

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

*Paix-Travail-Patrie*

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

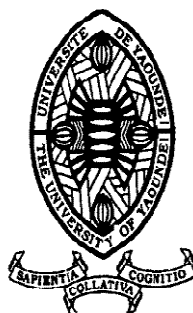
CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION  
DOCTORALE EN SCIENCES TECHNOLOGIE ET  
GEOSCIENCES

\*\*\*\*\*

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION  
DOCTORALE EN PHYSIQUE ET  
APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

B.P. 812 Yaoundé  
Email: crfd\_stg@uy1.uninet.cm



REPUBLIC OF CAMEROON

*Peace-Work-Fatherland*

\*\*\*\*\*

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY AND  
GEOSCIENCES

\*\*\*\*\*

RESEARCH AND POSTGRADUATE  
TRAINING UNIT FOR PHYSICS AND  
APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

P.O. Box : 812 Yaoundé  
Email: crfd\_stg@uy1.uninet.cm

LABORATOIRE DE MECANIQUE, MATERIAUX ET STRUCTURES

*Mechanical, Materials and Structures Laboratory*

OPTIMISATION PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE  
DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES CLUSTERS  
DE CARBONE ET DE FER, PUIS ÉTUDE AB-INITIO-  
DFT DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET  
OPTOÉLECTRONIQUES DES MOLÉCULES DE  
SUBSTANCES PHARMACEUTIQUES

Thèse soumise en vue de l'obtention du Doctorat/ PhD de Physique

Option : Sciences des Matériaux

Par :

NOUEMO Samuel  
Matricule : 91R009  
DEA Physique

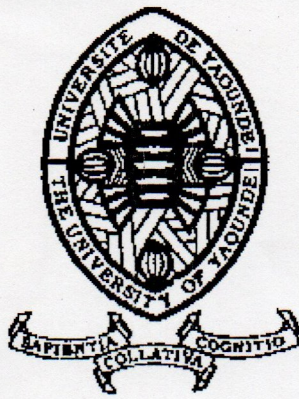
Sous la Codirection de :

Pr. J .M. B. NDJAKA  
*Professeur, Université Yaoundé I*

Pr. DOMNGANG Samuel  
*Professeur, Université Yaoundé I*



*Année 2019*



DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

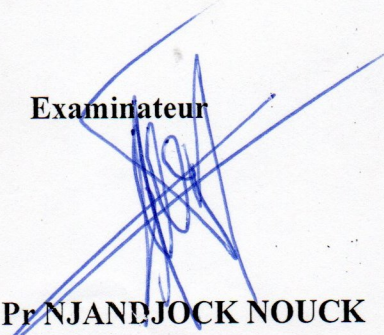
ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THÈSE DE  
DOCTORAT/Ph.D

Nous, Professeur **NJANDJOCK NOUCK Philippe** et Professeur **TABOD Charles TABOD**, respectivement Examineur et Président du jury de la Thèse de Doctorat/Ph.D de Monsieur **NOUEMO SAMUEL**, Matricule **91R009**, préparée sous la supervision du Professeur **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**, intitulée : « *Optimisation par Dynamique Moléculaire des propriétés structurales des clusters de carbone et de fer , puis étude Ab initio DFT des propriétés électroniques et optoélectroniques des molécules de substances pharmaceutiques* », soutenue le **vendredi, 05 Avril 2019**, en vue de l'obtention du grade de Docteur/Ph.D en Physique, Spécialité **Mécanique, Matériaux et Structures**, Option **Sciences des Matériaux**, attestons que toutes les corrections demandées par le jury de soutenance ont été effectuées.

En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le ..... **02 JUL 2020** .....

Examineur

  
Pr **NJANDJOCK NOUCK**  
**Philippe**

Le Président du jury

  
Pr **TABOD Charles TABOD**

Le Chef de Département de Physique



Pr **NDJAKA Jean-Marie**  
**Bienvenu**

## **DEDICACE**

*A mes feux parents Fomeku Kouam Eugène et Ndala Anne. Vous qui avez semé et n'avez pas récolté ; que vos âmes reposent en paix.*

## REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Mécanique, Structures et Matériaux du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I.

Je tiens à exprimer ma très profonde reconnaissance au Professeur NDJAKA Jean Marie Bienvenu, responsable du dit laboratoire et Chef de Département de Physique, pour avoir dirigé mes travaux de recherche et m'avoir toujours soutenu, afin que je travaille dans les meilleures conditions possibles, tant sur le plan scientifique qu'humain. Ses compétences scientifiques, son dynamisme et sa pédagogie ont guidé mes premiers pas de chercheur. Professeur, je vous remercie pour la confiance précieuse que vous m'avez accordée. Merci d'avoir cru en moi depuis l'obtention de la Licence de Physique.

Je tiens à remercier le Professeur DOMNGANG Samuel d'avoir au départ, donné sa caution morale, afin que je puisse m'inscrire en thèse, ainsi que pour son encadrement, ses conseils et ses remarques pertinentes, qui ont été d'un précieux apport pour la réalisation de mes travaux de recherche.

Que le Dr TCHOFFO Fidèle reçoive mes sincères remerciements, pour les discussions fructueuses que nous avons eues tout au long de ce travail.

Que les professeurs ZEKENG Serge Sylvain et WOAFU Paul et NJANJOCK NOUCK Philippe reçoivent mes remerciements pour leur encouragement permanent.

Quand aux Drs NANA Bonaventure et Geh Wilson Ejuh, vous avez su créer un climat familial qui m'a permis de persévérer ; je vous en suis reconnaissant.

Je remercie également le Professeur Dilip KANHERE de l'Université de Pune, pour sa contribution dans le choix du potentiel de Gupta.

J'adresse mes remerciements et ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont évalué mes travaux, ainsi qu'à tous les membres de jury qui ont accepté d'apporter leur expertise à la valorisation de ce travail.

Je remercie aussi l'ensemble des enseignants devant qui je suis passé depuis mes premiers pas à l'École jusqu'à ce jour.

Je tiens à remercier toutes les grandes familles Méguia- Tabu, Fomeku Kouam, Yong Mayap, Ndala, Tekeu Kali, monsieur Kwaham Claude et le cercle CALMY de Yaoundé qui m'ont été d'un soutien sans faille.

J'adresse également mes sincères remerciements au Dr MKOUNGA Pierre, pour sa solidarité sans faille et à Monsieur BAYAOLA Boniface pour son soutien.

J'adresse ainsi du plus profond de mon cœur, un grand merci à mon épouse NOUEMO née KUISSI Yvette et mes enfants, pour leur soutien et compréhension tout au long de ce travail.

Enfin je voudrais remercier tous mes amis et tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réussite de ce travail. Que chacun de vous trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

## TABLE DES MATIERES

|   |      |
|---|------|
| DEDICACE.....   | i    |
| REMERCIEMENTS.....  | ii   |
| TABLE DES MATIERES.....   | iii  |
| LISTES DES ABREVIATIONS.....  | vi   |
| LISTE DES FIGURES.....  | vii  |
| LISTE DES TABLEAUX.....   | x    |
| ABSTRACT.....   | xiii |
| INTRODUCTION GENERALE.....  | 1    |
| INTRODUCTION GENERALE.....  | 2    |
| CHAPITRE1. REVUE DE LA LITTÉRATURE.....   | 5    |
| Chapitre1. REVUE DE LA LITTÉRATURE.....   | 6    |
| 1.1. APERÇU SUR LES CLUSTERS HOMOGÈNES.....   | 8    |
| 1.1.1. Aperçu sur les clusters de carbone.....  | 8    |
| 1.1.2. APERÇU SUR LES CLUSTERS DE FER [24].....   | 12   |
| 1.2. GENERALITE SUR LES CLUSTERS HETEROGENES : LES<br>MOLECULES DE SUBSTANCES THERAPEUTIQUES.....           | 19   |
| 1.2.1. Généralité sur la molécule d'aspirine.....   | 19   |
| 1.2.2 La molécule d'Ibuprofène.....   | 21   |
| 1.2.3. Généralités sur les molécules de pyriméthamine et Sulfadoxine<br>.....                               | 22   |
| 1.2.4. Généralité sur les molécules d'Anthracène, d'Anthraquinone,<br>de Phénanthrène et de Quinoléine..... | 24   |
| 1.2.5. La quinoléine.....   | 28   |
| 1.3. Variation de l'énergie électronique totale avec la polarisabilité et le<br>moment dipolaire.....       | 30   |
| CHAPITRE 2. METHODOLOGIE.....   | 33   |
| Chapitre 2. METHODOLOGIE.....   | 34   |
| 2.1. La dynamique moléculaire.....  | 34   |
| 2.1.1. Équations du mouvement.....  | 35   |

|   |     |
|---|-----|
| 2.1.3. Discrétisation. Algorithme de Verlet.....  | 37  |
| 2.1.4. Thermostats T et P .....   | 39  |
| 2.1.4. Technique de calcul.....   | 41  |
| 2.2. La mécanique quantique .....   | 41  |
| 2.2.1. Différentes approximations.....  | 41  |
| 2.2.2. L'Hamiltonien généralisé.....  | 44  |
| 2.2.3. La méthode Hartree Fock.....   | 45  |
| 2.2.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité .....   | 46  |
| 2.3. Le code Gaussian .....   | 58  |
| 2.3.1. Optimisation géométrique.....  | 58  |
| 2.3.2. Optimisation des fréquences harmoniques vibrationnelle .....   | 59  |
| 2.3.3. Analyse de population.....   | 62  |
| 2.4. Technique de simulation .....  | 64  |
| 2.5. Les bases d'orbitales atomiques.....   | 65  |
| 2.5.1. Classification des bases d'orbitales .....   | 65  |
| 2.5.2. Les autres types de base atomiques .....   | 67  |
| 2.6. Les effets de solvation.....   | 67  |
| 2.7. L'effet Raman .....  | 69  |
| 2.7.4. Intensités Raman .....   | 75  |
| CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....   | 79  |
| 3.1. Propriétés structurales et énergétiques des clusters de carbone et de fer.....                           | 80  |
| 3.1.1. Propriétés des clusters de carbone [200].....  | 80  |
| 3.1.2. Propriétés des clusters de fer [206].....  | 90  |
| 3.2. Etude ABINITIO-DFT des propriétés électroniques et optoélectroniques des substances pharmaceutiques..... | 100 |
| 3.2.1. Etude des propriétés physicochimiques de la molécule d'aspirine [223] .....                            | 100 |
| 3.2.2. Etude des propriétés physico-chimiques de la molécule d'ibuprofène [223].....                          | 113 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.2.3. Similarité dans le comportement des molécules d'aspirine et d'ibuprofène dans différents milieux. .... | 126 |
| 3 .3. Les propriétés optoélectroniques des molécules des substances pharmaceutiques.....                      | 126 |
| 3.3.1. Les propriétés optoélectriques d'une molécule .....  | 126 |
| 3.3.2. Les propriétés optoélectroniques de la molécule de Pyriméthamine [238].....                            | 127 |
| 3.3.3. Propriétés optoélectriques de la molécule de sulfadoxine [238] [250]. ....                             | 130 |
| 3.3.4 .Les propriétés des molécules d'Anthracène, d'antraquinone, de Phénantrène et de Quinoléine[240] . .... | 131 |
| 3.3.4. Le gap HUMO-LUMO Energie.....  | 135 |
| CONCLUSION GENERALE.....  | 140 |
| BIBLIOGRAPHIE .....   | 143 |
| LISTE DE PUBLICATIONS UTILISEES DANS CETTE THESE.....   | 163 |
| 1. ARTICLES INDEXES DANS SCOPUS OU ELSEVIER .....   | 163 |
| 2 AUTRE REVUE .....   | 163 |
| ANNEXES .....   | 164 |

## LISTES DES ABREVIATIONS

|               |  |
|---------------|--|
| <b>MD</b>     | Molecular Dynamic  |
| <b>DFT</b>    | Density FunctionnalTheory  |
| <b>RHF</b>    | Restricted Hartree Fock  |
| <b>B3LyP</b>  | Beck's exchange correction functional which is based on LDA, GGA,<br>L, Y,P and Vosko, Wilk and Nursair correlation functional |
| <b>CHELPG</b> | Charges from Electrostatic Potentials using a Grif based method  |
| <b>HOMO</b>   | Hight Occupied Molecular Orbitals  |
| <b>LUMO</b>   | Low Unoccupied Molecular Orbitals  |
| <b>ADN</b>    | Acide Dexocyribonucléïque  |
| <b>IRM</b>    | Imagerie De Résonance Magnétique   |
| <b>SIDA</b>   | Syndrôme Immuno Déficience Acquis  |
| <b>PI</b>     | Potentiel D'ionisation   |
| <b>PBL</b>    | Peripheral blood lymphocytes   |
| <b>PFDHFR</b> | Plasmodium falciparum dihydrofolate reductase  |
| <b>AE</b>     | Electronic Affinity  |
| <b>LDA</b>    | Local Density Approximation  |
| <b>GGA</b>    | Generalize Gradient Approximation  |
| <b>VIH</b>    | Virus de l'humino-déficent   |
| <b>LSDA</b>   | Local spin density approximation   |
| <b>HGGA</b>   | Hybrid Generalize Gradient Approximation   |
| <b>HMGGA</b>  | Hybrid Meta Generalize Gradient Approximation  |
| <b>MEP</b>    | Molecular Electrostatic Potential  |
| <b>NPO</b>    | Natural Bond Orbitals  |
| <b>NHO</b>    | Natural Hybrid Orbitals  |
| <b>OPTG</b>   | Orbitals Primitives type Gaussian  |
| <b>IR</b>     | Infra-rouge  |



## LISTE DES FIGURES

|   |    |
|---|----|
| <i>Figure 1. 1 : a) Couche de graphène</i> .....  | 8  |
| <i>( b) Empilement de trois couches de graphène</i> .....   | 8  |
| <i>Figure 1. 2 : Réseau réel du graphène</i> .....  | 9  |
| <i>Figure 1. 3 : Structure du diamant</i> .....   | 10 |
| <i>Figure 1. 4 : fullerène</i> .....  | 25 |
| <i>Figure 1. 5 : nanotube</i> .....   | 10 |
| <i>Figure 1. 6 : Atome encapsulé [16]</i> .....   | 11 |
| <i>Figure 1. 7 : Structure de l'état fondamental des clusters de Fe<sub>n</sub>, n = 2 à 9 [54]</i> .....   | 16 |
|   |    |
| <i>Figure 2.1. Représentation de la densité électronique pour une molécule de benzène dans son état fondamental.</i> .....  | 47 |
| <i>Figure 2.2. Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohm-Sham</i> .....  | 53 |
| <i>Figure 2.3. Schéma d'optimisation géométrique pour Gaussian</i> .....  | 59 |
|   |    |
| <i>Figure 3.1. Différentes configurations initiales du C<sub>20</sub>: a) configuration ligne, b) configuration cage, c) configuration cercle, d) configuration cylindre, e) configuration boule, f) configuration nœuds de papillon.</i> ..... | 82 |
| <i>Figure 3.2. Transformation de l'agrégat de C<sub>20</sub></i> .....  | 82 |
| <i>Figure 3. 3. Configuration optimisée du C<sub>20</sub> vue sous deux angles.</i> .....   | 83 |
| <i>Figure 3. 4. Différentes configurations initiales du C<sub>32</sub> a) configuration ligne, b) première configuration cage, c) deuxième configuration cage d) configuration cylindre.</i> .....  | 84 |
| <i>Figure 3. 5. Transformation de l'agrégat de C<sub>32</sub> au cours du temps</i> .....   | 84 |
| <i>Figure 3. 6. Configuration optimisée du C<sub>32</sub> vue sous deux angles</i> .....  | 84 |
| <i>Figure 3. 7. Variation de l'énergie des clusters de carbone en fonction du nombre d'atomes.</i> .....  | 87 |
| <i>Figure 3. 8. Variation de la distance interatomique C-C dans les clusters de carbone en fonction du nombre d'atomes</i> .....  | 88 |
| <i>Figure 3. 9. Structures de l'état fondamental des géométries des clusters de carbone tel que prédites par la MD à l'aide du potentiel de Gupta</i> .....   | 90 |
| <i>Figure 3. 10. Différentes structures de l'état fondamental des clusters de Fer</i> .....   | 96 |
| <i>Figure 3.11. Energie de l'état fondamentale des clusters de fer en fonction du nombre du nombre d'atome : la courbe en interrompue est celle obtenue à partir de nos simulations.</i> .....  | 98 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 3.12. <i>Distance interatomique des clusters de Fer en fonction du nombre d'atomes</i> .....   | 99  |
| Figure 3.13. <i>Structure de l'état fondamental de Fe<sub>20</sub></i> Figure 3. 14. <i>Étapes de transformation de</i> .....               | 100 |
| Figure 3.15. <i>Molécule optimisée d'aspirine</i> .....   | 101 |
| Figure 3. 16 <i>Spectre vibrationnel IR de la molécule d'aspirine dans le gaz obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G**</i> .....               | 110 |
| Figure 3. 17. <i>Spectre vibrationnel IR de la molécule d'aspirine dans l'eau obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*</i> .....                | 110 |
| Figure 3. 18 <i>Spectre vibrationnel IR de la molécule d'aspirine dans l'ethanol obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*</i> .....             | 110 |
| Figure 3. 19 <i>Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans le gaz obtenu avec la méthode RHF/6-31+G*</i> .....       | 111 |
| Figure 3. 20 <i>Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans le gaz obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*</i> .....     | 111 |
| Figure 3. 21. <i>Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans l'eau obtenu avec la méthode RHF/6-31+G*</i> .....       | 111 |
| Figure 3. 22 <i>Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans l'eau obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*</i> .....      | 112 |
| Figure 3. 23 <i>Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans l'ethanol obtenu avec la méthode RHF/6-31+G*</i> .....    | 112 |
| Figure 3. 24. <i>Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans l'ethanol obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*</i> ..... | 112 |
| Figure 3. 25. <i>Molécule d'ibuprofène optimisée</i> .....  | 113 |
| Figure 3. 26. <i>Spectre vibrationnel IR de la molécule d'Ibuprofène dans le gaz obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*</i> .....             | 123 |
| Figure 3. 27. <i>Spectre vibrationnel IR de la molécule d'Ibuprofène dans l'eau obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*</i> .....              | 123 |
| Figure 3. 28. <i>Spectre vibrationnel IR de la molécule d'Ibuprofène dans l'ethanol obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*</i> .....          | 123 |
| Figure 3. 29. <i>Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans le gaz obtenu avec la méthode RHF/6-31+G*</i> .....    | 124 |
| Figure 3. 30. <i>Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans le gaz obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*</i> .....  | 124 |
| Figure 3. 31 <i>Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans l'eau obtenu avec la méthode RHF/6-31+G*</i> .....      | 124 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure 3. 32. Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans l'eau obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*.....   | 125 |
| Figure 3. 33. Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans l'éthanol obtenu avec la méthode RHF/6-31+G*.....   | 125 |
| Figure 3. 34. Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans l'éthanol obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G*.....   | 125 |
| Figure 3. 35. Molécules présentées sous format tube.....  | 132 |
| Figure 3. 36 Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de pyriméthamine à l'échelle RHF/6-311++G**.....  | 136 |
| Figure 3. 37. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de pyriméthamine à l'échelle B3LYP/6-311++G**.....   | 136 |
| Figure 3. 38. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de sulfadoxine à l'échelle RHF/6-311++G**.....   | 137 |
| Figure 3. 39. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de sulfadoxine à l'échelle B3LYP/6-311++G**.....   | 137 |
| Figure 3. 40. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de 4-(4-amino Phenyl) Quinoléine obtenues en utilisant les méthodes RHF/6-31pG**, B3PW91/6-31pG** et B3LYP/6-31pG**..... | 138 |
| Figure 3. 41. HOMO et LUMO pour la molécule de Phénanthrene obtenu en utilisant les méthodes RHF/6-31+G**, B3PW91/6-31+G** et B3LYP/6-31+G**.....   | 139 |

## LISTE DES TABLEAUX

|  |     |
|--|-----|
| Tableau 3.1. <i>Paramètres de Gupta pour le Carbone</i> .....  | 80  |
| Tableau 3.2. <i>Distance interatomiques, énergies de l'état fondamental, groupes de symétrie pour les clusters de carbone</i> .....  | 85  |
| Tableau 3.3. <i>Paramètres de Gupta pour le fer</i> .....  | 91  |
| Tableau 3.4. <i>Potentiel, longueurs des liaisons et énergie de l'état fondamental.</i> .....  | 91  |
| Tableau 3.5. <i>Paramètres géométriques de la molécule d'aspirine</i> .....  | 101 |
| Tableau 3.6. <i>Moment dipolaire (<math>\mu</math>) et énergie électronique avec ou sans correction d'énergie au point zéro, avec correction d'énergie de la molécule d'aspirine</i> .....   | 104 |
| Tableau 3.7. <i>Polarisabilité moyenne et anisotropie de la molécule d'aspirine en phase gazeuse, eau et l'éthanol utilisant les méthodes RHF/6-31+G* et B3LYP/6-31+G*</i> .....   | 105 |
| Tableau 3.8. <i>Fréquences vibrationnelles IR de la molécule d'aspirine en phase gazeuse, dans l'eau et l'éthanol obtenues avec les méthodes RHF/6-31+G* et B3LYP/6-31+G*</i> .....  | 106 |
| Tableau 3.9. <i>Fréquences vibrationnelles IR et leur description approximative de la molécule d'aspirine en phase gazeuse, dans l'eau et l'éthanol obtenues avec les méthodes RHF/6-31+G* et B3LYP/6-31+G*</i> .....                        | 107 |
| Tableau 3.10. <i>Paramètres géométriques de la molécule d'ibuprofène</i> .   | 113 |
| Tableau 3.11. <i>Moment dipolaire (<math>\mu</math>) et énergie électronique avec ou sans correction d'énergie au point zéro, avec correction d'énergie pour la molécule d'ibuprofène</i> .....  | 116 |
| Tableau 3.12. <i>Polarisabilité moyenne et anisotropie de la molécule d'ibuprofène en phase gazeuse, eau et l'éthanol obtenues en utilisant les méthodes RHF/6-31+G* et B3LYP/6-31+G*</i> .....  | 118 |
| Tableau 3.13. <i>Fréquences vibrationnelles IR de la molécule d'ibuprofène en phase gazeuse, dans l'eau et l'éthanol obtenues à l'échelle RHF/6-31+G* et B3LYP/6-31+G*</i> .....   | 119 |
| Tableau 3.14. <i>Fréquences vibrationnelles IR et leur description approximative de la molécule d'ibuprofène en phase gazeuse, dans l'eau et l'éthanol obtenues aux niveaux RHF/6-31+G* et B3LYP/6-31+G* de la théorie.</i> .....            | 120 |
| Tableau 3.15. <i>Certaines propriétés de la molécule de pyriméthamine obtenu à partir des niveaux RHF et B3LYP de la théorie aux phases gazeuse et solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G** : <math>\mu</math> est le moment</i> |     |

dipolaire ;  $(\alpha)$  est la valeur moyenne de polarisation et  $\beta_{mol}$  est l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre de la molécule [139, 140]

..... 128

Tableau 3. 16. Propriétés optoélectriques de la molécule de pyriméthamine obtenu aux niveaux RFH et B3LYP de la théorie aux phases gazeuse et solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G\*\* :  $P$  est la densité de polarisation ;  $E$  est le champ électrique moyen ;  $\chi$  est la susceptibilité électrique ;  $\eta$  est l'index de réfraction ;  $\epsilon$  est la constante diélectrique de la molécule et  $D$  est l'amplitude du vecteur déplacement..... 129

Tableau 3. 17. Certaines propriétés de la molécule de sulfadoxine obtenu à partir des méthodes RFH et B3LYP aux phases gazeuse et solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G\*\* :  $\mu$  est le moment dipolaire ;  $(\alpha)$  est la valeur moyenne de polarisation et  $\beta_{mol}$  est l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre de la molécule [139, 140 ]..... 130

Tableau 3. 18. Propriétés optoélectrique de la molécule de sulfadoxine obtenu à partir des méthodes RFH et B3LYP aux phases gazeuse et solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G\*\* :  $P$  est la densité de polarisation ;  $E$  est le champ électrique moyen ;  $\chi$  est la susceptibilité électrique ;  $\eta$  est l'indice de réfraction ;  $\epsilon$  est la constante diélectrique de la molécule et  $D$  est l'amplitude du vecteur déplacement..... 131

Tableau 3. 19. Propriétés électroniques et optoélectriques des molécules d'anthracène, d'anthraquinone, de phénanthrène et de quinoléine ..... 133

# Résumé

Dans la première partie de ce travail, nous avons développé un code de Dynamique Moléculaire classique, dans lequel les interactions entre particules du système étudié sont décrites par le potentiel de Gupta. Ce code a été validé en reproduisant les travaux de Brenner et Kanhere. Ensuite, nous avons utilisé ce code pour investiguer les propriétés structurales et énergétiques de l'état fondamental des clusters de carbone contenant de 3 à 120 atomes, ainsi que de fer constitués de 2 à 100 atomes. Nos calculs ont montré qu'en utilisant le potentiel de Gupta, la configuration optimisée est indépendante du choix de la configuration initiale. De plus, nos résultats ont montré un comportement linéaire de l'énergie de l'état fondamental d'un cluster en fonction du nombre  $N$  d'atomes constituants ; et pour chaque type de clusters étudié, nous avons établi la relation analytique correspondante ; cela constitue un résultat novateur, qui peut être utile pour la prédiction de la forme, la symétrie et les propriétés d'un cluster inconnu de carbone (ou de fer).

Dans la seconde partie de ce travail, à l'aide de la RHF et la DFT implémentées dans le code Gaussian, nous avons investigué les propriétés électroniques et optoélectroniques des molécules d'anthracène, d'anthraquinone, de phénanthrène, de quinoléine, de sulfadoxine et de pyriméthamine. Nous avons observé que ces molécules ont des valeurs élevées d'hyperpolarisabilité, de la susceptibilité électrique et de l'indice de réfraction, ainsi qu'une faible valeur de la permittivité diélectrique. Par ailleurs, l'acide 2-(4-aminophényl) quinoléine, 4-(4-aminophényl) quinoléine, l'anthracène et l'anthraquinone sont des matériaux organiques très bons semiconducteurs, tandis que le phénanthrène est un supraconducteur prometteur. Au niveau de la théorie RHF/6-331++G\*\*, nous avons montré que les propriétés optoélectroniques des molécules de pyriméthamine et sulfadoxine ne sont pas affectées par la solvatation. Par contre, le niveau de la théorie B3LYP/6-331++G\*\* a montré que le moment dipolaire, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre, la densité de polarisation, le champ électrique moyen et l'amplitude du vecteur de déplacement de la molécule de sulfadoxine sont affectés par la solvatation, tandis que cette dernière n'a aucun effet sur la susceptibilité diélectrique, la constante diélectrique, et l'indice de réfraction de cette même molécule.

L'optimisation géométrique et l'analyse de l'intensité Infra-rouge vibrationnelle des molécules d'aspirine et d'ibuprofène ont été faites en utilisant les méthodes RHF/6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\*. Dans les deux cas, nos calculs ont montré qu'un certain transfert de charge a eu lieu lors du passage de la phase gazeuse à la phase solvatée.

**Mots clés** : Cluster de carbone ou de fer; Dynamique moléculaire; Potentiel de Gupta; Calcul ab initio; Théorie de la fonctionnelle de la densité; Propriétés électroniques et optoélectroniques; Molécule thérapeutique.

## ABSTRACT

In the first part of this work, we have developed a classical Molecular Dynamics code, in which the interactions between particles of the studied system are described by Gupta's potential. This code has been validated by reproducing the works of Brenner and Kanhere. Then, we used this code to investigate the structural and energetic properties of the ground state of carbon clusters containing from 3 to 120 atoms, as well as iron consisting of 2 to 100 atoms. Our calculations have shown that by using Gupta's potential, the optimized configuration is independent of the choice of the initial configuration. In addition, our results showed a linear behavior of the ground state energy of a cluster as a function of the number  $N$  of constituent atoms; and for each type of cluster studied, we established the corresponding analytic relationship; this is an innovative result, which can be useful for predicting the shape, symmetry and properties of an unknown carbon (or iron) cluster.

In the second part of this work, using RHF and DFT methods implemented in the Gaussian 03W (2004) code, we investigated the electronic and optoelectric properties of the anthracene, anthraquinone, phenanthrene, quinoline and sulfadoxine molecules and pyrimethamine. We observed that these molecules have high values of hyperpolarizability, electrical susceptibility and refractive index, as well as a low value of the dielectric permittivity. On the other hand, 2- (4-aminophenyl) quinoline, 4- (4-aminophenyl) quinoline, anthracene and anthraquinone are very good organic semiconductors, while phenanthrene is a promising superconductor. At RHF / 6-311 ++ G \*\* level of theory, we showed that the optoelectrical properties of the pyrimethamine and sulfadoxine molecules are unaffected by solvation.

On the other hand, the B3LYP / 6-311 ++ G \*\* level of theory showed that the dipole moment, the polarizability, the first molecular hyperpolarizability, the polarization density, the average electric field and the displacement vector of sulfadoxine are affected by solvation, while solvation has no effect on the dielectric susceptibility, the dielectric constant, and the refractive index of the same molecule.

Geometric optimization and vibrational infra-red intensity analysis of aspirin and ibuprofen molecules were performed using RHF / 6-31 + G \* and B3LYP / 6-31 + G \* methods. In both cases, our calculations showed that a certain charge transfer took place during the transition from the gaseous phase to the solvated phase.

**Key words:** Carbon or iron cluster; Gupta Potential; Molecular dynamics; Ab initio calculation; Density functional Theory; Electronic and optoelectronic properties; Therapeutic molecules.

**INTRODUCTION GENERALE**



## INTRODUCTION GENERALE

L'Homme dans son histoire a toujours cherché à maîtriser l'environnement dans lequel il évolue, afin d'en tirer le nécessaire à la pérennisation de son espèce. C'est ainsi que pour combler ses besoins l'Homme a développé au fil du temps, des outils de plus en plus complexes et variés lui permettant de domestiquer de façon continue la nature. Dans ce contexte, la recherche du savoir apparaît comme une des plus belles réalisations humaines à vocation universelle, contribuant au quotidien de façon inéluctable, à augmenter et compléter le livre infini de la Connaissance du monde dans lequel l'Homme évolue, et à donner un éclairage particulier aux phénomènes physiques qui s'y produisent. Plus nous cherchons à maîtriser les concepts basés sur les fondements même de la science de la matière, davantage nous découvrons d'autres phénomènes physiques contribuant à l'approfondissement de notre savoir. Quand les dimensions spatiales de leurs blocs de construction tombent dans le domaine du nanomètre, plusieurs propriétés physicochimiques ne changent pas seulement significativement comparées aux valeurs de la matière condensée macroscopique, mais sont fortement dépendantes de la morphologie et de la taille des particules. Ceci est lié aux effets quantiques, qui deviennent très prononcés pour des particules à l'échelle nanométrique. C'est l'une des raisons pour lesquelles, les matériaux nanostructurés sont souvent considérés comme étant la clé des technologies du futur [1]

Le fait que plusieurs propriétés dépendent fortement de la taille du système, ouvre la possibilité de construire de nouveaux matériaux ayant des propriétés uniques, dans le but de satisfaire certains besoins spécifiques. Un exemple saillant de ceci est le gap optique qui dans certains matériaux, peut être modulé en changeant la taille du système. Dès lors, il devient possible de construire des pièces électriques qui émettent la lumière à partir de toute partie désirée du spectre visible dont on a besoin [2]. Même s'il est indispensable de créer dans un travail de recherche, des modèles physiques de plus en plus complexes et novateurs pour accomplir cette tâche, le commun des mortels n'est pas à même de comprendre l'utilité d'un tel travail. En effet, la valorisation de ces travaux reste confinée à des spécialistes du domaine et les enjeux qui en découlent ne sont pas toujours évidents. Les nanosciences et les nanotechnologies sont des développements révolutionnaires de la science et de la technologie évoluant à un rythme très rapide. Elles sont apparues comme nécessaires en raison du besoin de fabriquer des matériaux ayant des propriétés nouvelles et améliorées, susceptibles d'affecter pratiquement tous les domaines scientifiques : Physique, chimie, biologie, santé et autres champs interdisciplinaires de l'ingénierie, à l'interface entre la recherche fondamentale et appliquée. Dans la terminologie actuelle, les particules ayant la taille dans la gamme de 5-100nm sont usuellement considérées comme étant des nanoparticules ou agrégats (clusters). Les nanoparticules constituent donc un ensemble d'atomes de l'ordre de quelques dizaines à plusieurs centaines de milliers d'atomes ( $10^2 < N < 10^7$ ) [3]. Ces ensembles comportent ainsi un grand nombre d'atomes et les effets quantiques dus à la taille ne sont pas encore perceptibles. Le but de cette introduction est d'essayer de donner un cadre général et compréhensible de la position et de l'intérêt du travail de thèse développé dans les chapitres qui vont suivre, modeste contribution au livre sus-cité.

La connaissance à un niveau atomique, des aspects structuraux et dynamiques des systèmes organisés est particulièrement importante pour mieux comprendre les fonctions de ces édifices moléculaires complexes. L'obtention des détails microscopiques par des techniques expérimentales conventionnelles s'avère impossible dans de nombreux cas. Grâce à l'outil informatique, de nombreux algorithmes performants ont été développés, permettant ainsi l'étude d'assemblages supermoléculaires de complexité croissante et par conséquent l'accès à leur détail microscopique par la théorie. Ces études permettent ainsi d'une part, de lier les propriétés microscopiques des atomes aux propriétés macroscopiques des molécules et des agrégats et d'autre part, de mieux comprendre leur comportement sur le plan macroscopique. En effet, la grande variété de phénomènes physiques est gouvernée par les interactions électrostatiques. Ainsi, la polarisabilité et le dipôle électrique qui caractérisent globalement les propriétés électriques microscopiques d'un matériau ou système apparaissent comme des grandeurs fondamentales pour comprendre les propriétés des atomes, des molécules, et des agrégats. Elles permettent de comprendre les effets d'interactions interatomiques ou intermoléculaires et les effets d'interaction matière-rayonnement qui, pour le dernier cas, conduisent à l'échelle macroscopique aux propriétés optiques des milieux [4]. Il est donc important, pour mieux comprendre ces effets, de pouvoir étudier la polarisabilité et le dipôle permanent de ces matériaux ou systèmes.

Nous avons constaté qu'en Afrique, le Paludisme cérébral et les maladies dites « inflammatoires » ou abcès constituent 60% des décès au sein de la population, c'est dire que le problème n'est résolu qu'à environ 40%. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de travailler sur les molécules pharmaceutiques notamment les molécules d'aspirine, d'anthracène, d'antraquinone, d'ibuprofène, de phénanthrène, de pyriméthamine, de quinoléine et de sulfadoxine. En effet, il a été démontré que les cellules croissent sur les nanotubes de carbone sans subir de toxicité [5]. Nous pensons donc que si ces molécules sont encapsulées dans les nanostructures telles que les nanofullérènes et les nanotubes, elles pourront être transportées par ces dernières jusqu'au cerveau en ce qui concerne les molécules antipaludiques, ou jusque dans les parties du corps en inflammation (tumeur ou douleur), pour ce qui concerne les molécules anti-inflammatoires, avant d'être libérées. Elles seront ainsi, plus efficaces dans le traitement. Ainsi, cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche dont l'objectif à long terme est d'élucider l'effet de l'encapsulation des molécules thérapeutiques susmentionnées, dans les clusters de fer ou de carbone. Pour ce faire, notre travail consistera dans un premier temps, à développer un code de dynamique moléculaire classique utilisant le potentiel de Gupta [6] et nous permettant d'étudier les propriétés structurales des clusters de carbone ou de fer. Par la suite, nous utiliserons le package Gaussian 03W (2004) [7], qui est un code de simulations ab initio implémentant entre autres la méthode de Hartree Fock Restreinte (RHF) ainsi que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), pour investiguer les propriétés électroniques et optoélectriques des molécules des dites substances thérapeutiques. L'effet de l'encapsulation fera l'objet de travaux ultérieurs.

Le manuscrit de notre thèse est subdivisé en trois chapitres, comme suit:

Le chapitre 1 présente d'abord quelques rappels généraux sur les différentes familles d'agrégats, ainsi que sur les différentes caractéristiques et propriétés existantes des clusters étudiés. Par la suite, nous exposons les raisons qui justifient notre choix pour les types d'agrégats étudiés (carbone et fer).

Le chapitre 2 est consacré à la description de la méthodologie mise en œuvre. Nous y décrivons les méthodes de dynamique moléculaire, de Hartree Fock et enfin, celle de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le chapitre 3 présente les résultats numériques obtenus. Nous décrivons tout d'abord les caractéristiques structurales des clusters de carbone ou de fer obtenus par optimisation géométrique, en les comparant à celles obtenues expérimentalement ou théoriquement par d'autres auteurs. Nous présentons ensuite les propriétés électroniques et optoélectroniques des molécules de substances thérapeutiques.

CHAPITRE1. REVUE DE LA LITTÉRATURE

## Chapitre1. REVUE DE LA LITTÉRATURE

Durant les deux dernières décennies, il a été reconnu tant théoriquement qu'expérimentalement, que les molécules complexes et les clusters atomiques ont des propriétés uniques qui font d'eux un nouveau domaine de la recherche en physique bien différent de ceux de l'atome et de l'état solide [8]. La connaissance détaillée de la structure électronique et de la structure ionique des molécules complexes simples (uniques) et des nano-clusters peut être essentielle pour des applications pratiques diverses telles que, la formation de nouveaux matériaux, de nouvelles nanostructures, la conception des médicaments et des espèces biologiques actives, ainsi que pour la compréhension des issues fondamentales telles que le fonctionnement des lois quantiques et thermodynamiques dans des systèmes à l'échelle nanométrique ou les mécanismes pour la formation des systèmes complexes multiatomiques.

L'exigence de la compréhension des principes d'assemblage et de fonctionnement des systèmes complexes multiatomiques tels que les biomolécules ou les nanoclusters est importante en microélectronique, en biochimie, et dans l'industrie pharmaceutique [9]

Les problèmes de l'organisation libre, de l'assemblage libre et du fonctionnement des agrégats complexes multiatomiques et leurs interactions ont été étudiés tant théoriquement qu'expérimentalement, dans un nombre élevé d'articles, partant de plusieurs perspectives. Ces problèmes peuvent être réduits à un problème d'interaction d'un nombre limité d'atomes dans une molécule complexe, ou même à l'interaction d'un atome simple ou ion, avec un fragment quelconque d'une molécule complexe (un centre actif responsable d'une certaine fonction), ou une structure d'agrégat ou cluster. Dès lors, pour espérer la réalisation d'une vraie découverte dans ce champ, il faut être capable de faire les expériences et les prédictions théoriques des propriétés des systèmes contenant environ 100 atomes, ou qui peuvent posséder un nombre d'atomes légèrement supérieur ou légèrement inférieur à cette limite. Avec cette connaissance en main, l'on peut alors progresser vers la compréhension ab initio détaillée des propriétés des systèmes multiatomiques grands, des biomolécules (protéines, ADN), qui sont constitués typiquement de petits fragments (amino acides ou bases) dont les structures et interactions n'impliquent pas plus de 100 atomes [8, 10]. De nos jours, ces structures sont sujets de nombreuses études théoriques et expérimentales très intenses dans de nombreux laboratoires de physique, biologie et institutions à travers le monde. Pour l'étude de ces objets, une variété de méthodes a été utilisée. Grâce à ces efforts, une grande quantité de données sur les propriétés physiques, chimiques, ou biologiques des systèmes complexes multiatomiques a pu être obtenue.

En divisant un solide de plus en plus finement, il perd progressivement ses propriétés physico-chimiques [11] volumiques. Cependant, le corps ainsi obtenu ne possède ni les propriétés d'un liquide, ni celles d'un gaz. Il est dans un nouvel état de la matière : celui de l'agrégat ou cluster en anglais, qui est un groupe d'atomes reliés entre eux par des forces interatomiques. Les agrégats peuvent être homogènes, c'est-à-dire composés d'un seul type d'atomes ou de molécules (par exemple :  $\text{Na}_n$ ,  $\text{Fe}_n$ ,  $\text{C60}_n$  ...) ou hétérogènes, c'est-à-dire composés de plusieurs types d'atomes ou de molécules (par exemple :  $\text{CH}_n\text{Cl}_m$ , les substances

*pharmaceutiques*). Selon le type de liaison assurant la cohésion de l'édifice moléculaire, les agrégats sont classés en quatre groupes :

- Les agrégats ioniques, constitués d'atomes ou de molécules où les électrons restent localisés sur les différents constituants, tandis que la liaison est de nature ionique et les interactions entre les éléments les plus électronégatifs et les éléments les moins électronégatifs sont de type électrostatique.

- Les agrégats covalents, constitués d'atomes ou de molécules dont les électrons sont partiellement délocalisés et les liaisons entre les différents constituants sont de type covalent.

- Les agrégats de Van der Waals, constitués d'amas d'atomes ou de molécules dont les électrons sont localisés et les interactions peuvent être dues aux différentes forces : forces de Keesom (entre molécules polaires), de Debye (entre molécules polaires et dipôles induits), de London (entre dipôles instantanés) et de type Van der Waals. Ces interactions sont faibles et de courte portée (c'est le cas par exemple des agrégats à liaison hydrogène et les agrégats de gaz rare).

- Les agrégats métalliques constitués d'atomes reliés entre eux par des interactions électrostatiques entre les électrons de valence délocalisés sur l'ensemble de l'agrégat et les atomes ionisés.

Les agrégats ont des propriétés distinctes à la fois de celles observées à l'état massif et de celles des gaz atomiques ou moléculaires [12]. Les agrégats présentent des propriétés intéressantes. La plupart des propriétés spécifiques aux agrégats sont liées au fait que la majorité de leurs atomes sont en surface : un agrégat compact de 20 atomes comporte 19 atomes en surface et un agrégat d'une centaine d'atomes peut comporter jusqu'à 80 atomes en surface.

D'autres propriétés proviennent de l'insaturation de leurs liaisons électroniques. La forte réactivité chimique, qui en résulte, fait des agrégats des outils très efficaces pour l'étude de l'état solide et pour la chimie industrielle. Ils sont utilisés pour faire croître des cristaux, pour fabriquer des catalyseurs chimiques sélectifs, ainsi que de nouveaux matériaux avec des propriétés électroniques et magnétiques bien définies. Les matériaux ainsi créés pourraient améliorer les performances de produits aussi divers que les lasers, les films photographiques, les phosphores électrosensibles ou les disques magnétiques. L'étude théorique des clusters permet d'interpréter, de comprendre les résultats expérimentaux existants et d'étudier leurs propriétés difficilement accessibles expérimentalement.

Les agrégats constitués d'un ensemble d'atomes ou de molécules identiques sont des systèmes idéaux pour étudier les propriétés de la matière; en particulier, pour étudier l'évolution de ses propriétés en fonction de la taille de l'édifice. En variant le nombre de particules constitutives, il est possible d'étudier des propriétés spécifiques comme le potentiel d'ionisation, l'énergie de liaison, la température de transition de phase ou d'autres phénomènes liés au fait que le système est de taille finie, pouvant aller de l'atome jusqu'au solide [13].

Un aspect, actuellement étudié avec beaucoup d'efforts, concerne la stabilité de ces systèmes de taille finie par rapport à un excès de charge et à une énergie interne élevée, ainsi que les différentes formes et voies de fragmentation. La stabilité des agrégats dépend de leur taille, de leur charge, de leur température et des propriétés spécifiques de leurs constituants. Si la charge dépasse une certaine valeur critique, des instabilités coulombiennes se produisent provoquant l'émission de particules chargées. L'instabilité coulombienne joue un rôle central dans la compréhension de la fission des noyaux nucléaires, induisant le développement de modèles plus sophistiqués et adaptés à la description de la dynamique de fission nucléaire. Dans notre étude, nous avons utilisé les clusters de carbone et de fer, qui sont des agrégats idéaux ou homogènes, et les molécules des substances thérapeutiques (Aspirine, Anthracène, ibuprofène, phénanthrène, pyriméthamine, quinoléine et sulfadoxine) qui sont des agrégats hétérogènes.

### 1.1. APERÇU SUR LES CLUSTERS HOMOGENES

#### 1.1.1. Aperçu sur les clusters de carbone

Le carbone est un élément de la 14<sup>ème</sup> colonne et de la 2<sup>ème</sup> ligne du tableau de classification périodique de Mendeleïev. Il possède trois formes allotropiques : le diamant, le graphite et la fullerène.

##### 1.1.1.1. Le graphite

Le graphite est la phase stable du carbone à l'échelle macroscopique; c'est aussi l'état le plus stable des composés carbonés. Dans sa forme la plus simple, il se présente selon une mono-couche 2D de cycles hexagonaux de carbones hybridés  $sp^2$  (fig.1.1(a)) appelés graphènes. Chaque atome de carbone utilise trois de ses quatre électrons de la dernière couche, pour établir des liaisons de valence avec trois autres atomes voisins. D'une façon générale, le graphite se trouve sous forme d'un empilement de couches de graphène liées par des liaisons de type Van der Waals (fig.1.1(b)) d'où sa structure feuilletée. La distance interplan est de 335pm et la distance interatomique est de 142pm. Cette structure lui confère des propriétés de clivage et de conductivité.

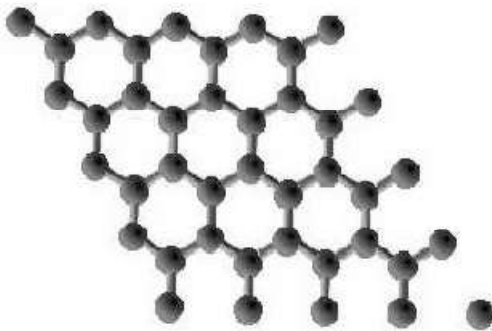
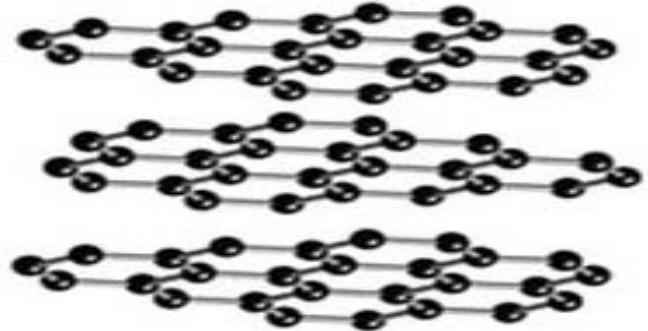
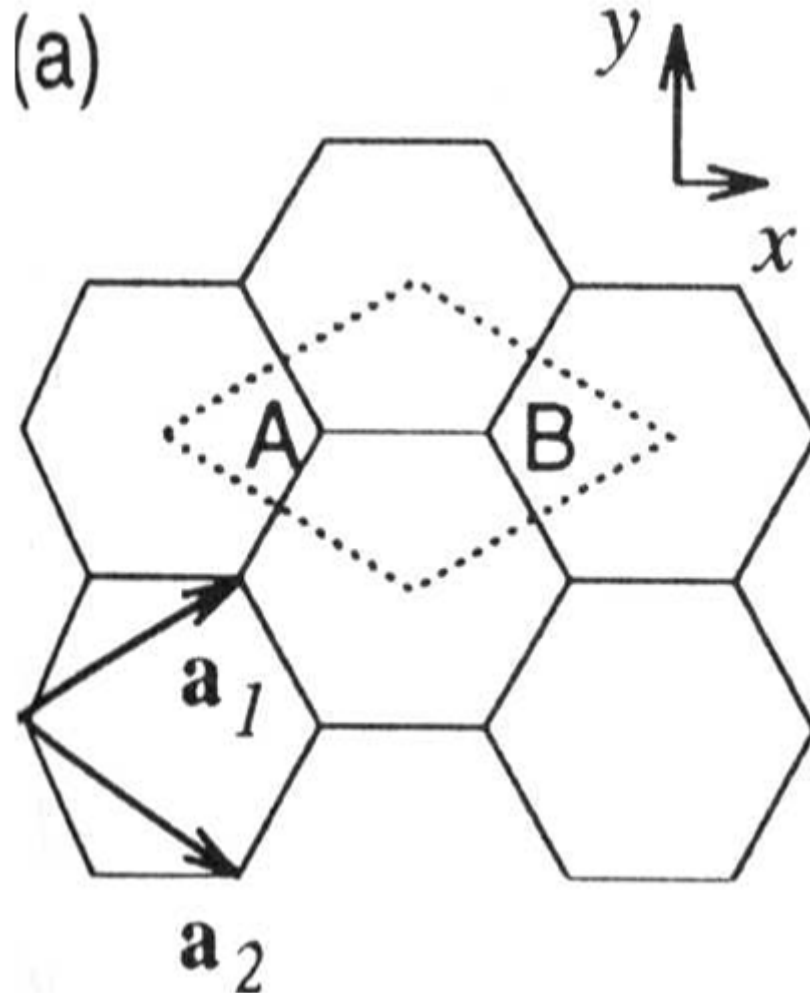


Figure 1.1. a) Couche de graphène



(b) Empilement de trois couches de graphène

Les propriétés de conduction électronique du graphite sont principalement commandées par les liaisons  $\pi$  formées entre les orbitales atomiques  $p_z$  perpendiculaires au plan du graphène. D'après la figure 1.2., nous voyons que dans la cellule unité, il y a deux sites atomiques A et B. Il existe pour chaque site atomique une orbitale  $p_z$ . Nous allons donc obtenir, deux bandes, une liante  $\pi$  et une antiliante  $\pi^*$

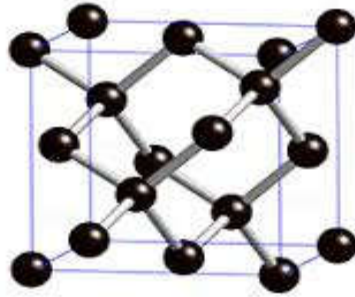


**Figure 1. 2. Réseau réel du graphène**

### 1.1.1.2. Le diamant

Le diamant est la phase métastable du carbone à l'échelle macroscopique. Sa maille cristalline est cubique à faces centrées : chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre. La liaison carbone-carbone est covalente et vaut 154pm. De par sa structure, le diamant est rigide ; c'est l'un des corps les plus durs. C'est un solide isotropique, un isolant électrique ; et lorsqu'il est convenablement taillé, il est un transparent optique.



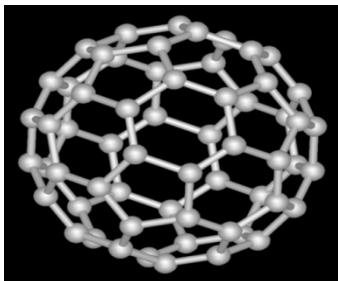


**Figure 1.3. Structure du diamant**

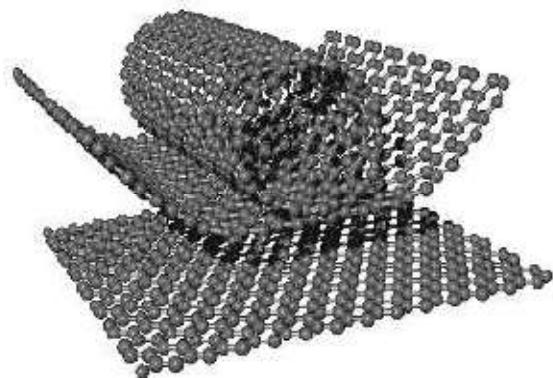
### 1.1.1.3. Les fullerènes

#### Description

Les fullerènes constituent la troisième variété allotropique du carbone. Elles ont été découvertes en 1985 à l'Université de Huston Rice par Smalley, Curl et Kroto [14]. Ce sont des agrégats entièrement constituées de carbone. Ces agrégats ont la propriété remarquable de former des cages fermées. La plus populaire est inéluctablement le  $C_{60}$ , dont l'aspect extérieur est bien illustré par un ballon de football. Géométriquement, cette molécule correspond à un icosaèdre tronqué, caractérisé par l'existence de 12 pentagones qui n'ont jamais un côté commun entre eux. D'autres agrégats carbonés en cage existent, comme  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  ... ayant toutes un nombre pair d'atomes de carbone. Elles n'ont plus la forme sphérique mais, obéissent toutes à la règle des 12 pentagones. Si l'on continue à les grossir, la forme quasi-sphérique obtenue n'est plus mécaniquement stable. On introduit alors le concept de nanotubes qui de nos jours, entrent dans de nombreuses applications technologiques et sont constitués par une partie quasi-cylindrique (diamètre variant entre quelques dizaines et quelques centaines d'Angstron), formée par un plan de graphite enroulé sur lui-même et fermé à ses deux extrémités par deux demi-fullerènes possédant chacune 6 pentagones.



