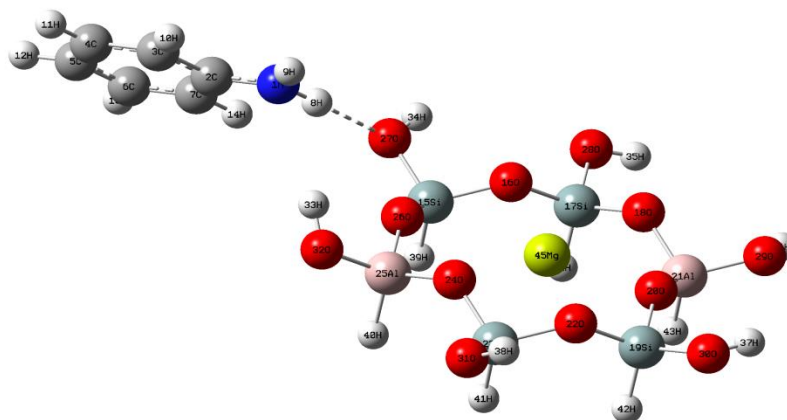
D'après le tableau III.14 on obtient le même nombre de liaisons hydrogène en optimisant la structure du complexe avec les différentes méthodes de calcul.

Tableau III.15: Liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe Aniline-Dickite dans le cas de la Substitution en position 1-4.

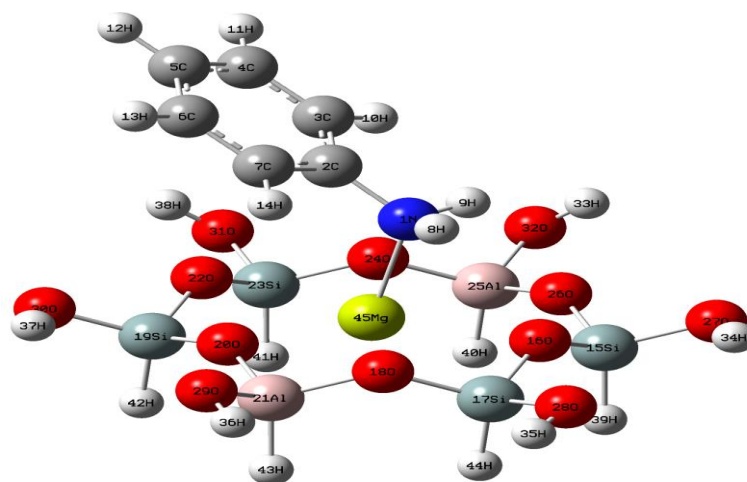
Méthodes	Liaisons hydrogène	Longueurs de liaison en Å
B3LYP/6-31G	H ₈ ---O ₂₇	1.92115
B3LYP/6-31G*	N ₁ -Mg ₄₅	2.13586

Dans tableau III.15 on retrouve la liaison H₈---O₂₇ qui est déjà apparue avec tous les types d'adsorption étudiés précédemment c'est-à-dire : adsorption sans substitution et adsorption avec substitution isomorphique 1-2 et 1-3. Cette liaison n'apparaît qu'avec la méthode B3LYP/6-31G, on remarque que c'est la liaison la plus courte 1.9215 Å donc la liaison la plus forte.

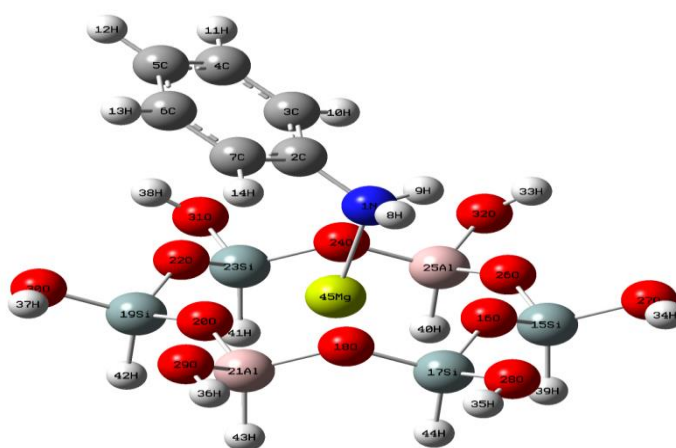
Comme on remarque qu'une liaison covalente N-Mg se manifeste lors de l'optimisation de la structure avec les bases B3LYP/6-31G* et B3LYP/6-31G** entre l'atome d'azote et le cation Mg, cette liaison n'apparaît dans aucun des cas précédemment étudiés voir des figures (b), (c). Il est clair que cette liaison est l'interaction la plus stabilisante entre la molécule et la surface du fragment. La longueur de cette liaison chimique est de 2.13Å environ pour les deux liaisons. Comme on constate que cette liaison est plus courte que les liaisons hydrogènes obtenues dans les différents cas étudiés ceci traduit une liaison forte ce qui a eu pour effet le changement de position de la molécule qui occupe maintenant le centre du cluster.