**Figure 1. 4. Fullerène**



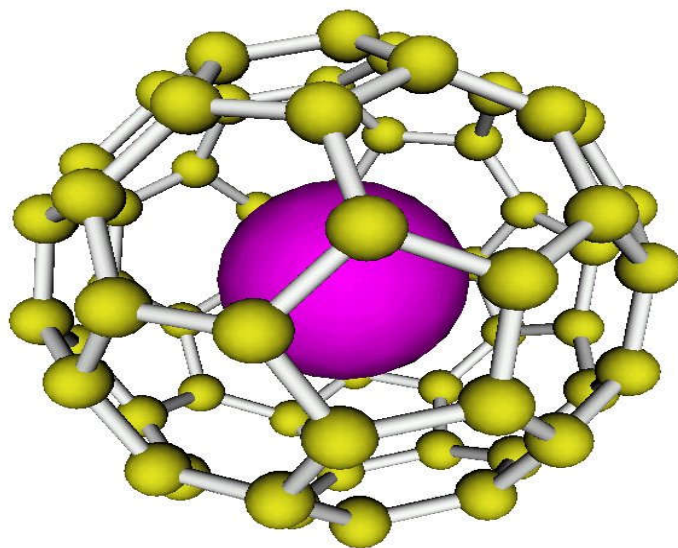
**Figure 1.5. Nanotube**

Tous les fullerènes et nanotubes de carbone sans défauts vérifient la règle des 12 pentagones. Cette règle est bien connue des mathématiciens sous le nom de théorème d'Euler (démontré avant lui par Descartes) :

« Comme tout polyèdre élémentaire, un fullerène, vérifie le théorème d'Euler. Le nombre de ses sommets (ici, les atomes de carbone), de ses arêtes  $a$  (les liaisons covalentes) et de ses faces  $f$  satisfont à la relation  $s-a+f = 2$ . Si le nombre de pentagones est  $p$ , et si les  $(f-p)$  faces restantes sont toutes hexagonales, le double du nombre d'arêtes (chacune étant commune à deux faces) est égal à  $5p+6(f-p)$ . Ce qui représente également le triple du nombre de sommets (chaque atome trivalent de carbone est commun à trois faces adjacentes). Un simple comptage donne alors  $p=2$

### Applications médicales des matériaux à base de fullerène

L'intérêt que portent les scientifiques sur la solubilité des composés fulléréniques dans l'eau est directement lié à leur activité biologique. Au milieu des années 1990, il avait été démontré que les composés fulléréniques ont une activité biologique et leur potentielle utilisation comme produits thérapeutiques pour le traitement de plusieurs maladies avait été rapportée. Le dendrimère 4p contenant 18 groupes carboxyles est mieux promettant de nos jours. La synthèse et l'utilisation de ce produit en médecine avait été brevetée aux Etats Unis par la société C-sixty Corporation, qui est une compagnie biopharmaceutique, créée avec pour objectif premier, la découverte et le développement de nouvelles classes thérapeutiques basées sur la modification de la molécule de fullerène en vue de traiter le cancer, le SIDA et les maladies neurodégénératives[15]. De nos jours, ce produit est utilisé cliniquement comme médicament prometteur pour le traitement du SIDA [16]. Les dérivés fulléréniques peuvent être utilisés dans la thérapie photodynamique du cancer comme agents antibactériens et comme médicaments de l'action neuroprotectrice. A cause de leur habileté (capacité) à encapsuler les atomes,



**Figure 1.6. Atome encapsulé [16]**

les fullerènes sont promus pour être d'une bonne utilisation comme transporteur de médicaments. De plus, les gaz nobles ont été encapsulés dans les fullerènes sans désir de liaison avec les atomes de carbone les entourant. Ils peuvent ainsi être utilisés dans l'application telle que l'imagerie de résonance magnétique (IRM) ; Ces molécules apportent au monde de l'ingénierie, flexibilité et applications prometteuses dans les domaines militaire, médical et de l'électricité [16]. Le champ de fullerène et de nanotube de carbone biologique, autant que les applications en biologie des dérivés de fullerène et en médecine, est devenu très populairement croissant[17].

En plus de son diamètre, la fullerène  $C_{60}$  est similaire en taille aux hormones stéroïdiens ou aux peptides hélices-alpha et puis les composés de fullerène sont des molécules idéales pour servir de liants pour des enzymes et des récepteurs [18]. Pendant que  $C_{60}$  lui-même présente une insolubilité totale dans l'eau, plusieurs autres fullerènes sont solubles. De tels dérivés du  $C_{60}$  contiennent des chaînes à côté polaire et la solubilité croît avec le nombre de groupes polaires. Il a été rapporté un nombre de thérapies utiles à base de fullerène incluant des agents antiviraux et des médicaments anticancéreux, aussi bien des biosenseurs pour applications aux diagnostics [19] comme un agent protecteur contre l'oxydation induite du fer par le stress [20] ou comme un agent antibactérien in vitro [21].

Il a été démontré que les fullerènes sont utiles dans l'ensemble DNA (ADN) modélé de blocs inorganique-organiques de construction [22]. La complexation du fullerène-ADN altère de façon significative la structure de la molécule d'ADN. En effet, l'ADN devient très condensé. Ce complexe peut être potentiellement utile pour la livraison des gènes. L'exploration des nanotubes dans les applications biomédicales est également en cours. Il a été montré en effet que des cellules grandissent sur les nanotubes. C'est donc dire que ces derniers n'ont aucun effet toxique [23]. Les cellules n'adhèrent pas sur les nanotubes, élevant potentiellement ainsi leurs applications telle que revêtements des prothétiques, et les revêtements non adhésifs. L'habileté au changement chimiquement du côté des parois des nanotubes de carbone peut être considérée pour des applications biomédicales comme des stents vasculaires et la croissance des neurones et de leur régénération [23]. Par conséquent, la majorité de formes de carbone à l'échelle nanométrique apparaissent être des ressources précieuses pour des applications biomédicales.

### **1.1.2. APERÇU SUR LES CLUSTERS DE FER [24]**

Le fer est un élément de la 8<sup>ème</sup> colonne et de la 4<sup>ème</sup> ligne du tableau de classification périodique de Mendeleïev.

### **1.1.2.1. Synthèse des travaux expérimentaux**

#### **1.1.2.1.1. Le dimère de fer.**

A ce jour, les informations expérimentales sur les propriétés structurales des clusters de fer non déposés sur un substrat sont très limitées. A notre connaissance, la distance interatomique n'a été obtenue expérimentalement, avec une très grande précision, que pour le dimère [25] et elle vaut  $2,0 \text{ \AA}$ . Toutefois, les propriétés vibrationnelles ont été déterminées expérimentalement pour le dimère et le trimère [26, 27].

En 1980, Moskovits et Dilella [26] ont obtenu, à partir des mesures de spectroscopie de résonance Raman sur le fer isolé dans le solide argon, une fréquence vibrationnelle de  $299,6 \text{ cm}^{-1}$  et une constante de force de  $1,48 \text{ m dyn/\AA}$  pour le dimère de fer.

En 1980, Montano et Sneyd [28] ont piégé les atomes de fer dans la matrice d'argon à une très faible concentration de 0,1% et la distance interatomique calculée est de  $1,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$ , qu'ils ont attribuée à la longueur de la liaison Fe-Fe dans le dimère.

En 1982, Purdum et al.[25] ont obtenu de leurs travaux sur le fer hautement dilué dans une matrice de néon une distance interatomique du dimère de  $2,02 \pm 0,02 \text{ \AA}$  pour une faible concentration atomique du fer de 0,4% et ils ont attribué ceci à une moyenne sur les longueurs de liaison du dimère, du trimère et du tétramère qu'ils considèrent être des clusters à taille dominante à cette faible concentration.

En général, on admet que la valeur de  $2,02 \text{ \AA}$  est très proche de la vraie valeur de la longueur de la liaison de  $\text{Fe}_2$  en raison de la faible polarisabilité de la matrice de néon.

En 2003, Jules et Lombardi[29] en appliquant plusieurs règles semi-empiriques qui décrivent les corrélations entre constante de force, l'ordre de liaison et l'ordre de grandeur, ont déduit respectivement la valeur de cette longueur de liaison de  $2,12 \text{ \AA}$  et  $2,06 \text{ \AA}$

Des expériences de photoionisation par laser ont permis de mesurer le potentiel d'ionisation de  $\text{Fe}_2$  qui vaut  $6,30 \text{ eV}$  [30]. En combinant cette valeur avec l'énergie de fragmentation mesurée de  $\text{Fe}_2^+$ , Lian et al.[31] ont déduit une valeur de l'énergie de dissociation de liaison de  $\text{Fe}_2$  de  $1,14 \text{ eV}$ . En 2001, Armentrout [32] a donné une valeur révisée de  $1,18 \text{ eV}$ . Par ailleurs, en 1982, Shim et Gingerich[33] en combinant les calculs Hartree Fock et les expériences de spectroscopie de masse ont obtenu une petite valeur de  $0,78 \text{ eV}$ .

En 1986, Leopold et Lineberger [34] à partir des mesures de spectroscopie photoélectronique ont obtenu une valeur de  $0,902 \pm 0,008 \text{ eV}$  pour l'affinité électronique du fer. La simplicité du spectre observé est en contraste avec le résultat de l'étude HF menée par Shim et Gingerich [33]. Un grand nombre de low-lying, des états 3d non liés et simple liaison de caractère pur 4s-4s entre les atomes de fer est prédit. Léopold et Lineberger ont conclu que les électrons 3d dans le  $\text{Fe}_2$  sont délocalisés et contribuent considérablement à la liaison du dimère dans l'ordre de liaison plus grande que l'une. Mais expérimentalement, la structure électronique du dimère de fer n'a pas encore été déterminée. L'unique information sérieuse est issue des études computationnelles basées sur les premiers principes.

### **1.1.2.1.2. Le trimère $\text{Fe}_3$**

A notre connaissance, il n'ya pas de résultats expérimentaux directs concernant les longueurs de liaison du trimère, à part des observations qui sont substantiellement contractées, comparées à la séparation atomique dans le solide fer [25].

En 1999, une étude basée sur la spectroscopie Raman, menée par Haslett et al. [27] a montré que la structure de l'état fondamental de  $\text{Fe}_3$  est une molécule Jahn –Teller distordue, de forme triangulaire et de groupe de symétrie  $D_{3h}$ . Ils ont déterminé une fréquence vibrationnelle de  $249 \text{ cm}^{-1}$  à une température de 20K, mais n'ont pas pu révéler toute la structure vibronique du cluster parce que les bandes du spectre étaient trop larges. En outre, le spectre observé était très complexe, pour s'adapter à un modèle Jahn-Teller quadratique simple. La structure électronique de  $\text{Fe}_3$  a été déterminée dans une étude de spectroscopie photoélectronique [35] ; les auteurs ont obtenu une valeur de  $1,47 \pm 0,08 \text{ eV}$  pour l'affinité électronique adiabatique. En 2000, L. S. Wang et al. [36] ont obtenu une valeur révisée de  $1,43 \pm 0,06 \text{ eV}$ . Le spectre obtenu est plus compliqué que son correspondant pour le dimère. Ils ont obtenu un triangle équilatéral avec des longueurs de liaison de  $2,1 \text{ \AA}$ . L'énergie de fragmentation du trimère est plus grande que celle du dimère. Lian et al. [31] ont obtenu une valeur de  $1,82 \text{ eV}$  comme énergie de dissociation de  $\text{Fe}_3$  en  $\text{Fe}_2$  et Fe. En 2001 une valeur révisée de  $1,91 \text{ eV}$  a été proposée par Armentrout [32].

### **1.1.2.1.3. Les grands clusters**

Les géométries de l'état fondamental des larges clusters n'ont pas encore été obtenues expérimentalement. Cette situation diffère légèrement des autres propriétés physicochimiques des clusters pour lesquelles les structures géométriques sous-jacentes peuvent être déduites. Par exemple, le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE) des clusters de fer

contenant jusqu'à 100 et 34 atomes respectivement, ont été mesurées [30, 36, 37, 35, 38]. En utilisant la dissociation induite par la collision avec le Xénon, les énergies de fragmentation des clusters chargés positivement jusqu'à  $Fe^{+19}$ , ont été déterminées [31]. En combinant cette information avec les potentiels d'ionisation, les auteurs de la référence [32] ont calculé les énergies de dissociation des liaisons de clusters neutres correspondants.

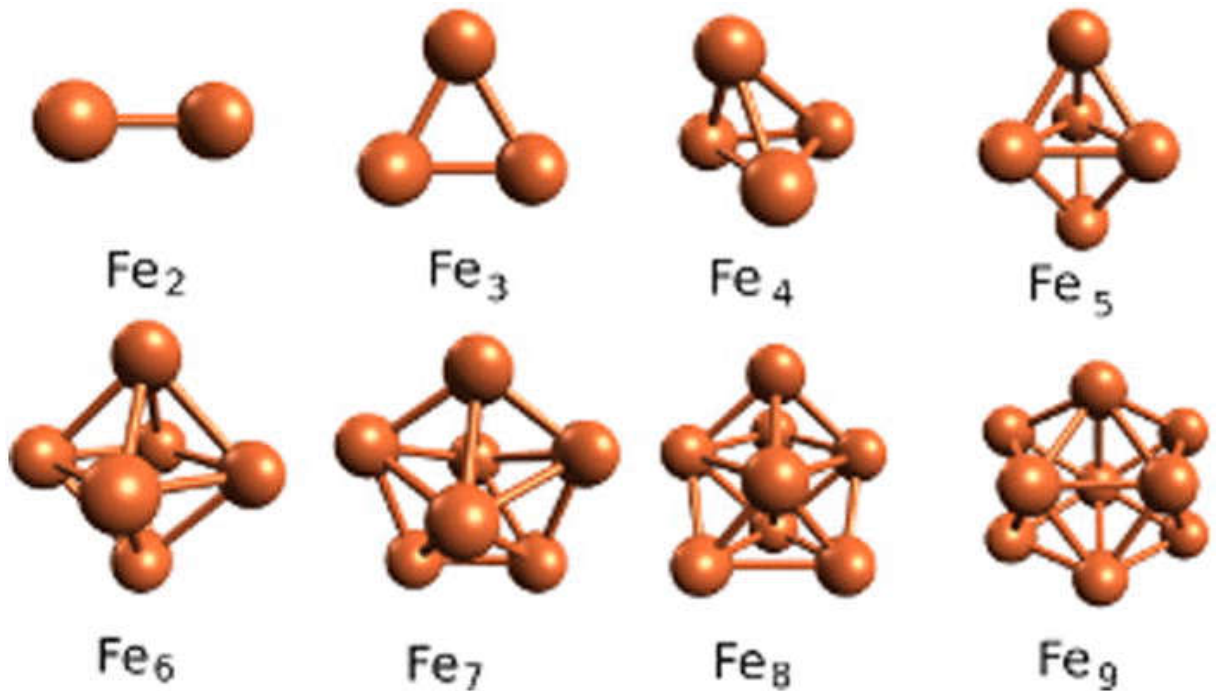
Pour des clusters libres et plus grands que le trimère, il n'y a pas d'informations directes disponibles sur leur morphologie. Cependant, en comparant les résultats des calculs *ab initio* les concernant, par exemple, la structure électronique avec les valeurs expérimentales, les géométries des clusters soulignés peuvent être déduites et des propriétés physiques intéressantes peuvent être révélées. Alors, les données expérimentales concernant les dissociations IPS et EAs, les énergies de fragmentation et les moments magnétiques fournissent des informations précieuses ou inestimables pour la détermination des géométries de l'état fondamental et dès lors, les propriétés relatives issues des calculs *ab initio*.

### ***1.1.2.2. Synthèse des calculs ab initio.***

Contrairement aux résultats expérimentaux clairsemés, il y a un bon nombre de travaux théoriques sur les clusters de fer [39;40 ; 41; 42; 43 ; 44 ;45; 46; 47 ; 48 ; 49]. Beaucoup d'entre eux sont basés sur les calculs *ab initio* [39; 40 ; 41; 42; 43 ; 44 ; 45; 46]. Cependant, on observe un nombre croissant d'études utilisant l'approximation *tight binding* (liaison forte) qui semble être bien pour les grands clusters et ceci a été appliquée aux systèmes contenant environ 1000 atomes avec succès [47 ; 48 ; 49;50]. En dehors de quelques calculs sur les clusters de grande taille [51] des calculs *ab initio* ont été effectués sur les clusters de fer contenant moins de 20 atomes. Nombreux parmi eux sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [52,53] et les approximations de la densité locale (LDA) ou du gradient généralisé pour les calculs d'énergie d'échange et corrélation ; mais il ya aussi un nombre de travaux basés sur la théorie de Hatree-Fock en combinaison avec l'interaction de configuration ou même multiréférence.

A cause de l'incertitude concernant l'exactitude des géométries des clusters dans de nombreuses études, une sorte de relaxation des atomes a été effectuée. Mais par la suite, l'énergie potentielle de surface des clusters de fer présente une structure compliquée avec un grand nombre de minima locaux qui sont souvent très proches en énergie, mais séparés par des barrières considérables d'énergies [24]. Les choses sont même plus compliquées par le

fait que souvent, les différents minima locaux sur l'énergie potentielle de surface appartiennent aux différentes valeurs du spin total.



**Figure 1.7. Structure de l'état fondamental des clusters de  $Fe_n$ ,  $n = 2$  à  $9$  [54]**

### 1.2.2.1. Le dimère $Fe_2$ .

Le premier calcul non empirique sur  $Fe_2$  fut effectué en 1979 par Harris et Jones [55]. En utilisant la LDA et la DFT, ils ont obtenu la longueur de la liaison à l'équilibre de l'état fondamental de  $2,09 \text{ \AA}$ . En accord avec les calculs subséquents basés sur la méthode  $X_a$  [30], la liaison est constituée d'une triple liaison comportant une liaison s-s, deux liaisons d-d et ayant une énergie de  $3,45 \text{ eV}$  qui est environ trois fois plus grande que les valeurs expérimentales disponibles.

Contrairement à cela, Shim et Gingerich [33] ont obtenu une liaison unique 4s-4s et essentiellement les liaisons non liantes 3d issues des calculs CI-HF. La longueur de liaison calculée :  $2,40 \text{ \AA}$  est proche de la distance entre proches voisins qui est de  $2,48 \text{ \AA}$  dans le fer massif, mais est très au-dessus de la valeur expérimentale qui est d'environ  $2,0 \text{ \AA}$ . L'énergie associée à la dissociation de la liaison est de  $0,78 \text{ eV}$  et est probablement très faible. La raison de ceci est que l'état fondamental de  $Fe_2$  n'est pas bien décrit par une configuration unique. En 1988, Tomonari et Tatewaki [56] en utilisant la référence multiréférence CI, ont obtenu une liaison d'équilibre de longueur  $2,02 \text{ \AA}$ . L'étude de la structure de bande du dimère Fe a donné une valeur du potentiel d'ionisation de  $5,3 \text{ eV}$  avec un bon accord avec la valeur expérimentale

qui est de 6,3eV. Une étude menée par T. Noro et al. en 1994 [57] basée sur le CI avec des excitations quadruple qui produisent la modification des valeurs de  $R_e = 2,06 \text{ \AA}$  et de  $E = 1,5\text{eV}$ .

### **1.2.2.2. Le trimère $Fe_3$ .**

Le trimère de fer a également fait l'objet d'un nombre considérable de travaux théoriques. C'est le plus petit des clusters de fer pour lequel les différents arrangements géométriques des atomes appartenant à différents groupes de symétrie sont possibles. Dans les premières études ab initio sur  $Fe_3$ , Rohlfing et al.[30] ont obtenu pour configuration de l'état fondamental le triangle équilatéral avec les longueurs de liaison de  $2.00 \text{ \AA}$ . Par le passé, les études DFT utilisant la LDA, la GGA ou non [58, 59, 40, 55, 33, 60, 61] ont proposé le triangle équilatéral comme structure de l'état fondamental. C'est plus tard en 2000 [43], 2002 [62] et 2003 [46], que des études utilisant la GGA pour la plus part, ont montré que l'état fondamental du trimère du fer est un triangle isocèle (symétrie  $C_{2v}$ ) à angle aigu, avec une liaison courte de l'ordre de  $2,10 \text{ \AA}$  à  $2,15 \text{ \AA}$  et deux longues liaisons d'environ  $2,3 \text{ \AA}$ . Les calculs LDA donnent alors un triangle équilatéral comme état fondamental avec les longueurs des côtés de l'ordre de  $2,11 \text{ \AA}$  à  $2,14 \text{ \AA}$  dépendant de la méthode de calcul. D'autres calculs effectués par Chen et al.[58], basés sur la LDA, puis par Castro et Salahub [59], ont montré que la chaîne linéaire est la structure de l'état fondamental de  $Fe_3$  avec une énergie de  $0,8\text{eV}$  par atome, au dessus de l'énergie de l'état fondamental triangulaire et avec les longueurs de liaison de  $1,9\text{\AA}$  moins courte que dans le dimère. En 1995, Ballone et Jones ont trouvé l'isomère asymétrique linéaire avec une énergie d'environ  $0,7\text{eV}$  [40].

### **1.2.2.3. Le tétramère $Fe_4$**

Le tétramère  $Fe_4$  est le plus petit cluster de fer qui peut avoir une structure géométrie tridimensionnelle. Les premiers calculs de Chen et al. [58] puis Castro et Salahub [59], ont montré des tétraèdres réguliers de longueurs de liaison  $2,25 \text{ \AA}$  et  $2,22\text{\AA}$  respectivement. Ballone et Jones [40] en effectuant des calculs de dynamique moléculaire basés sur la LDA, ont trouvé que le tétraèdre montre des distorsions aux voisinages des symétries basses. Cette structure de nœud- papillon continue à ressembler au tétraèdre parfait et est caractérisée par deux courtes liaisons de longueur  $2,17 \text{ \AA}$  et quatre longues liaisons de longueur  $2,43 \text{ \AA}$ . Une structure similaire a été trouvée avec  $C_{2v}$ , à l'aide des calculs GGA sur tout électron, avec des liaisons courtes de  $2,16 \text{ \AA}$  et des liaisons longues de  $2,26 \text{ \AA}$  [63, 64]. Cette structure a également été trouvée par T.Oda et al.[42] en 1998 et par O. Diéguez et al.[61] en 2001, à l'aide des calculs utilisant les ondes planes pseudopotentielles, et aussi par P. Bobadova-



Parvanova et al.[65] en 2002 en utilisant des calculs faisant intervenir tous les électrons avec des ensembles de base Gaussienne. Un état fondamental différent a été trouvé par Hoobs et al. [60] en 2000 en utilisant la fonction GGA. Ils ont obtenu une structure géométrique des symétries  $C_{2v}$  ayant quatre liaisons courtes de 2,23 Å et deux liaisons longues de 2,55 Å.

En 2002, Chrétien et Salahub [62], utilisant une certaine fonctionnelle GGA, ont obtenu un nombre élevé de configurations de basse énergie, dans une bande très réduite d'énergie et ont conclu qu'il n'était pas possible de donner une structure définitive de l'état fondamental de  $Fe_4$  à ce moment là.

### **1.2.2.4. Le pentamère $Fe_5$**

Les résultats concernant la géométrie de l'état fondamental de  $Fe_5$  sont très controversants : dans certains cas, la pyramide carrée (symétrie  $C_{4v}$ ) [66] est proposée comme structure de l'état fondamental ; tandis que dans plusieurs autres calculs c'est plutôt la pyramide trigonale ou ses dérivées qui sont proposées.

Les calculs de Castro et Salahub [59] sur le pentamère de fer proposent l'isomère distordu de la bipyramide trigonale  $D_{3h}$  comme isomère le plus stable. Ballone et Jones [66] ont trouvé  $D_{3h}$  comme structure de l'état fondamental avec des diagonales et des bases de longueurs respectives 2,20 Å et 2,31 Å. Une analyse de l'ordre de liaison dans  $Fe_5$  révèle qu'il y a plusieurs liaisons simples, dont la longueur est d'environ 2,2 Å. Il a été observé que l'ordre de la longueur de la liaison diminue lorsque le nombre d'atomes du cluster croît de deux à huit [24].

### **1.2.2.5. L'hexamère $Fe_6$**

Contrairement au pentamère de fer, il n'y a que quelques résultats issus des calculs ab initio sur l'hexamère de fer. Les calculs ab initio effectués sur  $Fe_6$  par Ballone et Jones [40] montrent que c'est la bipyramide trigonale en forme de capsule, de symétrie  $C_1$ , qui est la structure fondamentale avec une énergie par atome de 20 meV, en dessous de l'octaèdre compressé de symétrie  $D_{4h}$ . Un ordre opposé des états a été trouvé par Castro [64]. L'octaèdre comprimé a été obtenu en utilisant la LDA aussi bien que la GGA. Les longueurs des liaisons trouvées varient de 2,41 à 2,61 Å avec l'ordre de liaison entre 1,2 et 0,5. Ainsi la tendance vers les petits ordres mais grands nombres de coordination avec la taille croissante du cluster continue avec  $Fe_6$ .

### **1.2.2.6. Pour le heptamère Fe<sub>7</sub>**

Les premiers résultats des calculs DFT sur l'heptamère ont été obtenus en 1995 par P. Ballone et Jones [40] qui ont trouvé la bipyramide pentagonale avec la symétrie D<sub>5h</sub> comme structure de basse énergie avec les distances interatomiques de 2,20 et 2,21 Å entre les proches voisins et 2,37 Å entre les atomes apicaux. L'énergie de dispersion de la structure de l'état fondamental est de 0,11 eV. Ces auteurs ont trouvé comme autre isomère stable, le tétraèdre incomplet stellaire symétrie C<sub>s</sub>, suivi par la structure déformée de symétrie C<sub>2</sub> et octaèdre C<sub>s</sub> encapsulé.

La bipyramide pentagonale a également été retrouvée par Diéguez et al. [61] dans leur étude LDA sur le Fe<sub>7</sub> avec des distances interatomiques de 2,24 Å entre les proches voisins et de 2,41 Å entre les atomes apicaux.

## **1.2. GENERALITE SUR LES CLUSTERS HETEROGENES : LES MOLECULES DE SUBSTANCES THERAPEUTIQUES**

### **1.2.1. Généralité sur la molécule d'aspirine**

Des extraits de plantes issus de diverses sources parmi lesquelles l'écorce de saule, ont été utilisés il y a 6000 ans, pour alléger les maux de tête, les douleurs et les fièvres [67,68]. En effet, Hippocrate, le père de la médecine moderne, qui a vécu quatre siècles avant Christ, a décrit l'utilisation de la poudre faite à base de l'écorce et des feuilles de l'arbre de saule pour traiter ces symptômes [67].

Au début des années 1800, plusieurs scientifiques ont analysé les extraits de saule pour chercher les principes actifs. Ceci est lié à la purification de la substance appelée salicyline, le nom latin de saule. Ces développements sont dus à l'établissement de la compagnie Heyden Chemical, en Allemagne, qui produit la salicyline modifiée pour des besoins médicaux. Cependant, depuis qu'il a été découvert qu'elle irrite l'estomac, elle a encore été plus modifiée, bien qu'il existe de controverses sur l'auteur de la première modification. [68].

En 1870, le professeur Von Nencki de Basle démontre que la salicyline est convertie en acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) dans le corps. Dès lors, l'acide salicylique était administré aux malades fiévreux et les symptômes disparaissaient.

En 1875, les chimistes ont fabriqué le silicate de sodium ou 2-hydroxybenzoate de sodium et remis aux médecins. L'utilisation clinique de ce produit a eu pour résultat la

réduction des douleurs, de la fièvre et l'atténuation de l'irritation ; mais le produit avait un très mauvais goût.

L'ère moderne de l'aspirine commence au dix-huitième siècle, lorsque le Révérend Stone décrit les effets bénéfiques de l'écorce de saule. En 1876, Thomas Maclagan, un médecin écossais, rapporte avec succès l'utilisation de la poudre extraite (la salicine) de l'arbre de saule, pour traiter la fièvre et le rhumatisme [67].

En 1890, Félix Hofmann de la Compagnie Bayer en Allemagne, a fabriqué l'aspirine aux très bonnes propriétés médicales, faible irritation de membrane et un goût raisonnable.

En 1898, la compagnie Bayer manufacture et brevète le processus de fabrication de l'aspirine pour des besoins cliniques.

L'identification de la version à succès du composé arrive lorsque la compagnie Bayer a enregistré le produit modifié, acide acétylsalicylique sous le nom commercial d'aspirine en 1899. L'aspirine devint alors mondialement utilisée pour éliminer ou alléger les douleurs, et devint disponible au public, sans prescription médicale en 1915 [68]. L'aspirine est l'un des produits les plus utilisés, à cause de ses propriétés analgésiques, anti-inflammatoires et ses effets antipyrétiques, comme son action inhibiteur d'assemblage des plaquettes.

En 1982, John Vane reçoit le Prix Nobel de médecine sur les travaux concernant la prostaglandine et les produits ou composés apparentés [69]. Prix Nobel qu'il partage avec deux suédois ayant découvert que l'aspirine et d'autres médicaments antidouleur et anti-inflammatoires (telque l'Ibuprofène) inhibe la clé de l'enzyme dans la voie de la synthèse de la prostaglandine. Ils bloquent par la suite la fabrication par l'organisme de la prostaglandine qui stimule les récepteurs de douleurs et cause l'inflammation [70]

La structure cristalline de la molécule d'aspirine a été tour à tour déterminée par Wheatley, P.J. [71] en 1964 et Kim et al. [72] en 1985. De nos jours, l'aspirine n'est pas utilisée seulement comme antidouleur mais aussi comme un médicament réduisant avec succès l'incidence sur la maladie du cœur.

La mesure du point d'ébullition d'une substance est la bonne façon de tester sa pureté. La température d'ébullition de la molécule d'aspirine est comprise entre 138 et 140°C.

La modélisation théorique du spectre infrarouge de l'aspirine et ses dérivés a été étudiée en phase gazeuse en utilisant la DFT/B3LYP avec l'ensemble de base 6-31++G\*\* [73]

### 1.2.2 La molécule d'Ibuprofène

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique, largement utilisé, qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdiens (NSAIDs), présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974 [74,75]. L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [76] et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et les menstrues douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinaux et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille [74]. L'ibuprofène est l'un des produits pharmaceutiques les plus consommés dans le monde entier [77]

Les données des travaux scientifiques indiquent que l'ibuprofène n'a pas d'effet sur la prévention du VIH [78]. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe [79]. Il est commercialisé sous divers noms commerciaux, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin [80]. Plusieurs propriétés physico-chimiques de la molécule d'ibuprofène ont été déterminées. Sa formule chimique est  $C_{13}H_{18}O_2$ , sa masse molaire vaut 206,281 g/mol ; sa température de fusion se situe entre 75 à 77,5°C, sa masse molaire vaut 206,281 (g/mole), sa solubilité (mg/l) (25°C) vaut 21 [81]

La molécule d'ibuprofène est flexible à cause de la rotation interne du groupe acide propionique et du groupe isobutyle. L'ibuprofène contient un atome de carbone chiral sur le côté de la chaîne acide propionique ; par conséquent, il existe deux énantiomères. Elle est souvent commercialisée comme mélange 50 :50 du S et R énantiomères, même comme il est connu que l'activité pharmacologique est presque exclusivement due à l'énantiomère S [82]. Il a été démontré [83] que la structure des conformères moléculaires et les interactions entre molécules dissoutes de médicament, déterminent le processus de pré-nucléation et de nucléation. L'information sur la distribution des conformères dans les solutions saturées peut faciliter la compréhension du mécanisme de formation de l'une ou de l'autre phase cristalline.

Cependant, malgré le fait que la molécule d'ibuprofène a été profondément étudiée, ce type d'information n'est pas retrouvé dans la littérature. La présence de multiples conformations dans l'échange mutuel rapide constitue un défi majeur pour les chercheurs et nécessite le développement de nouvelles façons d'analyser les données expérimentales. En 2012 [84] Liu et Gao, ont étudié la structure moléculaire et le spectre vibrationnel de l'Ibuprofène, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. En 2014, Massimo et al. [85] ont effectué des simulations à large échelle B3LYP de l'ibuprofène absorbé dans le silicium Mésoporeux MCM-41, comme distributeur de médicament

En 2008, Vueba et al. [86] ont étudié la stabilité conformationnelle et la spectroscopie optique vibrationnelle de la molécule d'ibuprofène en effectuant les calculs DFT.

### **1.2.3. Généralités sur les molécules de pyriméthamine et Sulfadoxine**

Pendant plus de 70 années, après l'échec de la quinine et de ses dérivés pour le traitement du paludisme dans certaines régions du monde, les antifoliques, et les antipaludiques ont été au centre du traitement et de la prophylaxie du paludisme [87]. Ceux ci ont finalement été découverts en 1940 pendant la seconde guerre mondiale et les molécules qui sont chimiquement utilisées de nos jours ont été découvertes au même moment.

Pour le paludisme, les molécules sont subdivisées en deux catégories : les inhibiteurs du dihydropyriméthamine synthase (DHPS) connu comme antifoliques de classe I et les inhibiteurs antifolate de dihydrofolate reductase (DHFR), de classe II. La combinaison des inhibiteurs DHFR et DHPS est synergique, dès lors leur utilisation en combinaison est conseillée. L'antifolate antipaludique le plus largement utilisé a été la pyriméthamine [88,89]. Cette molécule est également utilisée en association avec d'autres molécules.

#### ***1.2.3.1. Généralités sur la molécule de pyriméthamine***

La molécule de pyriméthamine, encore appelée Daraprim, a été développée pour la première fois en 1952 par Crud, Davy et Rose partant de la synthèse du médicament antifolate paludrine ou proguanil (chlorguamide Hydrochloride) [90]

Sumalee et al.[91] ont synthétisé en Thaïlande la pyriméthamine et le ciproguanil et leurs analogues ont été testés comme inhibiteurs du plasmodium falciparum dihydrofolate portant une triple et quadruple mutations responsables de la résistance antifolate. Cette série de composés pyriméthamine et ciproguanil présente une cytotoxicité modérée et faible pour les cellules tumorales ou non tumorales.

En 1971, Depelma [92] Meyers et al. [93] puis Webster [94] en 1985 ont montré que la pyriméthamine est parmi les agents antimicrobiens les plus utilisés et les moins chers dans le monde, à cause du prix bas et de son efficacité relative sur certaines maladies protozoaires telles que le paludisme et la toxoplasmose. En 1980, Krishaswamy et al. [95] ont montré que la pyriméthamine inhibe les enzymes dihydrofolate reductase qui transforment le dihydrofolate en tétrahydrofolate.

Ils ont également montré que le blocage du dihydrofolate reductase par la pyriméthamine prévient la synthèse de l'acide folique dans les cellules. En 1985, Bygbjerg [96] a étudié le mécanisme de l'effet inverse induit de la pyriméthamine dans les altérations des lymphocytes invitro chez l'être humain, tandis qu'en 2005, Marina et al. [97] ont analysé en détail (l'apoptosis) l'apoptotic pathway déclenché par la pyriméthamine sur les lymphocytes périphériques du sang (PBL) des donneurs et les patients ALPS sous traitement. En 1991, Egeli et Erdogan [98] ont étudié l'effet plastogénique plastogenic de la pyriméthamine sur les chromosomes humains dans les cultures lymphotiques. En 1995 Sprecher et al. [99] ont étudié l'altération du gène mitochondrial et la disruption de la fonction respiratoire par la lipophile antifolate pyriméthamine dans les cellules mammaires. En 1986, Bygbjerg et al. [100] ont étudié l'effet de la pyriméthamine et de la sulfadoxine sur la prolifération des lymphocytes humains. En 1996, Viora et al. [101] ont étudié les effets immunomodulateur invitro et invivo de l'antipneumocystis dans les médicaments (pyriméthamine/sulfadoxine).

### ***1.2.3.2. Généralités sur la molécule de sulfadoxine***

En 2007, Dual et al. [102] ont étudié un essai de chromatographie liquide de haute performance pour la détermination de Sulfadoxine et N-acétyl sulfadoxine dans le plasma issu des patients infectés par le paludisme et résistants au traitement. En 1993, Ruf et al. [103] ont étudié l'efficacité de la combinaison pyriméthamine/sulfadoxine dans la prévention de la rechute de l'encéphalite toxoplasmique et de pneumocystose par des patients infectés par le VIH.

En 1995, Podzamczar et al. [104] ont mené une étude comparée de l'action simultanée du Dapsone-Pyriméthamine et triméthoprimsulfaméthoxazole intermittent sur la pneumocystose et la toxoplasmose chez les patients infectés par VIH.

En 1998, Mckie et al. [105] ont étudié une approche de conception du médicament, pour subvenir à la résistance du paludisme à la pyriméthamine, à partir d'un modèle homologue de structure 3-dimensionnelle du DHFR-TS.

En 1997, l'étude menée par Sirawaraporn et al. [106] sur les mutants antifolate résistants au *Plasmodium falciparum* dihydrofolate reductase (PFDFR) du paludisme, a montré que certains mutants PFDFR trouvés dans la nature ont une résistance transverse en même temps aux antifolates pyriméthamine et cycloguanil.

En 2007, les analyses de résistance à la pyriméthamine /sulfadoxine concernant les mutations du *Plasmodium falciparum* venant du Mozambique révèle l'absence du mutant résidant [107].

En 2010, les auteurs [108], ont étudié systématiquement la structure et le spectre vibrationnel du médicament antipaludéen sulfadoxine par l'approche combinée de l'infrarouge et des calculs DFT.

En 2011, Ejuh G.W et al. [109] ont étudié les propriétés physico-chimiques de la molécule de sulfadoxine à l'aide du code Gaussian 03 (2004).

1.2.4. Généralité sur les molécules d'Anthracène, d'Anthraquinone, de Phénanthrène et de Quinoléine.

### **1.2.4.1. L'antracène**

L'antracène est un composé chimique de formule  $C_{14}H_{10}$ , synthétisé pour la première fois par Richard An-schütz. C'est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP), composé de trois noyaux benzéniques fusionnés en alignement. On l'obtient à partir du goudron. Il est utilisé pour la production industrielle d'alizarine, un pigment rouge naturel d'origine végétale, ainsi que dans les conservateurs pour le bois, des insecticides et des revêtements de surface. L'antracène est incolore, mais présente une fluorescence bleue entre 400 et 440 nm, lorsqu'il est soumis aux ultraviolets, lesquels peuvent également provoquer sa photodimérisation. Il est utilisé comme scintillateur dans la détection de particules de haute énergie, telles que photons, électrons et particules  $\alpha$ . C'est également un semi-conducteur organique. Contrairement aux autres HAP, l'antracène ne serait pas cancérigène, mais, est néanmoins considéré comme une substance à risque. Selon une étude faite sur *Daphnia pulex* (espèce fréquemment utilisée pour les tests de toxicité), le caractère toxique de l'antracène peut être synergiquement exacerbé par les UV solaires ou la lumière du soleil [110]. L'antracène appartient à la

famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Comme eux, il est synthétisé lors de la formation des énergies fossiles (pétrole, charbon) ou bien lors de la combustion incomplète de matières organiques (chauffage au fuel, feux de forêts, etc.). Il est donc rejeté dans l'environnement, soit à partir de produits dérivés de combustibles fossiles (goudron, coke, créosotes utilisées pour la préservation du bois, dérivés du pétrole, peintures, etc.), soit suite à des combustions incomplètes (combustion dans le secteur résidentiel principalement), soit suite à l'épandage de boues d'épuration.

L'anthracène connaît en outre un certain nombre d'usages qui lui sont propres. Il est principalement employé pour la fabrication de l'antraquinone (intermédiaire pour la fabrication de teintures). Il est également utilisé comme intermédiaire chimique pour la préparation de produits divers (notamment pour la préparation de matières colorantes).

### ***1.2.4.2. L'antraquinone***

L'antraquinone appartient à la famille chimique des hydrocarbures aromatiques polycycliques. C'est un dérivé de l'anthracène. Présent à l'état naturel chez un certain nombre d'animaux et de plantes, il est aussi une substance active de produit phytosanitaire (ou produit phytopharmaceutique, ou pesticide), qui présente un effet répulsif à l'égard des oiseaux. Isolé, il a l'apparence d'une poudre cristalline solide, dont la couleur varie du jaune et du gris-clair au gris-vert. Plus généralement, une anthraquinone est un composé chimique qui possède ce motif dans sa structure.

Les autres noms de l'antraquinone sont 9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, anthradione, 9,10-antraquinone et anthracène-9,10-quinone, et ses noms de vulgarisation sont entre autres anthranoïde, hoelite, morkit, et corbit[111].

L'antraquinone existe à l'état naturel dans certaines plantes (la bourdaine, le séné (senna), l'aloès, la rhubarbe, un type de nerprun nord-américain parfois appelé la cascara), les champignons, les lichens, et la plupart des insectes, où il sert de squelette de base aux pigments. Les dérivés naturels de l'antraquinone ont tendance à avoir des effets laxatifs.

L'antraquinone est seulement très partiellement soluble dans l'eau, mais est miscible dans l'alcool, le nitrobenzène et l'aniline. Cette substance est chimiquement stable dans des conditions normales.

Sur le plan médical, l'antraquinone et ses dérivés naturels sont dotés d'un pouvoir thérapeutique avéré, pour soigner tous les troubles fonctionnels intestinaux comme la



colopathie fonctionnelle, la laxophobie, la constipation etc. L'antraquinone et ses dérivés actifs comme les glucosides d'antraquinone stimulent le péristaltisme de l'intestin grêle et augmentent les mouvements péristaltiques du côlon. Les glucosides d'antraquinone se transforment dans le côlon en sennosides. Ces derniers sont hydrophiles et réduisent l'absorption de l'eau en vue d'avoir un bol fécal fluide. Ils évitent par conséquent, la formation de selles grumeleuses. L'antraquinone est utilisée comme laxatif ou purgatif à partir d'un seuil de 30 mg à 36 mg par jour. Au-delà de ce seuil de sennosides, les selles tendent à devenir très molles ou liquides. Les sennosides et les glucosides d'antraquinone contiennent un groupe d'aglycone. Ils sont présents dans les gousses et les feuilles de séné, le rhizome de la rhubarbe, la bourdaine, la cascara et notamment l'aloès. Une utilisation prolongée au-delà de huit semaines, ou un abus mène à un mélanisme du côlon, dû à la libération de lipofuscine (présente dans les histiocytes et mastocytes) dans le côlon[112]. Dans le domaine de l'industrie, l'antraquinone est utilisée dans la fabrication de teintures et pigments. Elle est aussi utilisée dans la fabrication industrielle de pâte à papier. Une autre utilisation est celle de répulsif à l'égard des oiseaux pour les plantations. Un dérivé, le 2-éthylantraquinone, est utilisé pour la fabrication commerciale du peroxyde d'hydrogène encore appelé eau oxygénée.

### **1.2.4.3. Le phénanthrène**

Le phénanthrène ( $C_{14}H_{10}$ ) est un (Hydrocarbure Aromatique Polycyclique) (HAP) de bas poids moléculaire, pris dans ce travail en tant que modèle de HAP. Le phénanthrène possède trois cycles aromatiques dans sa structure. A température ambiante il est sous forme des cristaux incolores et brillants. Il est présent dans l'huile d'anthracène obtenue par distillation du goudron de houille. Il est essentiellement produit lors de la combustion incomplète des hydrocarbures, du bois ou du charbon. On en trouve également dans la fumée de tabac, les échappements de moteur Diesel ou à essence, dans les viandes grillées au charbon de bois [113]. Le phénanthrène est utilisé dans la production de colorants, dans les explosifs, dans les produits pharmaceutiques. Il sert de base pour la production d'autres substances chimiques comme l'acide 2,2 diphénique, 9,10-phénanthrénequinone. Il entre également dans la composition de substances conductrices d'électricité, utilisées dans les batteries et les cellules photovoltaïques [113].

Les principales propriétés du phénanthrène sont les suivantes : hydrophobe, faible solubilité dans l'eau (1,2 mg/L à 25 °C), persistant (demi-vie dans l'eau est de 150 jours en moyenne), non cancérigène chez l'homme,

allergène modéré.

Aitken et al. (1996) ont montré que, la culture des bactéries issues d'un site pollué sur le phénanthrène est capable de dégrader les HAP de haut poids moléculaire. Ces auteurs ont également mis en évidence le fait que, pour une bactérie donnée, ces HAP étaient très probablement dégradés à l'aide des mêmes enzymes. Ceci suggère que les HAP de faible poids moléculaire, tels que le phénanthrène, peuvent être utilisés comme modèle pour l'étude de biodégradations plus complexes.

### **1.2.4.3.1. Biodisponibilité du phénanthrène**

Puisque le phénanthrène est hydrophobe et peu soluble dans les milieux aqueux, sa dégradation microbienne est limitée [114]. Pour augmenter la solubilité et la biodisponibilité du phénanthrène, des tensioactifs peuvent être utilisés. Cependant, comme pour les autres HAP, les auteurs ont observé la présence (positive ou négative) ou l'absence de l'effet de l'ajout des tensioactifs dans le milieu de culture, sur la biodégradation du phénanthrène [115]. Ces résultats sont expliqués par la différence de comportement de chaque microorganisme en présence de tensioactifs.

### **1.2.4.3.2. Biodégradation du phénanthrène**

La biodégradation du phénanthrène par les bactéries du genre *Pseudomonas* a été étudiée par plusieurs auteurs. Généralement, ces bactéries oxydent le phénanthrène en *cis*-1,2-dihydroxy-1,2-dihydrophénanthrène ou *cis*-3,4-dihydroxy-3,4-dihydrophénanthrène. L'isomère prédominant, le phénanthrène-*cis*-3,4-dihydrodiol, est transformé en 3,4-dihydroxyphénanthrène. Le produit du clivage est ensuite métabolisé en acide 1-hydroxy-2-naphthoïque (1H<sub>2</sub>Na)[116]. Dans le cas de *Pseudomonas putida* AC10, le *cis*-1,2-dihydroxy-1,2-dihydrophénanthrène est métabolisé en acide 2-hydroxy-1-naphthoïque (2H<sub>1</sub>Na) par le même groupe d'enzymes qui transforme le *cis*-3,4-dihydroxy-3,4-dihydrophénanthrène en 1H<sub>2</sub>Na [117]. Le 1H<sub>2</sub>Na est décarboxylé en *cis*-1,2-dihydroxynaphtalène, puis subit un méta-clivage pour former l'acide salicylique. L'acide salicylique peut être dégradé en catéchol dans le cas de *Pseudomonas putida* ou en acide gentisique dans le cas de *Pseudomonas testosteroni* [118]. D'après Chakrabarty (1972), parmi les espèces de *Pseudomonas* qui métabolisent le salicylate via le catéchol, il existe deux voies métaboliques possibles. L'une est un ortho-clivage de catéchol par la catéchol 1,2-oxygénase donnant l'acide *cis*-*cis*-muconique. L'autre est un méta-clivage par la catéchol 2,3-oxygénase donnant un semi aldéhyde 2-hydroxymuconique.

Les voies de dégradation du phénanthrène et du naphthalène sont indépendantes. Toutefois, les bactéries ayant les enzymes de conversion du naphthalène en acide salicylique sont souvent capables de dégrader le phénanthrène également [119]. En outre, les voies de dégradation microbienne du phénanthrène et du naphthalène chez les bactéries du genre *Pseudomonas* développées par Ouyang (2006) montrent que dans le cas où le 1H<sub>2</sub>Na se transforme en acide salicylique les deux voies se lient et partagent un même métabolite, le cis-1,2-dihydroxy naphthalène.

### 1.2.5. La quinoléine

Certains alcaloïdes ont comme précurseurs les aminoacides, parmi ceux-ci, on peut citer la quinoléine, dont le motif résulte de la jonction latérale entre un noyau benzénique et la pyridine.

La quinoléine a été extraite pour la première fois en 1834, du goudron de houille dans lequel elle est naturellement présente, par Friedlieb Ferdinand Runge [120]. Runge extrait de la houille trois huiles qu'il nomma selon leur coloration à la chaux : le Kyanol ou Blauöl (huile bleue, aniline), le Pyrrol ou Ro-thöl (huile rouge, pyrrole) et le Leukol ou Weissöl (huile blanche). Peu de temps plus tard, en 1842, Charles Frédéric Gerhardt obtint par distillation alcaline de la quinine, une huile incolore qu'il appela d'abord Chinoilin (huile de quinine), puis Chinolein. Celle-ci s'avéra identique au Leukol de Runge et donna par la suite son nom au composé. Comme cette huile pouvait facilement s'obtenir en grandes quantités à partir de la houille, la chimie de synthèse avec pour objet le développement d'analogues de la quinine tels que la chloroquine fut grandement favorisée.

La quinoléine est également présente naturellement dans les Rutaceae poussant en Amérique du Sud, ainsi que, fait rarissime dans le monde animal, chez certains phasmes (Insecta - Phasmatodea) comme *Oreophoetes peruana* (Saussure, 1868), également connu sous le nom de Phasme du Pérou, qui secrète s'il est dérangé, un liquide blanc riche en quinoléine par deux glandes situées sur

La quinoléine, extraite du goudron de houille, est une base organique, constituée de la juxtaposition d'un noyau pyridinique et d'un noyau benzénique. Elle constitue même le motif structural principal d'un grand nombre de molécules présentant des propriétés pharmacologiques, et qui ont trouvé leur utilisation dans le domaine thérapeutique. Les dérivés quinoléiniques ont un grand nombre d'applications en médecine, en chimie, dans le domaine industriel et bioorganique et aussi, dans le champ de la synthèse chimique organique.

En médecine, ces dérivés ont une activité antipaludéenne, antifongique, antibactérienne, antiasthmatique, biologique, antihypertensive, antiinflammatoire et antiplatelet[121] Ils présentent également des activités antituberculeuses et immuno- dépressive [122]

L'oxydation de la quinoléine produit l'acide quinoléine ou l'acide 2,3 diacarbonylique pyridine comme herbicide utilisé sous le nom d'Assert [123].Plusieurs dérivés quinoléiniques ont des applications en agrochimie [124].

Ils sont également utilisés dans les "manufacturing dyes", les colorants des nourritures, des indicateurs PH et des composés organiques. Ajouter à ceci, ils ont été aussi utilisés comme ligands pour la fabrication des complexes OLED phosphorescent [125] et avec des polymères conjugués utilisés comme capteur chimio sélectif du thallure et des ions métalliques [126]

La quinine, introduite en Europe en 1643, est la plus ancienne et la plus connue des dérivés de la quinoléine, principe actif extrait de l'écorce d'un arbuste d'Amérique du sud, le quinquina jaune ou *Cinchona succiruba* (Rubiaceae). La quinine représente jusqu'à nos jours, le médicament le plus utilisé dans le traitement de la malaria. C'est une toxine cellulaire qui a prouvé son efficacité sur des protozoaires, en particulier sur les plasmodiums sous forme de chlorhydrate, elle a une bonne résorption au niveau de l'intestin grêle et possède une action aussi bien préventive que curative, contre le paludisme. La quinine est également utilisée comme vasodilatateur coronarien.

La quinidine, énantiomère de la quinine, est un régulateur du rythme cardiaque. Elle a pour effet de freiner l'entrée du sodium dans la cellule et de réduire par conséquent, la vitesse de dépolarisation cellulaire. C'est une substance antiarythmique. Le sulfate de la quinidine est employé dans le traitement des tachycardies et de l'arythmie.

Les dérivés naturels de la quinoléine ont montré un profil pharmacologique plus favorable et un pouvoir bactéricide confirmé sur certaines souches sensibles. En effet, les dérivés quinoléiniques ont été souvent utilisés en pharmacopée dans le traitement de la malaria et des tumeurs. Les activités anti-inflammatoires, antibactériennes, immuno-modulatrice et autres, ont été également prouvées. D'autre part, les propriétés chimiques des dérivés quinoléiniques ont été exploitées, aussi bien dans le domaine de la synthèse organique que dans l'industrie.

La quinoléine est utilisée dans des procédés métallurgiques, ainsi que dans la fabrication des polymères, des colorants et des produits agrochimiques. Elle est également utilisée comme solvant, comme désinfectant et comme conservateur alimentaire, par exemple E324 (Ethoxyquine) est un conservateur et un pesticide de la famille de la quinoléine [126,127]

Le colorant jaune de quinoléine est codé E104 et répertorié comme colorant alimentaire par le Codex Alimentaires. Plusieurs médicaments ou composés à propriétés pharmaceutiques potentielles comportent le motif de base quinoléine.

La quinoléine est toxique. Une exposition courte à ses vapeurs peut entraîner une irritation du nez, des yeux et de la gorge, ainsi que des vertiges et la nausée. Les effets à long terme sont moins bien connus, mais des études ont mis en évidence un lien entre la quinoléine et des affections du foie. Elle pourrait également avoir un effet cancérigène et mutagène.

### **1.3. Variation de l'énergie électronique totale avec la polarisabilité et le moment dipolaire.**

La théorie de polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité joue un rôle très important dans la compréhension de la large variété des phénomènes physiques. Ceci inclut l'optique non linéaire, la diffusion et les phénomènes induits par les interactions intermoléculaires. Il est aussi présent comme élément clé dans l'analyse rigoureuse des observations spectroscopiques. La polarisabilité et l'hyperpolarisabilité électrique apportent des contributions décisives dans les domaines nouveaux, avec des potentiels importants dans les applications avancées de la technologie. Ces domaines sont des procédés fondamentaux de simulations, de modélisations et de la recherche de nouveaux matériaux optiques. La polarisabilité et l'hyperpolarisabilité sont très utilisées en pharmacologie où ils sont utilisés comme descripteurs, en relation quantitative avec l'activité structurale et avec la structure des médicaments [128]. La polarisabilité est la propriété qui dépend de la dérivée seconde de l'énergie en tenant compte du champ électrique appliqué. Elle donne l'information sur la distribution des électrons dans la molécule. L'excitation rotationnelle d'une molécule polyatomique par la collision d'électrons est considérée comme causée par la polarisation d'interaction, aussi bien que par l'interaction électrostatique. La polarisabilité moléculaire joue un rôle fondamental dans la détermination de la structure, les propriétés dynamiques et thermodynamiques d'un système [129].

La détermination rapide de la réponse des propriétés atomiques et moléculaires à un champ électrique ou magnétique extérieur est actuellement un champ actif et un challenge de la physique et la chimie théorique. Dans un ensemble atomique ou dans une molécule, l'ordre inférieur de réponse d'un nuage d'électrons à un champ extérieur est décrit par sa polarisabilité [130, 131] ; la polarisabilité des noyaux est très petite et peut être négligée (sans risque) en toute sécurité [132]. Le dipôle de polarisabilité statique,  $\alpha$ , est la propriété de réponse linéaire et est définie par la dérivée seconde de l'énergie électronique totale qui tient compte du champ électrique externe homogène ( effet stark quadratique). Il est très sensible à l'ensemble de base, à la corrélation électronique, aux effets relativistes, et à la structure vibrationnelle dans le cas de la molécule.

L'énergie d'interaction de la molécule soumise à un champ électrique extérieur peut s'exprimer par une expansion des moments multipolaires et permanents de leurs coefficients et est identifiée comme moment des polarisabilités et multipolaires. En 1998 Bishop [133] [145], a montré que quand une molécule est placée en présence ou en absence d'un champ électrique externe, son énergie est altérée, en accord avec les termes de l'équation ;

$$\Delta E = -\mu_i E - \alpha_{ii} E^2 - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2!} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \dots \quad (1.4)$$

où les indices ici représentent les composantes du tenseur et les dupliqués représentent la somme sur toutes les composantes cartésiennes  $\alpha$  et  $\beta$  représentant respectivement la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité de premier ordre,  $\mu_i$  est le dipôle permanent, les termes  $\alpha_{ii}$  représentent les composantes du tenseur du dipôle de polarisabilité. Les termes  $\beta_{ijk}$  sont les composantes du premier ordre du dipôle de polarisabilité indépendant. Les composantes  $\alpha_{ij}$  ( $i=x,y,z$ ), du tenseur diagonalisé  $\alpha$ , la polarisabilité moyenne associée et l'anisotropie, sont très importantes dans les études de polarisabilité telle que montré par Costa [134]. Ils sont d'un grand intérêt expérimental. Les composants  $\beta_{ijk}$  de l'hyperpolarisabilité de premier ordre du dipôle contiendront l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre  $\beta_{\text{moléculaire}}$  ou  $\beta_{\text{mol}}$ , définie par les équations (1.5) et (1.6) respectivement:

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum (\beta_{ikk} + \beta_{kik} + \beta_{kki}), \quad k = x, y, z; i = x, y, z \quad (1.5)$$

$$\beta_{mol} = \frac{1}{3} \left( \beta_{xxx}^2 + \beta_{yyy}^2 + \beta_{zzz}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

En 2006, Piquemal et al. [135] ont également montré que l'énergie de la polarisation ab initio et les moments dipolaires des oligomères à deux molécules d'eau de taille variée peut être aisément reproduite si la polarisabilité anisotropique de la molécule d'eau est assez bien décrite. Les résultats similaires ont été obtenus par Masia et al. [136] pour différents systèmes. En 1993, Sim et al. [137] ont montré que l'introduction de l'effet de corrélation affecte de façon remarquable, l'augmentation des valeurs de  $\beta$  pour la paranitroaniline.

En 2001, Yang et al. [138] ont montré que la composante longitudinale de l'hyperpolarisabilité de second ordre de centre de symétrie « squaraines » est sensible sur l'effet de corrélation d'électron.

In 2001, Yang et al showed that the longitudinal component of the second hyperpolarisability of Squaraines symmetrical center is very sensitive to effect of electron correlation.

En 2014, Geh W. Ejuh et al. [109,139,140] ont étudié les propriétés structurales et certaines propriétés intrinsèques (moment dipolaires, charges atomiques, les tenseurs de polarisabilité, la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité moléculaire, énergies, les fréquences vibrationnelles Raman et IR) des molécules de Sulfadoxine et pyriméthamine. Ils ont montré en effet que pour les deux molécules la prise en compte de l'effet de corrélation électronique augmente l'anisotropie, la polarisabilité moyenne, ainsi que l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre, et diminue le moment dipolaire. Ils ont par ailleurs démontré que pour les deux molécules, en utilisant la technique CHelpG de Breneman [7], la plus part des charges calculées dans la méthode RHF/6-311++G\*\* sont supérieures aux valeurs obtenues par la méthode B3LYP/6-311++G\*\*, qu'on soit en phase en gazeuse, dans l'eau ou l'éthanol. Ils ont conclu que ceci est dû à la prise en compte de la corrélation électronique dans la méthode B3LYP.

**CHAPITRE 2. METHODOLOGIE**



### Chapitre 2. METHODOLOGIE

L'approche utilisée dans la résolution d'un problème peut fournir un résultat meilleur, en fonction de la nature et de la qualité des moyens mis en oeuvre. Ce chapitre présente les méthodes d'approche que nous avons utilisées dans notre travail.

Toute méthode de calcul qui prétend décrire de façon réaliste les propriétés de clusters métalliques, telles que la géométrie d'équilibre et l'énergie de liaison, doit tenir compte des effets de corrélation entre les électrons, si possible sans introduire de paramètres libres ajustés aux résultats expérimentaux [141]. Il est souhaitable que ces méthodes soient néanmoins suffisamment simples, pour que les calculs puissent s'effectuer sur des clusters de taille élevée ; il est aussi souhaitable qu'elles soient applicables aussi bien aux atomes qu'aux solides. Tout calcul de leurs propriétés doit, soit supposer une géométrie "raisonnable", soit déterminer la géométrie d'équilibre à partir des calculs. Cette détermination de la géométrie d'équilibre exige de minimiser l'énergie totale du cluster par rapport aux paramètres décrivant cette géométrie.

Dans ce travail, nous avons développé un nouveau code qui nous a permis d'obtenir les positions d'équilibre des clusters et qui n'impose pas de restriction sur les géométries étudiées. Nous partons de clusters avec des géométries aléatoires et des géométries précises générées par ce code que nous avons développé, puis nous laissons ces clusters se relaxer sous l'action des forces agissant sur les atomes, via le potentiel de Gupta [6], jusqu'à ce qu'ils atteignent leur géométrie d'équilibre. A l'aide de ces forces, nous avons déterminé les géométries d'équilibre de clusters de carbone puis de fer, dont le nombre d'atomes est compris respectivement entre deux et cent vingt et entre deux et cent. Nous avons par la suite étudié les propriétés optoélectriques des molécules pharmaceutiques à l'aide du code Gaussian 03 (2004).

#### 2.1. La dynamique moléculaire

Il est possible pour des systèmes continus définis à partir d'un hamiltonien classique, de résoudre les équations du mouvement de la mécanique newtonienne pour un ensemble de particules donné. C'est une méthode qui offre le moyen de calculer précisément à partir de corrélations temporelles les propriétés dynamiques du système à l'équilibre, grandeurs qui sont accessibles expérimentalement par diffusion de la lumière ou des neutrons [142]. Cette méthode permet aussi de calculer à partir de corrélations spatiales, les grandeurs statiques d'équilibre comme dans une simulation Monte Carlo, afin d'être comparées directement aux

résultats expérimentaux. Pour des systèmes atomiques, en dehors de la région critique, cela est suffisant, mais çà se révèle limitant pour des édifices moléculaires plus complexes tels que les molécules biologiques ou thérapeutiques. En se basant sur un potentiel de Lennard-Jones pour décrire les interactions énergétiques, le temps obtenu à partir d'une analyse dimensionnelle des paramètres microscopiques du système est :

$$\tau = \sigma \sqrt{\frac{m}{\varepsilon}} \quad (2.1)$$

où  $m$  est la masse d'une particule,  $\sigma$  son diamètre, et  $\varepsilon$  l'échelle d'énergie du potentiel d'interaction. Le temps  $\tau$  représente le temps que met un atome pour se déplacer sur une distance égale à sa taille, avec une vitesse égale à la vitesse moyenne dans le fluide. Par exemple, pour l'argon,  $\sigma = 3 \text{ \AA}$ ,  $m = 6,6310^{-23} \text{ Kg}$  et  $\varepsilon = 1,6.10^{-20} \text{ J}$ , d'où  $\tau = 2,8.10^{-14} \text{ s}$ .

Afin d'intégrer numériquement les équations du mouvement, le pas d'intégration du temps doit rester une fraction du temps  $\tau$ , de l'ordre du femtoseconde, voire moins. En dynamique moléculaire, le nombre de pas que l'on peut réaliser est typiquement de l'ordre de  $10^5$  à  $10^7$ , ce qui nous amène à pouvoir suivre un phénomène au maximum sur un intervalle de temps qui va jusqu'à  $10^{-8} \text{ s}$ . Pour de nombreux systèmes atomiques, les temps de relaxation des phénomènes sont très inférieurs à  $10^{-8} \text{ s}$  et la dynamique moléculaire est un bon outil d'étude.

### 2.1.1. Équations du mouvement

Au cours d'une simulation de dynamique moléculaire, on détermine l'évolution temporelle du système. Soit  $\Gamma_{ma}$  une propriété macroscopique d'un système de  $N$  particules que l'on souhaite étudier. À un instant  $t$  donné, le système est dans un état caractérisé par  $6N$  coordonnées dont  $3N$  coordonnées de position et  $3N$  coordonnées de quantité de mouvement. La valeur instantanée  $\Gamma(t)$  de  $\Gamma$  peut être exprimée en fonction de ces  $6N$  coordonnées. Le principe de la Dynamique Moléculaire est de résoudre numériquement les équations du mouvement du système étudié. On obtient alors dans l'espace des phases, une trajectoire. Pour chaque point de cette trajectoire, il est possible de calculer la valeur de  $\Gamma(t)$  et la

grandeur  $\Gamma_{ma}$  mesurable expérimentalement peut être assimilée à la moyenne temporelle de  $\Gamma(t)$  :

$$\Gamma_{ma} = \langle \Gamma(t) \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \Gamma(t) dt \quad (2.2)$$

$\tau$  étant le temps d'observation. La dynamique moléculaire est une technique utilisée pour résoudre l'équation classique du mouvement de Newton pour un système de N particules soumises à un champ de potentiel [143, 144, 145]. Pour une particule de masse  $m_i$  constante se déplaçant avec une vitesse  $\vec{V}_i$  et soumise à des forces  $\vec{f}_i$ , l'équation simplifiée s'écrit :

$$\sum \vec{f}_i = m_i \frac{d\vec{V}_i}{dt} \quad (2.3)$$

Les forces  $\vec{f}_i$  agissant sur la particule de masse  $m_i$  sont égales à la dérivée du potentiel  $U(r)$  dans la direction  $x$  :

$$f_x(r) = - \frac{\partial U(r)}{\partial x} = - \left( \frac{x}{r} \right) \frac{dU(r)}{dr} \quad (2.4)$$

En supposant que les interactions entre les particules sont décrites par le potentiel de Gupta [6] :

$$U_{Gpt} = A \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N e^{P \left( 1 - \frac{r_{ij}}{r_0} \right)} - \xi \sum_{i=1}^N \sqrt{\sum_{j>i}^N e^{2P \left( 1 - \frac{r_{ij}}{r_0} \right)}} \quad (2.5)$$

la force s'exerçant sur une particule est égale à :

$$\vec{F}_n = - \overrightarrow{grad} \left[ \sum_{m=1, n \neq 0}^N V_{nm} - \sqrt{\sum_{m=1, n \neq n}^N W_{nm}} \right] \quad (2.6)$$

$$\text{avec } V_{nm} = A e^{P \left( 1 - \frac{r_{nm}}{r_0} \right)} \quad (2.7)$$

$$\text{et } W_{nm} = \varepsilon^2 e^{2q\left(1 - \frac{r_{nm}}{r_0}\right)} \quad (2.8)$$

Pour adimensionner, posons  $\vec{r}_n = r_0 \vec{R}_n$  et  $t = \frac{\tau}{\omega_0}$ , ainsi, on a l'énergie cinétique:

$$E_c = \frac{1}{2} m \sum_{n=1}^N \left( \frac{d\vec{r}_n}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} m r_0^2 \omega^2 \sum_{n=1}^N \left( \frac{d\vec{R}_n}{d\tau} \right)^2 = \frac{1}{2} m r_0^2 \omega^2 \sum_{n=1}^N V_n^2 = \frac{M}{2N_A} r_0^2 \omega^2 \sum_{n=1}^N V_n^2 \quad (2.9)$$

avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

Pour simuler un milieu infini, on utilise dans une simulation des conditions aux limites périodiques. Le calcul de la force interagissant entre deux particules  $i$  et  $j$  se fait souvent entre l'image de  $j$  la plus proche de  $i$ . Le calcul de la force agissant sur la particule  $i$  nécessite à priori le calcul de  $(N-1)$  forces élémentaires provenant des autres particules. L'utilisation d'un potentiel tronqué dans l'espace permet alors de limiter le calcul de la force aux particules entourant la particule  $i$  dans une sphère dont le rayon est celui de la troncature du potentiel.

### 2.1.3. Discrétisation. Algorithme de Verlet

L'intégration numérique des équations différentielles nécessite la discrétisation du temps. Plusieurs variétés de choix existent. Cependant, il est important que l'énergie du système soit conservée au cours du temps. L'ensemble utilisé dans notre travail l'ensemble microcanonique  $NVE$ . Historiquement, l'algorithme proposé par Verlet [146] est l'un des premiers introduit et reste encore de nos jours l'un des plus utilisés. Soit un système constitué de  $N$  particules identiques et  $\vec{r}$  un vecteur à  $3N$  composantes  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4, \dots, \vec{r}_N$  où  $\vec{r}_i$  désigne le vecteur position de la particule  $i$ . L'évolution du système se fait suivant l'équation :

$$m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = f(\vec{r}(t)) \quad (2.10)$$

En faisant un développement de Taylor, on obtient :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{V}(t)\Delta t + \frac{f(\vec{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 + \frac{d^3\vec{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + 0(\Delta t)^4 \quad (2.11)$$

,et de manière similaire on obtient :

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{V}(t)\Delta t + \frac{f(\vec{r}(t))}{2m}(\Delta t)^2 - \frac{d^3\vec{r}}{dt^3}(\Delta t)^3 + 0(\Delta t)^4 \quad (2.12)$$

En combinant les deux précédentes relations, on obtient :

$$\vec{r}(t + \Delta t) + \vec{r}(t - \Delta t) = 2\vec{r}(t) + \frac{f(\vec{r}(t))}{m}(\Delta t)^2 + 0(\Delta t)^4 \quad (2.13)$$

Le calcul de la nouvelle position est donc effectué avec une précision de l'ordre de  $(\Delta t)^4$ . Cet algorithme a l'avantage de ne pas utiliser les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions, vitesses qui requiert de calculer la dérivée des trajectoires  $\vec{r}(t)$ . On peut toutefois déterminer les vitesses à *posteriori* de la manière suivante :

$$\vec{V}_i = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + 0(\Delta t)^2 \quad (2.14)$$

La qualité d'une simulation de Dynamique Moléculaire est déterminée par la qualité de l'algorithme utilisé, par la rapidité de l'exécution du programme et par ses propriétés. Notons que l'essentiel du temps de calcul dans une Dynamique Moléculaire est consommé

dans le calcul des forces, ce qui signifie que le coût du calcul des nouvelles positions est marginal. La précision du calcul pour l'algorithme de Verlet est approximativement donnée par :

$$(\Delta t)^4 \times N_t \tag{2.15}$$

Où  $Nt$  est le nombre de pas d'intégration de la simulation. Le temps maximal écoulé dans la simulation est donné par  $\Delta t \times N_t$ . Il pourrait sembler intéressant d'utiliser un algorithme faisant intervenir des dérivées des coordonnées à des ordres plus élevés mais dans ce cas, la quantité d'information à garder en mémoire augmente rapidement. Ainsi, l'algorithme de Verlet est particulièrement compact, ne nécessitant que 9 vecteurs de  $N$  éléments  $(r_x, r_y, r_z, \dot{r}_x, \dot{r}_y, \dot{r}_z, \text{ et les nouvelles forces } f_x, f_y, f_z)$ , et les nouvelles là où un algorithme type Gear basé sur des équations analogues à l'équation en nécessite 15  $(r_x, r_y, r_z, \dot{r}_x, \dot{r}_y, \dot{r}_z, \ddot{r}_x, \ddot{r}_y, \ddot{r}_z, \dddot{r}_x, \dddot{r}_y, \dddot{r}_z)$  et les nouvelles accélérations (3N) et nouvelles forces (3N)).

#### 2.1.4. Thermostats T et P

Toutefois, l'ensemble microcanonique n'est pas toujours représentatif des systèmes que l'on souhaite modéliser. On peut avoir besoin de travailler non plus à volume constant mais à pression constante. De plus, expérimentalement, les systèmes sont plutôt en contact avec un thermostat et donc à température plutôt fixée qu'à énergie fixée. En effet, si l'on part d'un système qui n'est pas à l'équilibre et que l'on fait une simulation dans l'ensemble microcanonique, la stabilisation du système va s'accompagner d'un changement important de la température [142]. Une façon simple de réguler la température du système est de multiplier, après chaque pas de calcul, les vitesses par un pas correctif :

$$\sqrt{\frac{T}{T_C}} \tag{2.16}$$

où  $T$  désigne la température thermodynamique que l'on souhaite imposer au système et  $T_c$  la température cinétique calculée à partir des vitesses et donnée par la relation :

$$T_c = \sum_i^N \frac{m_i v_i^2}{K_B N_f} \quad (2.17)$$

$N_f$  étant le nombre de degré de liberté, égal à  $(3N-3)$  pour un système de  $N$  particules avec une énergie totale constante. Cependant, il existe différentes méthodes qui permettent de travailler dans d'autres ensembles que l'ensemble microcanonique, mais l'une des difficultés de la Dynamique Moléculaire dans un ensemble statistique à température ou à pression constante est de maintenir  $T$  et ou  $P$  constant en moyenne, même si les valeurs instantanées de la pression et de la température peuvent fluctuer.

En effet, dans un ensemble canonique NVT, comment imposer une température précise à un système dont les particules s'agitent et créent de ce fait un échauffement ? La solution trouvée est de considérer que le système est plongé dans un large bain thermostaté. Le thermostat d'Andersen [147] consiste à choisir périodiquement une particule du système choisi au hasard et à lui attribuer une vitesse répondant à une loi de distribution de Boltzmann. Cela revient à considérer que périodiquement, une particule du système choisie au hasard entre en collision avec une particule imaginaire du bain thermostaté. Les inconvénients de cette méthode sont que l'énergie totale n'est plus conservée et que la fonction d'auto corrélation de la vitesse qui sert à calculer le coefficient de diffusion n'est plus exacte puisque certaines vitesses instantanées sont modifiées.

Le thermostat de Nosé-Hoover [148,149] propose un autre formalisme dans lequel les simulations sont réalisées sur la réunion de l'ensemble statistique et du bain thermostaté. L'énergie s'échange librement entre l'ensemble statistique et le bain qui dispose d'une certaine inertie thermique permettant de contrôler la température au sein du système modélisé. Une méthode similaire permet d'imposer la pression du système en couplant le système modèle avec un large volume tampon.

### 2.1.4. Technique de calcul

Pour optimiser nos structures de carbone et de fer, calculer l'énergie de leur structure à l'état fondamental et les distances interatomiques à l'aide de la dynamique moléculaire, nous avons écrit un programme de simulation en utilisant le Fortran 90, et dans lequel les interactions entre les particules du cluster sont décrites par le potentiel de Gupta. Ce programme génère les configurations initiales précises et même aléatoires que nous optimisons par la suite, pour avoir la configuration stable. Tous les calculs d'optimisation concernant les clusters de fer et de carbone ont été effectués en utilisant ce code numérique basé sur la méthode de dynamique moléculaire dans l'ensemble microcanonique énergie-constante. Nous avons calculé les changements de structures en fonction de l'énergie du cluster. A travers cette méthode, les équations de Newton du mouvement sont résolues pour chaque atome du cluster, en utilisant l'algorithme de Verlet [6]. Ainsi, nous avons obtenu les positions des atomes et les quantités de mouvement comme des fonctions du temps, c'est à dire utilisé pour calculer le temps moyen des quantités physiques caractérisant la structure et la dynamique du cluster. Pour ce faire, l'énergie totale du cluster est augmentée par étape ou palier de manière à faire un saut des vitesses des atomes et partant, augmente l'énergie cinétique du cluster. La valeur de  $r_0$ , utilisée comme unité de longueur est  $1.01119205 \text{ \AA}$  pour le fer et le pas de temps utilisé est  $0.05 \text{ fs}$ . Les configurations initiales utilisées pour amorcer nos calculs ont été : chaîne, cage, cercle, cylindre, bowl, nœud papillon et la vitesse initiale de chaque atome a été choisi aléatoirement.

### 2.2. La mécanique quantique

« Les lois physiques fondamentales nécessaires à la théorie mathématique d'une grande partie de la physique et de la totalité de la chimie sont ainsi complètement connues, et la difficulté est seulement que l'application exacte de ces lois mène à des équations beaucoup trop complexes pour être résolues » [150].

#### 2.2.1. Différentes approximations

Les principes de la mécanique quantique ne peuvent pas être mis en œuvre pour des systèmes représentatifs d'une phase car, le temps de calcul est proportionnel au mieux, à  $N$  électrons [141]. Pourtant, leur utilité est réelle en mécanique moléculaire, pour le calcul de l'énergie d'interaction :

- pour l'obtention des charges atomiques ponctuelles, intervenant dans le calcul des interactions coulombiennes.



- pour l'obtention des dipôles et autres multipôles permanents intervenant dans le calcul des autres interactions électrostatiques.

- pour la régression des constantes de rappel associées aux différents modes vibratoires des molécules (élongation, pliage, torsion).

Tout système est considéré sous la forme de noyaux autour desquels gravitent des électrons. Les calculs de mécanique quantique fournissent les propriétés nucléaires et électroniques du système et l'énergie totale vraie du système. L'énergie totale est reliée à la fonction d'onde générale  $\Psi(\vec{r}, t)$  dépendante des coordonnées et du temps, au moyen de l'équation de Schrödinger généralisée :

$$H \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{d\Psi}{dt} \quad (2.18)$$

avec  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

où  $H$  est l'Hamiltonien, un opérateur mathématique décrivant les interactions du système sous forme de contributions cinétiques et potentielles.  $\Psi(\vec{r}, t)$  est interprétée comme une amplitude de probabilité de présence et son carré  $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$  est donc la densité de probabilité de présence de la particule, égale à l'unité lorsque sommée sur tout l'espace. Si l'on suppose que  $\Psi(\vec{r}, t)$  s'écrit comme le produit d'une fonction  $\psi(\vec{r})$  et  $f(t)$ , on peut montrer que l'équation générale de Schrödinger se décompose en deux équations, dont l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2.19)$$

C'est l'équation aux valeurs propres de l'opérateur  $H$ . Les énergies possibles sont donc les valeurs propres de  $H$  et les conditions aux limites ne permettent à  $E$ , énergie totale du système, de ne prendre que certaines valeurs (quantification). Cette équation a une solution analytique pour un système à un seul électron, c'est-à-dire pour le seul atome d'hydrogène  $H$  ou d'hélium  $He^+$  ! Tout autre système nécessite des techniques approximatives pour être étudié avec un compromis inévitable entre le souhait d'obtenir rapidement des résultats avec une grande précision. On distingue trois grands niveaux d'approximation, selon que l'on

évalue les interactions entre les électrons plus ou moins finement, qui conduisent aux méthodes suivantes dans l'ordre d'approximation croissant :

- *ab - initio* (Hartree-Fock, CI)
- Théorie de la fonctionnelle de la densité
- semi - empirique

Parmi les méthodes *ab-initio*, les méthodes CI(interaction de configurations) sont celles qui donnent les meilleurs résultats mais, sont extrêmement lentes. Les valeurs de l'énergie qu'elles calculent ont une précision comparable à celles généralement mesurées expérimentalement[142]. Les solutions des méthodes CI sont obtenues en minimisant une combinaison linéaire des fonctions d'ondes associées à l'état fondamental du système et à tous les états excités. Cependant, leur application au-delà de quelques dizaines d'atomes devient impossible même avec un super ordinateur. Pour des systèmes de quelques centaines d'atomes, d'autres approximations ont été développées, parmi lesquelles le modèle appelé orbitales moléculaires du champ autocohérent ou Self Consistent Field Molecular Orbital (SCF-MO). Il utilise le concept d'orbitale atomique qui représente la fonction d'onde d'un électron se déplaçant au sein d'un potentiel généré par les noyaux et d'un potentiel effectif moyen généré par les autres électrons du système. Les meilleures fonctions d'onde de ce type sont calculées sans aucun paramètre empirique. Elles sont appelées des fonctions d'onde Hartree-Fock et résolvent l'équation de Schrödinger pour une configuration électronique donnée, par exemple, l'état fondamental. Elles peuvent alors servir pour les calculs CI.

A l'autre extrémité de l'échelle des approximations des méthodes SCF, on trouve les modèles semi- empiriques d'électrons  $\pi$  . La théorie des orbitales moléculaires de Hückel est la plus simple : les calculs peuvent se faire sur une feuille de papier. Des modèles semi - empiriques plus fins existent et permettent d'obtenir avec une bonne précision des énergies d'ionisation, des géométries optimales avec des valeurs précises des longueurs de liaisons et des angles de valence, des surfaces d'énergie potentielle. Cependant, elles présentent le désavantage de ne pas calculer directement les fonctions d'ondes mais essaient de remplacer les différentes intégrales par des paramètres empiriques.

Entre les deux niveaux d'approximation, on trouve les méthodes du champ moyen dont la populaire DFT théorie de la fonction de la densité.

### 2.2.2. L'Hamiltonien généralisé

L'objectif de toutes les méthodes de mécanique quantique numérique est de déterminer la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons. Pour cela, il leur faut résoudre l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925[151] appelée depuis équation de Schrödinger indépendante du temps, et qui s'écrit :

$$H\psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi \quad (2.20)$$

où  $H$  est l'hamiltonien moléculaire,  $Z_\alpha$  est le numéro atomique et aussi la charge sur le noyau  $\alpha$ ,  $r_i$  donne la position de l'électron par rapport à l'origine,  $R_\alpha$  est la position du noyau par rapport à l'origine,  $\nabla^2$  est le Laplacien. La sommation sur  $i$  et  $j$  réfère aux électrons et la sommation sur  $\alpha$  et  $\beta$  réfère aux noyaux. Le  $j > i$  évite de compter deux fois les interactions entre les électrons, le  $\beta > \alpha$  évite de compter deux fois les interactions entre les noyaux, et  $\psi$  est la fonction d'onde. Les termes associés au Laplacien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique du nuage électronique et des noyaux atomiques. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction électron-électron, électron noyau, électron-électron et noyau-noyau. Sous cette forme trop complexe, il est analytiquement difficile de résoudre l'équation de Schrödinger. Pour simplifier la résolution de cette équation, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) [152] ont proposé une approximation visant à simplifier l'équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer consiste à considérer, du fait que la masse d'un nucléon est environ 1837 fois plus grande que celle d'un électron, que les électrons s'ajustent instantanément à tout mouvement des noyaux ou inversement, que les noyaux paraissent figés. De ce fait, leur énergie cinétique peut être négligée et le terme d'interaction entre noyaux considéré comme une constante (que l'on notera  $E_{II}$ ). Les électrons se meuvent alors dans un champ de noyaux fixes. L'équation à résoudre s'écrit alors :

$$H\psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + E_{II} \right] \psi \quad (2.21)$$

Pour alléger les notations, nous représenterons, par convention, l'opérateur énergie cinétique par  $T$ , le potentiel externe ressenti par les électrons par  $V_{ext}$  et le potentiel d'interaction électron-électron par  $U$ . Suite à l'approximation de Born-Oppenheimer, le hamiltonien total peut être séparé en un hamiltonien nucléaire et un hamiltonien électronique. Les propriétés des matériaux étant essentiellement caractérisées par le comportement des électrons, le hamiltonien décrit dans la suite sera toujours l'hamiltonien électronique. L'équation (2.21) s'écrit dès lors sous une forme plus condensée comme :

$$H \psi = [T + V_{ext} + U] \psi = E \psi \quad (2.22)$$

### 2.2.3. La méthode Hartree Fock

La méthode de Hartree Fock est une combinaison de la théorie de D.R. Hartree et celle de V.A Fock, qui remonte à la fin des années 1920. Cette méthode a pour la première fois, proposé une façon de résoudre l'équation (2.19) avec l'Hamiltonien de l'équation (2.21). Pour cela, elle utilise l'approximation de Born-Oppenheimer. Dès lors, on peut séparer les mouvements électroniques et nucléaires. La fonction d'onde électronique ne dépend que des positions des noyaux et pas de leur énergie cinétique.

Chaque fonction d'onde multiélectronique  $\Psi$  peut être écrite comme le produit de fonctions d'onde mono-électroniques  $\varphi_i$ . Cela implique que chaque électron se déplace dans un champ moyen dû aux noyaux et aux autres électrons. Cela caractérise ainsi les méthodes SCF (Self Consistent Field).

Afin de satisfaire le principe d'exclusion de Pauli, il faut que  $\Psi$  soit antisymétrique et on l'écrit alors sous la forme d'un déterminant de Slater,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} |\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_N| \quad (2.23)$$

Les fonctions d'ondes mono-électroniques  $\varphi_i$  et les énergies associées  $\epsilon_i$  sont calculées en résolvant  $N$  équations de Schrödinger associées à chaque électron :

$$h_{\text{effectif}} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_C(\vec{r}) + V_{X_i}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.24)$$

Cette équation est celle de Fock, où  $V_C$  est le potentiel de Coulomb et  $V_{X_i}$  est le terme d'interaction d'échange discuté dans la suite, et qui prend en compte tous les termes d'échange entre les électrons, en excluant l'interaction entre un électron et lui-même. Ainsi, un électron est soumis à un potentiel généré par tous les autres électrons et uniquement eux. Les fonctions d'onde solutions de cette équation peuvent être exprimées sous forme de fonctions analytiques approximatives appelées les orbitales de Slater mais, c'est une approximation gaussienne analytique de ces orbitales qui est le plus souvent employée. Selon le degré d'approximation gaussienne, on obtient différents ensembles de base. Par exemple, la base STO-3G signifie qu'une combinaison de 3 fonctions gaussiennes est utilisée pour décrire chaque orbitale atomique. Des noms comme 6-311++G(3df,3pd) ou 6-311++G\*\* décrivent des bases encore plus détaillées[141].

#### 2.2.4. La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, sigle pour *Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe de manière exacte. Au début du XXI<sup>e</sup> siècle, il s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique en raison de son application possible à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines.

Les méthodes traditionnelles dans les théories de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de  $3N$  variables (où  $N$  est le nombre total de particules du système), la densité est seulement fonction de trois variables ; il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à  $N$  corps, en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique.

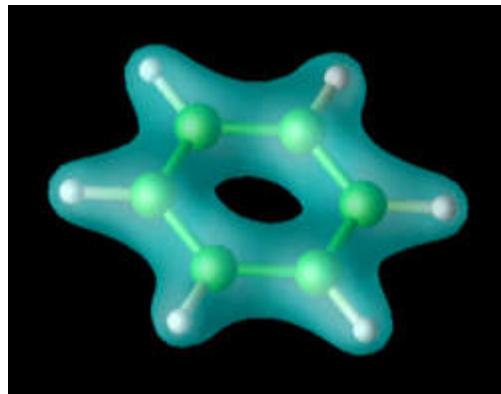
L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [153,154]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

La DFT a été à l'origine, principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour *Time-Dependent Density Functional Theory*) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. La DFT fournit une méthode alternative en considérant la densité électronique comme quantité de base pour la description du système

### 2.2.4.1. La densité électronique

#### 2.2.4.1.1. Définition et propriétés



**Figure 2.1.** *Représentation de la densité électronique pour une molécule de benzène dans son état fondamental.*

La probabilité de trouver un électron parmi les  $N$  électrons du système dans un élément de volume  $d\vec{r}$  centré sur la position  $\vec{r}$  s'exprime comme :

$$n(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.25}$$

où  $n(\vec{r})$  est la densité de probabilité électronique définie par la relation :

$$n(\vec{r}) = N \int \left| \Psi(\vec{r}_1, r_2, s_2, r_3, s_3, r_4, s_4, \dots, \vec{r}_N, s_N) \right|^2 ds_1 d\vec{r}_1 ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (2.26)$$

La densité de probabilité électronique possède notamment deux propriétés importantes :

$$n(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (2.27)$$

$$\int n(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.28)$$

#### 2.2.4.1.2. La densité de paire

La densité de paire est la probabilité de trouver simultanément 2 des N électrons du système dans les éléments de volume  $d\vec{r}$  et  $d\vec{r}'$ , est notée

$$P_2(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \quad (2.29)$$

$$P_2(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' = N(N-1) \int \left| \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_1', r_2, s_2, \dots, \vec{r}_N, s_N) \right|^2 ds_1 ds_1' ds_2 d\vec{r}_2 \dots ds_N d\vec{r}_N \quad (2.30)$$

#### 2.2.4.2. Le modèle de Thomas-Fermi

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du modèle de Thomas-Fermi, développé par Llewellyn Thomas (1903-1992) [153]

La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique, afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque élément de volume  $h^3$  [154]. Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique  $d^3r$  il est possible de remplir une sphère de l'espace des impulsions jusqu'à l'impulsion (ou quantité de mouvement) de Fermi  $p_f$  [154]

$$\frac{4}{3} \pi p_f^3 (r) \quad (2.31)$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (2.32)$$

La résolution de cette équation pour  $p_f$  et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduisent directement à l'obtention d'une énergie, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(r) d^3r \quad (2.33)$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau-électron et électron-électron, qui peuvent elles aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int n^{\frac{5}{3}}(r) d^3r + \int V_{ext}(r)n(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2.34)$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi, parce que cette méthode ne tient compte ni de l'énergie d'échange des électrons, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut alors ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930 [155]

Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl Von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique [156]



$$T_w [n] = \frac{\hbar^2}{8m} \int \frac{|\nabla_n(r)|^2}{n(r)} dr \quad (2.35)$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques [154]. Il a en effet été démontré en 1962 par E. Teller que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire [157]

### 2.2.4.3. Le formalisme mathématique

#### 2.2.4.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn a consisté en la reformulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction, évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [158]

**Premier Théorème :** Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe  $V_{ext}(r)$ , le potentiel  $V_{ext}(r)$  est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité  $n_0(r)$  de la particule dans son état fondamental.

Le schéma ci-dessous illustre l'apport que fournit le premier théorème de Hohenberg et Kohn (HK). Les simples flèches indiquent le schéma obtenu dans le cas de la résolution traditionnelle de l'équation de Schrödinger où la connaissance du potentiel externe va permettre de déterminer les différents états électroniques (c'est-à-dire les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique qui lui est associée. Le premier théorème HK, représenté par la double flèche, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$$\begin{array}{ccc} V_{ext}(r) & \leftarrow & n_0(r) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\{r\}) & \rightarrow & \Psi_0(\{r\}) \end{array}$$

**Second Théorème :** Il existe une fonctionnelle universelle  $E[n]$  exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique  $n(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ . Pour chaque  $V_{ext}(r)$  particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle, la densité  $n(r)$  qui lui est associée correspond à la densité exacte  $n_0(r)$  de l'état fondamental.

Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental.

En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la méthode DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle  $F[n]$  et en particulier l'expression de l'énergie cinétique  $T[n]$ . En effet, il n'est pas possible, pour un système de  $N$  électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

#### 2.2.4.3.2. Ansatz de Kohn et Sham

L'Ansatz de Kohn et Sham donne le schéma itératif de la résolution des équations de Kohn et Sham. Elle puise son fondement sur la présomption de Richard L. Martin : ***If you don't like the answer, change the question*** ou « Si vous n'aimez pas la réponse, modifiez la question. » [159]

L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction étant inconnue, Walter Kohn et Lu Sham ont proposé en 1965 un ansatz qui consiste à remplacer le système d'électrons en interaction, impossible à résoudre analytiquement, par un problème d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe [160].

Mathématiquement, cela revient à exprimer la fonctionnelle énergie totale de Hohenberg et Kohn décrite comme :

$$E_{HK} = F[n] + \int V(r)n(r)dr \quad (2.36)$$

par l'expression suivante:

$$ES[n] = T_S[n] + V_S \quad (2.37)$$

où  $T_S[n]$  est l'énergie cinétique des électrons sans interaction et  $V_S[n]$  le potentiel

dans lequel les électrons se déplacent. La densité électronique  $n[r]$  est strictement égale à la densité apparaissant dans la fonctionnelle définie par Hohenberg et Kohn si le potentiel externe  $V_S[n]$  est défini comme :

$$V_S = V + U + (T - T_S) \quad (2.38)$$

C'est-à-dire si celui-ci inclut la correction à l'énergie cinétique suite à l'ansatz de Kohn et Sham. L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un hamiltonien monoélectronique et écrire les équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie plus haut, peuvent être résolues analytiquement.

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_S(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.39)$$

La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales  $\phi_i(\vec{r})$  qui vont reproduire la densité électronique du système multiélectronique d'origine.

$$n(\vec{r}) \stackrel{def}{=} n_S(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.40)$$

Le potentiel effectif monoélectronique apparaissant dans l'équation peut être exprimé de manière plus détaillée comme :

$$V_S = V + \int \frac{n_S(\vec{r})n_S(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + V_{xc}[n_S(\vec{r})] \quad (2.41)$$

Le premier terme est le potentiel externe créé par les noyaux, le deuxième exprime l'interaction coulombienne classique entre paire d'électrons (et est également appelé potentiel de Hartree). Le dernier terme est le potentiel d'échange-corrélation et contient, outre l'échange et la corrélation électronique, les corrections à l'énergie cinétique. Celle-ci n'est pas connue exactement, le choix d'une fonction d'échange corrélation approximée constitue l'un des principaux choix d'approximation en DFT, dans l'approche Kohn-Sham.

Comme on peut l'observer dans l'équation, ce potentiel dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants, qui elles-mêmes dépendent du potentiel calculé à partir de la densité, etc. Cette approche conduit donc à un traitement dit *self-consistent field* (ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule *en boucle* les valeurs de densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus.

#### 2.2.4.3.3. Résolution numérique des équations de K-S

L'ansatz de Kohn et Sham permet d'aboutir à un ensemble d'équations de Schrödinger monoélectroniques connues sous le nom d'équations de Kohn-Sham :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext} + V_H + V_{xc} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.42)$$

qui doivent être résolues numériquement selon un processus itératif. Afin de pouvoir résoudre ces équations numériquement, un certain nombre d'approximations peuvent ou doivent être envisagées. Klaus Capelle [161] a recensé trois types d'approximations qui peuvent globalement être distinguées en DFT

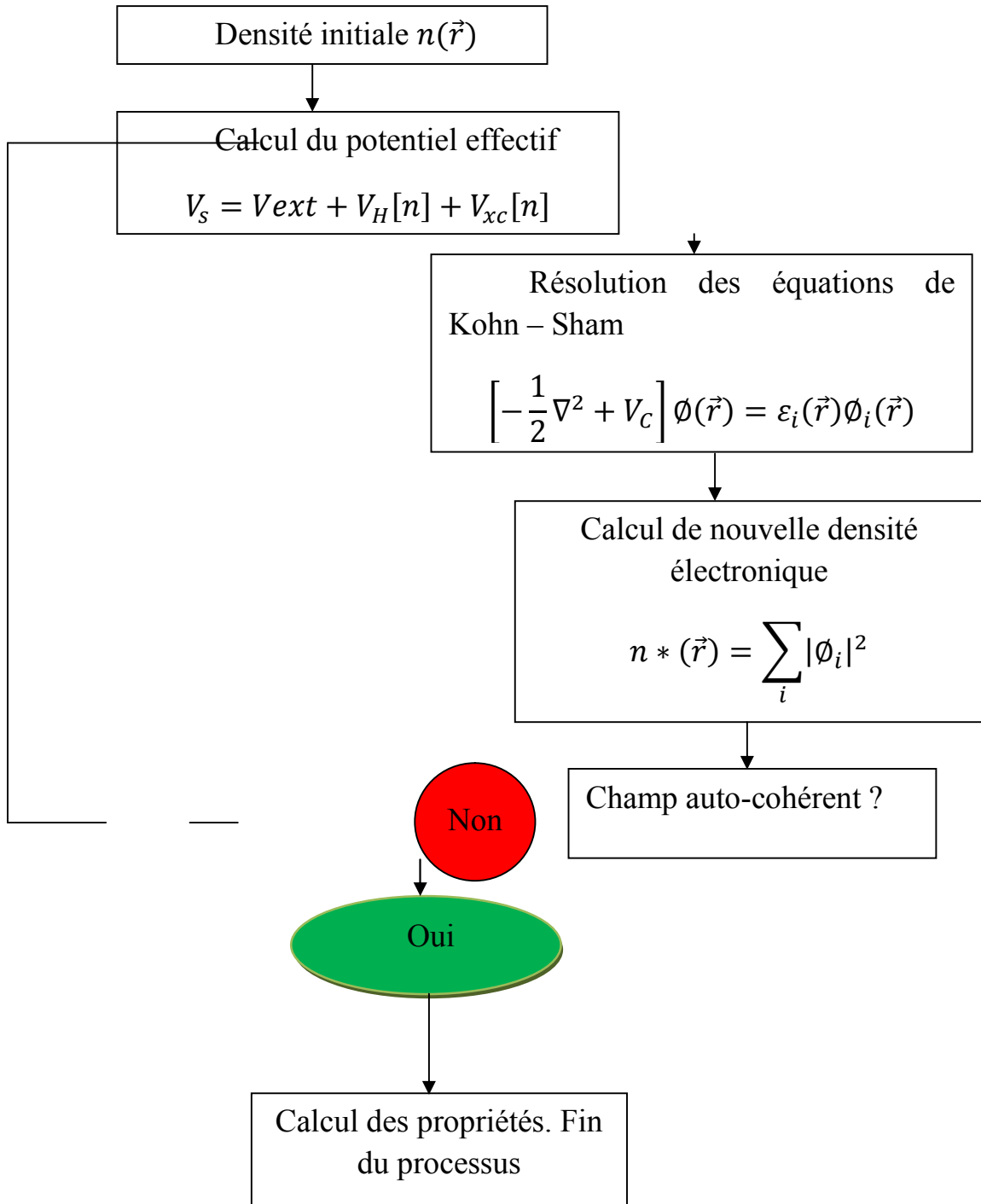


Figure 2.2. Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

L'une est purement conceptuelle et concerne l'interprétation à donner aux valeurs propres obtenues après résolution. Contrairement à l'équation de Schrödinger, les valeurs

propres des équations de Kohn- Sham ne représentent pas, à proprement parler, l'énergie. Il ne s'agit donc pas exactement d'une approximation mais plutôt, d'une réflexion sur la signification physique des valeurs propres.

Le deuxième type d'approximation est d'ordre "technique" et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution des équations : il s'agit principalement du choix des fonctions de bases et de la réduction du nombre d'électrons à prendre en considération dans les calculs, c'est-à-dire l'utilisation de pseudopotentiel.

#### 2.2.4.4. Approximations

Comme décrit plus haut la théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation (contenant également la correction à l'énergie cinétique) reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* ou LDA et *l'approximation du gradient généralisé* ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

##### 2.2.4.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approche de la densité locale est fondée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons et constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation. Celle-ci est décrite comme :

$$E_{xc} [n] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{xc} [n] d\vec{r} \quad (2.43)$$

où  $\varepsilon_{xc} [n]$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons. La fonction  $\varepsilon_{xc} [n]$  peut être décomposée en une contribution d'échange  $\varepsilon_x [n]$  et de corrélation  $\varepsilon_c [n]$  (Bien qu'il soit commun de séparer ainsi l'échange et la corrélation, il existe néanmoins quelques doutes sur la légitimité de cette séparation.)

$$\varepsilon_{xc} [n] = \varepsilon_x [n] + \varepsilon_c [n] \quad (2.44)$$

La contribution provenant de l'échange électronique dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [156]

$$-\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int n(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3r \quad (2.45)$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut

initialement proposée par John C Slater (1900-1976)[162]et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, la fonctionnelle d'échange est exprimée comme :

$$-2^{1/3} \frac{-3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int n_{\alpha}(\vec{r})^{4/3} n_{\beta}(\vec{r})^{4/3} d^3r \quad (2.46)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  expriment les spins *up* et *down* (dans le cas de systèmes électroniques à couches fermées, la densité électronique des spins up est égale à celle des spins down et les approches LDA et LSDA deviennent identiques)

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs précises sont disponibles via les calculs de Monte Carlo quantique établis par Ceperley[163] et par Ceperley et Alder [164]dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. Il existe donc de nombreuses paramétrisations pour l'énergie de corrélation telles que, par exemple, celles de Hedin-Lundqvist [165]Perdew-Zunger [166]ou Vosko-Wilkes-Nusair [167]

« L'approximation LSDA est ainsi une approximation "des premiers principes", dans le sens où ses paramètres ne sont pas interpolés empiriquement à des résultats calculés ou expérimentaux autres que ceux pour lesquels sa forme est exacte. » [168]

Bien qu'étant une approche assez simple conceptuellement, l'approximation LDA permet néanmoins d'obtenir de bons résultats. Une compensation des erreurs permet d'expliquer en partie le relatif succès de la méthode LDA. Celle-ci tend en effet à sous-estimer l'énergie d'échange alors qu'elle surestime l'énergie de corrélation, ce qui permet de d'obtenir des valeurs assez bonnes pour l'énergie d'échange-corrélation.

#### 2.2.4.4.2. Approximation des gradients généralisés (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme [169]:

$$E_{xc}^{GGA} [n_{\alpha}, n_{\beta}] = \int n(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc} [n_{\alpha}, n_{\beta}, \nabla n_{\alpha}, \nabla n_{\beta}] d^3r \quad (2.47)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notées B (Becke88) [168] P (Perdew86) [170] ou bien encore Mpw [171]

La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 [168] ou PBE [172] sont construites de cette manière.

### **2.2.4.4.3. Au-delà de GGA, l'échelle de Jacob**

Les méthodes GGA permettent d'obtenir une amélioration des résultats par rapport à une approche locale. Cependant, comme décrit plus haut, l'approche GGA n'est pas toujours suffisante pour une description correcte de diverses propriétés chimiques des composés. C'est pourquoi, à partir du milieu des années 1990, de nouveaux types de fonctionnelles ont été développées de manière à aller au-delà des résultats fournis par des méthodes GGA. Les fonctionnelles dites meta-GGA (ou m-GGA) font ainsi intervenir dans les équations le Laplacien (c'est-à-dire la dérivée seconde) de la densité. Celles-ci permettent un gain de précision dans la détermination des propriétés moléculaires mais posent certains problèmes au niveau de la stabilité numérique. On peut citer comme exemple de fonctionnelle m-GGA, la fonctionnelle de corrélation B95 développée par Becke [173]

Un degré de précision supplémentaire est atteint en combinant l'échange et la corrélation obtenus par des méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange décrit par la théorie Hartree-Fock (Ce choix est fondé sur le fait que l'échange électronique est décrit de manière exacte dans la théorie Hartree-Fock). Les fonctionnelles construites sur ce principe sont qualifiées de fonctionnelles hybrides, on parle alors de fonctionnelles H-GGA (*hybrid-GGA functional*). La détermination du pourcentage d'échange Hartree-Fock à inclure dans la fonctionnelle est essentiellement déterminée de manière empirique. L'utilisation de ce type de fonctionnelle permet une amélioration significative des résultats et est devenue depuis plusieurs années, le choix le plus populaire dans le domaine de la chimie quantique. La fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP représentait ainsi 80 % d'utilisation sur la période 1990-2006 [174]. Les fonctionnelles HM-GGA (*Hybrid-Meta GGA functional*) représentent une nouvelle classe de fonctionnelles et font actuellement l'objet de nombreux développements. Le concept est similaire à l'approche des fonctionnelles hybrides, la différence est que l'on part de fonctionnelle m-GGA à la place de GGA. Ces fonctionnelles font donc intervenir l'échange Hartree-Fock, la densité électronique et son gradient, ainsi que la densité électronique de l'énergie cinétique (c'est-à-dire le Laplacien de la densité). C'est le cas, par exemple, de la fonctionnelle B1B95 [173]

### **2.2.4.4.4. Nomenclature des fonctionnelles : l'exemple de B3LYP**

Les fonctionnelles d'échange et de corrélation peuvent adopter des formes mathématiques souvent complexes. De manière à simplifier les notations, la convention est de noter les fonctionnelles du nom de leur(s) auteur(s) suivi de la date de publication dans le cas où un même groupe a publié plusieurs fonctionnelles différentes. La fonctionnelle d'échange

électronique développée par Axel Becke en 1988 est ainsi notée B88 et la fonctionnelle de corrélation publiée par le même auteur en 1995 est notée B95. Dans le cas où plusieurs auteurs sont impliqués dans le développement, les initiales des noms de ceux-ci sont utilisées pour symboliser la fonctionnelle. La fonctionnelle de corrélation LYP est ainsi nommée du nom de ses trois auteurs Lee, Yang et Parr.

La description complète de l'échange et de la corrélation électronique est obtenue en combinant une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation. La fonctionnelle est alors symbolisée en ajoutant simplement les symboles des fonctionnelles d'échange et de corrélation (toujours dans cet ordre). Dans les cas plus complexes des fonctionnelles hybrides, le nombre de paramètres impliqués est également mentionné.

B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus employée en théorie DFT. Il s'agit d'une fonctionnelle hybride obtenue par combinaison linéaire entre les fonctionnelles d'échange et de corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock. B3LYP signifie Becke - 3 paramètres - Lee, Yang, Parr et est décrite comme [175] :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (2.48)$$

#### 2.2.4.4.5. Principales fonctionnelles d'échange-corrélation

Le tableau ci-dessous renseigne sur les principales fonctionnelles d'échange-corrélation employées dans les calculs DFT classées selon le type d'approximation utilisé. Une description plus complète ainsi que les références relatives aux diverses fonctionnelles reprises dans le tableau peuvent être trouvée dans la revue publiée par S.F. Sousa *et al.*[174]

Paradis = exactitude

| Échelon                | Méthode              | Exemple |
|------------------------|----------------------|---------|
| 5 <sup>e</sup> échelon | Totalement non local | -       |
| 4 <sup>e</sup> échelon | Hybrid Meta GGA      | B1B95   |
|                        | Hybrid GGA           | B3LYP   |
| 3 <sup>e</sup> échelon | Meta GGA             | BB95    |
| 2 <sup>e</sup> échelon | GGA                  | BLYP    |
| 1 <sup>e</sup> échelon | LDA                  | SPWL    |
| Terre                  |                      |         |



### 2.3. Le code Gaussian

Le code Gaussian est un programme de simulation en physique et en chimie. Son nom provient du fait qu'il utilise les fonctions de base de type gaussienne. Par des lois fondamentales de la mécanique quantique, le Gaussian 03 peut prédire la structure électronique, la géométrie, les propriétés moléculaires et vibrationnelles (IR, Raman, fréquences vibrationnelles RNM et modes normaux), le potentiel électrostatique, la densité électronique, les moments multipolaires, l'analyse de population, l'analyse naturelle des orbitales, les densités des courants induits du bouclier magnétique, l'hyperpolarisabilité et la polarisabilité dépendance statique et fréquence) utilisant les méthodes ab initio et la DFT. L'optimisation géométrique, les fréquences vibratoires et l'analyse de la population sont présentées par la suite.

#### 2.3.1. Optimisation géométrique

L'optimisation géométrique est faite en recherchant en même temps les données de transition et le minimum sur le potentiel de surface. La géométrie peut être optimisée en coordonnées cartésiennes qui sont générées automatiquement à partir des coordonnées cartésiennes d'entrée ou input. Elle maintient également fixes les contraintes sur les distances des liaisons et les angles diédraux en coordonnées cartésiennes (là où c'est approprié) internes.

Le processus itératif, avec des calculs répétés et des gradients et des estimations Hessiennes dans chaque cycle d'optimisation jusqu'à ce que la convergence soit atteinte est représentée par le diagramme ci-dessous. L'art d'optimisation est lié au calcul de l'étape h de telle sorte à converger dans quelques cycles de ce type autant que possible.

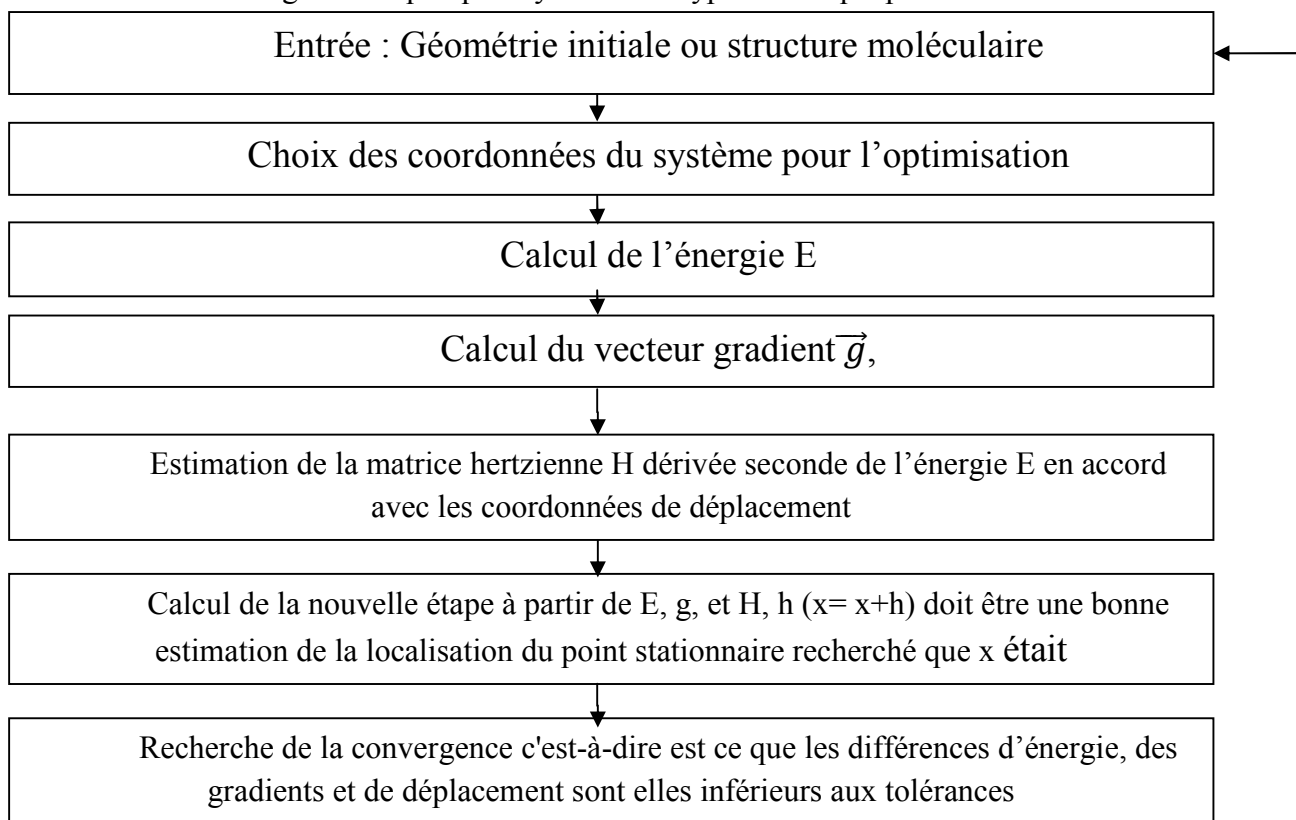




Figure 2.3. Schéma d'optimisation géométrique pour Gaussian

### 2.3.2. Optimisation des fréquences harmoniques vibrationnelle

L'un des aspects le plus nécessaire en termes de simulation numérique dans le calcul de l'énergie libre en utilisant la théorie de structure électronique est le calcul des contributions de l'énergie vibrationnelle et de l'entropie.