(a)



(b)



(c)

Figure III.7: Structure optimisée de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite avec la substitution 1-4, obtenue avec les méthodes : (a) B3LYP/6-31G, (b) B3LYP/6-31G*, (c) B3LYP/6-31G**

III.5.3.1. Paramètres structuraux de l'Aniline sur la surface tétraédrique:

Tableau III.16 : Tableau sélectif des paramètres structuraux de l'Aniline adsorbée sur la surface tétraédrique de la Dickite avec substitution 1-4 optimisée avec différentes méthodes.

B3LYP/6- 31G	B3LYP/6- 31G*	B3LYP/6- 31G**	Réf
-----------------	------------------	-------------------	-----

Longueur**de liaison (Å)**

N₁---C₂	1.37848	1.45394	1.45527	1.33193
N₁---H₈	1.01357	1.02002	1.02152	1.00721
N₁---H₉	1.00606	1.02123	1.02262	1.01733

Angle de valence**(deg)**

N₁-C₂-C₃	121.186	119.795	119.797	117.478
H₈-N₁-C₂	121.369	110.469	110.430	120.310
H₉-N₁-C₂	120.277	110.558	110.497	102.074
H₈-N₁-H₉	118.354	106.657	106.491	102.774

**Angle de
dièdre****(deg)**

N₁-C₂-C₃-C₄	179.603	178.472	178.463	174.506
--	---------	---------	---------	---------

$C_6-C_7-C_2-N_1$	-174.514	-178.509	-178.514	-174.007
$H_9-N_1-C_2-C_3$	-0.002	25.162	25.154	28.027
$N_1-C_2-C_3-H_{10}$	-0.666	-0.861	0.829	-0.758
$H_{14}-C_7-C_2-N_1$	0.726	1.142	1.065	07.939
$C_7-C_2-N_1-H_8$	-0.486	-38.904	-39.133	-20.329

On note que la longueur de liaison C_2-N_1 est surestimée avec toutes les méthodes de calcul par rapport aux données RX, par exemple pour la méthode B3LYP/6-31G* on a 1.45394 Å et pour B3LYP/6-31G** on a 1.45527 Å alors que la valeur RX est de 1.33193 Å.

Pour les angles de valence et les angles dièdres le tableau (III.16) montre la déformation angulaire dans la structure d'Aniline par exemple l'angle H-N₁-C il y'a un changement entre la valeur de départ 102.074 deg et les méthodes effectuées ont en moyenne 120 deg, pour les angles dièdres les valeurs des angles se rapprochent des valeurs RX.

III.5.3.2.L'énergie d'optimisation :

L'énergie d'optimisation du complexe Aniline-dickite avec substitution 1-4 calculée avec différentes méthodes est représentée dans le tableau suivant :

Méthodes	B3LYP/6-31G	B3LYP/6-31G*	B3LYP/6-31G**
Energie(Hartree)	-3040.4424	-3041.2482	-3041.3059

On remarque que les énergies calculées sont beaucoup plus faibles que celles calculées dans la substitution 1-2 et 1-3 ceci témoigne de la grande stabilité du système

étudiée et renforce notre hypothèse sur l'importance de la liaison N-Mg dans l'interaction molécule-Dickite.

III.6.Changement des paramètres géométriques de l'Aniline

Le tableau III.17 résume les paramètres géométriques de la molécule d'Aniline adsorbée et à l'état isolé obtenues avec la base 6-31G*.on remarque que les longueurs de liaison de l'Aniline adsorbée changent légèrement par rapport à la molécule isolée. Par contre la longueur de la liaison des atomes intervenant dans les liaisons hydrogène avec la surface est plus grande dans le cas de la substitution 1-4, tel que C_2-N_1 , N_1-H_8 et N_1-H_9 .

Les effets de l'adsorption se manifestent sur la conformation de l'Aniline ; et si on compare les angles pour la molécule adsorbée et isolée on constate encore une fois que les changements les plus importants sont pour le système substitué en position 1-4, tel est le cas des angles $H_8-N_1-C_2$, $H_9-N_1-C_2$ et $H_8-N_1-H_9$. Pour l'angle dièdre $H_8-N_1-C_2-C_7$ l'écart est plus important -39.133 deg que dans les autres systèmes. Ceci prouve que la position de la substitution a un effet sur les changements de la géométrie et des conformations du polluant.

Comme on a constaté que la molécule est capable de couvrir l'intégralité de la cavité du cluster uniquement dans le cas de la substitution 1-4. Dans le cas de la substitution 1-2 et 1-3 la molécule est repoussée vers la bordure de la structure tétraédrique ce qui a permis la formation de liaisons hydrogène entre la molécule et les groupements OH de surface.