Le frais computationnel est encourpar le calcul de la matrice des dérivées secondes de l'énergie ; en d'autres termes, la matrice Hessianeu celle des forces constantes qui rendent bien compte des fréquences vibrationnelles harmoniques sur la diagonalisation. Les calculs analytiques de la matrice Hessienne nécessitent une évaluation d'environ neuf fois de plusieurs orbitales atomiques intégrées comparée à une évaluation d'énergie, de même pour une transformation intégrale partielle (pour résoudre les équations couplées perturbées de Hartree-Fock) qui nécessitent un nombre significatif de mémoire de l'espace du disque[176]. Les simulations numériques basées sur la méthode des différences-finies des Hessiens nécessitent des évaluations d'un minimum de  $3N+1$  énergie et de gradient ( $N$  étant le nombre d'atomes), et  $6N+1$  évaluations d'énergie et de gradient pour une précision acceptable. Ainsi, lorsque la taille du système croît, les simulations Hessiennes deviennent difficiles. Si une vibration unique est sollicitée, une partie de l'énergie potentielle de surface peut être construite en déplaçant un atome sélectionné ou un groupe d'atomes et trouvantexplicitement la constante numérique de force associée.

La matrice Hessienne est la matrice de la dérivée seconde de l'énergie qui correspond à la géométrie. L'Hessienne la plus importante est celle utilisée dans le calcul de la force. Les modes normaux sont exprimés comme les déplacements cartésiens, conséquemment l'Hessienne est basée sur les coordonnées cartésiennes et non internes.

En mathématiques, la matrice Hessianne est la matrice carrée de la dérivée partielle de second ordre d'une fonction ; c'est dire qu'elle décrit la courbure locale de la fonction à plusieurs variables. La matrice Hessianne a été développée au 19<sup>e</sup> siècle par le mathématicien allemand Ludwig Otto Hesse [177] [186] et a été nommée plus tard après lui. Hesse lui-même a utilisé le terme « déterminants fonctionnelles ». Étant donné une fonction aux valeurs réelles estimées  $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$ , si toutes les dérivées partielles de second ordre de  $f$  existent, alors, la matrice Hessienne de  $f$  est :

$$H(f)_{ij}(x) = D_i D_j f(x) \dots \quad (2.49)$$

où  $x = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  et  $D_i$  est l'opérateur de différentiation qui dépend de son  $i^{\text{ème}}$  argument et l'Hessienne devient :

$$H(f) = \begin{bmatrix} \frac{\delta^2 f}{\delta x_1^2} & \frac{\delta^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\delta^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\delta^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\delta^2 f}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\delta^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\delta^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\delta^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \dots & \frac{\delta^2 f}{\partial x_n^2} \end{bmatrix} \quad (2.50)$$

C  
ertain  
s  
mathé  
matici  
ens  
[178]  
défini

issent l'Hessienne comme un déterminant de la matrice ci-dessus. Les matrices Hessiennes sont utilisées dans une large échelle des problèmes d'optimisation avec les méthodes de type Newton parce qu'ils sont des coefficients du terme quadratique de l'expansion locale de Taylor de la fonction. C'est-à-dire :

$$y = f(x + \Delta x) \approx f(x) + J(x)\Delta x + \frac{1}{2} \Delta x^T H(x) \Delta x \quad (2.51)$$

Où J est la matrice Jacobienne, qui est un vecteur (gradient) pour les fonctions scalaires estimées ; en pratique, il est difficile de simuler la matrice Hessienne complète.

La matrice Hessienne 3N x 3N contenant les dérivées secondes de la fonction énergie potentielle, peut prendre n'importe quel nombre ; dépendant de comment les dérivées sont calculées, qui des masses favorables ou non des coordonnées cartésiennes ou qui prend en compte les coordonnées internes curvilignes et rectilignes. Le programme Gaussian fournit l'Hessien dans les coordonnées cartésiennes internes non favorables (longueurs de liaisons, angles de liaisons et angles diédraux). Il donne aussi les vecteurs propres vibrationnels projetés à chaque point d'énergie minimum (PEM) dans les déplacements cartésiens. Les données de sortie du programme Gaussian à chaque point le long du PEM est une matrice Hessienne 3N x 3N dans les coordonnées cartésiennes de masses favorables  $x_p$  (avec  $p = 1, 2, \dots, 3N$ ) dans la matrice d'orientation z qui contient la dérivée seconde du potentiel de surface qui tient compte des coordonnées de masse non favorables. La diagonalisation de la matrice Hessienne  $(3N-1) \times (3N-1)$  qui correspond à la matrice de la constante de force donnent les fréquences vibrationnelles projetées.

Une analyse profonde des simulations numériques Hessiennes vibrationnelles est la suivante ; considérons une molécule A, constituée de N atomes, chaque atome une charge

nucléaire  $z_i$ , de coordonnées cartésiennes  $q_i(0)$ , et de masse  $m_i$   $A\{Z_i, q_i(0), m_i\}$   
 $i = 1, 2, 3, \dots, 3N$  A est un point statique, alors les gradients d'énergie sont nuls.

$$g_i(0) = \left( \frac{\partial E}{\partial q_i} \right)_{q_i(0)=0} \quad (2.52)$$

La matrice Hessienne d'énergie de dérivée seconde peut être numériquement simulée ;  
 en pratique, H est toujours symétrisable :

$$H_{ii} = H_{jj} = \frac{1}{2} (H_{ii} + H_{jj}) \quad (2.53)$$

La façon la plus simple de calculer les dérivées secondes et les dérivées premières,  
 pour une géométrie donnée, puis perturber la géométrie faire le calcul "SCF" sur la nouvelle  
 géométrie et recalculer les dérivées. Les dérivées secondes sont donc calculées à partir de la  
 différence des deux premières dérivées par étapes comme l'a montré Hui Li et al[179]

$$H_{ii} = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial q_i \partial q_j} \right]_{q_i(0)} \approx \left[ \frac{g_i(+j) - g_j(-j)}{2dl} \right] \approx \left[ \frac{g_i(+j) - g_j(-j)}{dl} \right] \quad (2.54)$$

ou par double ou simple déplacement par une valeur de dl suivie par le gradient  
 d'évaluation

$$g_i(\pm) = \left( \frac{\partial E}{\partial q_i} \right)_{q_j} = q_j \pm dl; j = 1, 2, 3, \dots, 3N \quad (2.55)$$

Dans le but de calculer les fréquences vibrationnelles, la matrice Hessienne est la  
 première masse-poids.

$$H_{i,j}^m = \frac{H_{i,j}}{\sqrt{M_i * M_j}} \quad (2.56)$$

Les fréquences vibrationnelles harmoniques  $\{\nu_i\}$  d'une molécule sont données par la  
 relation

$$\nu_i = \left( \frac{\lambda_i^{1/2}}{2\pi} \right) \quad (2.57)$$

où  $\{\lambda_i\}$ , sont des valeurs propres des masses-poids Hessiens.

### 2.3.3. Analyse de population

Parmi les propriétés que la mécanique quantique numérique permet de calculer, la densité électronique occupe une place de choix. Décrivant la répartition statistique des électrons du système, elle se représente sous la forme de lignes d'isodensité. Elle permet aussi de réaliser une analyse de population qui vise à partager la densité électronique en charges ponctuelles placées sur des centres atomiques réels mais aussi parfois virtuels. Rappelons cependant, que la charge atomique n'a aucune réalité physique. Pourtant bien utile dans les modèles de mécanique moléculaire, elle ne peut être estimée qu'en faisant des approximations.

#### *i. Analyse de Mulliken*

Pour construire un modèle simple pour calculer les charges que nous voulons attribuer à chaque atome de la molécule, considérons une molécule diatomique AB. Les orbitales moléculaires sont la combinaison linéaire de deux orbitales atomiques  $\chi_A$  et  $\chi_B$  centrées sur A et B respectivement.

Considérons une orbitale moléculaire  $\varphi_i$  contenant  $n_i$  électrons :

$$\varphi_i = c_{iA} \cdot \chi_A + c_{iB} \chi_B \quad (2.58)$$

La norme au carré de  $\varphi_i$  s'écrit :

$$\|\varphi_i\|^2 = c_{iA}^2 + c_{iB}^2 + 2c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB} \quad (2.59)$$

$S_{AB}$  étant le recouvrement entre les deux orbitales atomiques. On peut considérer que  $c_{iA}^2$  représente la probabilité de retrouver un électron situé dans  $\varphi_i$  localisé sur l'atome A et  $c_{iB}^2$  celle de le retrouver sur l'atome B. Le terme de recouvrement restant représente plus ou moins une probabilité de délocalisation sur A et B.

L'hypothèse de Mulliken, est de considérer que l'on peut partager cette partie restante par moitié sur chacun des atomes A et B. Les probabilités de présence de l'électron sur chacun des atomes s'écrivent alors :

$$p_{iA} = c_{iA}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB} \quad (2.60) \quad (2.60)$$

$$p_{iB} = c_{iB}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB} \quad (2.61)$$

Si on a  $n_i$  électrons sur l'orbitale moléculaire numéro i, et si l'on a N orbitales moléculaires contenant des électrons, on peut calculer la population électronique donc la charge électronique se trouvant sur chacun des atomes ; par exemple sur A :

$$(2.62)$$

$$q_A = -e \sum_i n_i \cdot p_{iA} \quad (2.62)$$

$$q_A = -e \sum_i \sum_B n_i \cdot (c_{iA}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB}) \quad (2.63)$$

Soit encore en généralisant:

ou en charge nette:

$$Q_A = e \cdot Z_A - e \cdot \sum_i \sum_{B \neq A} n_i \cdot (c_{iA}^2 + c_{iA} \cdot c_{iB} \cdot S_{AB}) \quad (2.64)$$

$$\sum_A Q_A = 0 \quad (2.65)$$

avec :

Par définition, les charges de Mulliken dépendent naturellement de la base d'orbitale atomique utilisée, les bases les plus étendues donnant parfois les valeurs les plus irréalistes. Pourtant elle reste très utilisée du fait de la simplicité de l'analyse qui la rend disponible dans tous les logiciels.

### ii. *Potentiel électrostatique moléculaire*

La surface de potentiel électrostatique (Electrostatic Surface Potential) générée par la densité électronique peut être approximée par un ensemble de valeurs selon un maillage de taille fixée. Puis, les charges atomiques placées arbitrairement sur des noyaux atomiques ou même sur des centres virtuels sont trouvées par une méthode des moindres carrés, de façon à reproduire exactement les valeurs du maillage. La méthode converge pourvu que la taille de la base d'orbitales atomiques soit suffisamment grande. Delhommelle et al. [180] en 1999 ont montré les écueils de cette méthode pour dériver les charges atomiques des alcanes et proposé des solutions. En effet, les charges trouvées sont issues d'une optimisation purement mathématique et peuvent n'avoir aucun sens physique, comme par exemple, trouver qu'un atome notoirement électronégatif porte une charge positive.

### iii. *Analyse des NBO (orbitals naturelles de liaison)*

C'est une analyse visant à sommer les degrés d'occupation des orbitales atomiques naturelles (NAO : Natural Atomic Orbitals). Les orbitales moléculaires sont délocalisées sur toute la molécule et n'ont généralement aucune ressemblance avec les liaisons covalentes localisées  $\sigma$  ou  $\pi$  si employées dans les raisonnements chimiques habituels. Pourtant, le chevauchement entre des orbitales hybrides, inventées par L. Pauling pour décrire les liaisons localisées a un fondement physique fort en la personne de la densité électronique.

L'analyse NBO consiste à transformer les  $N$  orbitales atomiques en orbitales atomiques naturelles, puis à combiner les NAO en orbitales naturelles hybrides (NHO : Natural Hybrid Orbitals) de façon à décrire l'implication des atomes dans la densité électronique de la molécule. Enfin, les NHO donnent les NBO en se recouvrant. Les orbitales moléculaires ou NBO forment chacune un ensemble d'orbitales solution de l'équation de Schrödinger.

Une différence essentielle est que les orbitales moléculaires possède 0, 1 ou 2 électrons, tandis que les NBO peuvent posséder un degré d'occupation fractionnel entre 0 et 2 inclus. Les NBO fractionnelles décrivent généralement des orbitales anti-liantes responsables des phénomènes de « donneur  $\pi$  », de conjugaison, Cette similarité avec les raisonnements chimiques (liaisons covalentes,  $\pi$ , conjugaison, donneur, accepteur) sont à l'origine de la popularité grandissante des orbitales NBO. Elles sont calculées notamment par le logiciel Gaussian.

Les charges NBO sont très peu sensibles à la base d'orbitales atomiques utilisée, ce qui en fait une analyse alléchante pour comparer des travaux effectués avec des logiciels différents et des bases différentes. *In fine*, les valeurs de charges ponctuelles varient énormément d'une méthode d'analyse à l'autre. Toutes sont des représentations approximatives de la densité électronique. Par conséquent, le choix d'une méthode est impossible à *priori*. D'autres critères doivent être utilisés : reproduction d'une grandeur mesurable expérimentalement comme le moment dipolaire ou bonne prédiction de propriétés thermodynamiques par simulation moléculaire, comme nous nous proposons de le faire.

### 2.4. Technique de simulation

Les structures et les géométries moléculaires des molécules Aspirine, d'Anthracène, d'anthraquinone, d'Ibuprofène, de Phénanthrène, pyrimethanime, Quinoléine, et sulfadoxine ont été complètement optimisées en utilisant les calculs *abinitio* basée sur la méthode de Hartree-Fock Restrainte (HFR) sans utiliser les contraintes de symétries. Les géométries initiales d'optimisation ont été obtenues en utilisant la méthode *ab-initio* HFR avec l'ensemble de base 3-31G, par la suite, ces résultats ont été utilisés par l'ensemble de base 6-31G et les calculs définitifs ont été effectués avec la valence double polarisée ZETA triple6-311 ++ G\*\*. Les structures ont été retrouvées une fois de plus en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (TFD) qui est une méthode "cost" effective due à l'inclusion des corrélations électroniques avec les trois paramètres de la fonctionnelle de la densité généralement comme B3LYP, qui inclus le gradient d'échange de correction Becke [173], la fonction de corrélation Lee, Yang et Parr [175] et celle de Vosko, Wilk et Nusair [181] avec l'ensemble de base 6-311++G\*\* pour les molécules de pyrimethamnie et sulfadoixne et avec l'ensemble de base 6-31+G\* pour les autres molécules. A la première étape, les optimisations géométriques ont été effectuées ; nous avons calculé les fréquences IR et Raman en utilisant la matrice Hessienne qui est la matrice des dérivées secondes de l'énergie liée à la géométrie et pour les autres molécules.

Au regard du fait que la phase gazeuse ne peut pas décrire le comportement des molécules dans les solutions, l'effet de solvation des molécules dans l'eau et dans l'éthanol

a été étudié. Pour cela, le modèle le plus simple de la théorie des champs de la réaction d'Osanger pour la méthode de la réaction du champ autocohérent « self-conscious reaction field (SCRF) » [182-183] a été utilisé avec les ensembles de bases 6-311++G\*\* pour les molécules de pyriméthamine et sulfadoxine et 6-31+G\* pour les molécules d'aspirine d'antracène, antraquinone, d'Ibuprofène, de quinoline et de phénanthrène. Dans ces calculs, le soluté occupe une cavité sphérique fixe à l'intérieur du champ créé par le solvant. Le dipôle électrique du soluté induit le dipôle dans le solvant et le champ électrique appliqué pour le dipôle induit du solvant interagit avec le dipôle moléculaire et ceci affecte la stabilisation.

Les structures optimisées ont été testées en simulant les dérivées secondes et en cherchant que toutes les fréquences harmoniques vibrationnelles trouvées soient des réels à toutes les échelles des calculs. Tous les calculs dans cette partie du travail ont été effectués en utilisant la version windows de Gaussian 03 2004.

### 2.5. Les bases d'orbitales atomiques

Les bases d'orbitales atomiques, sont des fonctions mathématiques utilisées par les calculs ab initio et DFT pour dériver la distribution d'électrons. Dans une molécule, la description d'un électron se fait en utilisant une orbitale moléculaire. Une orbitale moléculaire est exprimée comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques ou fonctions de base. Dans les calculs de structure électronique, on utilise généralement deux types de fonctions de base : les orbitales de type Gaussien (TOG) ou GTO et les orbitales de type Slater, (TOS) qui se distinguent par la forme de leur composante radiale. L'orbitale de type Slater modélise correctement la variation de la densité électronique avec la distance entre les noyaux tandis que les orbitales gaussiennes sont actuellement utilisées parce que plus efficaces.

Le choix de base est très important pour le traitement correct des problèmes de corrélation. Le mauvais choix de la base ne compense pas le traitement le plus sophistiqué de la corrélation électronique. Ainsi, nous avons choisi la base 6-311++G (d,p), qui a été complétée en incluant les fonctions diffusées et la polarisation dans le but de s'assurer du comportement propre de la polarisation et de l'hyper-polarisabilité. Cette base permet d'avoir la polarisation physique correcte de la molécule en présence d'un champ électrique. La base d'orbitales complète contient 473 fonctions de base, 746 primitives gaussiennes et 490 fonctions de base cartésienne pour la molécule de pyriméthamine et, 568 fonctions de base, 896 primitives gaussiennes et 589 fonctions de base cartésiennes pour la molécule de sulfadoxine [176]

#### 2.5.1. Classification des bases d'orbitales

Les bases d'orbitales peuvent être classées en fonction du nombre des fonctions de base utilisées pour décrire chaque orbitale atomique, c'est-à-dire : minimale, "splitting" le minimal est en étendant l'ensemble de base.



### Base minimale

Quand une fonction de base représente une orbitale atomique (O A), nous avons une base minimale. Une base minimale contient un nombre minimal de fonctions de base nécessaires pour décrire chaque atome. Par exemple pour l'hélium et l'hydrogène, ceci signifie une fonction unique S. pour la première ligne du tableau de classification périodique, ceci signifie deux fonctions s ( $1s$  et  $2s$ ) et un ensemble de fonction p ( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ).

### Décomposition de base minimale

L'amélioration de la base implique l'introduction de deux ou trois fonctions de base pour chaque orbitale atomique, par exemple la base double zeta (DZ) et le triple Zeta (TZ).

Une base DZ utilise deux fonction s pour l'hydrogène ( $1s$  et  $1s'$ ), quatre fonction s ( $1s$ ,  $1s'$ ,  $2s$  et  $2s'$ ) et deux fonction P ( $2p$  et  $2p'$ ) pour la première ligne du tableau de classification périodique.

Split valence : cet ensemble de base donne plus d'importance aux électrons de valence qu'aux électrons de coeur. Les orbitales des électrons correspondant aux couches internes sont décrites seulement avec une fonction de base, tandis que les orbitales correspondants aux couches de valence sont décrites avec deux ou plusieurs fonctions de base.

### Bases étendues

Les bases sont dites étendues lorsqu'elles considèrent les grandes orbitales de la molécule et tiennent compte de la taille et la forme des distributions de charges moléculaires. L'amélioration consiste en l'inclusion de fonction de base des grands moments angulaires tenant compte des distorsions, tel que la polarisation et la diffusion causées par les interactions entre atomes voisins.

Quand les atomes sont rapprochés les uns des autres, l'influence des autres noyaux va distordre la densité électronique (la forme des orbitales atomiques) au voisinage des noyaux. Cette redistribution des charges cause un effet de polarisation. Par exemple, elle peut déformer l'orbitale sphérique  $1s$  de l'hydrogène en le mélangeant avec une orbitale de symétrie P. La lobe positive d'un côté croît la valeur de l'orbitale tandis que la lobe négative de l'autre côté diminue l'orbitale. L'orbitale a donc effectué un déplacement ou encore s'est étirée d'un côté. Elle a été polarisée. De façon similaire, elle peut polariser les orbitales P s'il elle est mélangée avec les orbitales symétries d. ces fonctions additionnelles de base sont appelées fonctions de polarisation. La fonction de polarisation permettant plus de flexibilité. Dans la forme de la densité électronique.

Dans certains cas, les fonctions basiques normales qu'on utilise ne sont pas adéquates. Ceci est particulièrement le cas des états excités et dans les ions où la densité électronique est plus étalée sur la molécule. Pour modeler cela correctement, l'on doit utiliser certaines fonctions de base qui, elles-mêmes sont plus étalées. Ces fonctions additionnelles sont

appelées fonctions diffuses. Les fonctions diffuses modèlent la densité électronique avec grande étendue spatiale

### La base de POPL

Il y a plusieurs bases disponibles dans la littérature ou construites dans les programmes, et la moyenne d'utilisation a besoin seulement de sélectionner une base de qualité 'guitable' appropriée pour les calculs. Parmi les notations les plus utilisées de la base de type pople sont :

STO- $n$ G qui est l'orientation du type Slater constituée de  $n$  orbitales primitives type Gaussiennes (OPTG ou PGTO en anglais). Cette base est largement utilisée comme base minimale.

K- $n$ lmG qui est du type valence partagée. Dans cette notation, K est le nombre de fonctions d'orbitales primitives type Gaussien qui représentent les électrons des couches internes ou les orbitales de coeur,  $n$ lm indique tous combien de fois les orbitales de valence sont scindées, et combien de fonctions OPTG sont utilisées pour leur représentation.

Deux valeurs  $n$ l indiquent la valence partagée tandis que trois valeurs de  $n$ lm indiquent une triple valence partagée. Les valeurs devant G indiquent les fonctions s et p dans la base. Pour chacune de ces bases, on peut ajouter les fonctions de polarisation et ou les fonctions diffuses. Les fonctions diffuses sont les fonctions s et p indiquées par + pour les atomes lourds et ++ pour les atomes d'hydrogène et par conséquent placées avant le G. Les fonctions de polarisation sont indiquées par les lettres entre parenthèse ou par un astérisque après le G, avec une désignation de séparation pour les atomes lourds et les atomes d'hydrogène. Par exemple, l'intensité de base 6-31+G (d) ou 6-31G\* est une base de valence partagée avec un ensemble de fonction sp diffusées uniquement sur les atomes lourds et une fonction de polarisation unique de type d sur les atomes lourds.

### 2.5.2. Les autres types de base atomiques

Les potentiels effectifs de coeur

Les potentiels effectifs de coeur sont utilisés dans la quatrième période plus loin ; ici, la majorité des électrons ne contribue pas aux propriétés chimiques et à la réactivité. Les électrons de coeur sont remplacés par des fonctions simples. Ils n'affectent pas la précision mais accroît la vitesse et inclut les effets relativistes.

Les fonctions d'ondes planes de base

Les fonctions d'ondes planes de base sont souvent utilisées dans les calculs de la phase condensée. Ce sont des fonctions périodiques trigonométriques répétées.

### 2.6. Les effets de solvation

Les molécules en solution sont perturbées par les interactions qui environnent le milieu. Ces effets intermoléculaires peuvent avoir des influences considérables sur les polarisabilités de la molécule. La présence du solvant (influence) affectera la molécule (le

soluté) de deux manières[184] . Premièrement les champs extérieurs appliqués sont modifiés et deuxièmement il y a une interaction explicite soluté-solvant. La modulation du champ appliqué est en général traitée par des facteurs de champ moyen [185].

Les interactions soluté-soluté-solvant sont plus pris en compte en adoptant le modèle appelée continuum [186, 187] . Dans ce modèle, le solvant est représenté comme un milieu polarisable avec une constante diélectrique fixée et d'un soluté encapsulé dans une cavité d'une certaine taille et forme la distribution de charge du soluté interagit avec le milieu (dispersions d'interactions) en le polarisant et en créant une réflexion de distribution de charges sur la surface de la cavité (champ de la réaction) qui, interagissent électrostatiquement avec le soluté prépondérant à la stabilisation nette.

Cette approche a des avantages comme des inconvénients. Les avantages sont considérables, puisqu'elle permet à la géométrie et au moment dipolaire de changer sous l'influence du milieu, offre la possibilité de calculer les fréquences vibrationnelles des espèces mécaniquement quantiques solvatées et ne nécessite aucune donnée empirique à l'opposée des méthodes de champ de force. Le gros désavantage du modèle est qu'elle néglige de façon explicite la structure microscopique du solvant.

Une famille des modèles pour ce système en solution se réfère à la méthode de réaction de self consistance dite en anglais « self-consistent reaction field » (SCRF). Cette approche diffère en cinq aspects [188].

La façon dont la taille et la forme de la cavité du soluté sont définies.

La manière de créer la cavité et les contributions de dispersion.

La manière dont la distribution de charges du soluté est représentée.

La description classique ou quantique du soluté.

La façon dont le diélectrique du milieu est décrit.

Le simple modèle SCRF est celui du champ de réaction d'Osanger [189, 190] qui a été utilisé dans cette thèse. L'hypothèse de base faite dans ce model est que le soluté est placé dans une cavité sphérique de rayon  $a_0$  à l'intérieur du solvant. Les effets de la cavité ou de la dispersion sont négligés et seulement la charge nette et le moment dipolaire de la molécule sont pris en compte. Ce dernier est décrit comme un milieu polarisable et homogène de constante diélectrique constant. Le moment dipolaire du soluté induit un moment dipolaire de direction opposée dans l'environnement ; la polarisation du milieu en tour polarise la distribution de charges dans le solvant. Le champ de réaction généré de cette façon est proportionnel au moment du dipôle moléculaire et inversement proportionnel à la troisième puissance du rayon de la cavité du soluté selon la relation

$$\Delta G_{elec} = -\frac{(\varepsilon - 1)\mu^2}{(2\varepsilon + 1)a_0^3} \quad (2.66)$$

Dans cette relation,  $a_0$  est le rayon de la cavité est la constante diélectrique et  $\mu$  le moment dipolaire moléculaire.

Le modèle continuum polarisable [191] est l'une des méthodes les plus connues et plus utilisées pour simuler les effets du solvant dans les calculs moléculaires. Dans ce modèle, les interactions solvant-soluté sont subdivisées en trois contributions. Ce modèle emploie le type de cavité de surface Vander Waal, une description détaillée du potentiel électrostatique et paramétrise la contribution dispersive de la cavité basée sur l'aire de la surface.

### 2.7. L'effet Raman

L'effet Raman est la diffusion inélastique des photons par les molécules. Cet effet a été découvert en 1928 par le physicien indien C.V. Raman [191]. L'effet Raman est le traitement unifié de la diffusion Raman dans les molécules. L'effet Raman comprend une très petite fraction de l'ordre de 1 à  $10^7$  de photons incidents. La diffusion Raman est largement utilisée pour étudier les propriétés vibrationnelles et rotationnelles des molécules. Normalement la spectroscopie infrarouge est nécessaire pour mesurer ce niveau ; mais à cause de l'effet Raman, il est possible d'exciter ce niveau en utilisant la lumière visible. Dans certains cas, la diffusion Raman est l'unique possibilité pour étudier ces transitions. Un exemple de ceci est la molécule de dihydrogène  $H_2$ . Puisque cette molécule n'a pas de dipôle électrique, même dans les états vibrationnels excités, il n'émettra donc pas de radiations et nous n'aurons aucune ligne d'émission pour cette transition.

La diffusion Raman est très proche de la diffusion de Rayleigh qui est une diffusion élastique d'un photon par une molécule. Dans tous les cas, la lumière ayant une énergie supérieure à l'énergie pouvant exciter n'importe quel état vibrationnel et rotationnel, mais non suffisante pour le faire sortir de l'état électronique fondamental est incidente à la molécule. Cette lumière excite alors la molécule dans un état virtuel qui par la suite se relaxe pour revenir à l'état de basse énergie. Dans la diffusion de Rayleigh, le photon émis à la même longueur d'onde que le photon absorbé ; dans cette diffusion, la molécule revient à l'état initial [191]. Tandis que dans la diffusion Raman, elle revient vers un état différent. Dans ce dernier cas les énergies des photons incidents et excités sont différentes. Lorsque l'énergie de l'état final est supérieure à celle de l'état initial, la transition est appelée transition Stokes, et quand l'énergie de l'état final est faible, c'est une transition antistokes. La lumière émise dans la désexcitation peut donc être étudiée. L'effet Raman peut être décrit de façon satisfaisante ainsi que le principal paramètre interprété en termes de théorie classique et quantique.

#### 2.7.1. La théorie classique de l'effet Raman

La théorie classique de l'effet Raman est liée à la compréhension du concept de base de la spectroscopie Raman et de la polarisabilité de la molécule même si ceci n'est pas totalement adéquat. Quand un proton interagit avec la molécule, ceci provoque le déplacement des protons et des électrons entraînant ainsi une oscillation du dipôle. La taille du dipôle induit  $\mu$  dépend de l'amplitude du champ électrique  $\vec{E}$  appliqué et l'aisance avec laquelle la molécule peut se distordre. Nous avons la relation :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \tag{2.67}$$

où  $\alpha$  est le tenseur de polarisabilité de la molécule.

Ce dipôle va alors émettre les photons de différentes fréquences. Afin de chercher ces fréquences nous commençons avec un photon ayant un champ électrique de la forme :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \tag{2.68}$$

Le dipôle induit s'écrit alors :

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \tag{2.69}$$

Le coefficient  $\alpha$  n'a pas de valeur constante et il dépend de la forme de la molécule. Pour des petits déplacements, le tenseur de polarisabilité peut-être développé en une série de Taylor en coordonnées normales de la molécule :

$$\alpha(\vec{R}) = (\alpha)_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial R_k} \right)_0 R_k + \dots \tag{2.70}$$

$\alpha_0$  est le tenseur de polarisabilité à la configuration d'équilibre et  $R_K$  est la  $K^{\text{ième}}$  coordonnée de mode normale associée avec la fréquence vibrationnelle  $\omega_K$ . Puisque les modes normaux sont harmoniques  $R_K$  peut s'écrire

$$R_k = R_{k_0} \cos(\omega_k t) \tag{2.71}$$

En utilisant les équations (2.69) et (2.70) dans (2.71), le vecteur du dipôle induit s'écrit alors

$$\mu_0 = (\alpha)_0 E_0 \cos \omega_0 t + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial R_k} \right)_0 R_{k_0} E_0 \cos \omega_k t \cos \omega_0 t + \dots \tag{2.72}$$

$$\mu_0 = (\alpha)_0 E_0 \cos \omega_0 t + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha}{\partial R_k} \right)_0 \frac{R_{k_0} E_0}{2} [\cos(\omega_k - \omega_0)t + \cos(\omega_k + \omega_0)t] \tag{2.73}$$

Ceci montre clairement que le dipôle oscillant contient 03 fréquences  $\omega_0$  :  $\omega_0$ ,  $\omega_0 + \omega_k$  ceci donne la diffusion Rayleigh Stokes et anti-Stokes.

Dès lors, le traitement classique simple relatif nous apporte une figure qualitative du mécanisme de la diffusion Rayleigh et de Raman. La diffusion Rayleigh provient du champ électrique oscillant à  $\omega_0$ , induit de la molécule par le champ électrique de la radiation

incidente qui lui-même oscille à  $\omega_0$ . La diffusion Raman provient des dipôles diélectriques oscillant à  $\omega_k + \omega_0$  ou à  $\omega_k - \omega_0$  qui sont produit quand le dipôle électrique oscillant à  $\omega_0$  est modulé par la molécule oscillante à  $\omega_k$ . La nécessité de coupler les mouvements nucléaires et le champ électrique est fournie par des électrons dont les arrangements avec le mouvement nucléaire imposant une variation n'altèrent pas la polarisabilité de la molécule. Le second terme de l'équation (2.73) prendra la valeur 0 et dès lors le dipôle oscille seulement à la fréquence du photon incident. Dès lors, pour être activement Raman, la rotation ou la vibration moléculaire doit causer certains changements dans les composants de la polarisabilité moléculaire.

### 2.7.2. Les limites de la théorie classique de l'effet Raman.

En 2002, Derek [192] a mis en exergue la théorie classique donnant des fréquences correctes dépendantes de la diffusion Rayleigh et de la diffusion vibrationnelle Raman. Cela montre également et correctement la dépendance du tenseur de diffusion Rayleigh sur le tenseur  $\alpha_0$  de la polarisabilité d'équilibre, et la prédiction de la dépendance du tenseur vibrationnel de la diffusion Raman sur la dérivée du tenseur de polarisabilité apparaît être correcte dans certaines situations. Pour ceux qui veulent utiliser la spectroscopie Raman (Meregly) pour obtenir des fréquences vibrationnelles moléculaires, et les utiliser comme signatures moléculaires pour des analyses qualitatives, la théorie classique peut-être profondément adéquate.

Cependant, comme on peut constater, la théorie classique a beaucoup de limites. Elle ne peut pas être appliquée aux rotations moléculaires puisque la théorie classique *n'attribue pas* les fréquences de rotation discrète aux molécules. Le tenseur de diffusion vibrationnel

$$\alpha_k^{Ram} = \frac{1}{2} \alpha'_k R_k \quad (2.74)$$

Raman donné, par l'équation suivante est uniquement partiellement correc..

Quand à la mécanique quantique pour le traitement des vibrations moléculaires, l'amplitude classique  $R_k$  est remplacée par l'amplitude mécanique quantique. Aussi, la théorie classique ne peut apporter d'informations puisque le tenseur dérivé de la polarisabilité est relié aux propriétés de diffusion de la molécule, en particulier ses caractéristiques des fréquences de transition et à la fréquence de la radiation incidente. La théorie de la mécanique quantique qui va être développée dans les paragraphes suivants donne cette information et jette les bases pour un traitement complet de tous les aspects de la diffusion Raman. Ce traitement va révéler la diffusion Raman comme un outil puissant et polyvalent qui peut être utilisé pour déterminer les paramètres moléculaires et pour l'exploration de certains détails non seulement des propriétés spectroscopiques de l'état électronique fondamental, mais aussi des états électroniques supérieurs des molécules. Le spectre Raman, lorsqu'il est proprement

utilisé peut révéler beaucoup à propos des caractères aussi bien des signataires de la molécule Derek [192, 193]

### 2.7.3. La théorie quantique de l'effet Raman.

L'apparition de la diffusion Raman peut être plus aisément comprise en termes de théorie quantique de la radiation. Comme en général, l'intensité de la radiation source est grande, les effets quantiques sur le champ de radiation sont négligeables [194]. Cependant, le traitement de la mécanique quantique est requis pour les propriétés moléculaires.

Il est nécessaire de calculer les amplitudes indépendantes du temps du moment dipolaire oscillant, qui sont obtenus comme éléments de matrice du moment dipolaire induit. En 2002, l'expression du moment dipolaire induit est établie ou donnée par Neugebauer et al [201] suivant l'équation :

$$\langle \mu_0^{ind}, f_i \rangle = \langle \nu_f^{tot} | \bar{\alpha} \cdot E_0 | \nu_i^{tot} \rangle \langle E_0 = \langle \nu_f^{tot} | \bar{\alpha} | \nu_i^{tot} \rangle E_0 \quad (2.75)$$

où  $|\nu^{tot}\rangle$  est la fonction d'onde nucléaire totale,  $E_0$  est l'amplitude du champ électromagnétique incident et  $\bar{\alpha}$  est la polarisabilité moyenne de la molécule. Ils ont pris en compte seulement la réponse linéaire de l'interaction radiation-molécule c'est-à-dire que les effets concernant le premier et la grande polarisabilité n'avaient pas été pris en compte. Additionnellement, il a été supposé que le vecteur champ électrique  $\vec{E}_0$  est à l'intérieur de toute la molécule. Ceci est une bonne approximation aussi longtemps que la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions de la molécule. En prenant en considération la contribution rotationnelle de l'onde nucléaire  $|\nu^{rot}\rangle$  qui est caractérisée par les nombres quantiques J et  $M_j$ .

$$|\nu^{rot}\rangle = |\nu, J, M_j\rangle = |\nu\rangle \cdot |J, M_j\rangle \quad (2.76)$$

La contribution translationnelle n'est pas considérée car cela n'affecte pas les éléments de la matrice. L'équation (2.76) est valide seulement lorsque  $\nu_0 \gg \nu_{rot}, \nu_{vib}$ ,

$\nu_0 \ll \nu_{elec}$ , où  $\nu_{rot}$ ,  $\nu_{vib}$  et  $\nu_{elec}$  sont des fréquences rotationnelle, vibrationnelle et de transitions électroniques de la molécule. Cela revient à négliger les éléments de matrice de couplage entre les mouvements vibrationnel et rotationnel. Une exigence de plus pour ce traitement est que l'état fondamental électronique d'un système est non dégénéré.

Comme  $\bar{\alpha}$  Est un tenseur, les éléments de la matrice des composantes du tenseur :

$$\langle \alpha_{pq, f_i} \rangle = \langle \nu_f | \langle J_f, M_{j,f} | \bar{\alpha}_{pq} | J_f, J_{zi} \rangle \cdot | J | \nu_i \rangle, \quad p, q = \{x, y, z\} \quad (2.78)$$

où l'intégration sur les coordonnées électroniques a déjà été faite telle que  $\bar{\alpha}_{pq}$  est la valeur électronique espérée pour un ensemble de coordonnées nucléaires données. Les composantes du tenseur de polarisabilité dépendent du choix du système de coordonnées d'espace choisi. Ils sont liés aux composantes de la molécule dans le système d'axes fixes  $p'$ ,  $q'$  par

$$\bar{\alpha}_{pq} = \sum_{p', q'} \bar{\alpha}_{p'q'} \cos(pp') \cos(qq') \quad (2.79)$$

Les composantes de la polarisabilité dans le système de coordonnées moléculaires ne changent pas sous la rotation moléculaire, en contradiction avec ceux du système dans l'espace fixé. Il s'en suit que la séparation des intégrations sur les coordonnées vibrationnelles et rotationnelles est possible :

$$\langle \alpha_{pq, f_i} \rangle = \sum_{p'q'} \langle \alpha_{p'q', f_i} \rangle \langle J_f, M_{j,f} | \cos(xx') \cos(yy') | J_i, M_{j,i} \rangle \quad (2.80)$$

où la matrice des éléments  $\langle \alpha_{pq, f_i} \rangle = \langle \nu_f | \bar{\alpha}_{p'q'} | \nu_i \rangle$  dépend uniquement des nombres quantiques vibrationnels et de l'état électronique de la molécule. Puisque  $\{\alpha_{p'q'}\}$  n'est pas connu comme une fonction explicite de coordonnées normales  $R(q)$  l'un ou l'autre, mais l'évaluation des éléments de la matrice  $\langle \alpha_{pq, f_i} \rangle$  nécessite l'intégration sur les coordonnées nucléaires, des séries d'expansion de Taylor est nécessaire. L'évaluation des éléments de la matrice des composantes du tenseur par la polarisabilité peut être (exécutée) remplie exactement de la même façon que pour les composantes du moment dipolaire, qui est donné par les équations (2.81) et (2.82)

$$\bar{\mu} = (\bar{\mu})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial R_k^{(q)}} \right)_0 R_k^{(q)} + 0 \left( R_k^{(q)^2} \right) \quad (2.81)$$

$$\bar{\alpha} = (\bar{\alpha})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial R_k^{(q)}} \right)_0 R_k^{(q)} + 0 \left( R_k^{(q)^2} \right) \quad (2.82)$$

L'évaluation des éléments de la matrice, incluant les fonctions d'onde nucléaire (négligeant les termes d'ordre quadratiques et supérieurs des équations (2.81) et (2.82) donne les équations (2.83) et (2.84)



$$\langle \mu_{f_i} \rangle = (\bar{\mu})_0 \langle \nu_f | \nu_i \rangle + \sum_k \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial R_k^{(q)}} \right)_0 \langle \nu_f | R_k^{(q)} | \nu_i \rangle \quad (2.83)$$

$$\langle \alpha \rangle = (\bar{\alpha})_0 \langle \nu_f | \nu_i \rangle + \sum_k \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial R_k^{(q)}} \right)_0 \langle \nu_f | R_k^{(q)} | \nu_i \rangle \quad (2.84)$$

En évaluant les éléments de matrice  $\langle \nu_f | \nu_i \rangle$  et  $\langle \nu_f | R_k^{(q)} | \nu_i \rangle$ , nous obtenons les équations (2.85) et (2.86)

$$\langle \nu_f | \nu_i \rangle = \prod_{p=1}^{3N-6} \langle \nu_{p,f} | \nu_{p,i} \rangle = \prod_{p=1}^{3N-6} \delta_{\nu_{p,f}, \nu_{p,i}} \quad (2.85)$$

$$\langle \nu_f | R_k^{(q)} | \nu_i \rangle = \langle \nu_{k,f} | R_k^{(q)} | \nu_{k,i} \rangle \cdot \prod_{p=1, p \neq k}^{3N-6} \langle \nu_{p,f} | \nu_{p,i} \rangle \quad (2.86)$$

$$\langle \nu_f | R_k^{(q)} | \nu_i \rangle = \begin{pmatrix} (\nu_{k,i} + 1)^{1/2} b \nu_i; & \nu_{k,f} = \nu_{k,i} + 1 \\ (\nu_{k,i})^{1/2} b \nu_i; & \nu_{k,f} = \nu_{k,i} - 1 \\ 0 & \text{autres} \end{pmatrix} \quad (2.87)$$

Dès équations (2.85) au (2.87), nous avons fait usage des propriétés des polynômes d'Hermite ( $\bar{\mu}$  et  $\bar{\alpha}$  ont les éléments de la matrice électronique).

$$b_{\nu_k}^2 = \frac{\hbar}{2 \omega_k} = \frac{\hbar}{4 \pi \nu_k} = \frac{\hbar}{8 \pi^2 c \tilde{\nu}_k} \quad (2.88)$$

Implique pour les transactions fondamentales à partir de  $|\nu_{k,i} + 1\rangle \leftarrow |\nu_{k,i}\rangle$ , les équations (2.83) et (2.84) peuvent s'écrire comme suit :

$$\langle \mu_{f_i} \rangle = b \nu_i (\nu_{k,i} + 1)^{1/2} \sum_k \left( \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial R_k^{(q)}} \right)_0 \quad (2.89)$$

$$\langle \mu_{fi} \rangle = b \nu_i (\nu_{k_i} + 1)^{\frac{1}{2}} \sum_k \left( \frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial R_k^{(q)}} \right)_0 \quad (2.90)$$

Il est à rappeler que  $\left| \nu^{tot} \right\rangle$  est incluse dans l'approximation harmonique (harmonicité mécanique) un produit des fonctions d'ondes de l'oscillateur harmonique individuel pour tous les modes normaux de la molécule. Puisque d'autre part, les séries de Taylor pour  $\bar{\mu}$  et  $\bar{\alpha}$  sont tronquées après les termes quadratiques.

(L'harmonicité électrique), la procédure présentée ici est appelée approximation double harmonique.

Partant de l'équation (2.87), il s'en suit que des contributions qui ne disparaissent pas pour la diffusion d'intensité apparaît pour toutes les transitions avec  $\delta \nu_k = 0, \pm 1$ . Le cas  $\delta \nu_k = 0$  correspond à la diffusion Rayleigh, c'est-à-dire que la fréquence de la radiation incidente reste inchangée. Pour la diffusion Raman, où nous nous résoudrons au cas des Stokes avec  $\nu_{k,f} = \nu_{k,i} + 1$  le nombre d'onde  $\bar{\nu}_0$  Du dipôle induit oscillant n'est plus  $\tilde{\nu}_{in}$  le nombre d'onde du faisceau incident mais il doit être remplacé par  $\tilde{\nu}_{in} - \tilde{\nu}_p$  ou  $\tilde{\nu}_p$  est le nombre d'onde de la transition vibrationnelle pour le mode normal p.

#### 2.7.4. Intensités Raman

Le traitement des intensités Raman est basé sur la théorie classique de Placzek de la polarisabilité [194] l'intensité de la ligne de Raman est déterminée par les dérivées de la polarisabilité en accord avec les coordonnées  $\vec{R}$  nucléaires et les amplitudes des vibrations des noyaux. Dans la théorie de l'effet Raman, l'intensité est définie comme le ratio de la puissance de la radiation d' $\phi$  dans le faisceau canonique de l'angle solide d' $\Omega$ . D'après l'électrodynamique classique, l'intensité d'un dipôle oscillant est donnée par [195] :

$$I(\theta) = \frac{\pi^2 \tilde{\nu}_0^4 \mu_{0,ind}(\nu_0) \sin^2(\theta)}{2 \epsilon_0} \quad (2.91)$$

où  $\theta$  est l'angle entre la direction de propagation du faisceau incident et la direction d'observation et  $\mu_0$ ,  $\mu_{0,ind}(\nu_0)$  est l'amplitude du moment dipolaire induit qui oscille avec la même fréquence  $\nu_0 = c\tilde{\nu}_0$  comme radiation incidente.

Dans la théorie quantique, l'intensité est exprimée en termes d'éléments de matrice de polarisabilité suppose pour l'une des molécules, aspirine, ibuprofen, que le faisceau incident est dirigé le long de l'axe des z de l'espace fixé dans un système de coordonnées cartésiennes et polarisée dans le plan suivant la direction y. l'observation est portée le long de l'axe des x ( $\theta=\pi/2$ ) sans aucun analyseur du faisceau diffus ; c'est-à-dire la radiation diffuse qui est plane polarisée le long des axes y et z sera détectée. En tenant compte de l'équation (2.75), l'amplitude du moment dipolaire est alors obtenue comme :

$$\langle \mu_0^{ind} \rangle^2 = \langle \mu_{0,y}^{ind} \rangle^2 + \langle \mu_{0,z}^{ind} \rangle^2 = \left( \langle \alpha_{yy,fi} \rangle^2 + \langle \alpha_{zy,fi} \rangle^2 \right) E_0^2 \quad (2.92)$$

Puisque  $E_{0,x} = E_{0,z} = 0$  et  $E_{0,y} = |E_0|$  l'équation (2.91) peut maintenant s'écrire :

$$I\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\pi^2 c (\tilde{\nu}_{in} - \tilde{\nu}_p)^4}{2 \varepsilon_0} E_0^2 \left( \langle \alpha_{yy,fi} \rangle^2 + \langle \alpha_{zy,fi} \rangle^2 \right) \quad (2.93)$$

Pour un volume de diffusion contenant  $N_i$  molécules dans l'état vibrationnel  $|\nu_{p,i}\rangle$ , la moyenne classique sur tous les termes cosinus dans l'équation (2.78), qui remplace la sommation et l'intégrale de mécanique quantique sur tous les niveaux rotationnels permis donne [194, 195]

$$I\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\pi^2 c (\tilde{\nu}_{in} - \tilde{\nu}_p)^4}{2 \varepsilon_0} N_i E_0^2 \frac{45\alpha^2 + 7\gamma^2}{45} \quad (2.94)$$

où  $\alpha$  est la polarisabilité moyenne ou l'isotropie et s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{3} \left( \langle \alpha_{xx,fi} \rangle + \langle \alpha_{yy,fi} \rangle + \langle \alpha_{zz,fi} \rangle \right) \quad (2.95)$$

et  $\gamma$  l'anisotropie s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[ \left( \left( \langle \alpha_{xx}, f_i \rangle - \langle \alpha_{yy}, f_i \rangle \right)^2 + \left( \langle \alpha_{yy}, f_i \rangle - \langle \alpha_{zz}, f_i \rangle \right)^2 + \left( \langle \alpha_{zz}, f_i \rangle - \langle \alpha_{xx}, f_i \rangle \right)^2 + 6 \left( \langle \alpha_{xy}, f_i \rangle^2 + \langle \alpha_{yz}, f_i \rangle^2 + \langle \alpha_{zx}, f_i \rangle^2 \right) \right] \quad (2.96)$$

Dans l'équation (2.95) et (2.96), les composantes du tenseur de la polarisabilité classique ont déjà été remplacées par les éléments de la matrice de la mécanique quantique.

Partant des équations (2.90) et (2.94), l'intensité de la diffusion Raman pour la ligne de Stokes peut s'écrire :

$$I\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\pi^2 c (\tilde{\nu}_{in} - \tilde{\nu}_p)^4}{2 \varepsilon_0} N_i E_0^2 b_{\nu_p}^2 (\nu_i^p + 1) \frac{45 \alpha_p'^2 + 7 \gamma_p'^2}{45} \quad (2.97)$$

$$\alpha_p' = \frac{1}{3} \left[ (\bar{\alpha}'_{xx})_p + (\bar{\alpha}'_{yy})_p + (\bar{\alpha}'_{zz})_p \right] \quad (2.98)$$

$$\gamma_p'^2 = \frac{1}{2} \left\{ \left[ (\bar{\alpha}'_{xx})_p - (\bar{\alpha}'_{yy})_p \right]^2 + \left[ (\bar{\alpha}'_{yy})_p - (\bar{\alpha}'_{zz})_p \right]^2 + \left[ (\bar{\alpha}'_{zz})_p - (\bar{\alpha}'_{xx})_p \right]^2 + 6 \left[ (\bar{\alpha}'_{xy})_p^2 + (\bar{\alpha}'_{yz})_p^2 + (\bar{\alpha}'_{zx})_p^2 \right] \right\} \quad (2.99) \quad (2.99)$$

$$\bar{\alpha}'_{rs} = \left( \frac{\partial \bar{\alpha}_{rs}}{\partial R_p^{(q)}} \right)_0 \quad (2.100)$$

Compte tenu du fait que pour les intensités IR, nous avons sommé sur tous les niveaux de mode normal p, quand toutes les transitions avec  $\delta \nu_p = 1$  [196] apparaissent au même nombre d'onde ; ceci nous conduit aux lignes de stokes d'intensité Raman :

$$I\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{\pi^2 c}{\varepsilon_0} (\tilde{\nu}_{in} - \tilde{\nu}_p)^4 c E_0^2 \frac{h}{8\pi^2 c \tilde{\nu}_p} \left( \frac{45\alpha_p'^2 + 7\gamma_p'^2}{45} \right) \times \frac{N_{tot}}{1 - \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_p}{K_B T}\right]}$$

$E_0$  est l'amplitude du champ électromagnétique incident.

**(2.101)**

Le ratio de l'intensité de l'anti-stokes Raman et des lignes de Stokes être

$$\frac{I_A}{I_S} = \left( \frac{\nu_{in} + \nu_p}{\nu_{in} - \nu_p} \right)^4 \exp\left( -\frac{h\nu_p}{K_B T} \right) \quad (2.102)$$

Le facteur exponentiel de Boltzmann est le terme dominant dans l'équation (2.102), ce qui fait que les traces antistokes du spectre sont plus bas que leurs correspondant lignes de Stokes.

## **CHAPITRE 3: RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## CHAPITRE 3: RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous présenterons d'abord les résultats concernant les propriétés structurales et énergétiques des clusters de carbone contenant de 3 à 120 atomes, puis de Fer constitués de 2 à 100 atomes que nous avons déterminées à l'aide des simulations numériques de dynamique moléculaire classique, en utilisant le potentiel de Gupta pour décrire les interactions entre les atomes. Nos calculs ont été effectués dans le même esprit que ceux des références [197, 198, 199], où plusieurs structures de clusters de sodium, d'aluminium, de zinc et de cadmium modélisées par le potentiel de Gupta ont été suggérées. Par la suite, nous présenterons les propriétés physicochimiques (Les propriétés électroniques et optiques non linéaires) des molécules d'Aspirine, d'Anthracène, d'antraquinone, d'ibuprofène, de Phénanthrène, de Pyriméthamine, de Sulfadoxine et de Quinoline obtenues à l'aide des simulations numériques basées sur les méthodes de Hartree Fock et de la DFT ; ensuite nous discuterons des résultats et nous ferons une comparaison avec ceux des autres auteurs.

### 3.1. Propriétés structurales et énergétiques des clusters de carbone et de fer

#### 3.1.1. Propriétés des clusters de carbone [200]

##### 3.1.1.1. Paramètres de Gupta utilisés pour les clusters de carbone

Nos calculs de dynamique moléculaire commencent par la détermination des paramètres de Gupta. Pour les clusters de carbone, les valeurs obtenues en tenant compte des résultats de Brenner sont consignées dans le tableau 3.1 suivant :

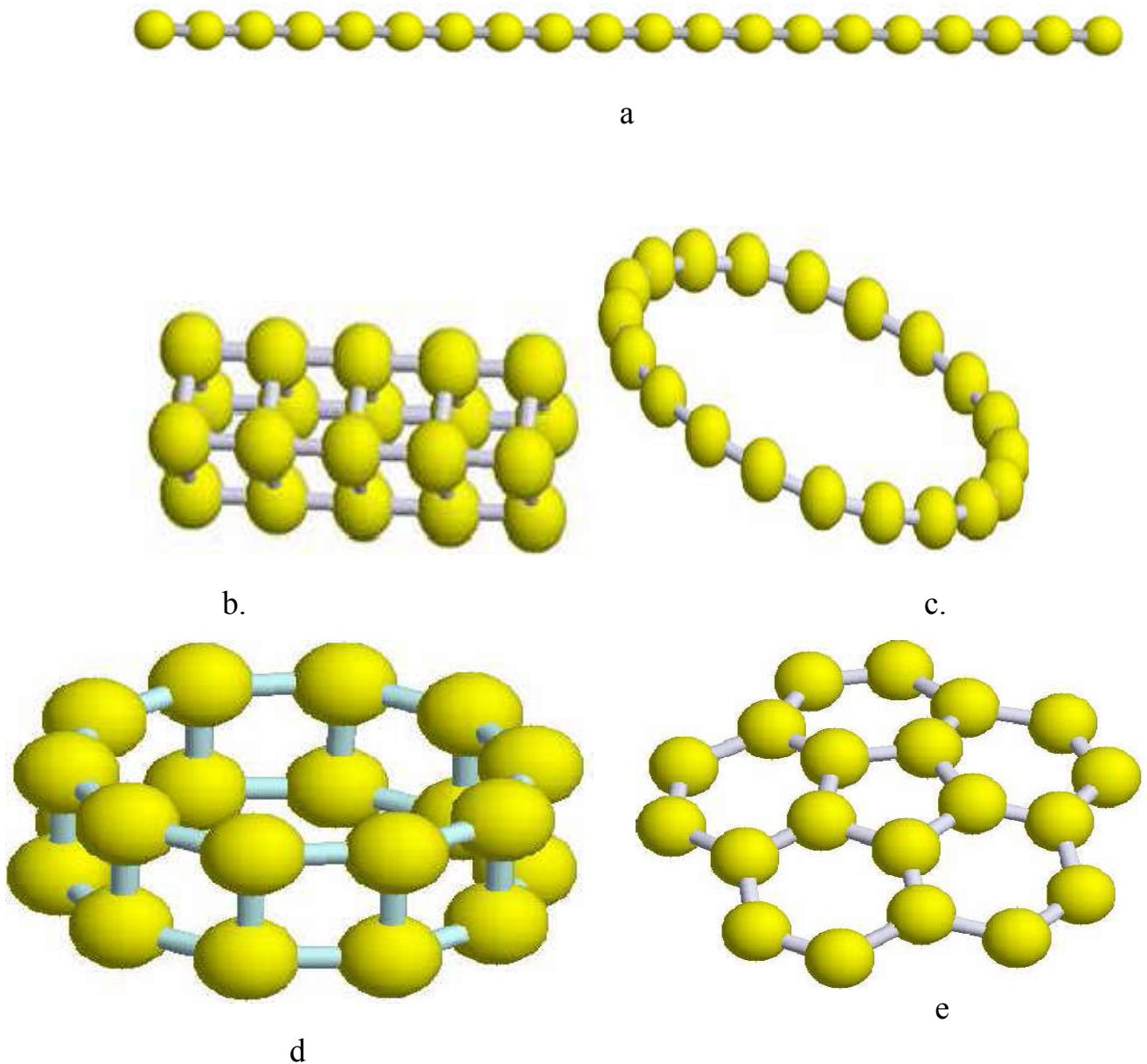
Tableau 3.1. Paramètres de Gupta pour le Carbone

| A          | $\xi$      | P        | Q       |
|------------|------------|----------|---------|
| 0,16699 eV | 3,04813 eV | 15,11940 | 1,94030 |

##### 3.1.1.2. Configurations initiales et finales des clusters de carbone.

Les configurations initiales générées par notre programme sont représentées sur la figure 3.1.

A partir de nos simulations, nous avons obtenu la même configuration finale pour un cluster donné, quelque soit la configuration initiale choisie. Nous observons que la structure cage obtenue par les auteurs de la référence [201] comme configuration stable, a une énergie de l'état fondamental égale à -138,531 eV qui est légèrement supérieur à celle de la structure de fullerène. Au cours de nos simulations, la structure cage est directement suivie par la configuration fullerène. La figure 3.2 présente une illustration de quelques étapes de transformation de  $C_{20}$ , partant des coordonnées initiales aléatoires. Les sauts observés correspondent à des modifications importantes de la structure.





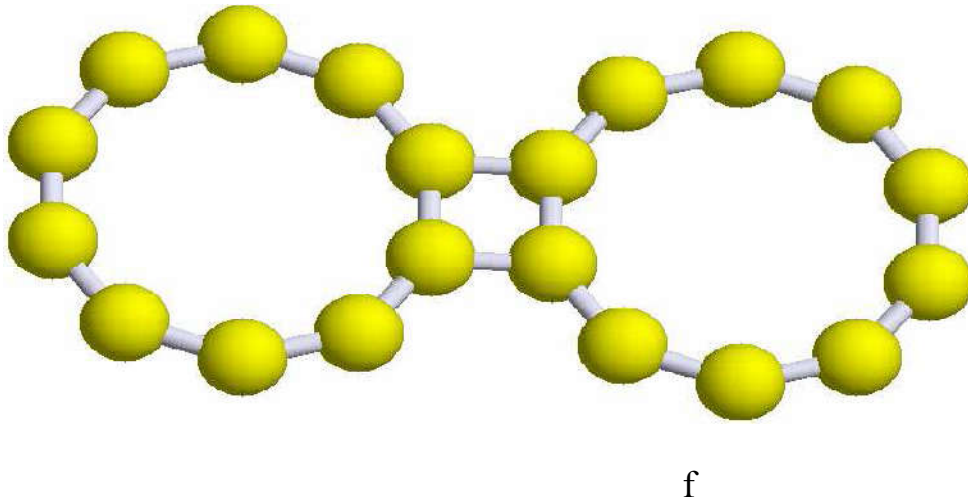


Figure 3.1. Différentes configurations initiales du  $C_{20}$ : a) configuration ligne, b) configuration cage, c) configuration cercle, d) configuration cylindre, e) configuration boule, f) configuration nœuds de papillon.

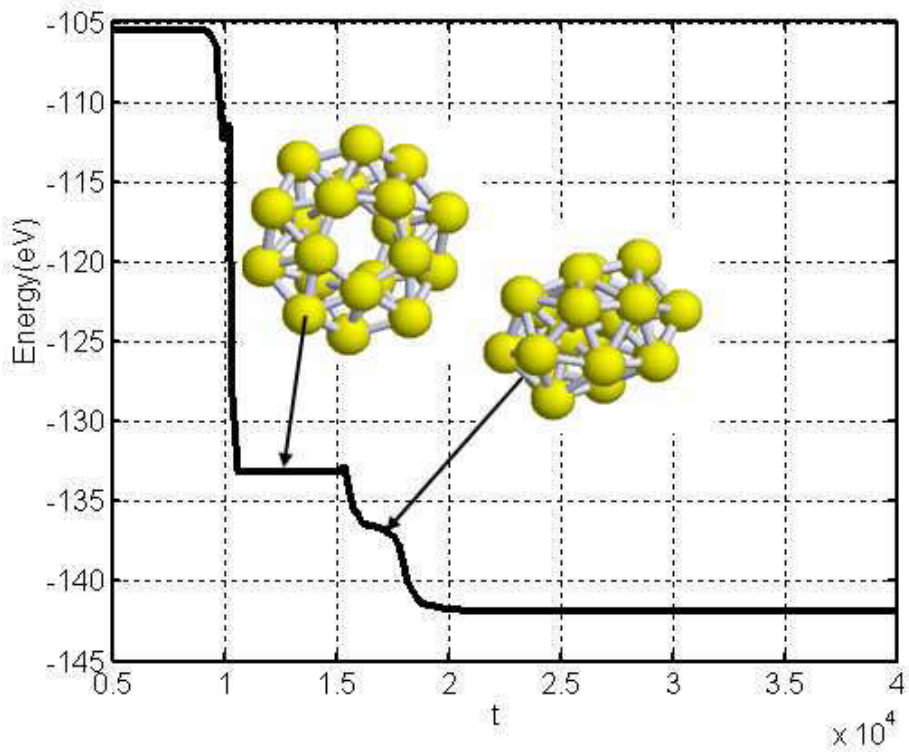
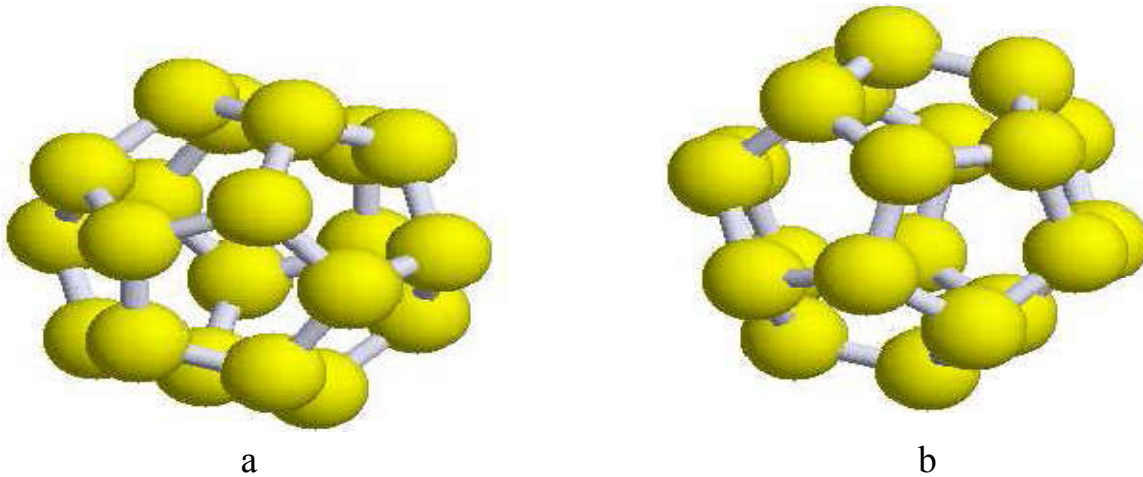
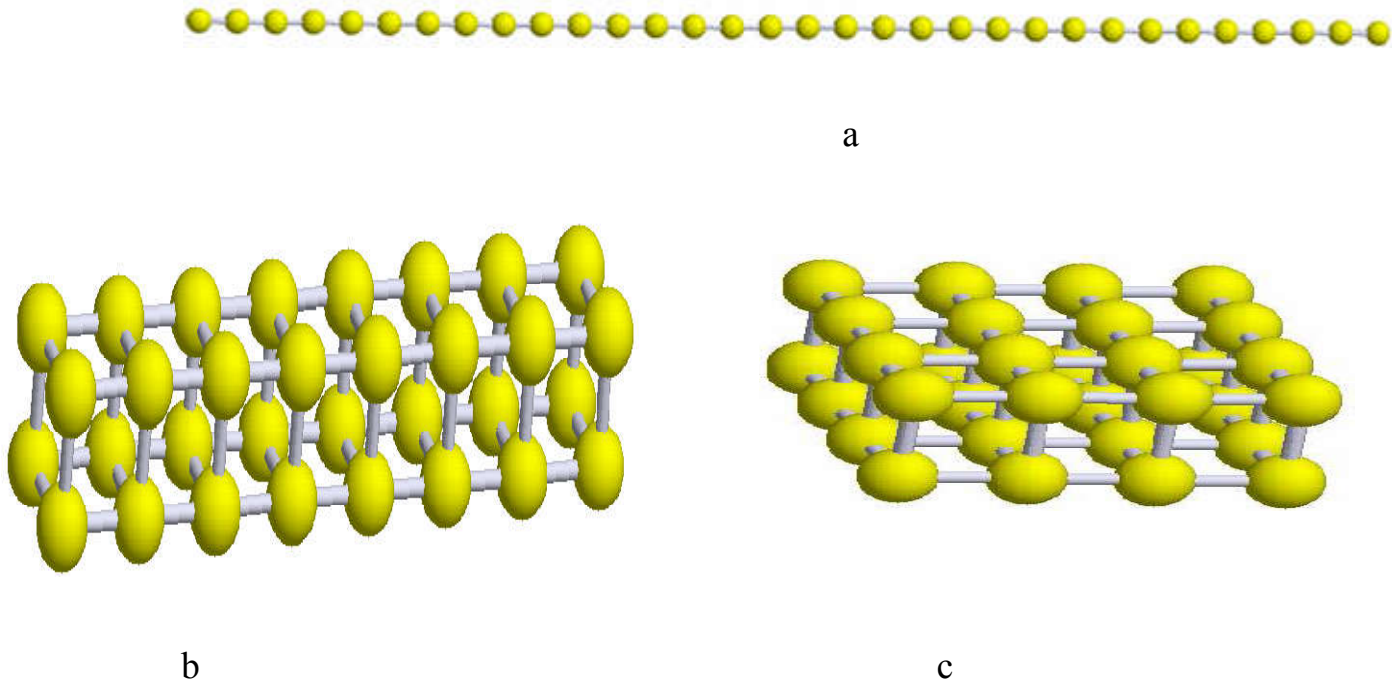


Figure 3.2. Transformation de l'agrégat de  $C_{20}$



**Figure 3.3.** Configuration optimisée du  $C_{20}$  vue sous deux angles.

Pour la molécule de  $C_{32}$ , les calculs ont été effectués en procédant de la même façon que pour le cluster  $C_{20}$ . Les configurations initiales choisies sont illustrées sur la figure 3.4 ci-dessous. A partir de ces différentes configurations initiales, nous avons obtenu la même configuration finale optimisée avec l'énergie  $-238,183$  eV. La distance minimale entre les atomes de  $C_{32}$  est approximativement constante et très près de  $1,064r_0$ . De même, la configuration chaîne montrée sur la figure 3.4.a) est celle dont l'optimisation a pris plus de temps soit environ  $t=74325$ . La configuration optimisée vue sous deux angles est représentée sur la figure 3.6 (ci-dessous par la configuration fullerène). La configuration ainsi que la valeur de l'énergie obtenue ( $-238,183$  eV) sont en parfait accord avec celles obtenues par les auteurs des références [202] et [203].



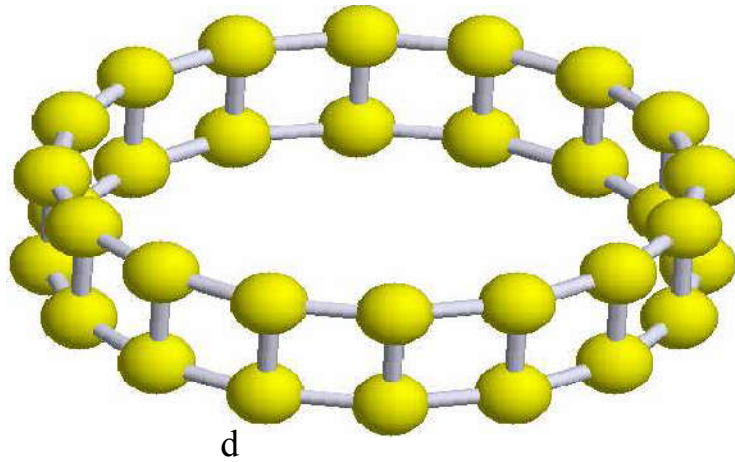


Figure 3. 4. Différentes configurations initiales du  $C_{32}$  a) configuration ligne, b) première configuration cage, c) deuxième configuration cage d) configuration cylindre.

La variation de l'énergie totale du  $C_{32}$  au cours du temps est représentée par la figure 3.5.

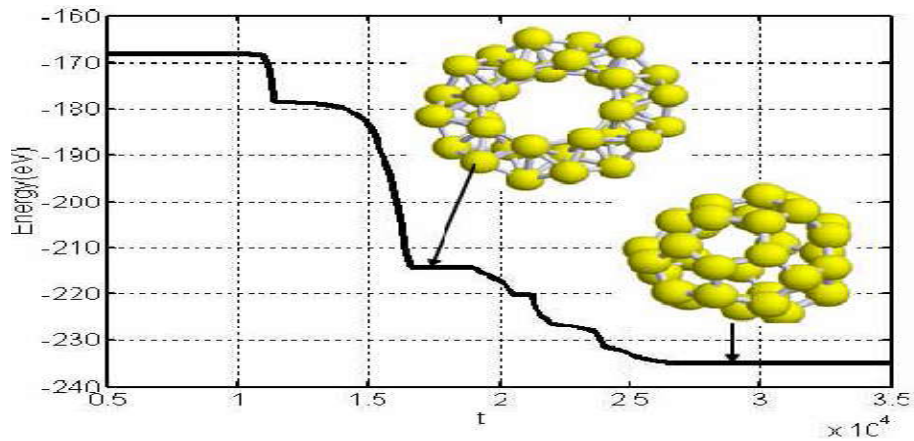


Figure 3. 5. Transformation de l'agrégat de  $C_{32}$  au cours du temps

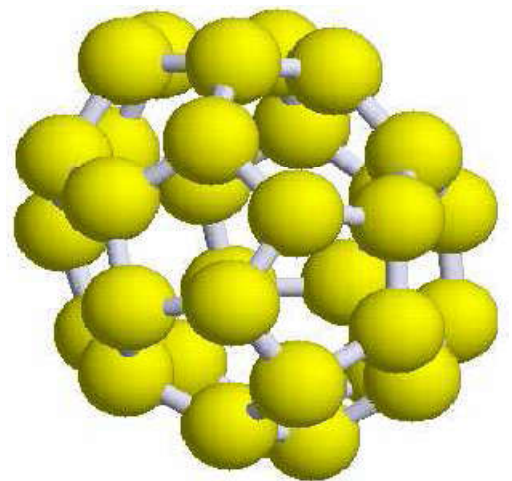
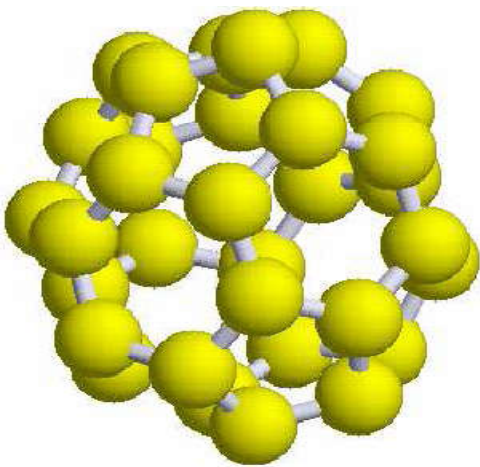


Figure 3. 6. Configuration optimisée du  $C_{32}$  vue sous deux angles

La difficulté observée dans ce cas est le temps pris par chaque configuration initiale pour atteindre la configuration optimisée. Notons que, du fait de la symétrie, la configuration chaîne (figure 3.4a) est celle qui prend plus de temps ( $t=512480$ ) suivie de la configuration cercle ( $t=36352$ ). Tandis que, les configurations cage (figure 3.4b), cylindre (figure 3.4d), se stabilisent respectivement à  $t=24273$ ,  $t=26131$ ,  $t=27822$  et  $t=28690$ . La configuration fullerène et la valeur de l'énergie obtenue ici sont en parfait accord avec celles obtenues par les auteurs de la référence [204].

### 3.1.1.3. Énergie, distance interatomique, groupe de symétrie.

A l'aide du code atome que nous avons écrit, nous avons obtenu pour les Clusters de carbone ayant les nombres d'atomes allant de 2 à 120 l'énergie de l'état fondamental, le groupe de symétrie et les distances interatomiques. Ces résultats sont consignés dans le tableau 3.2.

**Tableau 3.2. Distance interatomiques, énergies de l'état fondamental, groupes de symétrie pour les clusters de carbone**

| N  | Energy(ev) | Bond( $r_0$ ) | PG  | N  | Energy(ev) | Bond ( $r_0$ ) | PG  | N  | Energy(ev) | Bond( $r_0$ ) | PG  |
|----|------------|---------------|-----|----|------------|----------------|-----|----|------------|---------------|-----|
| 3  | -12.14185  | 1.122461      | D3h | 43 | -332.74553 | 1.051468       | Cs  | 83 | -677.33276 | 1.042457      | C2v |
| 4  | -19.24450  | 1.122459      | Td  | 44 | -340.71065 | 1.052019       | C1  | 84 | -685.54706 | 1.042778      | C1  |
| 5  | -26.08906  | 1.120112      | D3h | 45 | -349.44252 | 1.051480       | C1  | 85 | -693.45245 | 1.043873      | C3v |
| 6  | -33.58132  | 1.117446      | Oh  | 46 | -358.78811 | 1.052046       | C2v | 86 | -703.11191 | 1.042986      | C1  |
| 7  | -40.74937  | 1.115193      | D5h | 47 | -366.74383 | 1.050693       | Cs  | 87 | -711.96129 | 1.043903      | Cs  |
| 8  | -47.40377  | 1.111561      | Cs  | 48 | -375.44801 | 1.049115       | C1  | 88 | -721.23216 | 1.042897      | Cs  |
| 9  | -55.17037  | 1.103993      | C2v | 49 | -384.77362 | 1.047960       | C3v | 89 | -730.43355 | 1.044168      | C3v |
| 10 | -62.80981  | 1.097548      | C3v | 50 | -392.77384 | 1.047951       | Cs  | 90 | -739.19665 | 1.044000      | Cs  |
| 11 | -70.43993  | 1.089701      | C2v | 51 | -401.81464 | 1.050629       | C2v | 91 | -747.95702 | 1.044128      | Cs  |
| 12 | -78.89904  | 1.081128      | C5v | 52 | -411.09698 | 1.049411       | C3v | 92 | -756.71449 | 1.044248      | C3v |
| 13 | -88.37025  | 1.081836      | Ih  | 53 | -420.37639 | 1.048232       | C2v | 93 | -764.97312 | 1.043130      | C1  |
| 14 | -94.91988  | 1.080228      | C3v | 54 | -429.63379 | 1.049344       | C5v | 94 | -773.73596 | 1.043268      | C1  |
| 15 | -102.61820 | 1.078343      | C2v | 55 | -438.87169 | 1.050437       | Ih  | 95 | -782.49618 | 1.043395      | C1  |
| 16 | -110.18227 | 1.074365      | Cs  | 56 | -445.91888 | 1.049906       | C3v | 96 | -791.15955 | 1.042938      | C1  |
| 17 | -117.74281 | 1.074083      | C2  | 57 | -453.50621 | 1.049591       | Cs  | 97 | -800.14327 | 1.042337      | C1  |

## Chapitre III : Résultats et Discussions

|    |            |          |     |    |            |            |     |     |             |          |     |
|----|------------|----------|-----|----|------------|------------|-----|-----|-------------|----------|-----|
| 18 | -125.93386 | 1.052657 | C5v | 58 | -462.30439 | 1.049737   | C3v | 98  | -809.53296  | 1.082005 | Td  |
| 19 | -135.14844 | 1.035208 | D5h | 59 | -470.35640 | 1.048895   | C2v | 99  | -818.57449  | 1.042131 | C2v |
| 20 | -142.61706 | 1.034308 | C2v | 60 | -479.09853 | 1.048509   | Cs  | 100 | -827.33381  | 1.041558 | Cs  |
| 21 | -150.00309 | 1.034793 | C2c | 61 | -487.81308 | 1.048033   | C2v | 101 | -836.09320  | 1.041209 | C2v |
| 22 | -158.07609 | 1.038729 | Cs  | 62 | -495.72589 | 1.046834   | Cs  | 102 | -845.08225  | 1.082741 | C2v |
| 23 | -167.01248 | 1.046403 | D3h | 63 | -504.43460 | 1.046177   | C1  | 103 | -853.93161  | 1.081307 | Cs  |
| 24 | -174.41210 | 1.044715 | Cs  | 64 | -513.13019 | 1.045418   | Cs  | 104 | -862.71430  | 1.083036 | C2v |
| 25 | -182.25496 | 1.048360 | Cs  | 65 | -521.05006 | 1.046553   | C2  | 105 | -870.52312  | 1.041709 | C1  |
| 26 | -190.97377 | 1.055917 | Td  | 66 | -529.66766 | 1.042841   | C1  | 106 | -879.50060  | 1.040628 | C1  |
| 27 | -198.71169 | 1.044490 | C2v | 67 | -538.34902 | 1.042064   | Cs  | 107 | -888.76634  | 1.041968 | Cs  |
| 28 | -206.39206 | 1.044281 | Cs  | 68 | -546.72672 | 1.032169   | C1  | 108 | -897.93061  | 1.040262 | Cs  |
| 29 | -214.81097 | 1.053983 | D3h | 69 | -555.70953 | 1.038151   | C5v | 109 | -906.69071  | 1.039627 | C1  |
| 30 | -222.60166 | 1.042056 | C2v | 70 | -564.93132 | 1.035362   | C5v | 110 | -915.45133  | 1.039201 | Cs  |
| 31 | -231.28780 | 1.064592 | Cs  | 71 | -573.69280 | 1.028755   | C5v | 111 | -924.03981  | 1.040912 | Cs  |
| 32 | -238.78315 | 1.063610 | C2s | 72 | -581.67056 | 1.028954   | Cs  | 112 | -933.00400  | 1.041405 | Cs  |
| 33 | -248.09305 | 1.064349 | Cs  | 73 | -590.13921 | 1.028878   | Cs  | 113 | -942.27131  | 1.040747 | Cs  |
| 34 | -256.03280 | 1.064965 | C2v | 74 | -598.82357 | 1.029216   | Cs  | 114 | -951.42357  | 1.040999 | Cs  |
| 35 | -264.56438 | 1.062085 | C1  | 75 | -609.16003 | 1.08679213 | D5h | 115 | -960.63330  | 1.007483 | C5v |
| 36 | -273.41557 | 1.060490 | Cs  | 76 | -617.10732 | 1.079070   | Cs  | 116 | -969.78642  | 1.040571 | C5v |
| 37 | -281.35163 | 1.059787 | C1  | 77 | -625.89988 | 1.085958   | C2v | 117 | -977.71489  | 1.040181 | C1  |
| 38 | -291.18753 | 1.097328 | Oh  | 78 | -632.68479 | 1.042037   | Cs  | 118 | -986.57984  | 1.039829 | Cs  |
| 39 | -299.51786 | 1.061895 | C5v | 79 | -641.88295 | 1.040894   | C2v | 119 | -995.56135  | 1.039222 | Cs  |
| 40 | -307.45851 | 1.061123 | Cs  | 80 | -650.43877 | 1.032841   | Cs  | 120 | -1003.55774 | 1.038664 | C1  |
| 41 | -315.44227 | 1.059800 | Cs  | 81 | -658.99095 | 1.034970   | C2v | 121 |             |          |     |
| 42 | -323.91218 | 1.055561 | Cs  | 82 | -668.56214 | 1.042318   | Cs  | 122 |             |          |     |

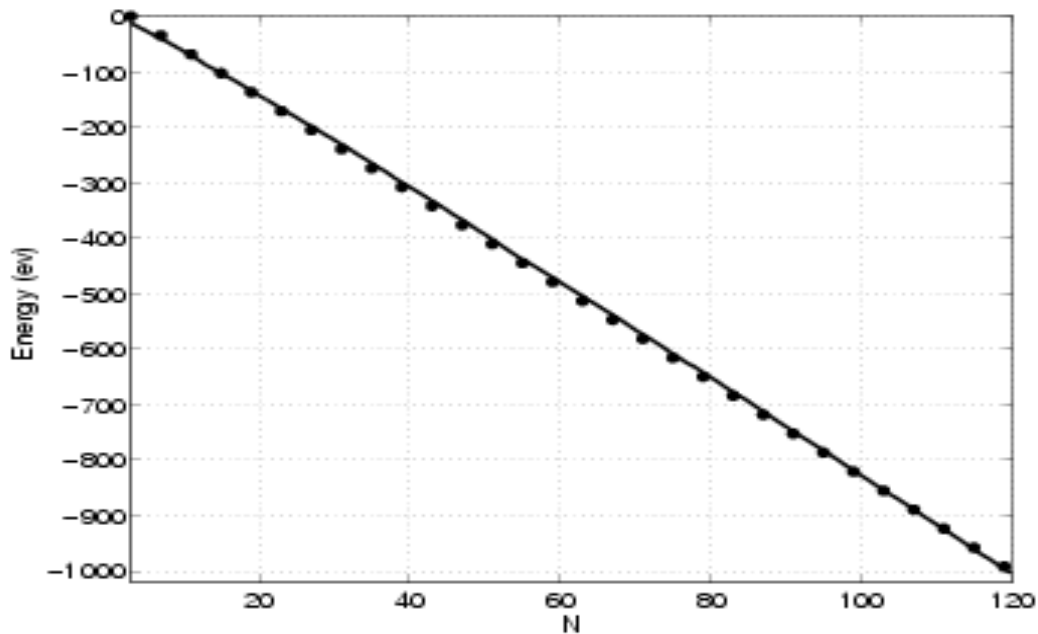
Dans le tableau 3.2, la désignation des structures a été faite, où C est utilisé pour cercle, D pour décaèdre, I pour icosaèdre, T pour tétraèdre et O pour octaèdre. Il ressort de ce tableau que la plus part de structures est cercle et fullerène tel que obtenues à l'aide du potentiel de Brenner [202] ; tandis que pour l'utilisation du potentiel de Lennard Jones, la plus part, des structures est icosaèdre [205] .

De plus, l'analyse du tableau 3.2 montre que, l'énergie de l'état fondamental décroît linéairement lorsque le nombre N d'atomes augmente. Pour approfondir notre analyse, nous

avons représenté sur la figure 15 l'énergie de l'état fondamental en fonction du nombre N d'atomes (courbe en pointillé). L'analyse qui en découle est que l'énergie potentielle varie linéairement et peut être approximée par la relation :

$$V_N \approx aN + b \quad (3.1)$$

En utilisant la méthode de régression linéaire, nous avons obtenu  $a=-8,54862$  eV et  $b=25,55493$  eV.



**Figure 3. 7.** *Variation de l'énergie des clusters de carbone en fonction du nombre d'atomes.*

La représentation de cette relation (courbe pleine), nous a permis de confirmer notre assertion. Un accord parfait a été obtenu entre les résultats numériques et sémi-analytiques. Le résultat ainsi obtenu (équation 3.1) est très important car il permet de prédire l'énergie de l'état fondamental d'un cluster de carbone, connaissant le nombre d'atomes le constituant sans effectuer de simulations numériques.

Par ailleurs, les distances interatomiques C-C restent pratiquement constantes comme le montre la figure 17.

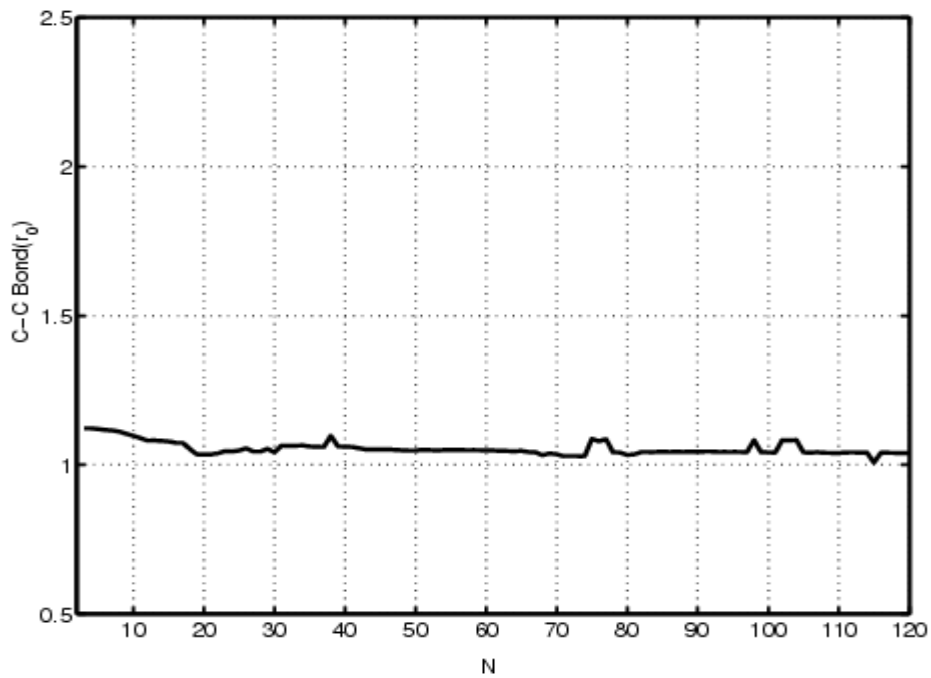
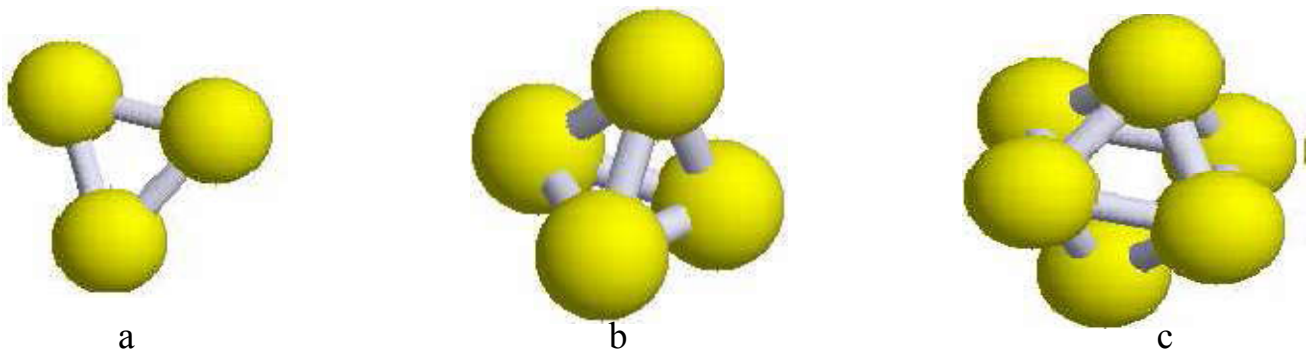
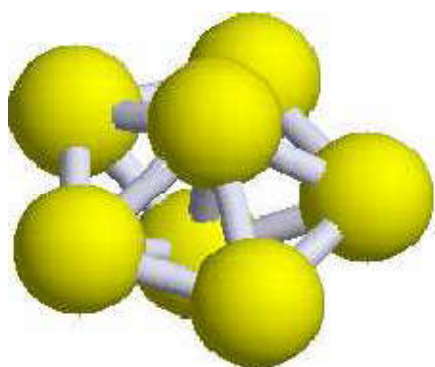


Figure 3. 8. *Variation de la distance interatomique C-C dans les clusters de carbone en fonction du nombre d'atomes*

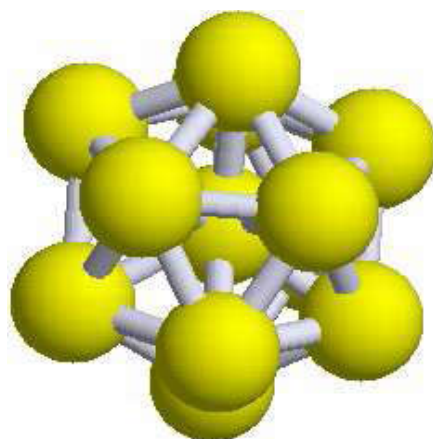
Nos résultats sont, en accord avec ceux obtenus par les auteurs de référence [205]; la plus grande distance interatomique est obtenue pour le cluster  $C_3$ .

A partir de nos simulations, nous avons également obtenu 13 groupes de symétrie :  $D_{3h}$ ,  $T_d$ ,  $O_h$ ,  $D_{5h}$ ,  $D_{5v}$ ,  $C_2$ ,  $C_{2c}$ ,  $C_s$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_{2s}$ ,  $C_1$  et  $C_{3v}$ . Pour chaque groupe de symétrie, nous avons choisi et représenté sur la (figure 3.9), la structure de l'état fondamental de l'une d'elles. Dans l'ordre avec les groupes de symétrie ci-dessus, les structures de  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{21}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{52}$  ont été représentées sur les figures 3.9.

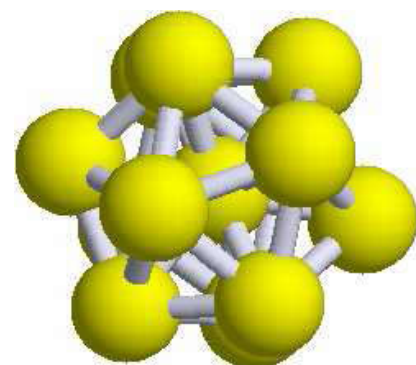




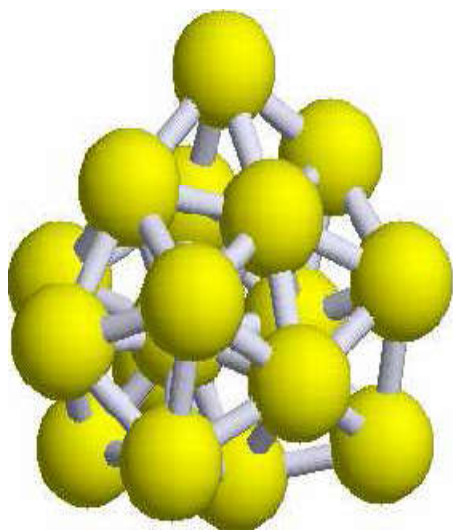
d



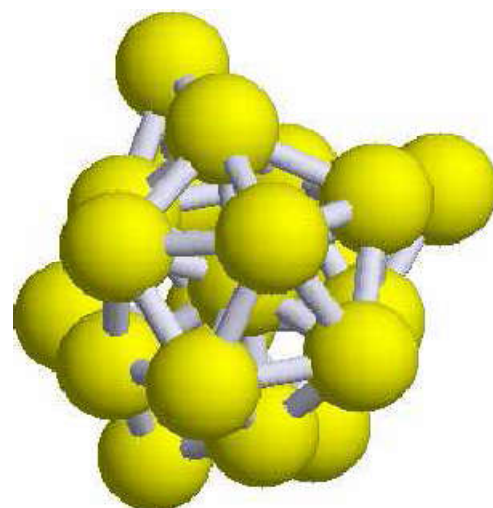
e



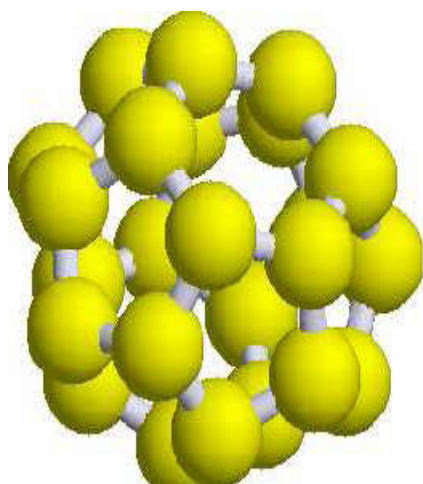
f



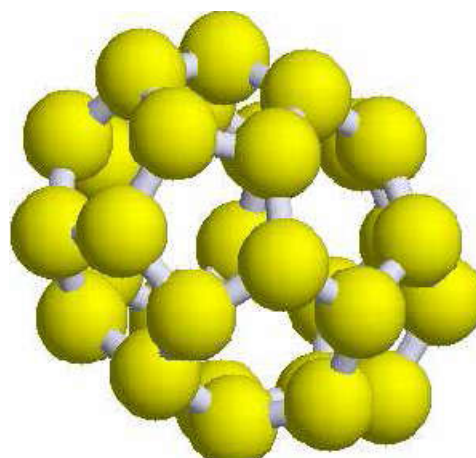
g



h

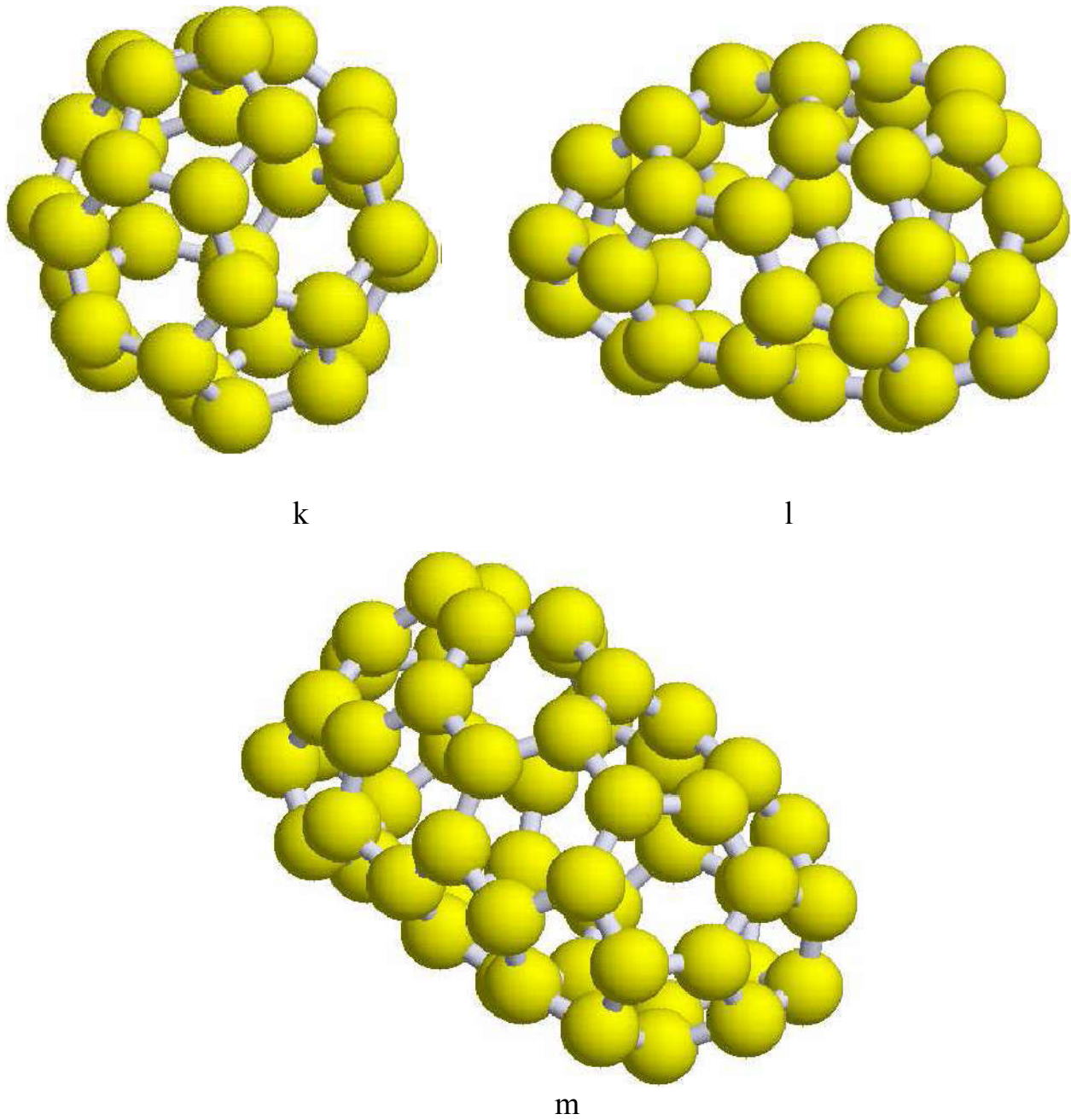


i



j





**Figure 3. 9. Structures de l'état fondamental des géométries des clusters de carbone tel que prédites par la MD à l'aide du potentiel de Gupta**

### 3.1.2. Propriétés des clusters de fer [206]

#### 3.1.2.1. Paramètres de Gupta pour le Fer

Nos calculs de dynamique moléculaire commencent par la détermination des paramètres de Gupta. Pour les clusters de fer, les valeurs obtenues en tenant compte des résultats de J .Elliot et al. [207] obtenues en utilisant le potentiel de Finis Sinclair sont consignés dans le tableau 3.3 :

**Tableau 3. 3.Paramètres de Gupta pour le fer**

| $A(eV)$ | $\zeta(eV)$ | p      | q      |
|---------|-------------|--------|--------|
| 9.6000  | 1.8000      | 4.5000 | 0.4000 |

**3.1.2.2. Énergie, distance interatomique, groupe de symétrie, structures de l'état fondamental.**

Le code utilisé pour les Clusters de Carbone, a également permis d'obtenir les propriétés structurales, énergétiques et les configurations de basse énergie des Clusters de Fer en utilisant les mêmes configurations initiales. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.4.

**Tableau 3. 4.Potentiel, longueurs des liaisons et énergie de l'état fondamental.**

| N  | E(eV)    | r(r0)  | PG  | N  | E(eV)     | r(r0)  | PG  | N  | E(eV)    | r(r0)   | PG  |
|----|----------|--------|-----|----|-----------|--------|-----|----|----------|---------|-----|
| 2  | -2.4368  | 2.1105 | D1h | 3  | -4.9741   | 2.1749 | D3h | 4  | -7.9418  | 2.2126  | Td  |
| 5  | -10.8737 | 2.2037 | D3h | 6  | -14.1493  | 2.2264 | Oh  | 7  | -17.2500 | 2.2014  | D5h |
| 8  | -20.2295 | 2.1669 | Cs  | 9  | -23.6530  | 2.1992 | C2v | 10 | -27.0829 | 2.1726  | C3v |
| 11 | -30.5402 | 2.1495 | C2v | 12 | -34.3799  | 2.1536 | C5v | 3  | -38.5805 | 2.1790  | Ih  |
| 14 | -41.6170 | 2.1728 | C3v | 15 | -45.0923  | 2.1629 | C2v | 6  | -48.5703 | 2.1715  | Cs  |
| 17 | -51.9703 | 2.1125 | Cs  | 18 | -55.80361 | 2.0507 | Cs  | 9  | -60.0260 | 2.0331  | D5h |
| 20 | -63.5430 | 2.0301 | C2v | 21 | -67.0127  | 2.0385 | C1  | 2  | -70.7402 | 2.0611  | Cs  |
| 23 | -74.9649 | 2.0718 | D3h | 24 | -78.4581  | 2.0606 | C2v | 5  | -81.9285 | 2.0294  | C2v |
| 26 | -86.3807 | 2.1014 | Td  | 27 | -89.8459  | 2.0657 | C2v | 8  | 93.6107  | -2.0699 | Cs  |

### Chapitre III : Résultats et Discussions

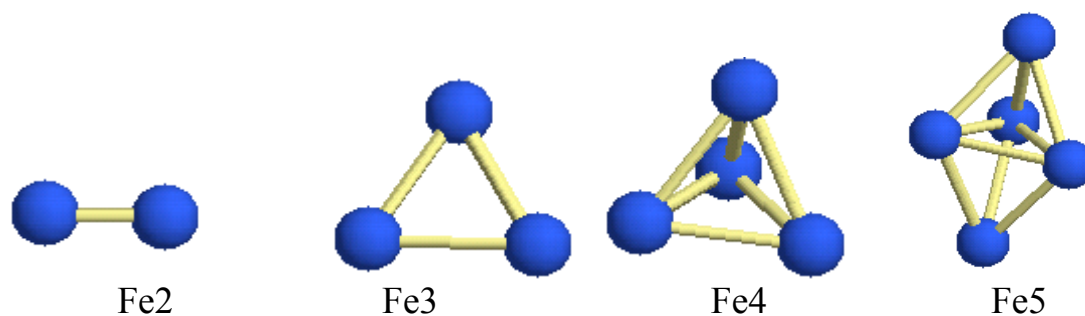
|    |           |         |     |    |           |         |     |   |           |        |     |
|----|-----------|---------|-----|----|-----------|---------|-----|---|-----------|--------|-----|
| 29 | -97.7272  | 2.0926  | D3h | 30 | -101.2374 | 2.0580  | C2v | 1 | -104.9838 | 2.0599 | Cs  |
| 32 | -109.0569 | 2.0836  | C2v | 33 | -112.5079 | 2.0328  | Cs  | 4 | -116.7926 | 2.0815 | D5h |
| 35 | -120.3225 | 2.0547  | C2  | 36 | -123.8160 | 2.0304  | Cs  | 7 | -127.8610 | 2.0233 | Cs  |
| 38 | -131.5208 | 2.0172  | D6h | 39 | -135.9637 | 2.0230  | C6v | 0 | -140.2138 | 2.0195 | D6h |
| 41 | -143.8140 | 2.0184  | Cs  | 42 | -147.3749 | 2.02001 | Cs  | 3 | -150.8132 | 1.9985 | Cs  |
| 44 | -156.0294 | 2.0084  | C2v | 45 | -159.5931 | 2.0187  | Cs  | 6 | -164.0024 | 2.0424 | Cs  |
| 47 | -167.5049 | 1.9892  | Cs  | 48 | -172.1718 | 2.0434  | C3v | 9 | -186.1994 | 1.9062 | Cs  |
| 50 | -179.4050 | 2.0242  | C1  | 51 | -183.7756 | 2.0250  | Cs  | 2 | -187.7215 | 2.0287 | Cs  |
| 53 | -191.9613 | 2.0248  | Cs  | 54 | -195.4263 | 2.0049  | D3h | 5 | -199.3533 | 2.0045 | Cs  |
| 56 | -204.1003 | 2.0376  | Cs  | 57 | -207.5300 | 2.0032  | Td  | 8 | -212.0088 | 2.0065 | C3v |
| 59 | -216.4708 | 2.0106  | C2v | 60 | -220.9081 | 2.0151  | C3v | 1 | -225.2980 | 2.0184 | Td  |
| 62 | 227.7495  | -1.9932 | Cs  | 63 | -232.1919 | 1.9970  | Cs  | 4 | -236.5857 | 1.9990 | C3v |
| 65 | -239.0030 | 1.9741  | C2v | 66 | -243.4492 | 1.9768  | Cs  | 7 | -247.7869 | 2.0080 | C1  |
| 68 | -252.2265 | 2.0013  | Cs  | 69 | -256.1579 | 2.0165  | Cs  | 0 | -260.6207 | 2.0178 | Cs  |
| 71 | -263.7196 | 2.0050  | Cs  | 72 | -268.1983 | 2.0098  | Cs  | 3 | -272.4957 | 2.0113 | C1  |

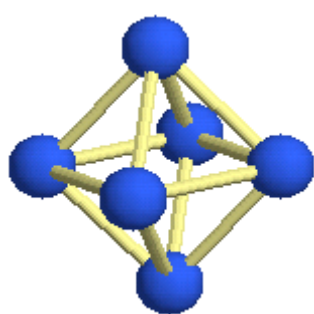
|    |           |        |                 |    |           |         |                 |   |           |        |                 |
|----|-----------|--------|-----------------|----|-----------|---------|-----------------|---|-----------|--------|-----------------|
| 74 | -277.0341 | 2.0190 | C <sub>s</sub>  | 75 | -279.7447 | 2.0031  | C <sub>s</sub>  | 6 | -285.8283 | 2.0367 | D <sub>6h</sub> |
| 77 | -290.1599 | 2.0149 | C <sub>6v</sub> | 78 | -294.4091 | 1.9821  | D <sub>6h</sub> | 9 | -296.7802 | 2.0038 | C <sub>s</sub>  |
| 80 | -301.2379 | 2.0104 | C <sub>2</sub>  | 81 | -305.6715 | 2.0109  | C <sub>s</sub>  | 2 | -310.0907 | 2.0172 | D <sub>3d</sub> |
| 83 | -314.0370 | 1.9925 | C <sub>2v</sub> | 84 | -317.8132 | 1.9841  | C <sub>2</sub>  | 5 | -321.8199 | 2.0066 | C <sub>2v</sub> |
| 86 | -326.1248 | 2.0258 | C <sub>1</sub>  | 87 | -330.4583 | 2.0213  | C <sub>1</sub>  | 8 | -334.6796 | 1.9948 | C <sub>1</sub>  |
| 89 | -338.7875 | 1.9879 | C <sub>s</sub>  | 90 | -343.0390 | 2.0140  | C <sub>1</sub>  | 1 | -346.7808 | 2.0144 | C <sub>1</sub>  |
| 92 | -350.4326 | 2.0033 | C <sub>s</sub>  | 93 | -356.1342 | 2.0247  | C <sub>2v</sub> | 4 | -359.3768 | 2.0137 | C <sub>s</sub>  |
| 95 | -363.1956 | 2.0193 | C <sub>1</sub>  | 96 | -367.3012 | 2.0111  | C <sub>1</sub>  | 7 | -371.4273 | 2.0026 | C <sub>1</sub>  |
| 98 | -375.8534 | 2.0197 | C <sub>1</sub>  | 99 | -379.7859 | 1.99454 | C <sub>s</sub>  | 0 | -383.8792 | 1.9859 | C <sub>1</sub>  |

### 3.1.2.3. Configurations de basse énergie et analyse des résultats

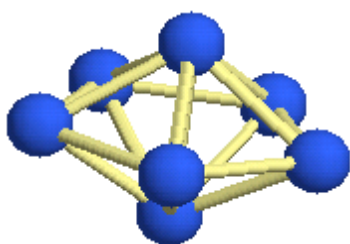
#### a. Configuration de basse énergie

Les configurations de basses énergies que nous avons obtenues sont représentées sur la figure 3.10 ci-dessous. D'après nos simulations, nous avons obtenu quatre groupes de symétrie à savoir : D<sub>3h</sub>, T<sub>d</sub>, O<sub>h</sub>, D<sub>5h</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>2v</sub>, C<sub>3v</sub>, C<sub>5v</sub>, C<sub>6v</sub>, D<sub>3d</sub>, D<sub>6h</sub> et I<sub>h</sub>. Ainsi, pour chacun d'eux et pour les clusters de fer possédant 2 à 100 atomes, la structure de basse énergie d'un agrégat a été choisie et représentée sur la figure 3.10 suivante.