B3lyp/6-31G*	Aniline Isolée	Sans Substitution	Substitu tion 1-2	Substitu tion 1-3	Substitu tion 1-4
Longueur de liaison Å)					
C ₂ -C ₃	1.4052	1.40764	1.40700	1.40769	1.39533
C ₃ -C ₄	2	1.39208	1.39364	1.39607	1.39572
C ₄ -C ₅	1.3931	1.39686	1.39612	1.39492	1.39580
C ₅ -C ₆	6	1.39607	1.39729	1.39721	1.39615
C ₆ -C ₇	1.3964	1.39635	1.39711	1.39284	1.39525
	9				

C ₇ -C ₂	1.3964	1.41032	1.41072	1.40927	1.39585
	8				
C ₂ -N ₁		1.38991	1.38847	1.39461	1.45527
	1.3931				
N ₁ -H ₈		1.01411	1.01040	1.01223	1.02152
	5				
N ₁ -H ₉		1.01077	1.00906	1.01062	1.02125
	1.4052				
C ₃ -H ₁₀	0	1.08726	1.08744	1.08746	1.08675
C ₅ -H ₁₁	1.4004	1.08661	1.08606	1.08592	1.08622
	1				
C ₅ -H ₁₂		1.08493	1.08446	1.08472	1.08592
	1.0128				
C ₆ -H ₁₃		1.08650	1.08656	1.08634	1.08604
	6				
C ₇ -H ₁₄		1.08684	1.08687	1.08647	1.08724
	1.0128				
	6				
	1.0880				
	6				
	1.0872				
	4				
	1.0860				
	0				
	1.0872				
	9				
	1.0881				
	9				

Angle de valence (deg)					
N ₁ -C ₂ -C ₃	120.66	121.088	121.192	121.204	119.797
	894				
N ₁ -C ₂ -C ₇	120.67	120.605	120.348	120.361	119.313
	521				
C ₇ -C ₂ -C ₃	118.59	118.256	118.404	118.384	120.863
	511				
C ₂ -C ₃ -C ₄	120.46	120.636	120.561	120.541	119.280
	982				
C ₃ -C ₄ -C ₅	120.78	120.971	120.963	120.779	120.434
	431				
C ₄ -C ₅ -C ₆	118.89	118.783	118.823	118.903	119.706
	539				
C ₅ -C ₆ -C ₇	120.78	120.856	120.854	120.928	120.408
	380				
C ₆ -C ₇ -C ₂	120.47	120.501	120.381	120.454	119.307
	151				
H ₈ -N ₁ -C ₂	114.58	115.505	117.058	114.885	110.430
	341				
H ₉ -N ₁ -C ₂	114.58	115.091	117.330	115.243	110.497
	121				

C ₂ -C ₃ -H ₁₀	119.41 870	119.273	119.439	119.488	120.222
H ₁₀ -C ₃ -C ₄	120.11 069	120.090	119.993	119.964	120.494
C ₃ -C ₄ -H ₁₁	119.17 359	119.115	119.084	119.120	119.303
H ₁₁ -C ₄ -C ₅	120.04 191	120.913	119.952	120.096	120.262
C ₄ -C ₅ -H ₁₂	120.55 316	119.640	120.641	120.526	120.161
H ₁₂ -C ₅ -C ₆	120.55 143	119.576	120.535	119.565	120.132
C ₅ -C ₆ -H ₁₃	120.04 089	120.040	120.012	119.931	120.253
H ₁₃ -C ₆ -C ₇	119.17 512	120.102	119.134	119.140	119.338
H ₁₄ -C ₇ -C ₂	119.41 929	120.129	119.285	119.157	120.304
H ₈ -N ₁ -H ₉	111.02 627	112.338	114.626	112.695	106.491

Angle dièdre (deg)						
C ₇	H ₈ -N ₁ -C ₂ -	-	-24.375	-25.384	-30.649	-39.133
		26.38466	24.375	15.139	18.454	25.154
C ₃	H ₉ -N ₁ -C ₂ -	26.4621	-176.594	-175.911	-176.387	-178.514
		3	176.816	176.460	176.139	178.463
C ₇	N ₁ -C ₂ -C ₆ -	177.139				
		24				
N ₁	C ₄ -C ₃ -C ₂ -	-				
		177.13492				

Tableau III.17 : Paramètres géométriques de l'aniline adsorbée dans les différents cas de substitutions et à l'état isolé.

III.6.Conclusion :

D'après les résultats obtenus, ce sont les groupements hydroxyles de la surface tétraédriques (dans le cas sans substitution et avec substitution) et le cation de Mg qui interviennent pour former des liaisons hydrogène et liaison covalente.