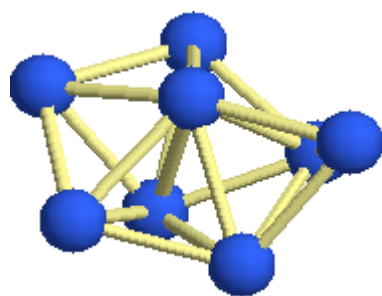




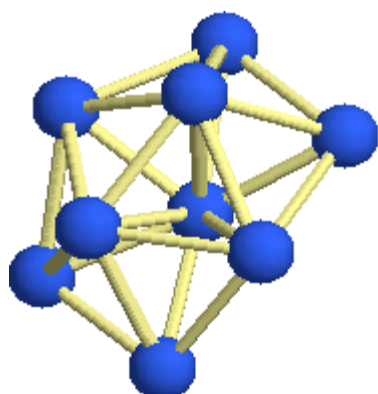
Fe6



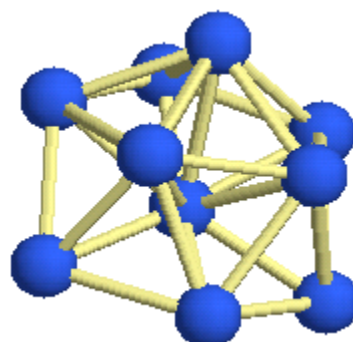
Fe7



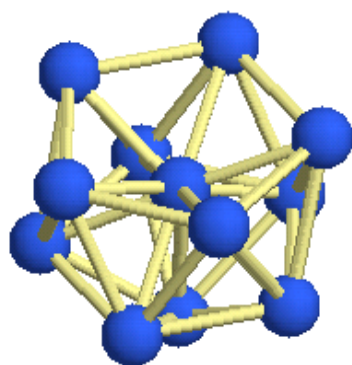
Fe8



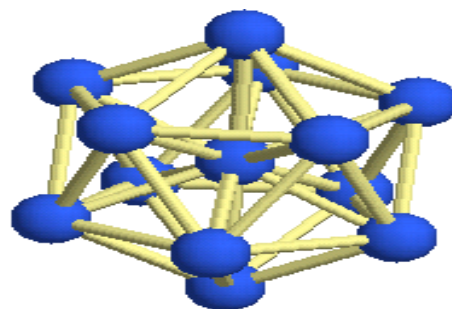
Fe9



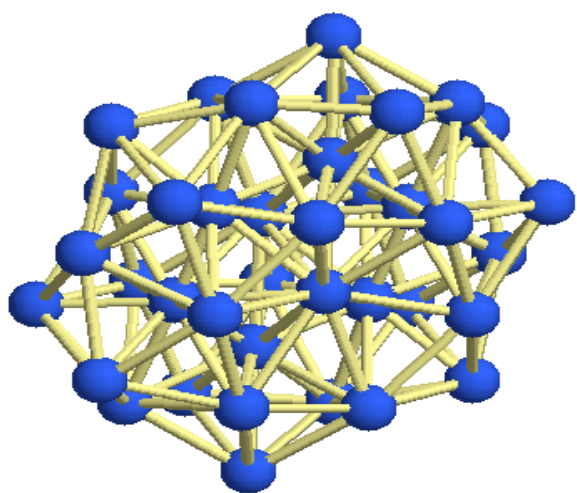
Fe10



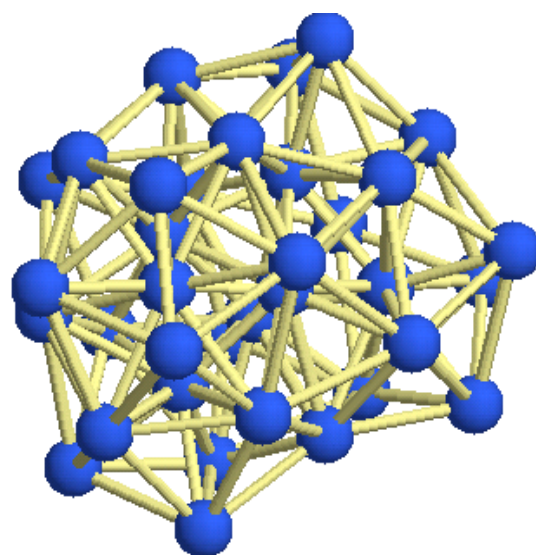
Fe12



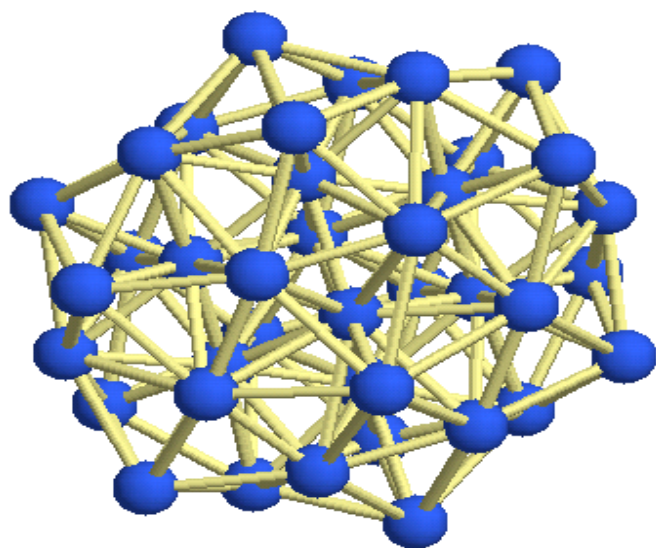
Fe13



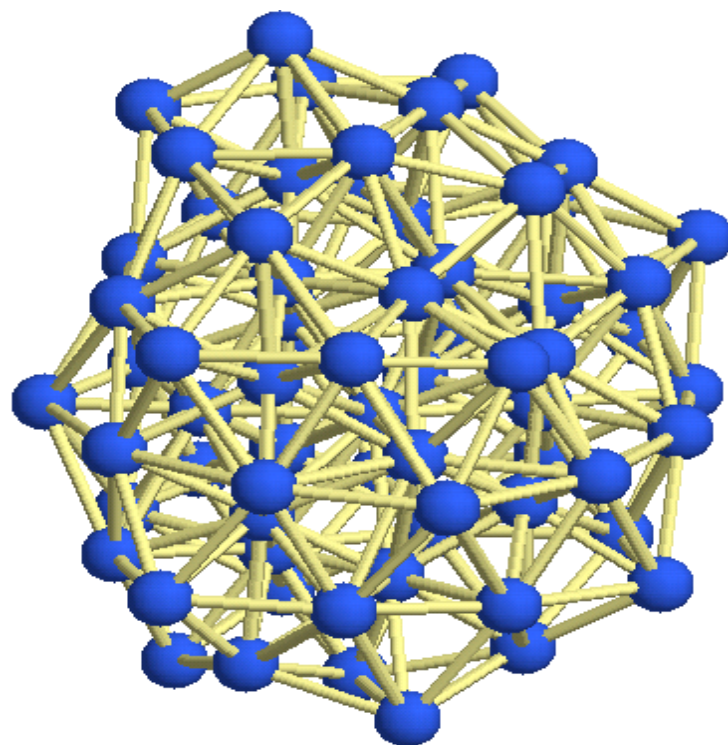
Fe35



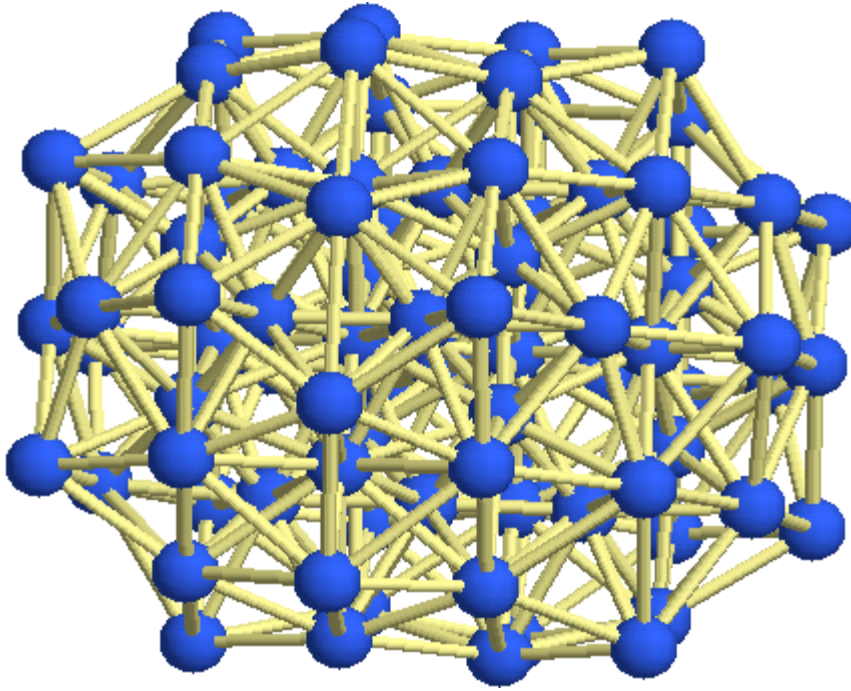
Fe38



Fe39



Fe67



Fe82

**Figure 3. 10.** *Différentes structures de l'état fondamental des clusters de Fer*

**b. Analyse et interprétation des résultats**

Dans cette partie, la discussion est portée particulièrement sur les agrégats  $Fe_2$ ,  $Fe_3$ ,  $Fe_4$ ,  $Fe_5$ ,  $Fe_6$  et  $Fe_7$  qui sont ceux régulièrement étudiés par d'autres auteurs tant expérimentalement que théoriquement.

Pour  $Fe_2$ , à l'issue de nos calculs une distance interatomique de 2,1105r0 et une énergie totale de -2.4368 eV ont été obtenues pour l'état fondamental. Ce résultat est en parfait accord avec ceux trouvés par J. L. Chen et al. [208, 209] et Calaminici [210] et est très proche de la valeur expérimentale qui est d'environ 2,0Å [211] et  $2,02 \pm 0,13\text{Å}$  [212]

Pour  $Fe_3$ , la structure de basse énergie que nous avons obtenue est le  $D_{3h}$  avec une énergie totale égale à -49741eV et une longueur interatomique de 2,1749r0. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Ma et al. [213]. La structure de basse énergie est un triangle équilatéral, ce qui est en parfait accord avec les résultats des études précédentes.

Pour  $Fe_4$ , le présent travail montre que, la structure la plus stable de  $Fe_4$  est tétraédrique ( $T_d$ ) en conformité avec les résultats obtenus par P. Ballone et Jones [214] à l'aide des simulations de dynamique moléculaire. Les calculs précédents prédisent que l'isomère le plus stable est le tétraèdre régulier (Td) [210, 215] ou déformé Chen et al. [215]. Castro et Salahub [216] ont trouvé dans leurs calculs respectivement des tétraèdres réguliers avec des longueurs de liaison de 2,25Å et 2,22Å. Par ailleurs, partant d'une structure tétraédrique libre, YUAN et al. [217] ont obtenu une structure tétraédrique déformée de symétrie  $D_{2d}$  comme structure de l'état fondamental. Notre résultat est en contradiction avec

celui de V. Stevanoc et al.[218] qui ont trouvé que la géométrie la plus stable a une forme octaédrique de longueur de liaison 2,31Å.

Pour Fe<sub>5</sub>, quatre configurations initiales ont été testées. Il s'agit du cercle, de la pyramide, du bitétraédrique et chaîne. La plus stable d'entre eux est la structure bitétraédrique D<sub>3h</sub>. Dans notre travail, nous avons obtenu D<sub>3h</sub> comme structure de l'état fondamental avec une longueur de liaison de 2,2037r0 en parfait accord avec d'autres études [214, 219]. Par ailleurs, Ballone et Jones [214] ont trouvé la structure D<sub>3h</sub> avec des diagonales et les bases de longueur 2,20Å et 2,31Å respectivement. Cependant, O. Dieguez et al. [220] ont obtenu des longueurs de liaison légèrement supérieure, mais les auteurs de la référence [215] ont montré que C<sub>2v</sub> est la structure de plus basse énergie pour Fe<sub>5</sub>.

Dans le cas de Fe<sub>6</sub>, deux géométries semblent être les configurations de plus basse énergie. De nos simulations, nous avons obtenu pour structure de l'état fondamental l'octaèdre régulier avec une énergie de -14,1493eV. Ces résultats contredisent ceux de Ballone et al. [214] qui ont trouvé que la structure bipyramide trigonale encapsulée est celle de basse énergie ; cependant, ils sont en parfait accord avec ceux de Gutsev et Bauschlicher [221] et Dieguez et al. [220] qui ont trouvé respectivement des longueurs comprises entre 2,32 et 2,72Å.

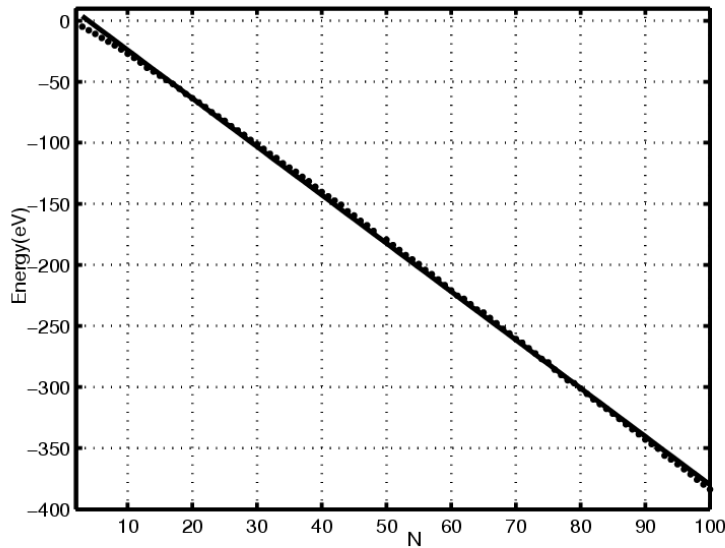
En ce qui concerne Fe<sub>7</sub>, les premiers résultats ont été obtenus par Ballone et Jones en 1995 [214]. La structure de basse énergie de Fe<sub>7</sub> qu'ils ont obtenu à l'aide de la LDA en combinant les pseudopotentiels normatifs et des corrections tenant compte des effets des électrons de coeur sur la polarisation de spin est la bipyramide pentagonale régulière D<sub>5h</sub>. Les distances atomiques correspondantes sont 2,20 et 2,21Å entre plus proches voisins et 2,37Å entre les atomes apicaux. Dans la littérature, il existe trois structures stables pour Fe<sub>7</sub> : les géométries D<sub>2h</sub>, C<sub>3v</sub> et Cs. Nos résultats sont compatibles avec ceux obtenus par Dieguez et al.[220] en utilisant la LDA et Kohler et al. [222]. Dieguez et al.[220] ont obtenu 2,24Å comme longueur de liaison entre les proches voisins et 2,41Å entre les atomes apicaux. Dans notre travail, nous avons obtenu une longueur de liaison de 2,2014r0. Les résultats similaires aux nôtres ont été obtenus ailleurs [214, 219].

Dans le tableau 3.4ci-dessus, PG représente le point groupe, r la distance interatomique pour un cluster donné, N le nombre d'atomes dans un cluster, C représente cyclique, D représente décaèdre, I icosaèdre, O représente octaèdre, T représente le tétraèdre. Avec le potentiel de Lennard Jones, la plus part des structures de basse énergie pour les clusters de fer est icosaèdres[207] tandis que pour le potentiel de Gupta et Finnis-Sinclair, la plus part des structures de basse énergie est cylindrique.

Pour les clusters Fe<sub>13</sub> et Fe<sub>19</sub>, J.Elliot et al.[207] en utilisant le potentiel de Finis Sinclair ont obtenu comme structure de basse énergie, un simple et un double icosaèdre en accord avec Lenard Jones, certains Suttan-Chen (12-6, 9-6) clusters et certains Gupta (Na, Co) clusters de même taille. Nous avons obtenu le même résultat que ceux des auteurs de référence [207]. A partir du tableau 3.3, nous déduisons que l'énergie de l'état fondamental diminue avec l'augmentation du nombre N d'atomes contenus dans le cluster. Pour vérifier ce



fait, nous avons tracé (figure 3.11), les variations de l'énergie de l'état fondamental des clusters en fonction du nombre N d'atomes les constituant.



**Figure 3.11.** *Energie de l'état fondamentale des clusters de fer en fonction du nombre du nombre d'atome : la courbe en interrompue est celle obtenue à partir de nos simulations.*

De la figure 3.11 obtenue, nous déduisons que la variation de l'énergie de l'état fondamental des clusters de fer pour N allant de 2 à 100 est linéaire et peut être approximer par l'équation :

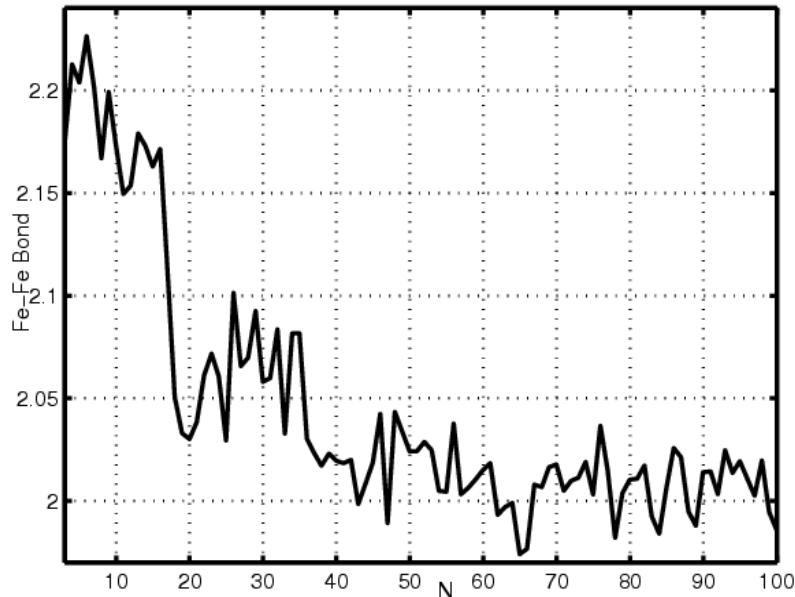
$$\text{Energy} \approx aN+b \quad (3.2)$$

où a et b sont des constantes obtenues par la méthode de régression linéaire ;  $a=-3,9558\text{eV}$  et  $b=15,4926\text{eV}$ . Le graphe donné par cette relation a été comparé à celle obtenue en utilisant directement les données du tableau ci-dessus. Un très bon accord entre le graphe numérique et analytique a été obtenu. Il est clair que la relation suivante

$$\text{Energy} \approx -3,9558N+15,4926 \quad (\text{en eV}) \quad (3.3)$$

appelée relation « Ndjaka-Nouemo » est une relation très importante car elle permet de prédire de façon analytique l'énergie de l'état fondamental d'un cluster inconnu de fer, d'en déduire ses propriétés.

Par ailleurs, nos résultats montrent que la distance interatomique dans les clusters de fer reste pratiquement constante. Dans la tranche de 2 à 30 atomes de fer, les clusters  $Fe_{20}$  et  $Fe_{25}$  sont ceux qui ont des distances interatomiques les plus petites. Dans la tranche de 31 à 60 atomes de fer, les clusters  $Fe_{43}$  et  $Fe_{47}$  sont ceux qui ont les distances Fe-Fe les plus petites ; et dans la tranche de 61 à 100, les plus petites distances se trouvent chez les  $Fe_{65}$ ,  $Fe_{68}$  et  $Fe_{78}$  (figure 3.12).



**Figure 3.12.** *Distance interatomique des clusters de Fer en fonction du nombre d'atomes*

Nos résultats montrent que de 2 à 100 atomes, la plus grande distance est obtenue pour le cluster  $Fe_6$  tandis que le cluster  $Fe_{65}$  a la plus petite distance. En comparaison avec le cluster  $C_{20}$  obtenu avec le même code,  $Fe_{20}$  n'est pas une fullerène. Partant des conformations initiales différentes, la configuration unique obtenue pour  $Fe_{20}$  a une énergie égale à  $-63,5430eV$ . La distance minimale entre atomes du  $Fe_{20}$  est approximativement constante et vaut  $2,0301r_0$ . Notons que, l'unique différence au cours de ces simulations s'est faite au niveau de la durée mise par chaque configuration initiale pour atteindre la configuration de l'état fondamental. La configuration optimisée de  $Fe_{20}$  est représentée sur la figure 3.13.

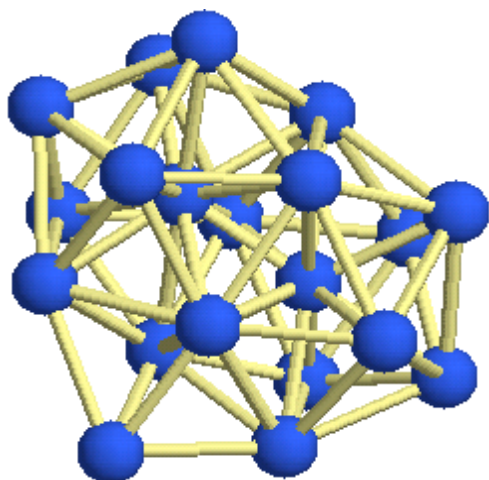


Figure 3.13. Structure de l'état fondamental de  $Fe_{20}$

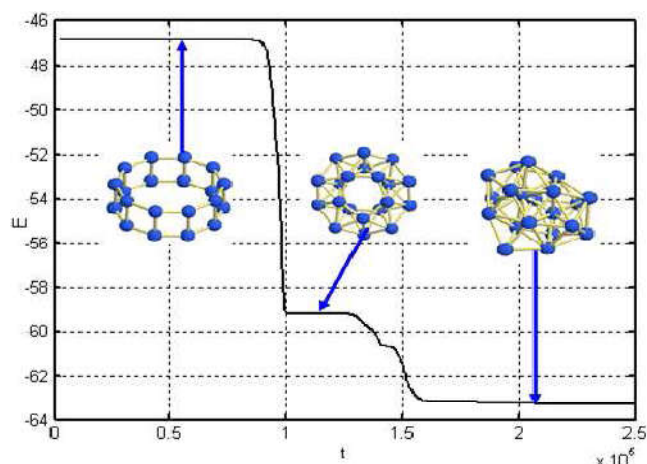


Figure 3. 14. Étapes de transformation de Clusters  $Fe_{20}$

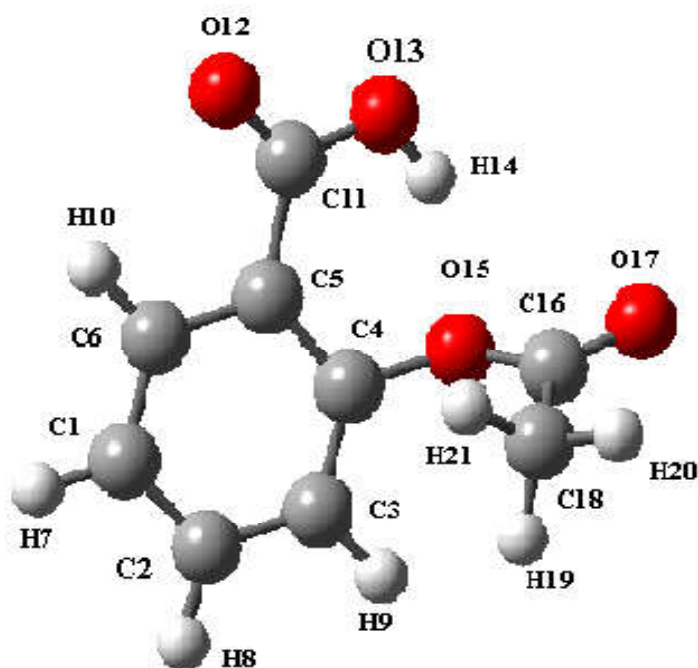
Les différentes étapes de transformation de  $Fe_{20}$  parti des coordonnées et vitesses aléatoires sont représentées sur la figure 3.14. Les sauts observés ici représentent des profondes modifications de la structure au cours du temps.

### 3.2. Etude ABINITIO-DFT des propriétés électroniques et optoélectroniques des substances pharmaceutiques

#### 3.2.1. Etude des propriétés physicochimiques de la molécule d'aspirine [223]

##### 3.2.1.1. Propriétés géométriques de la molécule d'aspirine

L'étude de la molécule d'aspirine a été effectuée à l'aide de la méthode RHF/6-31+G\* et de la méthode B3LYP/6-31+G\*. La longueur de liaison et les angles de liaison calculés avec la méthode RHF/6-31+G\* sont légèrement supérieurs de l'ordre de 0,01Å à 0,03Å et de 1 à 2° différent de leur correspondante obtenue avec la méthode B3LYP/6-31+G\*. Dans ce cas, on dirait que l'effet corrélatif des électrons attire la molécule. La solvation (eau et éthanol) a un léger effet sur la longueur de liaison et les angles de liaison qui sont pour les deux méthodes de la théorie approximativement égale à la valeur expérimentale donnée par la référence [224]. Avec la méthode B3LYP/6-31+G\*, ces longueurs de liaison sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux [224] et avec les résultats théoriques obtenus par référence [225] tandis qu'avec la même méthode, les angles de liaison sont mieux en accord avec les résultats de la référence [224] et les résultats théoriques obtenus par la référence [225]. La figure 24 suivante présente la géométrie optimisée de la molécule d'aspirine en phase gazeuse et solvatée (eau et éthanol) par les méthodes RHF et B3LYP utilisant l'ensemble des bases 6-31+G\*.



**Figure 3.15.** *Molécule optimisée d'aspirine*

Le tableau 3.5 ci-dessous présente les paramètres géométriques de la molécule d'aspirine en phase gazeuse et solvatée (eau et éthanol) par les méthodes RHF et B3LYP utilisant les bases 6-31+G\* où les longueurs de liaison sont données en Å et les angles de liaison en °.

**Tableau 3. 5.** *Paramètres géométriques de la molécule d'aspirine*

| Géométrie  |            | RHF/6-31+G* |       |         |       | B3LYP/6-31+G* |         |
|------------|------------|-------------|-------|---------|-------|---------------|---------|
| Paramètre  | Expt.[224] | Gaz         | Eau   | Ethanol | Gaz   | Eau           | Ethanol |
| R(C1-C2)   | 1.397      | 1.388       | 1.388 | 1.388   | 1.399 | 1.398         | 1.398   |
| R(C1-C6)   | 1.394      | 1.382       | 1.383 | 1.383   | 1.392 | 1.392         | 1.392   |
| R(C2-C3)   | 1.378      | 1.384       | 1.385 | 1.385   | 1.395 | 1.396         | 1.396   |
| R(C3-C4)   | 1.376      | 1.384       | 1.382 | 1.382   | 1.394 | 1.392         | 1.392   |
| R(C4-C5)   | 1.376      | 1.391       | 1.393 | 1.393   | 1.405 | 1.408         | 1.408   |
| R(C5-C6)   | 1.380      | 1.395       | 1.395 | 1.395   | 1.405 | 1.406         | 1.405   |
| R(C5-C11)  | 1.487      | 1.509       | 1.507 | 1.507   | 1.511 | 1.506         | 1.506   |
| R(C16-C18) | 1.481      | 1.506       | 1.505 | 1.505   | 1.508 | 1.505         | 1.505   |

### Chapitre III : Résultats et Discussions

|              |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| R(C18-H19)   | 0.956 | 1.079 | 1.083 | 1.083 | 1.091 | 1.091 | 1.090 |
| R(C18-H20)   | 0.955 | 1.083 | 1.079 | 1.079 | 1.095 | 1.091 | 1.093 |
| R(C18-H21)   | 0.952 | 1.083 | 1.083 | 1.083 | 1.096 | 1.095 | 1.095 |
| R(C6-H10)    | 0.950 | 1.073 | 1.073 | 1.073 | 1.085 | 1.085 | 1.085 |
| R(C2-H8)     | 0.961 | 1.075 | 1.075 | 1.075 | 1.086 | 1.085 | 1.086 |
| R(C1-H7)     | 0.969 | 1.074 | 1.074 | 1.074 | 1.086 | 1.086 | 1.085 |
| R(C3-H9)     | 0.965 | 1.075 | 1.074 | 1.074 | 1.086 | 1.085 | 1.085 |
| R(C4-O15)    | 1.405 | 1.376 | 1.380 | 1.380 | 1.399 | 1.403 | 1.402 |
| R(C11-O12)   | 1.239 | 1.186 | 1.189 | 1.188 | 1.211 | 1.215 | 1.214 |
| R(C11-O13)   | 1.289 | 1.323 | 1.325 | 1.325 | 1.349 | 1.353 | 1.352 |
| R(O15-C16)   | 1.361 | 1.364 | 1.362 | 1.362 | 1.401 | 1.399 | 1.399 |
| R(C16-O17)   | 1.191 | 1.178 | 1.805 | 1.180 | 1.200 | 1.203 | 1.203 |
| R(O13-H14)   | 0.989 | 0.951 | 0.952 | 0.952 | 0.978 | 0.981 | 0.980 |
| R(H14-O15)   |       | 1.952 | 1.897 | 1.899 | 1.862 | 1.796 | 1.799 |
| A(C2-C1-C6)  | 119.7 | 119.6 | 119.7 | 119.7 | 119.8 | 119.8 | 119.8 |
| A(C1-C2-C3)  | 120.4 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 119.9 | 120.0 | 120.0 |
| A(C3-C2-C8)  | 118.8 | 119.6 | 119.5 | 119.5 | 119.6 | 119.5 | 119.5 |
| A(C2-C3-C4)  | 119.8 | 119.6 | 119.5 | 119.5 | 119.5 | 119.5 | 119.5 |
| A(C3-C4-C5)  | 121.2 | 121.3 | 121.5 | 121.4 | 119.7 | 121.5 | 121.6 |
| A(C4-C5-C6)  | 117.6 | 118.0 | 117.9 | 117.9 | 117.7 | 117.5 | 117.5 |
| A(C4-C5-C11) | 125.1 | 125.3 | 125.3 | 125.3 | 125.5 | 125.4 | 125.4 |
| A(C6-C5-C11) | 117.4 | 116.6 | 116.7 | 16.7  | 116.7 | 116.9 | 116.9 |
| A(C1-C6-C5)  | 121.3 | 121.1 | 121.2 | 121.1 | 121.2 | 121.3 | 121.3 |
| A(C2-C1-H7)  | 120.7 | 120.3 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.0 | 120.0 |
| A(C6-C1-H7)  | 120.5 | 119.9 | 120.1 | 120.1 | 119.8 | 120.0 | 120.0 |
| A(C1-C2-H8)  | 121.2 | 120.2 | 120.3 | 120.2 | 110.3 | 120.4 | 120.4 |

|                 |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A(C2-C3-H9 )    | 121.2 | 121.1 | 120.8 | 120.8 | 121.1 | 120.7 | 120.7 |
| A(C4-C3-H9 )    | 119.0 | 119.3 | 119.6 | 119.6 | 119.2 | 119.7 | 119.7 |
| A(C1-C6-H10)    | 120.5 | 120.7 | 120.6 | 120.6 | 121.1 | 120.9 | 120.9 |
| A(C5-C6-H10)    | 118.1 | 118.1 | 118.2 | 118.2 | 117.5 | 117.7 | 117.7 |
| A(C16-C18-H19 ) |       | 107.6 | 110.6 | 110.6 | 107.8 | 107.9 | 107.9 |
| A(C16-C18-H20 ) |       | 111.0 | 107.7 | 107.6 | 111.2 | 112.0 | 112.0 |
| A(C16-C18-H21 ) |       | 110.9 | 111.5 | 111.5 | 111.1 | 110.5 | 110.5 |
| A(C3-C4-O15)    | 117.2 | 118.7 | 119.3 | 119.3 | 118.8 | 118.4 | 119.7 |
| A(C5-C4-O15)    | 121.5 | 119.8 | 119.1 | 119.1 | 119.4 | 118.4 | 118.4 |
| A(C5-C11-O12)   | 122.5 | 120.9 | 121.5 | 121.5 | 121.5 | 122.3 | 122.3 |
| A(C5-C11-O13)   | 118.0 | 118.4 | 118.4 | 118.4 | 118.1 | 118.1 | 118.1 |
| A(O15-C16-C18)  |       | 117.8 | 118.3 | 118.3 | 117.3 | 118.1 | 118.1 |
| A(O17-C16-C18)  |       | 124.7 | 124.7 | 124.6 | 125.7 | 125.7 | 125.6 |
| A(C11-O13-H14)  | 111.5 | 113.3 | 112.8 | 112.9 | 111.0 | 110.3 | 110.4 |
| A(C4-O15-C16 )  | 119.5 | 124.0 | 124.6 | 124.5 | 122.8 | 124.0 | 124.0 |
| A(O15-C16-O17)  | 122.4 | 117.4 | 116.9 | 116.9 | 116.8 | 116.0 | 116.1 |
| A(O12-C11-O13)  | 122.5 | 120.5 | 119.9 | 119.9 | 120.2 | 119.4 | 119.4 |
| A(H19-C18-H20 ) |       | 109.8 | 109.1 | 109.1 | 109.9 | 110.2 | 110.2 |
| A(H19-C18-H21)  |       | 109.4 | 107.8 | 107.8 | 109.2 | 108.4 | 108.5 |
| A(H20-C18-H21 ) |       | 107.8 | 110.0 | 110.0 | 107.4 | 107.4 | 107.4 |

### 3.2.1.2. Energie et moment dipolaire de la molécule d'aspirine

L'énergie électronique totale (Kcal/mol) sans la correction du point 0 ( $E_1$ ), le moment dipolaire (Debye), l'énergie électronique totale (Kcal/mol), avec correction du point 0 ( $E_2$ ), la correction de l'énergie thermique ( $E_3$ ), la correction de l'enthalpie ( $E_4$ ) de cette molécule sont données par le tableau 3.6suivant :

**Tableau 3.6. Moment dipolaire ( $\mu$ ) et énergie électronique avec ou sans correction d'énergie au point zéro, avec correction d'énergie de la molécule d'aspirine**

|       | RHF/6-31+G* |            |            | B3LYP/6-31+G* |            |            |
|-------|-------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
|       | Gaz         | Eau        | Ethanol    | Gaz           | Eau        | Ethanol    |
| $\mu$ | 5.61        | 7.72       | 7.62       | 4.75          | 8.43       | 8.23       |
| $E_1$ | -644.96430  | -644.96991 | -644.96965 | -648.71131    | -648.71899 | -648.71853 |
| $E_2$ | -644.79487  | -644.80040 | -644.80010 | -648.55421    | -648.72622 | -648.56120 |
| $E_3$ | -644.78393  | -644.78955 | -644.78924 | -648.54262    | -648.55021 | -648.54975 |
| $E_4$ | -644.78298  | -644.78861 | -644.78829 | -648.54168    | -648.54927 | -648.54881 |

Il ressort du tableau 3.6 que l'aspirine est légèrement plus stable en milieu aqueux. La différence des énergies totales entre la phase gazeuse et la phase solvatée est un peu grande lorsque nous passons de l'échelle non corrélée à l'échelle corrélée de la théorie. Ceci implique que l'effet de corrélation de l'électron diminue la somme des énergies électroniques sans correction du point 0, diminue la somme de l'énergie électronique avec correction du point 0, diminue la somme de l'énergie électronique avec les enthalpies, diminue la somme de l'énergie électronique avec les énergies thermiques libres, lorsque nous partons de la méthode non corrélée à la méthode corrélée. Le niveau RHF/6-3+G\* de la théorie démontre que la molécule d'aspirine est plus stable approximativement de 0,0056u.a (3.50Kcal/mol) et très près de 0,0076 u.a (4,8 Kcal/mol) au niveau B3LYP/6-31+G\* de la théorie en phase gazeuse et aqueuse. La stabilité de la molécule dans l'éthanol est plus prononcée que dans le gaz que ce soit au niveau RHF ou DFT/B3LYP de la théorie.

Le moment dipolaire exprime la puissance de la polarité de la molécule d'aspirine, l'amplitude du moment dipolaire de l'aspirine calculée en utilisant le niveau DFT/ B3LYP de la théorie, est légèrement inférieure en valeur comparativement à sa valeur correspondante en phase gazeuse, dans l'eau et dans l'éthanol. Le moment dipolaire dans le gaz à l'échelle RHF est plus petit que sa valeur dans l'eau et dans l'éthanol respectivement de l'ordre de 2.11D et 2.01D tandis qu'au niveau B3LYP de la théorie, sa valeur obtenue dans le gaz est inférieure à celle obtenue dans l'eau et l'éthanol de l'ordre de 3.68D et 3.48D respectivement. La différence des valeurs du moment dipolaire entre deux méthodes de l'échelle non corrélée et à l'échelle corrélée est de -0,86D en phase gazeuse et de 0,71D dans l'eau et de 0.61D dans l'éthanol. Il est donc clair qu'il y a une certaine redistribution des charges qui s'effectue en phase solvatée et qui accroît le moment dipolaire.

### **3.2.1.3. Polarisabilité moyenne et anisotropie de la molécule d'aspirine**

La polarisabilité donne l'information sur la distribution des électrons dans la molécule et joue un rôle fondamental dans la détermination des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamique d'un système [226]. Les composantes du tenseur de polarisabilité, de la polarisabilité moyenne et de l'anisotropie de la molécule d'aspirine obtenues aux niveaux RHF/6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\* de la théorie, sont consignées dans le tableau 3.7 suivant toutes les composantes du tenseur de polarisabilité changeant de façon significative à tous les niveaux de la théorie considérée ici. Cependant, ne suit aucun modèle régulier de structure.

La composante  $\alpha_{xy}$  du tableau 3.7 est négative ; par ailleurs, nous constatons que la composante  $\alpha_{xy}$  du tenseur apporte une très grande contribution tant dans la polarisabilité moyenne que dans l'anisotropie à tout niveau de la théorie. Nous constatons aussi que l'introduction de l'effet corrélatif affecte la polarisabilité moyenne  $\langle \alpha \rangle$ , et l'anisotropie. En effet, l'effet corrélatif des électrons accroît  $\langle \alpha \rangle$  de 39,10% dans le gaz, de 48,55% dans l'eau et de 48,05% dans l'éthanol et en augmentant l'anisotropie  $\gamma$  de 15,87% dans le gaz, de 34,12% dans l'eau et de 34,07% dans l'éthanol.

**Tableau 3. 7. Polarisation moyenne et anisotropie de la molécule d'aspirine en phase gazeuse, eau et l'éthanol utilisant les méthodes RHF/6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\*.**

| Aspirine: RHF/6-31+G*                             |        |        |         |
|---|--------|--------|---------|
| Composantes du tenseur                            | Gaz    | Eau    | Ethanol |
| $\alpha_{xx}$                                     | 125.48 | 147.92 | 146.82  |
| $\alpha_{xy}$                                     | 3.97   | 7.10   | 7.00    |
| $\alpha_{yy}$                                     | 113.45 | 135.10 | 133.94  |
| $\alpha_{xz}$                                     | -9.63  | -11.52 | -11.44  |
| $\alpha_{yz}$                                     | 4.20   | 5.50   | 5.45    |
| $\alpha_{zz}$                                     | 72.00  | 77.69  | 77.46   |
| $\langle \alpha \rangle$ (polarisabilité moyenne) | 103.64 | 120.24 | 119.41  |
| $\gamma$ (Anisotropie)                            | 74.03  | 98.35  | 97.08   |
| Aspirine: B3LYP/6-31+G*                           |        |        |         |
| Composantes du tenseur                            | Gaz    | Eau    | Ethanol |
| $\alpha_{xx}$                                     | 142.84 | 184.03 | 181.81  |
| $\alpha_{xy}$                                     | 5.37   | 10.13  | 9.96    |
| $\alpha_{yy}$                                     | 128.71 | 168.68 | 166.36  |
| $\alpha_{xz}$                                     | -9.85  | -12.81 | -12.66  |
| $\alpha_{yz}$                                     | 3.16   | 4.18   | 4.11    |
| $\alpha_{zz}$                                     | 77.00  | 84.69  | 84.35   |
| $\langle \alpha \rangle$ (polarisabilité moyenne) | 116.18 | 145.80 | 144.17  |
| $\gamma$ (Anisotropie)                            | 89.57  | 137.32 | 134.61  |

### 3.2.1.4. Fréquences vibrationnelles, spectre et transfert

Les fréquences vibrationnelles et les intensités infra-rouge (IR) de la molécule d'aspirine ont été calculées tant en phase gazeuse que dans les différentes solutions (eau, méthanol, éthanol) aux niveaux RHF et B3LYP de la théorie en utilisant la base orbitales 6-31+G\*. Les fréquences vibrationnelles les plus importantes et leurs intensités IR correspondantes sont consignées dans Le tableau 3.8 ci-dessous.



**Tableau 3. 8. Fréquences vibrationnelles IR de la molécule d'aspirine en phase gazeuse, dans l'eau et l'éthanol obtenues avec les méthodes RHF/ 6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\*.**

| RHF/6-31+G* |        |           |        |           |        | B3LYP/6-31+G* |       |           |            |           |        |
|-------------|--------|-----------|--------|-----------|--------|---------------|-------|-----------|------------|-----------|--------|
| GAZ         |        | EAU       |        | ETHANOL   |        | GAZ           |       | EAU       |            | ETHANOL   |        |
| Freq.Vib.   | Int.IR | Freq.Vib. | Int.IR | Freq.Vib. | Int.IR | Freq.Vib.     | Int.R | Freq.Vib. | Int.<br>IR | Freq.Vib. | Int.IR |
| 586         | 50     | 585       | 42     | 586       | 42     | 538           | 32    | 537       | 35         | 537       | 35     |
| 608         | 41     | 612       | 54     | 612       | 53     | 558           | 9     | 561       | 19         | 561       | 18     |
| 628         | 11     | 625       | 22     | 625       | 21     | 574           | 11    | 572       | 17         | 572       | 17     |
| 675         | 107    | 691       | 30     | 691       | 32     | 641           | 9     | 645       | 11         | 645       | 11     |
| 691         | 1      | 706       | 20     | 706       | 25     | 651           | 8     | 652       | 11         | 652       | 11     |
| 709         | 21     | 715       | 130    | 714       | 120    | 680           | 107   | 698       | 74         | 697       | 75     |
| 782         | 15     | 783       | 9      | 783       | 9      | 723           | 15    | 746       | 16         | 740       | 15     |
| 810         | 6      | 811       | 23     | 811       | 22     | 738           | 7     | 767       | 84         | 765       | 80     |
| 862         | 25     | 863       | 23     | 863       | 28     | 785           | 27    | 786       | 22         | 786       | 24     |
| 878         | 59     | 875       | 77     | 875       | 76     | 797           | 14    | 795       | 45         | 795       | 43     |
| 891         | 8      | 895       | 14     | 895       | 13     | 803           | 42    | 809       | 60         | 808       | 58     |
| 998         | 4      | 1004      | 8      | 1003      | 8      | 893           | 7     | 901       | 23         | 901       | 22     |
| 1009        | 33     | 1011      | 48     | 1010      | 47     | 915           | 79    | 915       | 151        | 915       | 146    |
| 1107        | 5      | 1112      | 24     | 1111      | 22     | 981           | 1     | 990       | 4          | 989       | 4      |
| 1120        | 70     | 1120      | 92     | 1120      | 91     | 1009          | 76    | 1010      | 174        | 1010      | 169    |
| 1133        | 9      | 1134      | 14     | 1134      | 13     | 1010          | 20    | 1019      | 0,7        | 1018      | 0,7    |
| 1138        | 1139   | 1140      | 1141   | 1142      | 1143   | 1144          | 145   | 1146      | 1147       | 1148      | 1149   |
| 1174        | 8      | 1173      | 11     | 1173      | 11     | 1069          | 5     | 1068      | 9          | 1068      | 9      |
| 1195        | 2      | 1195      | 3      | 1195      | 2      | 1106          | 20    | 1103      | 33         | 1103      | 32     |
| 1221        | 37     | 1222      | 74     | 1222      | 71     | 1142          | 36    | 1141      | 122        | 1141      | 114    |
| 1239        | 8      | 1237      | 10     | 1237      | 10     | 1182          | 436   | 1173      | 740        | 1173      | 723    |
| 1323        | 298    | 1321      | 482    | 1321      | 470    | 1190          | 4     | 1195      | 7          | 1194      | 6      |
| 1332        | 8      | 1336      | 14     | 1336      | 14     | 1224          | 58    | 1220      | 45         | 1220      | 46     |
| 1350        | 30     | 1351      | 54     | 1351      | 41     | 1244          | 26    | 1245      | 82         | 1245      | 78     |

## Chapitre III : Résultats et Discussions

|      |     |      |     |      |     |      |     |      |     |      |     |
|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|
| 1363 | 290 | 1357 | 336 | 1357 | 344 | 1308 | 28  | 1310 | 100 | 1310 | 95  |
| 1422 | 4   | 1425 | 22  | 1425 | 20  | 1350 | 4   | 1350 | 11  | 1350 | 11  |
| 1504 | 580 | 1504 | 800 | 1503 | 788 | 1380 | 420 | 1393 | 596 | 1393 | 586 |
| 1559 | 50  | 1559 | 67  | 1559 | 66  | 1423 | 32  | 1424 | 45  | 1424 | 44  |
| 1306 | 12  | 1603 | 13  | 1603 | 13  | 1484 | 4   | 1484 | 5   | 1484 | 4   |
| 1617 | 103 | 1616 | 137 | 1616 | 136 | 1491 | 70  | 1491 | 120 | 1491 | 117 |
| 1619 | 18  | 1618 | 17  | 1618 | 17  | 1499 | 16  | 1499 | 23  | 1499 | 23  |
| 1654 | 62  | 1651 | 74  | 1651 | 73  | 1517 | 41  | 1514 | 47  | 1514 | 47  |
| 1771 | 26  | 1768 | 29  | 1769 | 29  | 1624 | 13  | 1621 | 16  | 1621 | 16  |
| 1802 | 72  | 1758 | 121 | 1758 | 117 | 1651 | 43  | 1647 | 102 | 1648 | 97  |
| 2007 | 608 | 1988 | 843 | 1989 | 831 | 1813 | 425 | 1791 | 734 | 1792 | 716 |
| 2047 | 470 | 2029 | 650 | 2030 | 640 | 1862 | 378 | 1842 | 597 | 1844 | 583 |
| 3238 | 2   | 3241 | 2   | 3240 | 2   | 3075 | 1   | 3078 | 2   | 3078 | 1   |
| 3304 | 4   | 3308 | 3   | 3308 | 3   | 3138 | 2   | 3142 | 1   | 3142 | 1   |
| 3346 | 8   | 3347 | 10  | 3347 | 10  | 3181 | 4   | 3182 | 6   | 3182 | 6   |
| 3371 | 2   | 3380 | 0,6 | 3379 | 0,7 | 3196 | 2   | 3207 | 0,1 | 3206 | 0,1 |
| 3384 | 10  | 3390 | 8   | 3390 | 8   | 3207 | 9   | 3215 | 6   | 3215 | 6   |
| 3395 | 9   | 3401 | 3   | 3401 | 4   | 3216 | 7   | 3224 | 0,6 | 3224 | 0,6 |
| 3418 | 2   | 3419 | 2   | 3419 | 2   | 3230 | 4   | 3232 | 3   | 3231 | 3   |
| 4060 | 185 | 4036 | 305 | 4038 | 298 | 3615 | 196 | 3556 | 439 | 3559 | 422 |

**Tableau 3. 9. Fréquences vibrationnelles IR et leur description approximative de la molécule d'aspirine en phase gazeuse, dans l'eau et l'éthanol obtenues avec la théorie RHF/ 6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\*.**

| B3LYP/6-31+G*           |            |            |            |  |
|-------------------------|------------|------------|------------|--|
| Exp't.<br>[224,231,232] | GAZ        | EAU        | ETHANOL    | Description approximative  |
| Freq. Vib.              | Freq. Vib. | Freq. Vib. | Freq. Vib. |  |
| 3600-3500               | 3615       | 3556       | 3559       | Etirement de la liaison O-H dans le plan du groupe COOH                  |
| 3100-2850               | 3231       | 3231       | 3231       | Etirement symétrique de la liaison C-H dans le plan du noyau benzénique. |
|                         | 3216       | 3224       | 3224       | Etirement asymétrique de la liaison C-H dans le plan du noyau benzénique |

## Chapitre III : Résultats et Discussions

|           |      |      |      |   |
|-----------|------|------|------|---|
|           | 3207 | 3215 | 3215 | Etirement asymétrique de liaison C-H dans le plan du noyau benzénique.                                    |
|           | 3196 | 3207 | 3206 | Etirement asymétrique de liaison C-H dans le plan du noyau benzénique.                                    |
|           | 3182 | 3182 | 3182 | Etirement asymétrique de liaison C-H dans le plan du groupe CH <sub>3</sub> .                             |
|           | 3138 | 3142 | 3142 | Etirement asymétrique de liaison C-H dans le plan du groupe CH <sub>3</sub> .                             |
| 3100-2850 | 3075 | 3078 | 3078 | Etirement symétrique de liaison C-H dans le plan du groupe CH <sub>3</sub> .                              |
| 1754      | 1862 | 1843 | 1843 | Etirement de la liaison C-O parallèlement dans le plan du noyau benzénique                                |
| 1754      | 1813 | 1791 | 1792 | Etirement de la liaison C-O et déformation de l'angle C-O-H dans le plan du groupe COOH                   |
| 1605,2    | 1651 | 1648 | 1648 | Etirement symétrique de la liaison C=C dans le noyau benzénique   |
| 1574,74   | 1624 | 1622 | 1621 | Etirement symétrique de la liaison C=C dans le noyau benzénique   |
|           | 1517 | 1514 | 1517 | Angle C=C-H liant le noyau benzénique   |
| 1484,6    | 1499 | 1499 | 1499 | Angle H-C-H liant le noyau benzénique   |
|           | 1492 | 1491 | 1491 | Déformation de l'angle H-C-H et C-C-H du groupe CH <sub>3</sub> et de noyau benzénique respectivement     |
|           | 1484 | 1484 | 1484 | Déformation de l'angle H-C-H dans le noyau benzénique   |
|           | 1424 | 1424 | 1424 | Déformation symétrique hors du plan du groupe CH <sub>3</sub>   |
|           | 1381 | 1394 | 1393 | Déformation de l'angle C-O-H dans le groupe COOH  |
| 1400-1200 | 1350 | 1350 | 1350 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique  |
| 1400-1200 | 1309 | 1310 | 1310 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique  |
|           | 1245 | 1245 | 1245 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique et déformation d'angle C-O-H dans le groupe COOH     |
| 1220-1190 | 1224 | 1220 | 1220 | Etirement des liaisons C=O et C-C   |
|           | 1190 | 1195 | 1194 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique et et déformation de l'angle C-C-H liant             |
| 1400-1200 | 1182 | 1173 | 1173 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique et déformation de l'angle C-C-H                      |
| 1400-1200 | 1142 | 1141 | 1141 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique  |
|           | 1106 | 1103 | 1103 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique  |
|           | 1069 | 1069 | 1068 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique et déformation de l'angle C-C-H                      |
|           | 1060 | 1060 | 1060 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique  |
|           | 1009 | 1010 | 1010 | Déformation de l'angle C-C-H du groupe CH <sub>3</sub>  |
|           | 981  | 990  | 989  | Distorsion du noyau benzénique  |
|           | 915  | 915  | 915  | ..... du noyau benzénique   |
|           | 893  | 901  | 901  | Distorsion du noyau benzénique  |
|           | 803  | 809  | 808  | Distorsion du noyau benzénique  |
| 795       | 797  | 795  | 795  | Distorsion du noyau benzénique  |
|           | 723  | 746  | 740  | Distorsion du noyau benzénique et mouvement haut et bas du OH du groupe COOH le long du noyau benzénique. |
|           | 680  | 698  | 697  | Distorsion du noyau benzénique et mouvement haut et bas du OH du groupe COOH le long du noyau benzénique  |
| 648       | 651  | 652  | 652  | Vibration déformée du CO <sub>2</sub>   |
|           | 574  | 572  | 572  | Distorsion du noyau benzénique et distorsion du groupe CH <sub>3</sub>                                    |
| 540       | 558  | 561  | 561  | Vibration bascule du CO <sub>2</sub>  |
| 465       | 538  | 537  | 537  | Vibration bascule du CO <sub>2</sub>  |

Les fréquences reportées ne sont pas échelonnées comme cela a été souvent le cas en comparant les fréquences observées ; les résultats issus de la méthode B3LYP montrent, qu'il y a une baisse considérable des amplitudes, pour des fréquences calculées. Cette baisse le conduit à un bon accord avec les résultats expérimentaux [224]. Les intensités IR ne montrent pas des changements considérables lorsqu'on passe d'un solvant à l'autre, mais elles sont plus larges comparativement à leur valeur en phase gazeuse.

Les figures 3.16, 3.17 et 3.18 présentent respectivement les lignes spectrales de vibration IR calculées avec la méthode B3LYP en phase gazeuse et en phase solvatée.

Les spectres vibrationnels analytiques de l'infra-rouge IR représentés sur les figures 3.19, 3.20, 3.21, 3.22, 3.23 et 3.24 ci-dessous à tous les niveaux de la théorie de calcul, modélisés pour les bandes de fréquences prennent la forme de ligne pour la molécule d'aspirine tant en phase gazeuse qu'en phase solvatée sont. Pour la molécule d'aspirine, le maximum de l'intensité infra-rouge (IR) est associé à l'étirement de la liaison C=O dans le groupe -COOH et est approximativement à  $1790\text{ cm}^{-1}$ . L'absorption pour le groupe hydroxyle (-OH) apparaît à environ  $3600\text{ cm}^{-1}$ , pendant que l'étirement du CH du cycle benzénique apparaît entre  $3000$  et  $3200\text{ cm}^{-1}$  (tableau 3.9). L'accord de ces résultats avec les résultats expérimentaux est d'environ 5 à 10%. Cet écart est dû au fait que l'inharmonicité n'est pas prise en considération et aussi à la limite de la base d'orbitales utilisée (6-31+G\*). Partant de la phase gazeuse à la phase solvatée, aucun changement majeur de la position de l'absorption IR n'est observé. Par exemple, le groupe -OH, l'absorption est à  $3615\text{ cm}^{-1}$  en phase gazeuse,  $3556\text{ cm}^{-1}$  dans l'eau,  $3559\text{ cm}^{-1}$  dans l'éthanol, tandis que la liaison C=O est à  $1862\text{ cm}^{-1}$  en phase gazeuse,  $1843\text{ cm}^{-1}$  dans l'eau,  $1843\text{ cm}^{-1}$  dans l'éthanol. Expérimentalement, l'absorption IR de la liaison C=O est trouvée à  $1754\text{ cm}^{-1}$  [224, 227, 228, 229, 230] qui est légèrement inférieure aux valeurs données par nos calculs.

Les valeurs des fréquences vibrationnelles et spectre que nous avons obtenus en phase gazeuse et solvatée sont dans le même ordre avec celles données par la littérature [224, 227, 228, 229, 230]. La différence observée entre les fréquences vibrationnelles calculées et expérimentales est que les résultats expérimentaux sont obtenus avec l'aspirine solide alors que les résultats théoriques sont obtenus en phase gazeuse et solvatée (eau + éthanol).

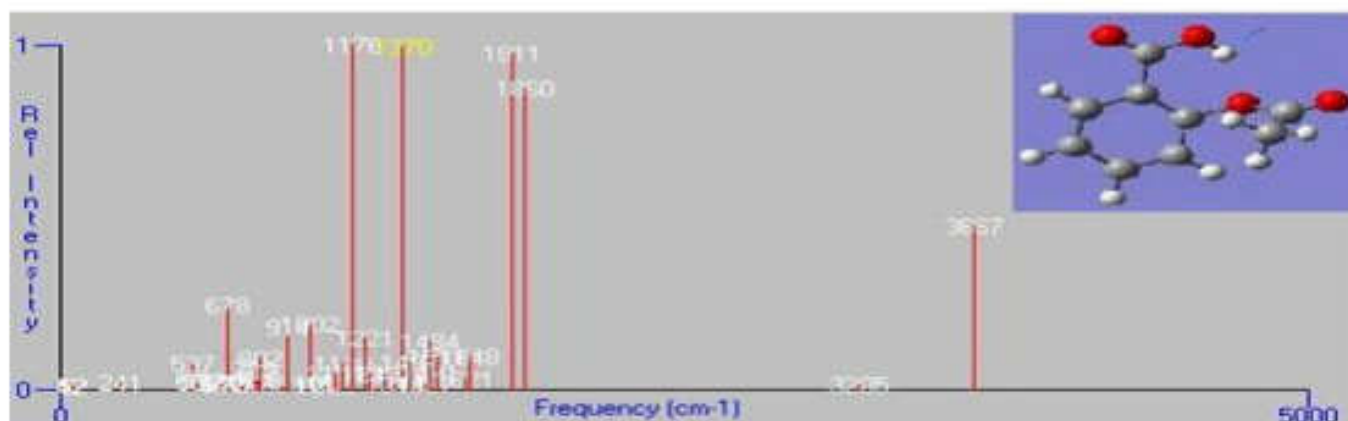


Figure 3. 16 *Spectre vibrationnel IR de la molécule d'aspirine dans le gaz obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\*\**

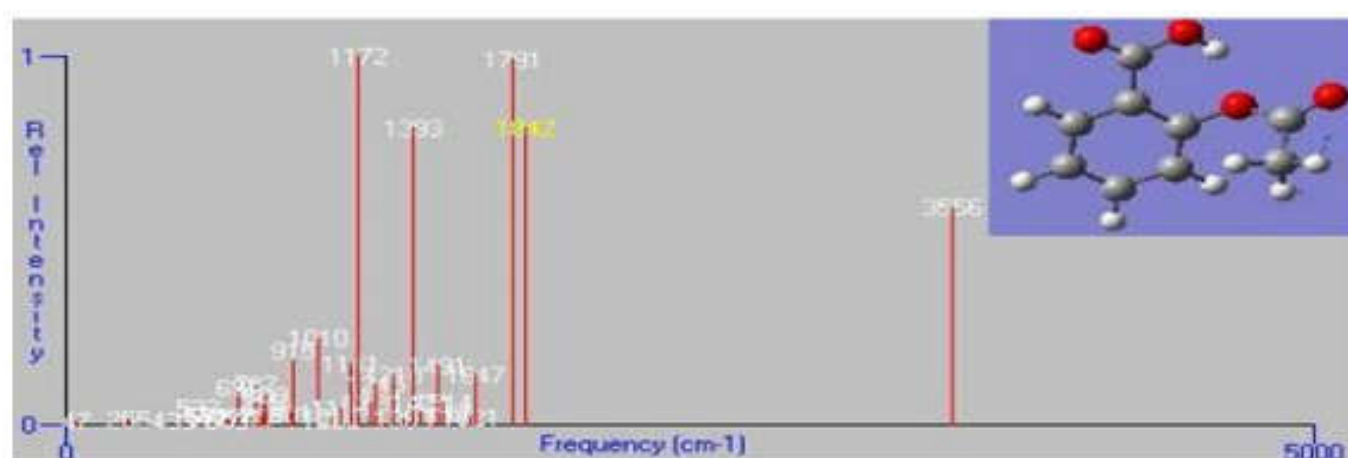


Figure 3. 17. *Spectre vibrationnel IR de la molécule d'aspirine dans l'eau obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\**

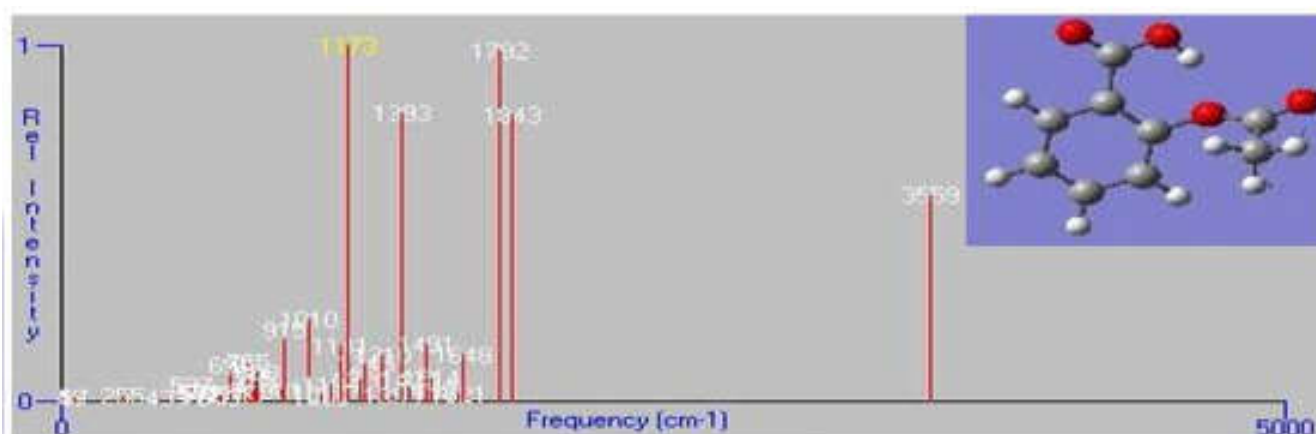


Figure 3. 18 *Spectre vibrationnel IR de la molécule d'aspirine dans l'ethanol obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\**

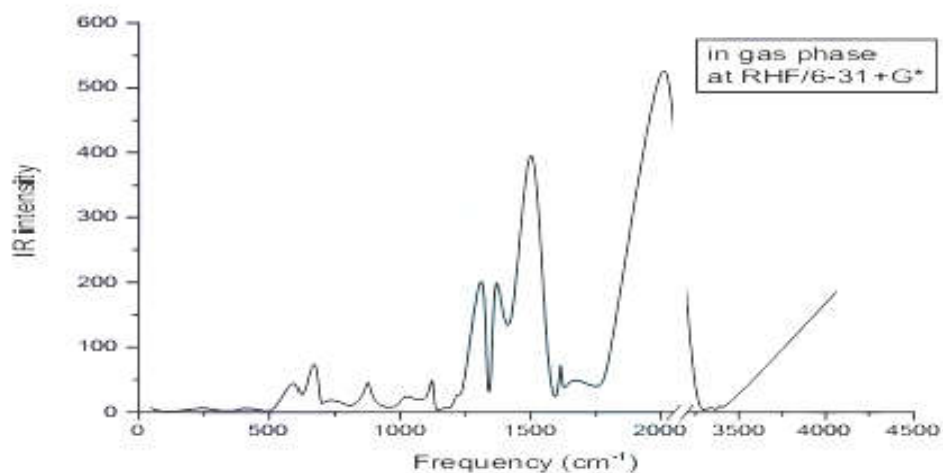


Figure 3. 19 *Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans le gaz obtenu avec la méthode RHF/6-31+G\**

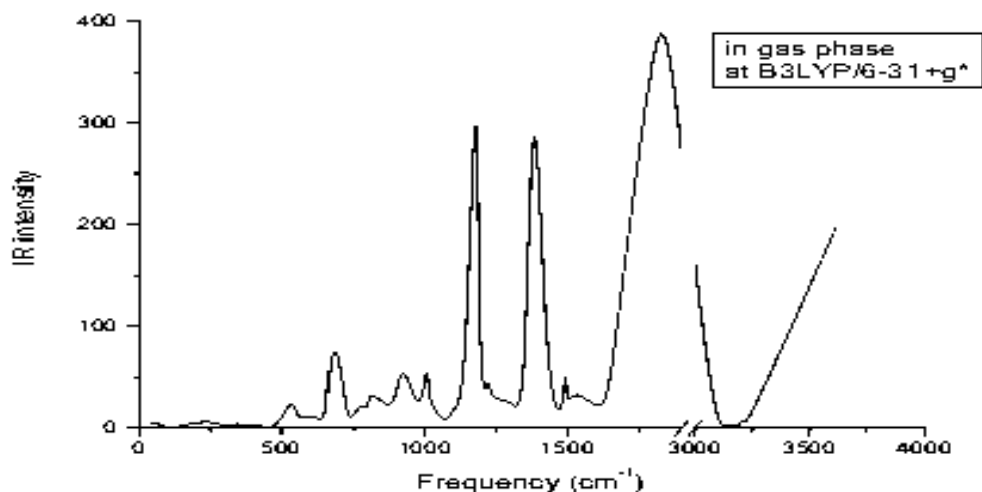


Figure 3. 20 *Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans le gaz obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\**

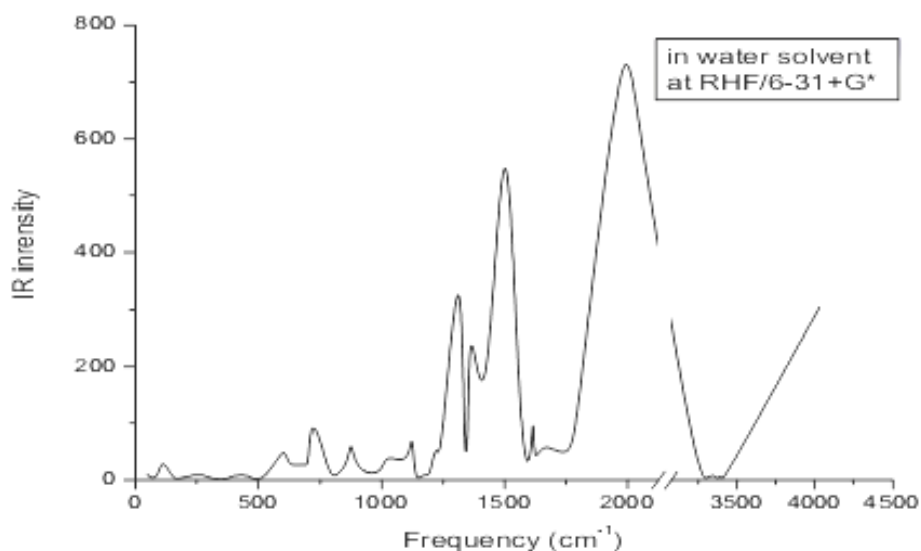


Figure 3. 21. *Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans l'eau obtenu avec la méthode RHF/6-31+G\**

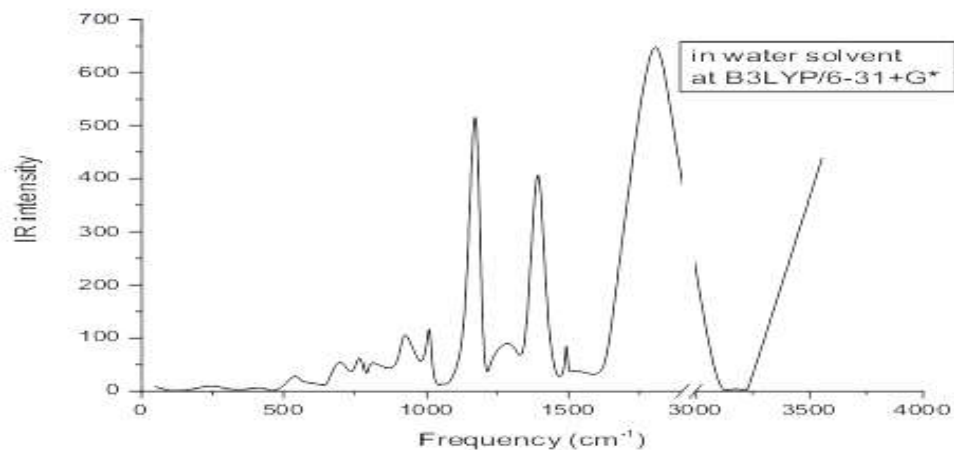


Figure 3. 22 Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans l'eau obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\*.

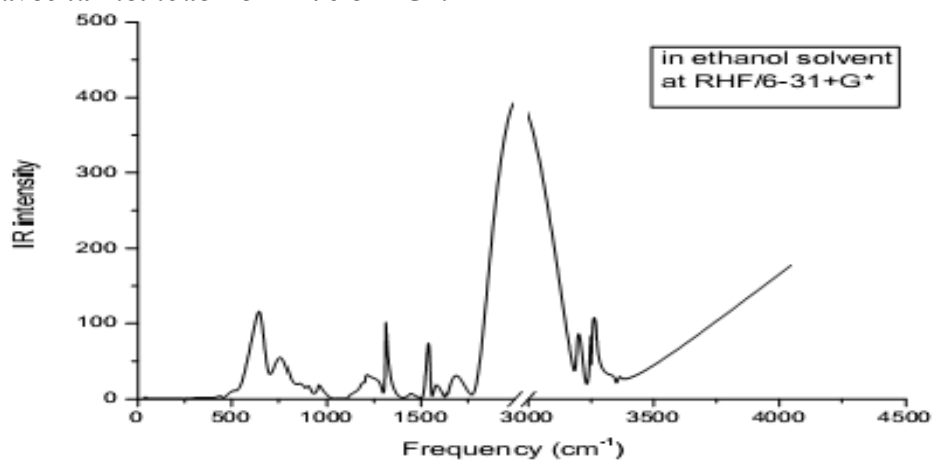


Figure 3. 23 Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans l'ethanol obtenu avec la méthode RHF/6-31+G\*.

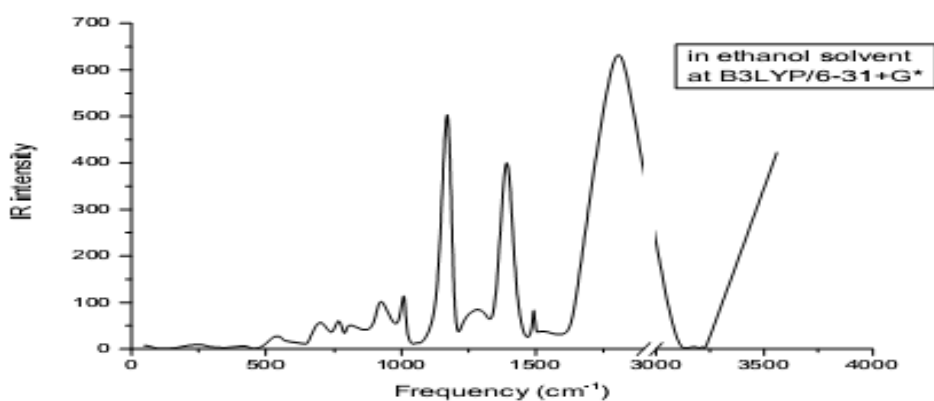


Figure 3. 24. Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'aspirine dans l'ethanol obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\*.

### 3.2.2. Etude des propriétés physico-chimiques de la molécule d'ibuprofène [223]

#### 3.2.2.1. Propriétés géométriques de la molécule d'ibuprofène

L'étude de la molécule d'ibuprofène a été effectuée au niveau des théories RHF/6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\*. La longueur de liaison et les angles de liaison calculés au niveau de la théorie RHF/6-31+G\* sont légèrement inférieurs de l'ordre de 0,01Å à 0,03Å et de 1 à 2° différent de leur correspondants obtenus au niveau de la théorie B3LYP/6-31+G\*. Dans ce cas, on dirait que l'effet corrélatif des électrons étire la molécule. La solvatation (eau et éthanol) a un léger effet sur la longueur des liaisons et sur les angles de liaison qui sont pour les deux méthodes théorie approximativement égale aux valeurs expérimentales données par la référence [232]. Au niveau de la théorie RHF/6-31+G\*, les longueurs des liaisons sont en parfait accord avec ces résultats expérimentaux [232]. La figure 3.25 suivante présente la géométrie optimisée la molécule d'ibuprofène en phase gazeuse et solvatée (eau et éthanol) au niveau des théories RHF et B3LYP utilisant la base d'orbitales 6-31+G\*.

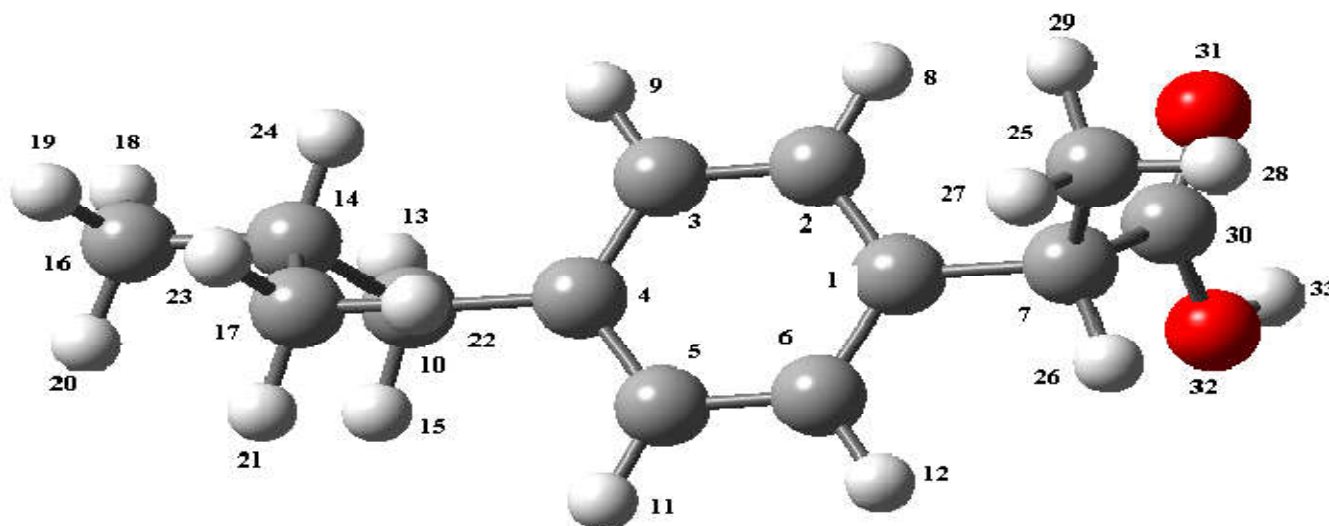


Figure 3. 25. Molécule d'ibuprofène optimisée

Tableau 3. 10. Paramètres géométriques de la molécule d'ibuprofène

| Géométrie | Expt.[233] [2] | RHF/6-31+G* |       |         | B3LYP/6-31+G* |       |         |
|-----------|----------------|-------------|-------|---------|---------------|-------|---------|
|           |                | Gaz         | Eau   | Ethanol | Gaz           | Eau   | Ethanol |
| R(C1-C2)  |                | 1.394       | 1.394 | 1.394   | 1.404         | 1.403 | 1.403   |
| R(C1-C6)  |                | 1.387       | 1.387 | 1.387   | 1.399         | 1.399 | 1.399   |
| R(C1-C7)  | 1.509          | 1.526       | 1.526 | 1.529   | 1.529         | 1.529 | 1.529   |
| R(C2-C3)  | 1.376          | 1.384       | 1.382 | 1.382   | 1.394         | 1.392 | 1.392   |



### Chapitre III : Résultats et Discussions

|              |       |       |       |       |       |       |       |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| R(C4-C5)     | 1.376 | 1.391 | 1.393 | 1.393 | 1.405 | 1.408 | 1.408 |
| R(C5-C6)     | 1.380 | 1.395 | 1.395 | 1.395 | 1.405 | 1.406 | 1.405 |
| R(C5-C11)    | 1.487 | 1.509 | 1.507 | 1.507 | 1.511 | 1.506 | 1.506 |
| R(C16-C18)   | 1.481 | 1.506 | 1.505 | 1.505 | 1.508 | 1.505 | 1.505 |
| R(C18-H19)   | 0.956 | 1.079 | 1.083 | 1.083 | 1.091 | 1.091 | 1.090 |
| R(C18-H20)   | 0.955 | 1.083 | 1.079 | 1.079 | 1.095 | 1.091 | 1.093 |
| R(C18-H21)   | 0.952 | 1.083 | 1.083 | 1.083 | 1.096 | 1.095 | 1.095 |
| R(C6-H10)    | 0.950 | 1.073 | 1.073 | 1.073 | 1.085 | 1.085 | 1.085 |
| R(C2-H8)     | 0.961 | 1.075 | 1.075 | 1.075 | 1.086 | 1.085 | 1.086 |
| R(C1-H7)     | 0.969 | 1.074 | 1.074 | 1.074 | 1.086 | 1.086 | 1.085 |
| R(C3-H9)     | 0.965 | 1.075 | 1.074 | 1.074 | 1.086 | 1.085 | 1.085 |
| R(C4-O15)    | 1.405 | 1.376 | 1.380 | 1.380 | 1.399 | 1.403 | 1.402 |
| R(C11-O12)   | 1.239 | 1.186 | 1.189 | 1.188 | 1.211 | 1.215 | 1.214 |
| R(C11-O13)   | 1.289 | 1.323 | 1.325 | 1.325 | 1.349 | 1.353 | 1.352 |
| R(O15-C16)   | 1.361 | 1.364 | 1.362 | 1.362 | 1.401 | 1.399 | 1.399 |
| R(C16-O17)   | 1.191 | 1.178 | 1.805 | 1.180 | 1.200 | 1.203 | 1.203 |
| R(O13-H14)   | 0.989 | 0.951 | 0.952 | 0.952 | 0.978 | 0.981 | 0.980 |
| R(H14-O15)   |       | 1.952 | 1.897 | 1.899 | 1.862 | 1.796 | 1.799 |
| A(C2-C1-C6)  | 119.7 | 119.6 | 119.7 | 119.7 | 119.8 | 119.8 | 119.8 |
| A(C1-C2-C3)  | 120.4 | 120.1 | 120.1 | 120.1 | 119.9 | 120.0 | 120.0 |
| A(C3-C2-C8)  | 118.8 | 119.6 | 119.5 | 119.5 | 119.6 | 119.5 | 119.5 |
| A(C2-C3-C4)  | 119.8 | 119.6 | 119.5 | 119.5 | 119.5 | 119.5 | 119.5 |
| A(C3-C4-C5)  | 121.2 | 121.3 | 121.5 | 121.4 | 119.7 | 121.5 | 121.6 |
| A(C4-C5-C6)  | 117.6 | 118.0 | 117.9 | 117.9 | 117.7 | 117.5 | 117.5 |
| A(C4-C5-C11) | 125.1 | 125.3 | 125.3 | 125.3 | 125.5 | 125.4 | 125.4 |
| A(C6-C5-C11) | 117.4 | 116.6 | 116.7 | 116.7 | 116.7 | 116.9 | 116.9 |
| A(C1-C6-C5)  | 121.3 | 121.1 | 121.2 | 121.1 | 121.2 | 121.3 | 121.3 |
| A(C2-C1-H7)  | 120.7 | 120.3 | 120.2 | 120.2 | 120.2 | 120.0 | 120.0 |

### Chapitre III : Résultats et Discussions

|                     |       |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A(C6-C1-H7)         | 120.5 | 119.9 | 120.1 | 120.1 | 119.8 | 120.0 | 120.0 |
| A(C1-C2-H8 )        | 121.2 | 120.2 | 120.3 | 120.2 | 110.3 | 120.4 | 120.4 |
| A(C2-C3-H9 )        | 121.2 | 121.1 | 120.8 | 120.8 | 121.1 | 120.7 | 120.7 |
| A(C4-C3-H9 )        | 119.0 | 119.3 | 119.6 | 119.6 | 119.2 | 119.7 | 119.7 |
| A(C1-C6-H10)        | 120.5 | 120.7 | 120.6 | 120.6 | 121.1 | 120.9 | 120.9 |
| A(C5-C6-H10)        | 118.1 | 118.1 | 118.2 | 118.2 | 117.5 | 117.7 | 117.7 |
| A(C16-C18-<br>H19 ) |       | 107.6 | 110.6 | 110.6 | 107.8 | 107.9 | 107.9 |
| A(C16-C18-<br>H20 ) |       | 111.0 | 107.7 | 107.6 | 111.2 | 112.0 | 112.0 |
| A(C16-C18-<br>H21 ) |       | 110.9 | 111.5 | 111.5 | 111.1 | 110.5 | 110.5 |
| A(C3-C4-O15)        | 117.2 | 118.7 | 119.3 | 119.3 | 118.8 | 118.4 | 119.7 |
| A(C5-C4-O15)        | 121.5 | 119.8 | 119.1 | 119.1 | 119.4 | 118.4 | 118.4 |
| A(C5-C11-<br>O12)   | 122.5 | 120.9 | 121.5 | 121.5 | 121.5 | 122.3 | 122.3 |
| A(C5-C11-<br>O13)   | 118.0 | 118.4 | 118.4 | 118.4 | 118.1 | 118.1 | 118.1 |
| A(O15-C16-<br>C18)  |       | 117.8 | 118.3 | 118.3 | 117.3 | 118.1 | 118.1 |
| A(O17-C16-<br>C18)  |       | 124.7 | 124.7 | 124.6 | 125.7 | 125.7 | 125.6 |
| A(C11-O13-<br>H14)  | 111.5 | 113.3 | 112.8 | 112.9 | 111.0 | 110.3 | 110.4 |
| A(C4-O15-<br>C16 )  | 119.5 | 124.0 | 124.6 | 124.5 | 122.8 | 124.0 | 124.0 |
| A(O15-C16-<br>O17)  | 122.4 | 117.4 | 116.9 | 116.9 | 116.8 | 116.0 | 116.1 |
| A(O12-C11-<br>O13)  | 122.5 | 120.5 | 119.9 | 119.9 | 120.2 | 119.4 | 119.4 |
| A(H19-C18-<br>H20 ) |       | 109.8 | 109.1 | 109.1 | 109.9 | 110.2 | 110.2 |
| A(H19-C18-<br>H21)  |       | 109.4 | 107.8 | 107.8 | 109.2 | 108.4 | 108.5 |

|                 |  |       |       |       |       |       |       |
|-----------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A(H20-C18-H21 ) |  | 107.8 | 110.0 | 110.0 | 107.4 | 107.4 | 107.4 |
|-----------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|

### 3.2.2.2. *Energie et moment dipolaire de la molécule d'ibuprofène*

L'énergie électronique totale (Kcal/mol) sans la correction du point 0 (E1), le moment dipolaire (Debye), l'énergie électronique totale (Kcal/mol), avec correction du point 0 (E2), la correction de l'énergie thermique (E3), la correction de l'enthalpie (E4) de cette molécule sont données par le tableau suivant 3.11.

**Tableau 3. 11. *Moment dipolaire ( $\mu$ ) et énergie électronique avec ou sans correction d'énergie au point zéro, avec correction d'énergie pour la molécule d'ibuprofène***

|                | RHF/6-31+G* |            |            | B3LYP/6-31+G* |            |            |
|----------------|-------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
|                | Gaz         | Eau        | Ethanol    | Gaz           | Eau        | Ethanol    |
| $\mu$          | 1.83        | 2.35       | 2.32       | 1.61          | 2.06       | 2.03       |
| E <sub>1</sub> | -652.54414  | -652.54837 | -652.54815 | -656.72924    | -656.73211 | -656.73199 |
| E <sub>2</sub> | -652.23902  | -652.24396 | -652.24347 | -656.44437    | -656.44748 | -656.44731 |
| E <sub>3</sub> | -652.22419  | -652.22907 | -652.22858 | -656.42860    | -656.43177 | -656.43163 |
| E <sub>4</sub> | -652.22325  | -652.22811 | -652.22763 | -656.42766    | -656.43083 | -656.43069 |

De ce tableau, il ressort que l'ibuprofène est légèrement plus stable en milieu aqueux. La différence des énergies totales entre la phase gazeuse et la phase solvatée est très grande. Lorsque nous passons de la méthode non corrélée à la méthode corrélée. Ceci implique que l'effet de corrélation de l'électron diminue la somme des énergies électroniques sans correction du point 0, diminue la somme de l'énergie électronique avec correction du point 0, diminue la somme l'énergie électronique avec les enthalpies, et la somme de l'énergie électronique avec les énergies thermiques libres, lorsque nous partons de la méthode non corrélée à la méthode corrélée.

La méthode RHF/6-31+G\* montre que la molécule d'ibuprofène est approximativement plus stable de 0,0056u.a (3.50Kcal/mol) et très près de 0,0076 u.a (4,8 Kcal/mol) avec la methode B3LYP/6-31+G\* en phase aqueuse comparativement à la phase gazeuse. Il ressort également de nos résultats, que, la stabilité de la molécule dans l'éthanol est plus prononcée que dans le gaz. Ce qui implique que l'ordre de stabilité est grand dans l'eau que dans l'éthanol et dans l'éthanol que dans le gas. Ce résultat montre que la présence de l'alcool tend à réduire la stabilité de la molécule d'ibuprofène comparativement à l'eau qui peut être d'une importance dans l'effectivité de leur utilisation. Les valeurs des énergies issues de nos calculs sont approximativement égales à celles de la référence[234].

L'amplitude du moment dipolaire calculée en utilisant la methode B3LYP est légèrement inférieure en valeur comparativement à sa valeur correspondante en phase

gazeuse, dans l'eau et dans l'éthanol. Le moment dipolaire obtenu dans le gaz avec la méthode RHF est plus petit que sa valeur dans l'eau et dans l'éthanol respectivement de l'ordre de 0,52D et 0,49D tandis qu'à l'échelle B3LYP sa valeur obtenue dans le gaz est inférieure à celle obtenue dans l'eau et l'éthanol de l'ordre de 0,45D et 0,42D respectivement. La différence des valeurs du moment dipolaire obtenu avec les deux méthodes à l'échelle non corrélée et à l'échelle corrélée est de -0,22D en phase gazeuse et de -0,29D en phase solvatée. Il est donc clair d'après le tableau 3.10 ci-dessus, il y a une certaine redistribution des charges qui s'effectue en phase solvatée et qui accroît le moment dipolaire. Ceci signifie que pour l'éthanol, l'impact sur la distribution des charges est similaire à ce celui de l'eau.

### ***3.2.2.3. Polarisabilité moyenne et anisotropie de la molécule d'ibuprofène***

Les composantes du tenseur de polarisabilité, de la polarisabilité moyenne et de l'anisotropie de la molécule d'ibuprofène obtenue par les méthodes RHF/6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\* sont consignées dans le tableau 3.12. Toutes les composantes du tenseur de polarisabilité changent de façon significative à tous les niveaux de la théorie considérée ici. Cependant, ne suit aucune régularité structurale. La composante  $\alpha_{xy}$  est négative. A partir du tableau 3.12, nous constatons que la composante  $\alpha_{xy}$  du tenseur apporte une très grande contribution tant dans la polarisabilité moyenne que dans l'anisotropie à tout échelle de la théorie. Nous constatons aussi que l'introduction de l'effet corrélatif affecte la polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$ , et l'anisotropie. En effet, l'effet corrélatif des électrons accroît  $\langle\alpha\rangle$  de 337,43% dans le gaz, de 34,46% dans l'eau et de 34,64% dans l'éthanol et augmente l'anisotropie  $\gamma$  de 16,23% dans le gaz, de 14,83 % dans l'eau et dans l'éthanol.

**Tableau 3. 12. Polarisabilité moyenne et anisotropie de la molécule d'ibuprofène en phase gazeuse, eau et l'éthanol obtenues en utilisant les méthodes RHF/6-31+G\* et B3LYP /6-31+G\***

| <b>ibuprofène: RHF/6-31+G*</b>                  |        |        |         |
|---|--------|--------|---------|
| Composantes du tenseur                          | Gaz    | Eau    | Ethanol |
| $\alpha_{xx}$                                   | 181.72 | 236.92 | 233.79  |
| $\alpha_{xy}$                                   | 6.94   | 8.24   | 12.33   |
| $\alpha_{yy}$                                   | 117.44 | 137.97 | 137.33  |
| $\alpha_{xz}$                                   | -4.08  | - 6.24 | -6.10   |
| $\alpha_{yz}$                                   | 6.34   | 8.24   | 8.75    |
| $\alpha_{zz}$                                   | 133.31 | 160.94 | 159.22  |
| $\langle\alpha\rangle$ (polarisabilité moyenne) | 144.16 | 178.61 | 176.78  |
| $\gamma$ Anisotropie                            | 85.78  | 130.92 | 130.15  |
| <b>ibuprofène: B3LYP/6-31+G*</b>                |        |        |         |
| Composantes du tenseur                          | Gaz    | Eau    | Ethanol |
| $\alpha_{xx}$                                   | 206.15 | 266.90 | 263.56  |
| $\alpha_{xy}$                                   | 8.05   | 12.19  | 12.04   |
| $\alpha_{yy}$                                   | 129.02 | 150.24 | 148.99  |
| $\alpha_{xz}$                                   | -3.96  | -5.93  | -5.67   |
| $\alpha_{yz}$                                   | 7.13   | 9.33   | 8.93    |
| $\alpha_{zz}$                                   | 143.84 | 170.97 | 169.79  |
| $\langle\alpha\rangle$ (polarisabilité moyenne) | 159.67 | 196.04 | 194.11  |
| $\gamma$ Anisotropie                            | 104.11 | 157.69 | 154.57  |

**3.2.2.4. Fréquences vibrationnelles, spectre et transfert**

Les fréquences vibrationnelles et les intensités IR de la molécule d'ibuprofène ont été calculées tant en phase gazeuse que dans les différentes solutions (eau, méthanol, éthanol avec les méthodes RHF et B3LYP en utilisant la base d'orbitales 6-31+G\*. Le tableau 3.13 ci-dessous présente les fréquences vibrationnelles les plus importantes et leurs intensités IR correspondantes.

**Tableau 3. 13. Fréquences vibrationnelles IR de la molécule d'ibuprofène en phase gazeuse, dans l'eau et l'éthanol obtenues à l'échelle RHF/6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\*.**

| RHF/6-31+G* |        |           |        |           |        | B3LYP/6-31+G* |      |           |        |           |        |
|-------------|--------|-----------|--------|-----------|--------|---------------|------|-----------|--------|-----------|--------|
| GAZ         |        | EAU       |        | ETHANOL   |        | GAZ           |      | EAU       |        | ETHANOL   |        |
| Freq.Vib.   | Int.IR | Freq.Vib. | Int.IR | Freq.Vib. | Int.IR | Freq.ib.      | nt.R | Freq.Vib. | Int.IR | Freq.Vib. | Int.IR |
| 632         | 68     | 627       | 115    | 630       | 109    | 589           | 5    | 586       | 65     | 586       | 64     |
| 655         | 79     | 651       | 126    | 653       | 129    | 621           | 5    | 618       | 118    | 618       | 114    |
| 689         | 23     | 687       | 36     | 688       | 33     | 640           | 9    | 638       | 38     | 638       | 38     |
| 762         | 45     | 759       | 72     | 761       | 72     | 710           | 5    | 708       | 70     | 708       | 68     |
| 863         | 17     | 863       | 25     | 863       | 25     | 792           | 9    | 791       | 29     | 791       | 28     |
| 958         | 14     | 956       | 22     | 956       | 22     | 870           | 9    | 869       | 27     | 869       | 27     |
| 1175        | 7      | 1175      | 12     | 1185      | 24     | 1087          | 6    | 1087      | 74     | 1087      | 72     |
| 1202        | 9      | 1184      | 25     | 1203      | 19     | 1110          | 7    | 1110      | 76     | 1110      | 74     |
| 1231        | 1      | 1232      | 30     | 1232      | 2      | 1153          | 3    | 1152      | 55     | 1153      | 55     |
| 1283        | 89     | 1281      | 141    | 1281      | 147    | 1168          | 86   | 1166      | 237    | 1166      | 234    |
| 1312        | 29     | 1311      | 94     | 1312      | 109    | 1223          |      | 1223      | 7      | 1223      | 7      |
| 1316        | 134    | 1314      | 114    | 1315      | 101    | 1233          |      | 1233      | 3      | 1233      | 3      |
| 1330        | 30     | 1330      | 30     | 1330      | 28     | 1254          |      | 1254      | 5      | 1254      | 5      |
| 1543        | 80     | 1542      | 110    | 1542      | 109    | 1398          | 2    | 1397      | 72     | 1397      | 71     |
| 1686        | 26     | 1686      | 43     | 1686      | 42     | 1554          | 3    | 1554      | 38     | 1554      | 37     |
| 1996        | 396    | 1987      | 614    | 1992      | 591    | 1809          | 88   | 1803      | 431    | 1804      | 422    |
| 3186        | 27     | 3188      | 43     | 3187      | 42     | 3023          | 7    | 3024      | 40     | 3024      | 40     |
| 3189        | 29     | 3191      | 47     | 3190      | 40     | 3028          | 2    | 3030      | 67     | 3030      | 65     |
| 3198        | 71     | 3199      | 102    | 3198      | 106    | 3035          | 0    | 3036      | 69     | 3036      | 68     |
| 3216        | 36     | 3215      | 55     | 3215      | 54     | 3057          | 9    | 3057      | 44     | 3057      | 44     |
| 3226        | 13     | 3228      | 19     | 3227      | 33     | 3060          | 1    | 3062      | 30     | 3062      | 29     |
| 3250        | 86     | 3250      | 91     | 3250      | 119    | 3095          | 6    | 3095      | 80     | 3095      | 79     |
| 3254        | 85     | 3255      | 128    | 3254      | 118    | 3100          | 1    | 3101      | 73     | 3101      | 72     |
| 3271        | 56     | 3269      | 107    | 3270      | 105    | 3113          | 0    | 3112      | 70     | 3112      | 68     |
| 3275        | 40     | 3274      | 57     | 3274      | 54     | 3122          | 0    | 3121      | 49     | 3121      | 48     |
| 3307        | 21     | 3305      | 32     | 3306      | 31     | 3144          | 4    | 3143      | 21     | 3143      | 20     |
| 3347        | 25     | 3346      | 29     | 3347      | 33     | 3169          | 8    | 3169      | 28     | 3169      | 28     |
| 3367        | 28     | 3368      | 48     | 3368      | 39     | 3186          | 4    | 3188      | 35     | 3188      | 34     |
| 4047        | 127    | 4050      | 180    | 4047      | 177    | 3677          | 9    | 3679      | 82     | 3679      | 80     |

**Tableau 3. 14.** *Fréquences vibrationnelles IR et leur description approximative de la molécule d'ibuprofène en phase gazeuse, dans l'eau et l'éthanol obtenues aux niveaux RHF/6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\* de la théorie.*

|                       | B3LYP/6-31+G* |            |            |   |
|-----------------------|---------------|------------|------------|---|
| Exp't. [224, 230-231] | GAZ           | EAU        | ETHANOL    | Description approximative   |
| Freq. Vib.            | Freq. Vib.    | Freq. Vib. | Freq. Vib. |   |
| 3550-3350             | 3677          | 3679       | 3679       | Etirement de la liaison O-H dans le plan du groupe COOH   |
| 2950-2850             | 3186          | 3188       | 3188       | Liaison symétrique C-H qui s'étire dans le plan du noyau benzénique   |
|                       | 3169          | 3169       | 3169       | Etirement symétrique de la liaison C-H qui dans le plan du noyau benzénique                                     |
| 3149                  | 3144          | 3143       | 3143       | Etirement symétrique le long du groupe COOH de la liaison C-H du groupe CH <sub>3</sub> lié au carbone C        |
| 3149                  | 3122          | 3121       | 3121       | Etirement asymétrique le long du groupe COOH de la liaison C-H du groupe CH <sub>3</sub> liée au carbone C      |
|                       | 3113          | 3112       | 3112       | Etirement asymétrique de la liaison C-H s'é dans le plan du groupe CH <sub>3</sub>                              |
|                       | 3100          | 3101       | 3101       | Etirement asymétrique de la liaison C-H s'é dans le plan du groupe CH <sub>3</sub>                              |
|                       | 3095          | 3095       | 3095       | Etirement asymétrique de la liaison C-H s'é dans le plan du groupe CH <sub>3</sub>                              |
| 2950-2850             | 3035          | 3036       | 3036       | Etirement asymétrique de la liaison C-H s'é dans le plan du groupe CH <sub>3</sub> et du groupe CH <sub>2</sub> |
| 2950-2850             | 3028          | 3030       | 3030       | Etirement asymétrique de la liaison C-H s'é dans le plan du groupe CH <sub>3</sub> et du groupe CH <sub>2</sub> |
| 2950-2850             | 3023          | 3024       | 3024       | Etirement asymétrique de la liaison C-H s'é dans le plan du groupe CH <sub>3</sub> et du groupe CH <sub>2</sub> |
| 1721                  | 1809          | 1803       | 1804       | Etirement de la liaison C=O parallèlement au plan du noyau benzénique   |
|                       | 1554          | 1554       | 1554       | Déformation de l'angle C-C-H dans le noyau benzénique   |
|                       | 1398          | 1397       | 1397       | Déformation de l'angle C-O-H dans le groupe COOH  |
| 1400                  | 1254          | 1254       | 1254       | Liaison C-C s'étirant dans le noyau benzénique et déformation de l'angle C-O-H dans le groupe COOH              |
|                       | 1233          | 1233       | 1233       | Etirement de la liaison C-C du noyau benzénique et déformation de l'angle C-O-H du groupe COOH                  |
|                       | 1223          | 1223       | 1223       | Etirement de la liaison C-C du noyau  |

### Chapitre III : Résultats et Discussions

|         |      |      |      |   |
|---------|------|------|------|---|
|         |      |      |      | benzénique et déformation de l'angle C-O-H du groupe COOH   |
| 1294    | 1168 | 1166 | 1166 | Déformation de l'angle C-C-H dans le groupe CH <sub>3</sub>   |
|         | 1153 | 1152 | 1153 | Fait la même chose que celle précédente   |
|         | 1138 | 1138 | 1138 | Etirement de la liaison C-C dans le noyau benzénique et déformation de l'angle de liaison C-C-H du groupe CH <sub>3</sub> |
|         | 1110 | 1110 | 1110 | Déformation de l'angle de liaison C-C-H   |
|         | 1087 | 1087 | 1087 | Fait la même chose que la précédente  |
| 900-460 | 870  | 869  | 869  | Distorsion du noyau et mouvement de haut en bas du CH dans le groupe COOH le long du plan du noyau benzénique             |
| 790-460 | 792  | 791  | 791  | Distorsion du noyau et mouvement de haut en bas du CH dans le groupe COOH le long du plan du noyau benzénique             |
|         | 710  | 708  | 708  | Distorsion du noyau et distorsion du groupe CH <sub>3</sub>   |
|         | 640  | 638  | 638  | Distorsion du noyau et distorsion du groupe CH <sub>3</sub>   |
|         | 621  | 618  | 618  | Distorsion du noyau et distorsion du groupe CH <sub>3</sub>   |
| 465     | 589  | 586  | 586  | Distorsion du noyau et distorsion du groupe CH <sub>3</sub>   |
|         |      |      |      | Déformation de l'angle C-C-H dans le groupe CH <sub>3</sub>   |
|         | 981  | 990  | 989  | Distorsion du noyau benzénique  |
|         | 915  | 915  | 915  | Relaxation et compression du noyau benzénique   |
|         | 893  | =901 | 901  | Distorsion du noyau benzénique  |
|         | 803  | 809  | 808  | Distorsion du noyau benzénique  |
| 795     | 797  | 795  | 795  | Distorsion du noyau benzénique  |
|         | 723  | 746  | 740  | Distorsion du noyau benzénique et mouvement de haut en bas du OH dans le groupe COOH le long du plan du noyau benzénique. |
|         | 680  | 698  | 697  | Distorsion du noyau benzénique et mouvement de haut en bas du OH dans le groupe COOH le long du plan du noyau benzénique. |
| 648     | 651  | 652  | 652  | Vibration déformée de CO <sub>2</sub>   |
|         | 574  | 572  | 572  | Distorsion du noyau benzénique et distorsion du groupe CH <sub>3</sub>  |
| 540     | 558  | 561  | 561  | Vibration bascule du CO <sub>2</sub>  |
| 465     | 538  | 537  | 537  | Vibration bascule du CO <sub>2</sub>  |



Les fréquences reportées ne sont pas échelonnées comme cela a été souvent le cas en comparant les fréquences observées. Du tableau 3.13, Les résultats B3LYP montrant pour des fréquences calculées, une baisse considérable des amplitudes. Cette baisse le conduit à un bon accord avec les résultats expérimentaux. Les intensités IR ne montrent pas des changements considérables lorsqu'on passe d'un solvant à un autre, mais elles sont plus larges comparativement à leur valeur en phase gazeuse.

Les fréquences vibrationnelles et les intensités IR ont été calculées en utilisant la méthode B3LYP en phase gazeuse qu'en phase solvatée. Les figures 3.26, 3.27 et 3.28 ci-dessous, présentent respectivement les lignes spectrales des vibrations IR calculées au niveau B3LYP de la théorie en phase gazeuse et en phase solvatée.

Pour la molécule d'ibuprofène, les résultats obtenus avec la méthode B3LYP montrent une baisse significative de l'amplitude des fréquences calculées, en phase gazeuse, dans l'eau et l'éthanol, en bon accord avec les résultats expérimentaux [235, 236]. Du tableau 3.14, Il est clair que nos valeurs théoriques sont très proches des valeurs expérimentales de la référence [232] qui présente quelques pics dans la région  $400-4000\text{cm}^{-1}$ . L'accord entre nos résultats théoriques et les valeurs expérimentales est de l'ordre de 5 à 10%. L'observation des étirements pour les groupes hydroxyl (-OH) et carbonyle (C=O) apparaît encore autour de  $3600\text{cm}^{-1}$  et  $1800\text{cm}^{-1}$  respectivement, tandis que pour le CH du noyau benzénique apparaît entre  $3000-3200\text{cm}^{-1}$  tableau 3.13.