L'atome d'azote de l'aniline joue le rôle de donneur d'électron pour tout les cas étudiés ; en revanche les hydrogènes des groupements hydroxyles de la surface tétraédrique, dans les différents cas de substitution, jouent le rôle d'accepteurs d'électron.

Nous avons constaté que la base 6-31G** associée a la fonctionnelle B3LYP a fournit de meilleurs résultats pour le calcul de l'énergie d'optimisation. Par contre nous avons constaté que la différence d'énergie entre les différents cas de substitution est faible ; peut être que la position de l'atome substitué a un effet insignifiant sur l'énergie.

Conclusion Générale

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude théorique du processus d'adsorption d'une molécule organique sur une surface tétraédrique substituée d'un fragment d'argile « Dickite » qui appartient au groupe de la kaolinite.

On a simulé trois cas de substitution isomorphique sur ce fragment, deux atomes de silicium ont été remplacés par deux atomes d'Aluminium en trois positions différentes : en position 1-2, 1-3 et en position 1-4. L'excès de charge généré par cette substitution a été neutralisé par la présence d'un cation compensateur Mg^{2+} .

L'étude a été réalisée avec les méthodes de la chimie quantique, en particulier la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP avec différentes bases de calcul 6-31G, 6-31G* et 6-31G**.

Ce travail a pour but d'identifier les sites d'adsorption de l'aniline sur la surface de la Dickite et voir l'effet de la substitution isomorphique sur la conformation et les paramètres structuraux de la molécule adsorbée.

Il en ressort de cette étude :

- La principale différence réside dans la position de l'aniline à la surface du motif étudié.
- L'orientation de la molécule sur la surface correspond à l'interaction intermoléculaire entre l'aniline et le minéral.
- L'aniline est adsorbée principalement grâce à la formation d'une liaison chimique entre l'azote et le cation Mg^{2+} . En plus de l'apparition de multiples liaisons hydrogène entre le groupement amine NH_2 (donneur) et les groupements OH (accepteurs) de la surface tétraédrique.
- L'aniline est fortement stabilisée à la surface substituée en position 1-4.
- Comme on a constaté que la molécule est capable de couvrir l'intégralité de la cavité du cluster uniquement dans le cas de la substitution 1-4. Dans le cas de la substitution 1-2 et 1-3 la molécule est repoussée vers la bordure de la structure tétraédrique ce qui a permis la formation de liaisons hydrogène entre la molécule et les groupements OH de surface

- les énergies calculées dans la substitution 1-4 sont beaucoup plus faibles que celles calculées dans la substitution 1-2 et 1-3 ceci témoigne de la grande stabilité du système étudiée.

Etude théorique de l'adsorption de l'aniline sur la surface tétraédrique de la Dickite

Résumé :

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objet l'étude théorique de l'adsorption du polluant organique Aniline sur la surface tétraédrique de la Dickite. Nous avons simulé trois cas de substitution isomorphe sur ce fragment, deux atomes de silicium ont été remplacés par deux atomes d'Aluminium en trois positions différentes 1-2, 1-3 et 1-4. L'excès de charge généré par cette substitution a été neutralisé par la présence d'un cation compensateur Mg^{2+} . Les calculs quantiques basés sur la DFT ont été réalisés, utilisant la fonctionnelle B3LYP avec des bases 6-31G, 6-31G* et 6-31G**.

Les Mots clés : Simulation, Adsorption, Aniline, Dickite, DFT.

Abstract:

The work presented in this report has for object the theoretical study of the adsorption of the organic pollutant aniline on the tetrahedral surface of Dickite. We feigned three substitution cases isomorphique on this fragment, two atoms of silicon were replaced by two atoms of aluminum in three different positions 1-2, 1-3 and 1-4. The excess of charge generated by this substitution was compensated by the exchangeable Mg^{2+} . The quantum calculations based on the DFT were realized, using B3LYP functional with different basis 6-31G, 6-31G*, 6-31G**

Key words: Simulation, Adsorption, Aniline, Dickite, DFT.

ملخص:

العمل المقدم في هذه المذكرة الدراسة النظرية لإمتزاز الملوث العضوي الأنيلين على السطح رباعي (ديكيت) قمنا بحساب ثلاثة حالات على هذا النوع وذلك بتبديل ذراتان من السيلسيوم بالألومنيوم على نفس السطح مع اختلاف الوضعية 1-2 1-3 1-4. زيادة تحميل هذا التبديل عن طريق إضافة المغنيزيوم ولهذا تجري حساب نظرية استنادا على طريقة DFT (B3LYP/6-31G,6-31G*,6-31G**)

الكلمات المفتاحية: Dickite ، الامتزاز ، الأنيلين ، DFT

Présentée par : Bouanani Chahrazed.

Laboratoire des matériaux et catalyse (LMC), Département de chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Djilali Liabes, 22000 Sidi Bel Abbès.

E-mail :Bouanani.command@Gmail.com