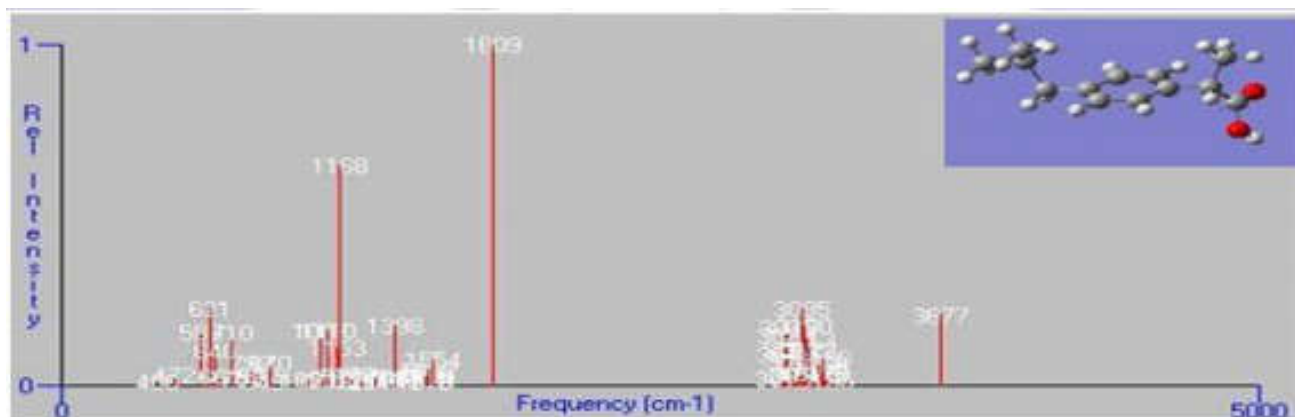


Figure 3. 26. Spectre vibrationnel IR de la molécule d'Ibuprofène dans le gaz obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\*

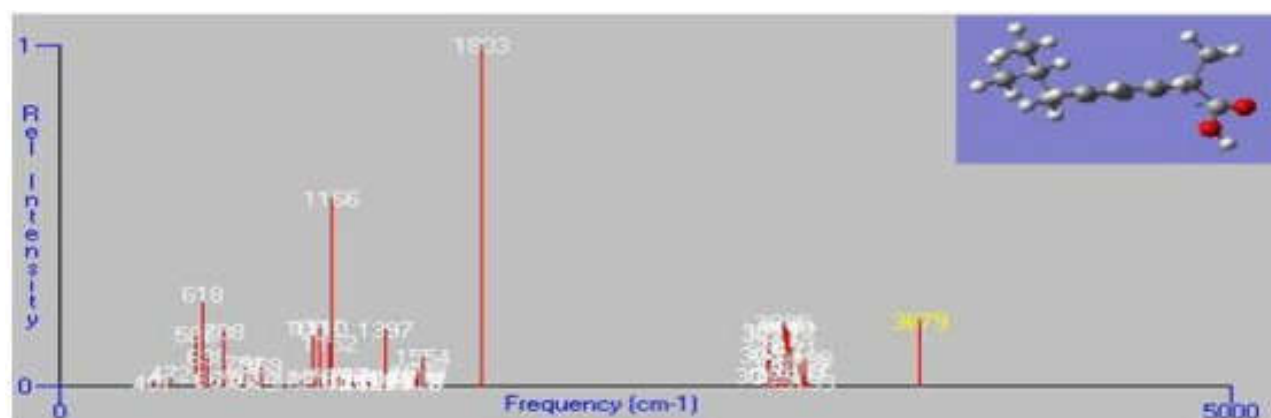


Figure 3. 27. Spectre vibrationnel IR de la molécule d'Ibuprofène dans l'eau obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\*

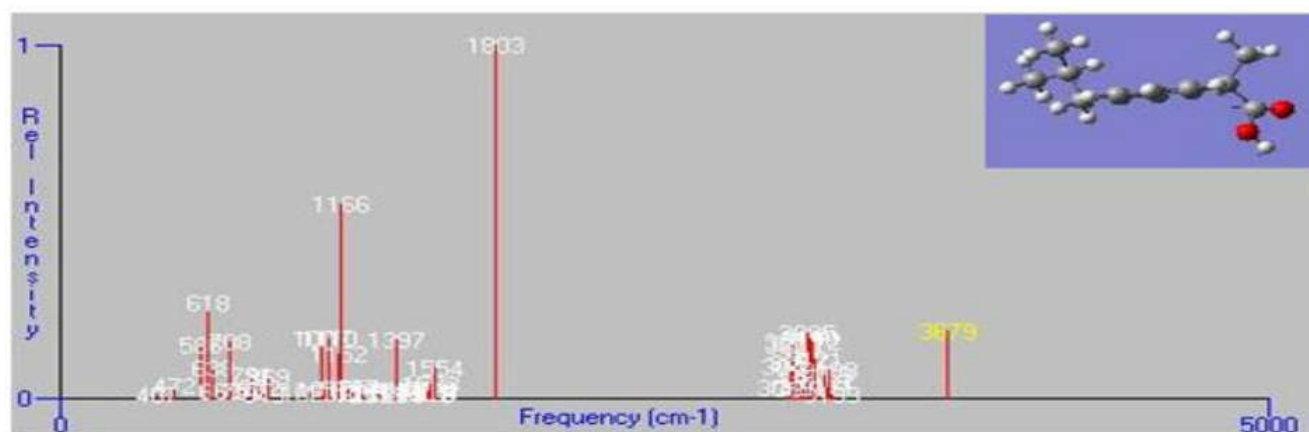


Figure 3. 28. Spectre vibrationnel IR de la molécule d'Ibuprofène dans l'ethanol obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\*

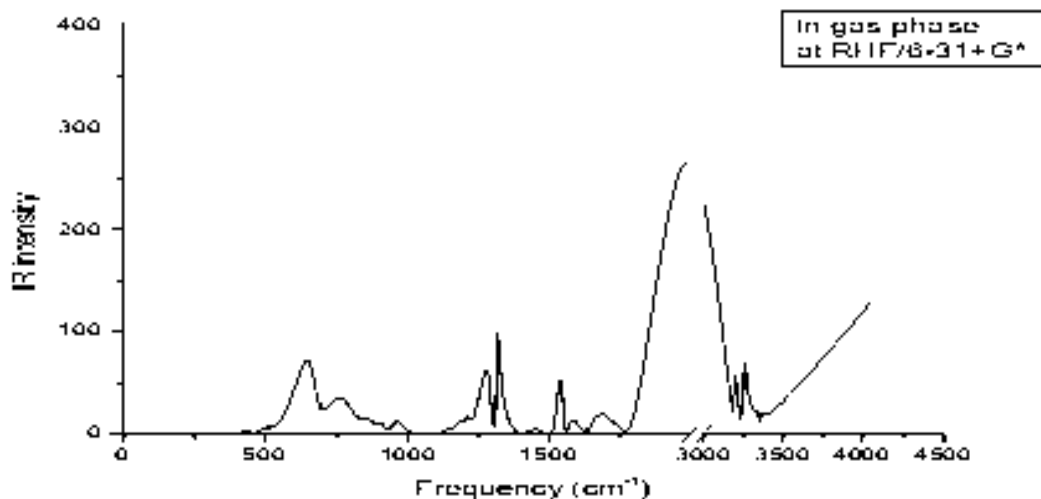


Figure 3. 29. *Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans le gaz obtenu avec la méthode RHF/6-31+G\*.*

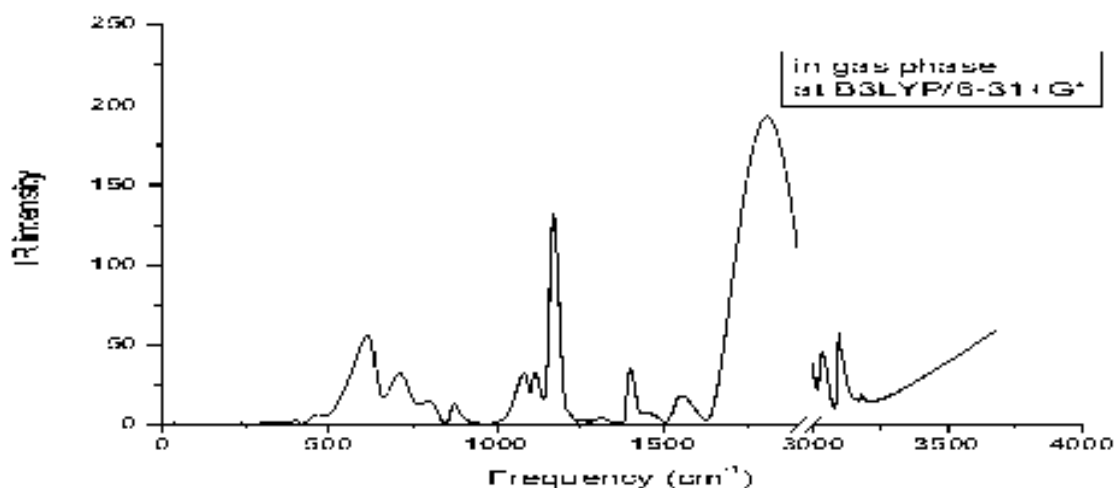


Figure 3. 30. *Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans le gaz obtenu avec la méthode B3LYP/6-31+G\*.*

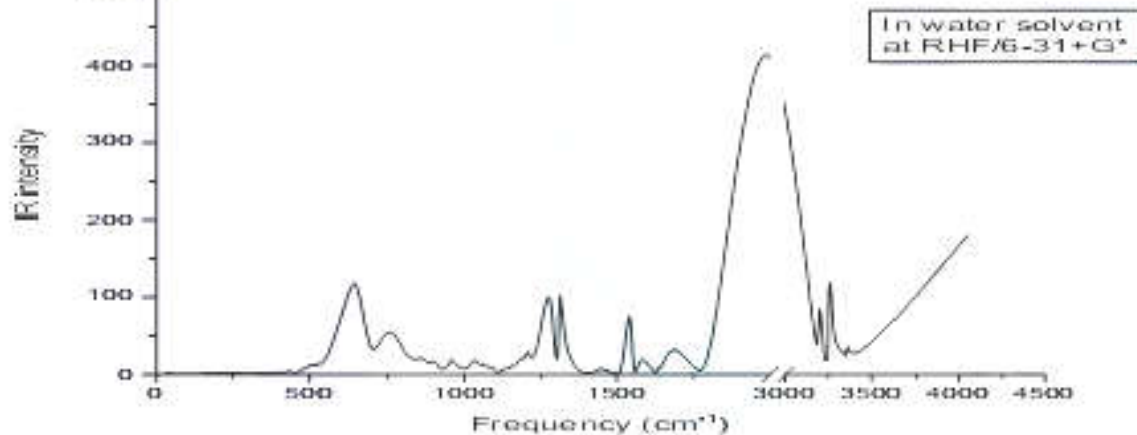


Figure 3. 31. *Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans l'eau obtenu au niveau RHF/6-31+G\* de la théorie.*

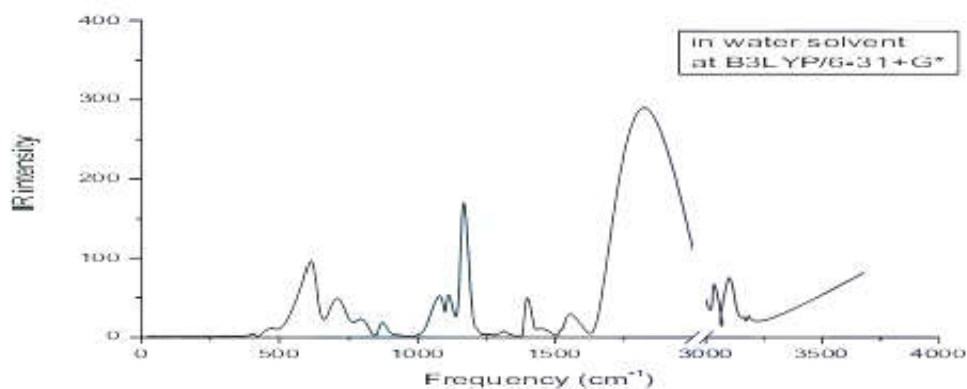


Figure 3. 32. *Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans l'eau obtenu au niveau B3LYP/6-31+G\* de la théorie.*

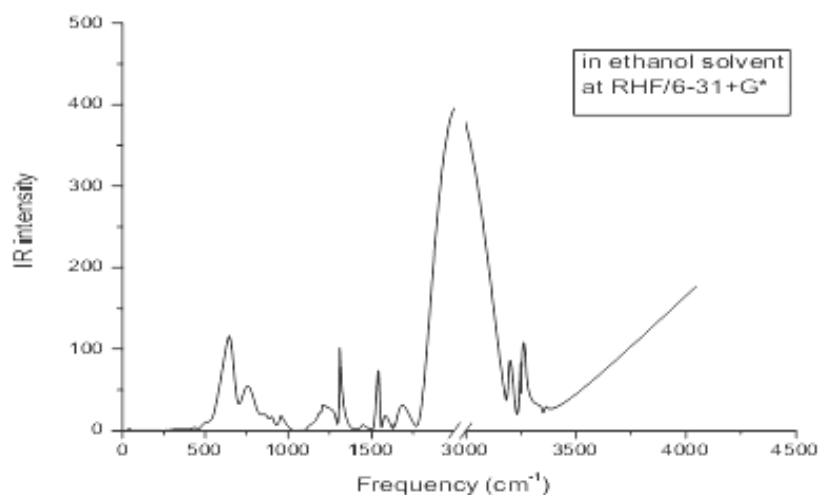


Figure 3. 33. *Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans l'éthanol obtenu au niveau RHF/6-31+G\* de la théorie*

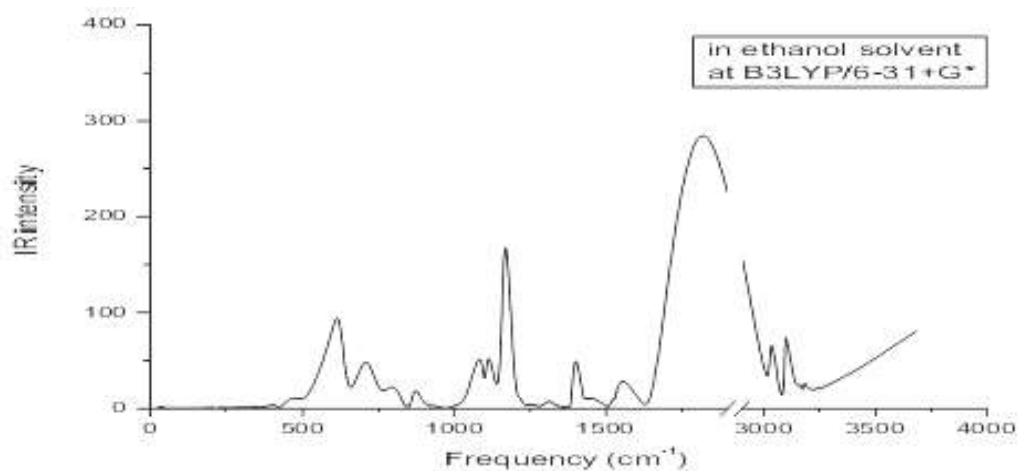


Figure 3. 34. *Spectre vibrationnel IR analytique de la molécule d'Ibuprofène dans l'éthanol obtenu aux niveaux de la théorie B3LYP/6-31+G\**

### 3.2.3. Similarité dans le comportement des molécules d'aspirine et d'ibuprofène dans différents milieux.

Sur la base des résultats obtenus dans cette thèse, il est clair qu'aux deux niveaux de la théorie considérés ici ; la stabilité des molécules d'aspirine et d'ibuprofène est plus prononcée dans l'éthanol qu'en phase gazeuse. Ceci implique que l'ordre de stabilité est plus grand dans l'eau que dans l'éthanol et dans l'éthanol que dans le gaz. Ceci montre que la présence d'alcool tend à réduire la stabilité de l'aspirine et d'ibuprofène comparativement à l'eau, ce qui peut être important dans l'effectivité de leur utilisation. Les six composantes des tenseurs de polarisabilité de l'aspirine et d'ibuprofène changent considérablement.

-Pour ces deux molécules, la composante  $\alpha_{xz}$  du tenseur de polarisabilité est négative. Du tableau 3.10, on constate que la composante  $\alpha_{xx}$  est responsable de la grande anisotropie des deux molécules.

- Des tableaux 3.10 et 3.14, il est clair que les résultats pour la molécule d'ibuprofène sont similaires à ceux de l'aspirine. Ces similarités des fréquences vibrationnelles confirment le comportement similaire des deux molécules.

- La différence entre l'expérience et les calculs est que les résultats expérimentaux retrouvés dans la littérature ont été obtenus à partir des molécules à l'état solide alors que nos résultats théoriques ont été obtenus en phase gazeuse, dans l'eau et dans l'éthanol.

### 3.3. Les propriétés optoélectroniques des molécules des substances pharmaceutiques

Il est bien connu que la réponse optique du milieu ou solvant dépend du champ local agissant sur un émetteur au lieu du champ macroscopique moyen dans le milieu (solvant) [237]. Le champ local dépend très sensiblement de l'environnement microscopique dans un milieu optique. Il est donc possible d'assumer un contrôle significatif sur le champ local en intermixant le matériau homogène sur la nanoéchelle pour produire le matériau optique composé. La combinaison du champ local et nanostructurant fournit de nouveaux degrés de liberté pour la manipulation des propriétés optiques des matériaux photoniques. Spécialement des opportunités intéressantes sont ouvertes dans le domaine de l'optique non linéaire où la réponse du matériau dépend de la correction du champ local comme une loi de puissance.

#### 3.3.1. Les propriétés optoélectriques d'une molécule

Les propriétés optoélectriques des molécules dérivent des autres propriétés tels que : moment dipolaire, la polarisabilité moyenne, anisotropie.

Les propriétés optoélectriques des molécules de substances pharmaceutiques calculées dans cette thèse sont le champ électrique, la susceptibilité électrique, la constante diélectrique, l'amplitude du vecteur de déplacement et l'indice de réfraction. Après optimisation des molécules, le volume de chaque molécule a été calculé à l'aide du code Gaussain 03(2004). Par la suite, les propriétés optoélectriques sus-citées ont été déterminées en utilisant les formules suivantes :

(3.4)

$$\bar{E} = \frac{\bar{\mu}}{\langle \alpha \rangle} \quad (3.3)$$

où  $\bar{E}$  est le vecteur champ électrique moléculaire,  $\langle \alpha \rangle$  la valeur moyenne de la polarisabilité,  $\mu$  est le moment dipolaire.

$$\begin{pmatrix} E_{xx} & E_{xy} & E_{xz} \\ E_{yx} & E_{yy} & E_{yz} \\ E_{zx} & E_{zy} & E_{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{\langle \alpha \rangle} \begin{pmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & \mu_{xz} \\ \mu_{yx} & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{zx} & \mu_{zy} & \mu_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

La polarisation donnée par :

$$\bar{P} = \frac{\bar{\mu}}{V} \quad (3.6)$$

$$\begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} = \frac{1}{V} \begin{pmatrix} \mu_{xx} & \mu_{xy} & \mu_{xz} \\ \mu_{yx} & \mu_{yy} & \mu_{yz} \\ \mu_{zx} & \mu_{zy} & \mu_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

La susceptibilité électrique donnée par :

$$\chi_e = \frac{\bar{P}}{\varphi_0 \chi_e} \quad (3.8)$$

L'indice de réfraction

$$\eta = \sqrt{1 + \chi_e} \quad (3.9)$$

Le vecteur de déplacement donné par :

$$\bar{D} = \varepsilon \bar{E} \Rightarrow \begin{pmatrix} D_{xx} & D_{xy} & D_{xz} \\ D_{yx} & D_{yy} & D_{yz} \\ D_{zx} & D_{zy} & D_{zz} \end{pmatrix} = \varepsilon_0 (1 + \chi_e) \begin{pmatrix} E_{xx} & E_{xy} & E_{xz} \\ E_{yx} & E_{yy} & E_{yz} \\ E_{zx} & E_{zy} & E_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Précisons que les propriétés optoélectroniques des molécules des substances pharmaceutiques que nous avons étudiées sont : la densité de polarisation, le champ électrique moyen, la susceptibilité électrique, l'indice de réfraction, la constante diélectrique et l'amplitude du vecteur déplacement de la molécule.

### 3.3.2. Les propriétés optoélectroniques de la molécule de Pyriméthamine [238]

Les propriétés optoélectroniques de la molécule de pyriméthamine en phase gazeuse, dans l'eau et dans l'éthanol ont été optimisées à l'aide du programme Gaussian 03 (2004). Certaines propriétés de la molécule de pyriméthamine obtenues par les méthodes RHF et

B3LYP, en phase gazeuse, en phase solvatée en utilisant l'échelle 6-311++G\*\* [139, 140] [151, 152] sont présentées dans le tableau 3.15.

**Tableau 3. 15.** *Certaines propriétés de la molécule de pyriméthamine obtenues à partir des niveaux RFH et B3LYP de la théorie aux phases gazeuse et solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G\*\* :  $\mu$  est le moment dipolaire ;  $\langle \alpha \rangle$  est la valeur moyenne de polarisation et  $\beta_{mol}$  est l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre de la molécule [139, 140]*

| Propriétés de la molécule      | RFH     |         |         | B3LYP   |          |         |
|--------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|
|                                | Gaz     | Eau     | Ethanol | Gaz     | Eau      | Ethanol |
| $\mu$ (Debye)                  | 1,1780  | 1,1780  | 1,1780  | 1,3425  | 1,1680   | 1,3399  |
| $\langle \alpha \rangle$ (u.a) | 184,546 | 184,546 | 184,546 | 216,366 | 216,119  | 216,382 |
| $\beta_{mol}$ (u.a)            | 173,322 | 173,319 | 173,319 | 370,854 | 1024,519 | 362,050 |

A partir de ce tableau, nous pouvons constater que les valeurs du moment dipolaire, de la polarisabilité moyenne et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre obtenues au niveau RHF/6-311++G\*\* de la théorie sont constant dans le gaz, l'eau et l'éthanol tandis que les valeurs correspondantes obtenues au niveau DFT /B3LYP/6-311++G\*\* de la théorie changent quand l'on passe du niveau RHF /6-311++G\*\* de la théorie au niveau DFT /B3LYP/6-311++G\*\* et quand on passe du gaz à l'eau, du gaz à l'éthanol et de l'eau à l'éthanol. En effet, la valeur du moment dipolaire  $\mu$ (Debye) décroît de 0,1745 soit -0,13% et 0,0026 soit -0,19% respectivement quand nous passons du gaz à l'alcool alors qu'il croît de 0,1719 soit +14,71% quand nous passons de l'eau à l'éthanol. Concernant la moyenne de polarisation, la valeur de  $\langle \alpha \rangle$  (a.u) décroît de 0,2475 soit -0,14% et celle de  $\beta_{mol}$  (a .u) reste constante au niveau RHF /6-311++G\*\* de la théorie et change lorsqu'on passe au niveau DFT /B3LYP/6-311++G\*\* de la théorie. Avec ce dernier niveau de la théorie, sa valeur varie quand nous passons du gaz à l'eau, du gaz à l'éthanol et de l'eau à l'éthanol. En effet, sa valeur croît de 653,665 soit 63,80% quand on quitte du gaz pour l'eau et décroît de 8,804 soit -2,37% quand on passe du gaz pour l'éthanol et de 662,469 soit -64,66% quand on passe de l'eau pour l'éthanol. Ces changements des valeurs de  $\mu$ (Debye), de  $\langle \alpha \rangle$  (a.u) et de  $\beta_{mol}$  pour la molécule de pyriméthamine lorsqu'on passe du niveau RHF /6-311++G\*\* de la théorie au niveau DFT /B3LYP/6-311++G\*\* de la théorie, sont dus à l'effet corrélatif des électrons. La détermination théorique de la polarisabilité d'une molécule est tout à fait utile pour la compréhension de la relation (corrélacion) entre la structure moléculaire et les propriétés optiques non linéaires [239]. Les molécules ayant une grande valeur d'hyperpolarisabilité ont le potentiel de produire des effets optiques de second ordre plus importants que ceux obtenus avec des matériaux inorganiques [139, 140].

Dans le tableau 3.15, nous présentons les propriétés optoélectriques de la molécule de pyriméthamine obtenues tant avec la méthode RHF qu'avec la méthode B3LYP de la théorie en phase gazeuse et en phase solvatée en utilisant la base atomique 6-311++G\*\*. Dans ce tableau, P, E,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$  et D désignent respectivement la densité de polarisation, le champ électrique moyen, la susceptibilité électrique, l'indice de réfraction, la constante diélectrique et l'amplitude du vecteur déplacement de la molécule.

**Tableau 3. 16. Propriétés optoélectriques de la molécule de pyriméthamine obtenues aux niveaux RHF et B3LYP de la théorie aux phases gazeuse et solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G\*\* : P est la densité de polarisation ; E est le champ électrique moyen ;  $\chi$  est la susceptibilité électrique ;  $\eta$  est l'index de réfraction ;  $\epsilon$  est la constante diélectrique de la molécule et D est l'amplitude du vecteur déplacement.**

| Propriétés de la molécule | RHF       |           |           | B3LYP     |           |           |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                           | Gaz       | Eau       | Ethanol   | Gaz       | Eau       | Ethanol   |
| $E \cdot 10^8$            | 0,0129098 | 0,0129099 | 0,0129099 | 0,0147127 | 3,370514  | 3,866568  |
| $P^{10}$                  | 3,3993714 | 3,3993714 | 3,3993714 | 3,8740714 | 3,370512  | 3,866565  |
| $\chi \cdot 10^3$         | 2,9752932 | 2,9752932 | 2,9752932 | 2,9752944 | 1,789701  | 2,975293  |
| $\epsilon \cdot 10^{-8}$  | 2,6340194 | 2,6340194 | 2,6340194 | 2,6340203 | 1,5847703 | 2,6340195 |
| H                         | 54,555414 | 54,555414 | 54,555414 | 54,555422 | 42,316675 | 54,555414 |
| $D \cdot 10^{-2}$         | 3,4005137 | 3,4005137 | 3,4005137 | 3,3723973 | 3,3723973 | 3,8678679 |

Les résultats du tableau 3.16 montrent que la valeur de chaque propriété obtenue au niveau RHF de la théorie ne dépend pas du milieu. Au niveau DFT /B3LYP/6-311++G\*\* de la théorie, la valeur du champ électrique moyen et celle de la densité de polarisation changent considérablement lorsque nous passons du gaz à l'eau, du gaz à l'éthanol et de l'eau à l'éthanol. Ces valeurs changent également quand nous passons du niveau RHF /6-311++G\*\* de la théorie au niveau DFT /B3LYP/6-311++G\*\* de la théorie. Les valeurs de la susceptibilité électrique, de l'indice de réfraction, de la constante diélectrique et de l'amplitude du vecteur de déplacement restent pratiquement constantes quand on passe du gaz à l'éthanol, mais changent drastiquement quand on passe du gaz à l'eau ou de l'eau à l'éthanol. Ces valeurs changent également quand on passe du niveau RHF /6-311++G\*\* de la théorie au niveau DFT /B3LYP/6-311++G\*\* de la théorie. La grande valeur de l'indice de réfraction de la molécule de pyriméthamine est due à sa grande polarisabilité moyenne.



**3.3.3. Propriétés optoélectriques de la molécule de sulfadoxine [238] [250].**

Les propriétés optoélectriques de la molécule de sulfadoxine en phase gazeuse, dans l'eau et dans l'éthanol ont été optimisées à l'aide du code Gaussian 03 (2004). Certaines propriétés de la molécule de pyriméthamine obtenues aux niveaux RHF et B3LYP de la théorie, en phase gazeuse, en phase solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G\*\* par les auteurs de la ref. [139, 140 ]sont présentées dans le tableau 3.17ci après.

**Tableau 3. 17.Certaines propriétés de la molécule de sulfadoxine obtenuesaux niveaux des théories RHF et B3LYP aux phases gazeuse et solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G\*\* :  $\mu$  est le moment dipolaire ;  $\langle\alpha\rangle$  est la valeur moyenne de polarisation et  $\beta_{mol}$  est l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre de la molécule[139, 140 ]**

| Propriétés de la molécule    | RHF      |          |          | B3LYP   |          |          |
|------------------------------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|
|                              | Gaz      | Eau      | Ethanol  | Gaz     | Eau      | Ethanol  |
| $\mu$ (Debye)                | 4,5681   | 4,5681   | 4,5681   | 4,1149  | 3,9138   | 3,9138   |
| $\langle\alpha\rangle$ (u.a) | 205,391  | 205,391  | 205,391  | 216,366 | 207,142  | 207,142  |
| $\beta_{mol}$ (u.a)          | 2386,567 | 2386,567 | 2386,567 | 370,854 | 1226,994 | 1226,994 |

A Partir de ce tableau, nous constatons que les valeurs calculées du moment dipolaire, de la densité de polarisation moyenne et d'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre à l'aide de la méthode RHF /6-311++G\*\* sont constantes dans l'eau, l'éthanol et dans la phase gazeuse. Cependant, les valeurs correspondantes obtenues à l'aide de la théorie DFT /B3LYP/6-311++G\*\* varient légèrement quand nous passons du gaz à l'eau, mais restent constantes de l'eau à l'éthanol. En effet, les valeurs de  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$  et  $\beta_{mol}$  diminue de 0,2011Debye soit -4,88%, 7, 319(ua) soit -3,41% et 1956,654(ua) respectivement quand on passe du gaz à l'eau ou à l'éthanol. Le changement concernant  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$  et  $\beta_{mol}$  pour la molécule de sulfadoxine quand nous passons du niveau de la théorie RHF /6-311++G\*\*au niveau de la théorie DFT /B3LYP/6-311++G\*\* est dû aux effets de corrélation d'électron.

**Tableau 3. 18. Propriétés optoélectriques de la molécule de sulfadoxine obtenues aux niveaux des théories RHF et B3LYP aux phases gazeuse et solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G\*\* :  $P$  est la densité de polarisation ;  $E$  est le champ électrique moyen ;  $\chi$  est la susceptibilité électrique ;  $\eta$  est l'indice de réfraction ;  $\epsilon$  est la constante diélectrique de la molécule et  $D$  est l'amplitude du vecteur déplacement.**

| Propriétés de la molécule | RHF       |           |           | B3LYP      |           |           |
|---------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|
|                           | Gaz       | Eau       | Ethanol   | Gaz        | Eau       | Ethanol   |
| $E.10^8$                  | 0,0500628 | 0,0500628 | 0,0500628 | 0,04509616 | 0,042892  | 0,042892  |
| $P^{10}$                  | 9,3455056 | 9,3455056 | 9,3455056 | 8,4259245  | 8,0141397 | 8,0141397 |
| $\chi.10^3$               | 2,1093255 | 2,1093255 | 2,1093255 | 2,111226   | 2,111226  | 2,111226  |
| $\epsilon.10^{-8}$        | 1,867638  | 1,867638  | 1,867638  | 1,86932    | 1,869319  | 1,869319  |
| $\eta$                    | 45,938279 | 45,938279 | 45,938279 | 45,9589599 | 45,958958 | 45,958958 |
| $D.10^{-2}$               | 9,3499355 | 9,3499355 | 9,3499355 | 8,4299153  | 8,0179355 | 8,0179355 |

Le tableau 3.18 présente les propriétés optoélectriques de la molécule de sulfadoxine obtenues au niveau de la théorie RHF et au niveau de la théorie B3LYP en phase gazeuse et en phase solvatée en utilisant la base d'orbitales 6-311++G\*\*. Ce même tableau montre que les valeurs de la susceptibilité électrique, de l'indice de réfraction, de la constante diélectrique de la molécule obtenues au niveau des théories RHF et B3LYP ne changent pas lorsque nous passons de la phase gazeuse à la phase solvatée. Cependant, la densité de polarisation, le champ électrique moyen et l'amplitude du vecteur de déplacement changent d'une méthode à l'autre et leur valeur décroît respectivement de 0,412 soit 4,88% ; 0,0022V/m soit -4%, et 0,412 soit 4,88% lorsqu'on passe du gaz à l'eau ou à l'éthanol. Ces valeurs restent constantes quand on passe de l'eau à l'éthanol.

### 3.3.4. Les propriétés des molécules d'Anthracène, d'anthraquinone, de Phénantrène et de Quinoléine[240].

#### 3.3.4.1. Les propriétés géométriques des molécules d'Anthracène, d'anthraquinone, de Phénantrène et de Quinoléine

Les structures géométriques des molécules ci-dessus obtenues aux niveaux des théories RHF/6-31+G<sup>++</sup>, B3PW91/6-31G<sup>++</sup>[241, 242, 243] et B3LYP/6-31+G<sup>++</sup> sont présentées par la figure 3.28. Les structures des molécules sont représentées ici sous le format tube. Ces molécules apparaissent sous modèle tube sans aucune indication sur les types de liaison. Les types d'atomes sont indiqués en forme de bandes sur les tubes :

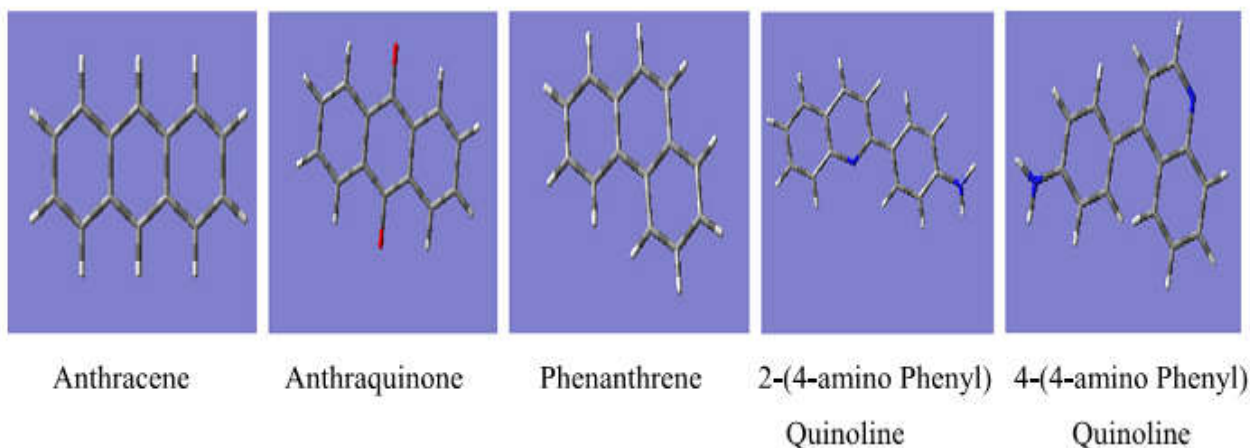


Figure 3. 35. Molécules présentées sous formattube

### 3.3.4.2 Moment dipolaire, polarisabilité moyenne, anisotropie et hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre des molécules.

L'hyperpolarisabilité est une mesure de l'activité optique non linéaire (ONL) de la molécule [139, 244]. Les valeurs d'hyperpolarisabilités permettent de comprendre la relation entre la structure moléculaire et les propriétés d'optique non linéaire (ONL)[239]. Les valeurs de  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\Delta\alpha$  et  $\beta_{\text{mol}}$  obtenues pour les molécules étudiées aux niveaux RHF/6-31+G, B3PW91/6-31+G<sup>++</sup> et B3LYB/6-31+G<sup>++</sup> de la théorie sont présentées dans le tableau 3.18. De ce tableau, l'on peut remarquer que la valeur calculée de  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\Delta\alpha$  et  $\beta_{\text{mol}}$  des molécules augmente lorsque nous passons du niveau RHF/6-31+G<sup>++</sup> de la théorie aux niveaux B3PW91/6-31+G<sup>++</sup> et B3LYP/6-31+ G<sup>++</sup> de la théorie en raison de l'effet de corrélation électronique.

Les valeurs de  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\Delta\alpha$  et  $\beta_{\text{mol}}$  des molécules 2-(4-amino phenyl) quinoline et 4-(4-amino phenyl) quinoline sont proches des résultats théoriques retrouvés dans la littérature[244]. Ces deux molécules ont également une grande valeur de  $\beta_{\text{mol}}$ . Cela peut être dû à la délocalisation de la liaison  $\pi$  sur les noyaux aromatiques des molécules ou au transfert intra moléculaire de charges résultant d'un mouvement de nuage d'électrons à travers la liaison  $\pi$  conjuguée du groupe donneur d'électrons ou groupe accepteur d'électrons.

Pour la molécule d'Anthracène, les valeurs  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\Delta\alpha$  et  $\beta_{\text{mol}}$  sont proches des valeurs théoriques retrouvées dans la littérature issues des différentes méthodes [245 ,246].

Concernant l'antraquinone, la valeur de  $\beta_{\text{mol}}$  à tous les niveaux est supérieure à la valeur théorique retrouvée dans la littérature obtenue à l'aide de la méthode du champ fini [247]. Ceci peut être dû à l'utilisation des ensembles de base polarisés et diffus, ainsi qu'à l'introduction des contributions de la corrélation électronique dans nos calculs théoriques tel que documenté dans la littérature [248]

### 3.3.4.3. Les propriétés électroniques et optiques non linéaires des molécules de Quinoline, d'Anthracène, d'antraquinone, et de Phénantrène

Les propriétés électroniques et optiques non linéaires des molécules obtenues aux niveaux RHF/6-31+G<sup>++</sup>, B3PW91/6-31+G<sup>++</sup> et B3LYP/6-31G<sup>++</sup> de la théorie sont présentées dans les tableaux suivants :

**Tableau 3. 19. Propriétés électroniques et optoélectriques des molécules d'anthracène, d'antraquinone, de phénantrène et de quinoléine**

| Molécule   | Propriétés   | RHF/6-31+G <sup>++</sup>       | B3PW31/6-31+G <sup>++</sup> | B3LYP/6-3+G <sup>++</sup> |
|--|--|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| <b>2-(4-amino phenylquinoline)</b>   | $\mu$ (cm) x 10 <sup>-30</sup>   | 16.07                          | 15.53                       | 15.2                      |
|  | $\langle\alpha\rangle$ (c <sup>2</sup> m <sup>2</sup> j <sup>-2</sup> )10 <sup>-41</sup> | 334.59                         | 367.28                      | 371.88                    |
|  | $\Delta\alpha$ (c <sup>2</sup> m <sup>2</sup> j <sup>-2</sup> )10 <sup>-41</sup>         | 245.59                         | 290.63                      | 293.96                    |
|  | $\beta_{\text{mol}}$ (c <sup>3</sup> m <sup>2</sup> j <sup>-2</sup> ).10 <sup>-41</sup>  | 3283.54                        | 12637.87                    | 12732.84                  |
|  | E.10 <sup>9</sup> (V.m <sup>-1</sup> )   | 4.80                           | 4.23                        | 4.09                      |
|  | P.O.10 <sup>-1</sup> (cm <sup>-2</sup> )   | 1.27                           | 1.28                        | 1.28                      |
|  | $\chi$   | 2.99                           | 3.42                        | 3.54                      |
|  | $\epsilon$ . 10 <sup>-11</sup>   | 5.53                           | 3.91                        | 4.02                      |
|  | $\eta$   | 2.00                           | 2.10                        | 2.13                      |
|  | D.10 <sup>-1</sup>   | 1.70                           | 1.66                        | 1.64                      |
|  | EPVE(Kcal/mol)   | 153.41                         | 144.38                      | 144.93                    |
|  | E0 (a.u)   | -683.65                        | -687.98                     | - 688.10                  |
|  | Egap (ev)  | 2.53                           | 2.20.                       | 2.53                      |
| <b>4-(4-aminophenyl) Quinoline</b>   | $\mu$ (cm) x 10 <sup>-30</sup>   | 15.57                          | 16.73                       | 16.60                     |
|  | $\langle\alpha\rangle$ (c <sup>2</sup> m <sup>2</sup> j <sup>-2</sup> )10 <sup>-41</sup> | 317.15                         | 331.44                      | 334.39                    |
|  | $\Delta\alpha$ (c <sup>2</sup> m <sup>2</sup> j <sup>-2</sup> )10 <sup>-41</sup>         | 180.86                         | 164.45                      | 164.30                    |
|  | $\beta_{\text{mol}}$ (c <sup>3</sup> m <sup>2</sup> j <sup>-2</sup> ).10 <sup>-41</sup>  | 962.80                         | 5604.14                     | 5563.17                   |
|  | PO.10 <sup>-1</sup> (cm <sup>-2</sup> )  | 1.49                           | 1.40                        | 1.35                      |
|  | $\chi$   | 3.43                           | 3.13                        | 3.07                      |
|  | $\epsilon$ . 10 <sup>-11</sup>   | 3.92                           | 3.66                        | 3.61                      |
|  | $\eta$   | 2.11                           | 2.03                        | 2.02                      |
|  | D.10 <sup>-1</sup>   | 1.93                           | 1.85                        | 1.79                      |
|  | ZPVE(Kcal/mol)   | 154.41                         | 144.38                      | 144.55                    |
|  | E <sub>0</sub> (a.u)   | -683.48                        | -687.62                     | -687.86                   |
|  | Egap (ev)  | 1.85                           | 1.85                        | 2.20                      |
|  | <b>Anthracène</b>  | $\mu$ (cm) x 10 <sup>-32</sup> | 1.63                        | 1.50                      |
| $\langle\alpha\rangle$ (c <sup>2</sup> m <sup>2</sup> j <sup>-2</sup> )10 <sup>-41</sup> |  | 276.81                         | 288.25                      | 292.21                    |
| $\Delta\alpha$ (c <sup>2</sup> m <sup>2</sup> j <sup>-2</sup> )10 <sup>-41</sup>         |  | 186.97                         | 208.21                      | 209.05                    |
| $\beta_{\text{mol}}$ (c <sup>3</sup> m <sup>2</sup> j <sup>-2</sup> ).10 <sup>-41</sup>  |  | 741.23                         | 1415.72                     | 1426.51                   |
| E.10 <sup>6</sup> (V.m <sup>-1</sup> )   |  | 5.89                           | 5.20                        | 5.03                      |
| PO.10 <sup>-4</sup> (cm <sup>-2</sup> )  |  | 1.47                           | 1.35                        | 1.26                      |

## Chapitre III : Résultats et Discussions

|                      |  |         |         |         |
|----------------------|--|---------|---------|---------|
|                      | X  | 2.82    | 2.93    | 2.83    |
|                      | $\epsilon. 10^{-11}$                         | 3.38    | 3.48    | 3.39    |
|                      | H  | 1.96    | 1.98    | 1.96    |
|                      | $D.10^{-4}$                                  | 1.99    | 1.81    | 1.71    |
|                      | ZPVE(Kcal/mol)                               | 128.95  | 121.90  | 121.74  |
|                      | Eo (a;u)                                     | -535.80 | -539.14 | -539.35 |
|                      | Egap (eV)                                    | 1.91    | 2.48    | 2.53    |
|                      |  |         |         |         |
| <b>Anthraquinone</b> | $\mu$ (cm) x $10^{-32}$                      | 3.83    | 3.57    | 3.53    |
|                      | $\langle\alpha\rangle(c^2m^2j^{-2})10^{-41}$ | 290.35  | 305.41  | 309.39  |
|                      | $\Delta\alpha(c^2m^2j^{-2})10^{-41}$         | 104.59  | 120.37  | 120.86  |
|                      | $\beta_{mol}(c^3m^2j^{-2}).10^{-53}$         | 2121.55 | 2129.19 | 2137.21 |
|                      | $E.10^6$ (V.m <sup>-1</sup> )                | 13.19   | 11.69   | 11.41   |
|                      | $PO.10^{-4}(cm^{-2})$                        | 3.30    | 3.23    | 3.02    |
|                      | $\chi$                                       | 2.83    | 3.12    | 2.99    |
|                      | $\epsilon. 10^{-11}$                         | 3.39    | 3.63    | 3.53    |
|                      | $\eta$                                       | 1.96    | 2.03    | 2.00    |
|                      | $D.10^{-4}$                                  | 4.47    | 4.27    | 4.03    |
|                      | ZPVE(Kcal/mol)                               | 117.76  | 111.58  | 111.48  |
|                      | Eo (au)                                      | -684.27 | -688.27 | -688.54 |
| Egap (eV)            | 2.98   | 2.98    | 2.98    |         |
|                      |  |         |         |         |
| <b>Phénantrène</b>   | $\mu$ (cm) x $10^{-32}$                      | 20.50   | 125.79  | 129.79  |
|                      | $\langle\alpha\rangle(c^2m^2j^{-2})10^{-41}$ | 255.71  | 274.22  | 279.03  |
|                      | $\Delta\alpha(c^2m^2j^{-2})10^{-41}$         | 148.00  | 173.18  | 174.45  |
|                      | $\beta_{mol}(c^3m^2j^{-2}).10^{-53}$         | 10.47   | 13.74   | 14.40   |
|                      | $E.10^9$ (V.m <sup>-1</sup> )                | 0.80    | 4.59    | 4.65    |
|                      | $PO.10^{-3}(cm^{-2})$                        | 2.01    | 11.37   | 12.74   |
|                      | $\chi$                                       | 0.28    | 0.28    | 0.31    |
|                      | $\epsilon. 10^{-11}$                         | 1.14    | 1.13    | 1.16    |
|                      | $\eta$                                       | 1.23    | 1.23    | 1.25    |
|                      | $D.10^{-3}$                                  | 9.10    | 52.01   | 53.92   |
|                      | ZPVE(Kcal/mol)                               | 130.72  | 122.42  | 122.12  |
|                      | Eo (au)                                      | -535.82 | -539.15 | -539.36 |
| Egap (eV)            | 0.82   | 1.36    | 1.36    |         |

La valeur moyenne du champ électrique  $E$  et de la densité de polarisation changent considérablement lorsque nous passons du niveau RHF/6-31 + G\*\* au niveau B3PW91/631+G\*\* et du niveau B3PW91/631 + G\*\* au niveau B3LYP/6-31 + G\*\* de la théorie. Les valeurs de la susceptibilité électrique  $\chi$ , de l'indice de réfraction  $\eta$ , de la constante diélectrique  $\epsilon$  et de l'amplitude du vecteur de déplacement  $D$  changent légèrement de l'échelle décorrelée à l'échelle corrélée. Ces valeurs changent également lorsqu'on passe du niveau B3PW91/6-31+G\*\* de la théorie au niveau B3LYP/6-31+G\*\* de la théorie. La grande valeur de  $\eta$ , pour toutes ces molécules est due à la grande valeur de la polarisabilité moyenne  $\langle\alpha\rangle$  de ces molécules.

La valeur de  $\eta$  pour le phénanthrène est proche de la valeur expérimentale 1.656 retrouvée dans la littérature [249,250] avec les résultats de calculs B3LYP plus proche. Pour l'antraquinone ; les valeurs de  $\eta$  sont proches de la valeur expérimentale qui est de 1,659 retrouvée dans la littérature [251]. Au niveau RHF de la théorie, la valeur de  $\eta$  est en meilleur accord avec la valeur expérimentale.

La valeur de  $\chi$  pour l'anthracène est proche de la valeur expérimentale 2,54 reportée par la littérature et proche des résultats théoriques issus des différentes méthodes fournies par la littérature [244,251]. La valeur obtenue Avec la méthode B3LYP est en meilleur accord avec la valeur expérimentale. Cependant aucune autre valeur expérimentale n'a été retrouvée dans la littérature actuelle ; ni d'autres résultats de calculs ab-initio et DFT sur les propriétés optoelectroniques de ces molécules de manière à les comparer avec nos résultats.

### 3.3.4. Le gap HUMO-LUMO Energie.

Plusieurs molécules organiques contenant les électrons  $\pi$ -conjugués sont caractérisées par des grandes valeurs de l'hyperpolarisabilité de premier ordre. L'interaction de deux orbitaux atomiques ou moléculaires produit deux nouvelles orbitales. L'une des nouvelles orbitales a une énergie supérieure à celle de l'orbitale originelle ; elle est dite orbitale anti-liante. L'autre orbitale est inférieure. Les énergies HUMO-LUMO sont caractérisées par leur habilité à accepter les électrons [252,253]. Quand nous avons à faire aux orbitales moléculaires qui interagissent entre elles, ce sont généralement l'orbitale moléculaire énergétiquement la plus occupée (HUMO) et la moins inoccupée (LUMO) du composé [260] qui sont en interaction. Ces orbitales sont une paire d'orbitales dans le composé qui lui permet d'agir énergétiquement. Ces

orbitales sont parfois appelées « orbitales frontières » parce qu'elles sont logées sur les frontières externes des électrons du composé [252,254,255]. Elles jouent un rôle important dans les propriétés électroniques, optiques et dans le spectre UV [255]. De même l'énergie du gap HOMO-LUMO,  $E_{\text{gap}}$ , est un paramètre critique dans la détermination des propriétés de transport électrique moléculaire.

Les orbitales moléculaires HOMO-LUMO présentées sur les figures 3.36 ; 3.37 ; 3.38 ; 3.39 ci dessous sont obtenues en utilisant les niveaux RHF /6-311++G\*\* et B3LYP/6-311++G\*\* de la théorie pour les molécules de pyriméthamine et de sulfadoxine. Celles-ci sont représentées sur les figures 3.40 et 3.41 sont obtenues en utilisant les niveaux RHF /6-31+G\*\*, B3PW91/6-31+G\*\* et B3LYP/6-31+G\*\* pour les molécules de Phénantrène et Quinoline.

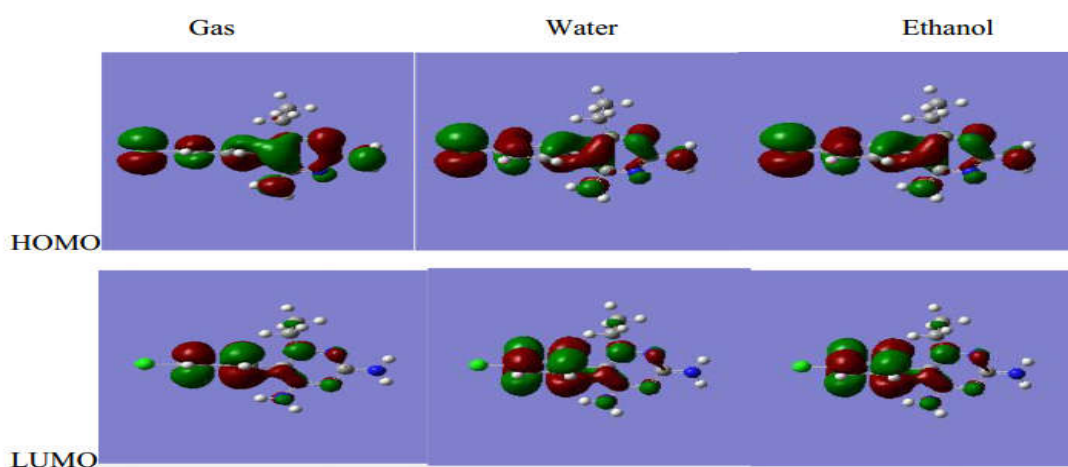


Figure 3. 36 Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de pyriméthamine aux niveaux de la théorie RHF/6-311++G\*\*

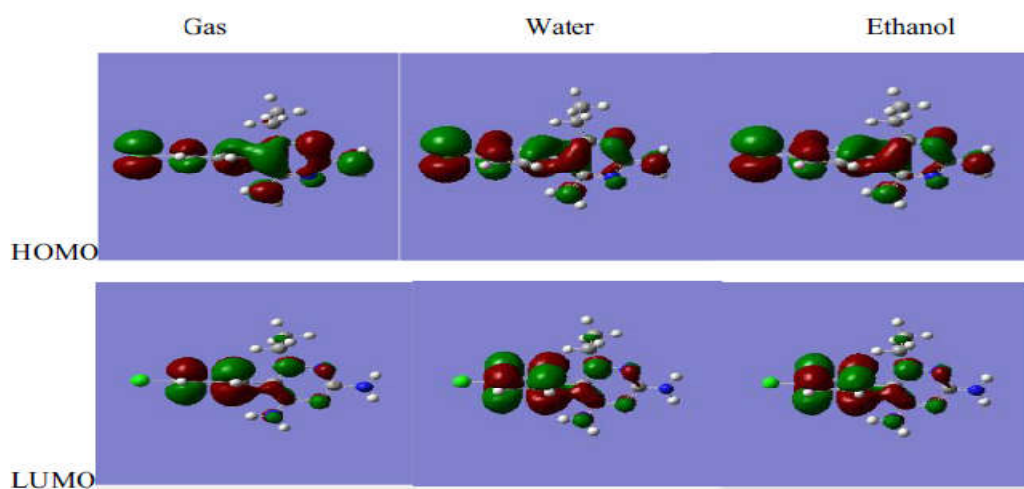
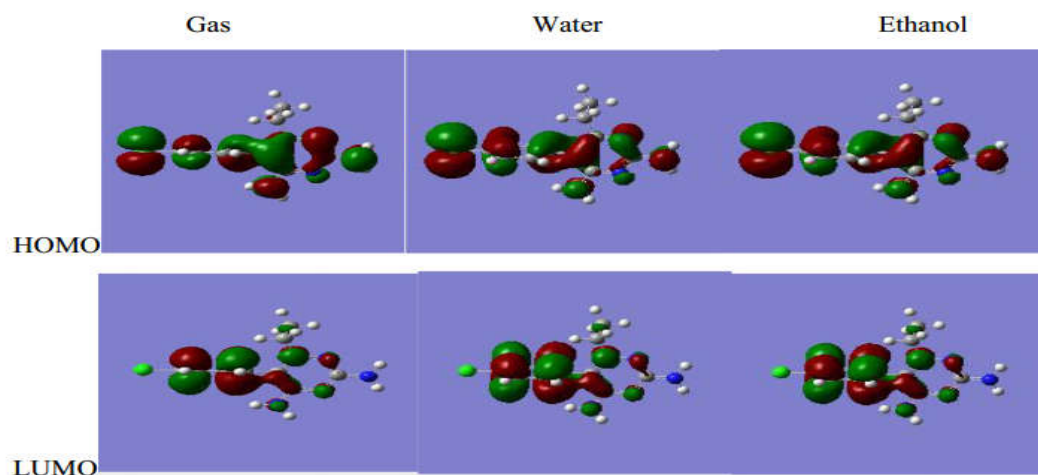
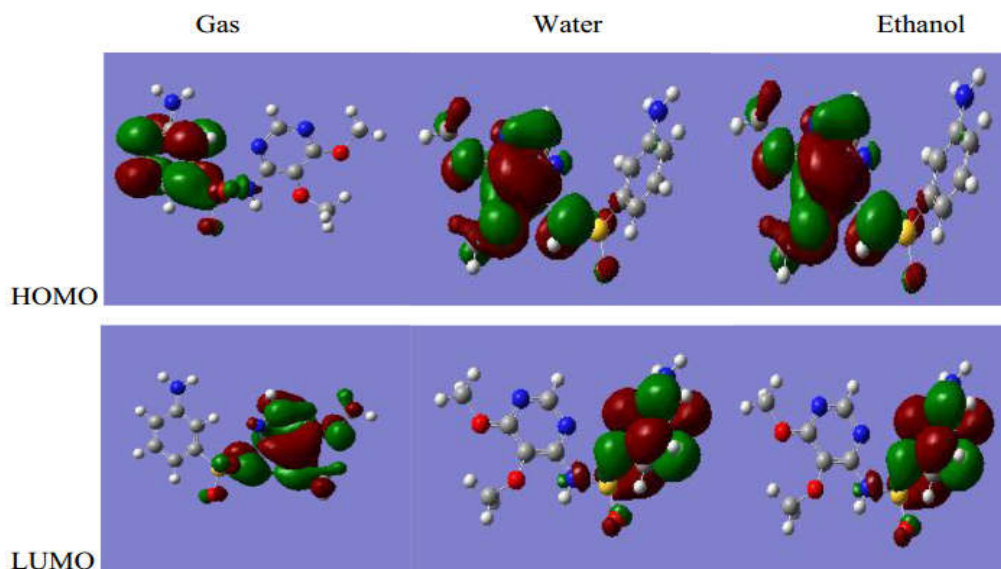


Figure 3. 37. Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de pyriméthamine aux niveaux de la théorie B3LYP/6-311++G\*\*



**Figure 3. 38.** Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de sulfadoxine aux niveaux de la théorie RHF/6-311++G\*\*



**Figure 3. 39.** Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de sulfadoxine au niveau de la théorie B3LYP/6-311++G\*\*

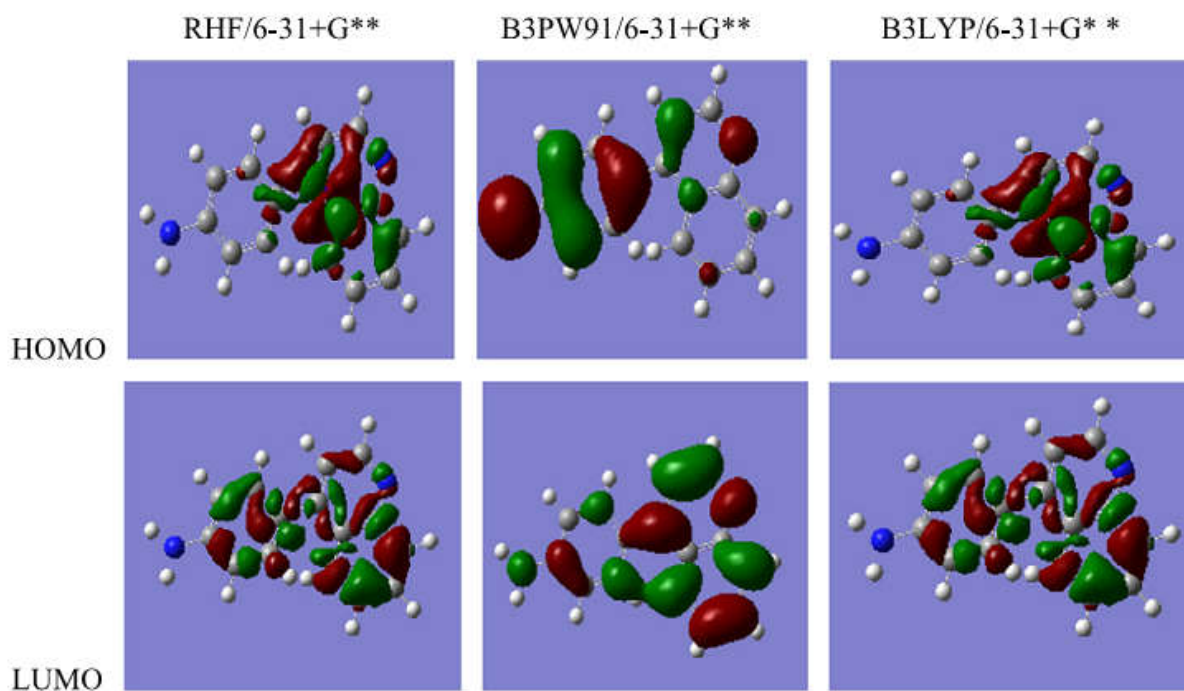
La valeur du Gap de l'énergie HUMO-LUMO de la molécule de priméthamine obtenu au niveau RHF /6-311++G\*\* de la théorie est -0,133 u.a. que ce soit en phase gazeuse qu'en phase solvatée. Au niveau B3LYP/6-311++G\*\* de la théorie, sa valeur est de -0,133u.a en phase gazeuse et de -0,134u.a en phase solvatée.

Pour la molécule de sulfadoxine, la valeur de l'énergie du Gap de l'énergie HUMO-LUMO au niveau RHF /6-311++G est de -0,120 u.a. que ce soit en phase gazeuse ou



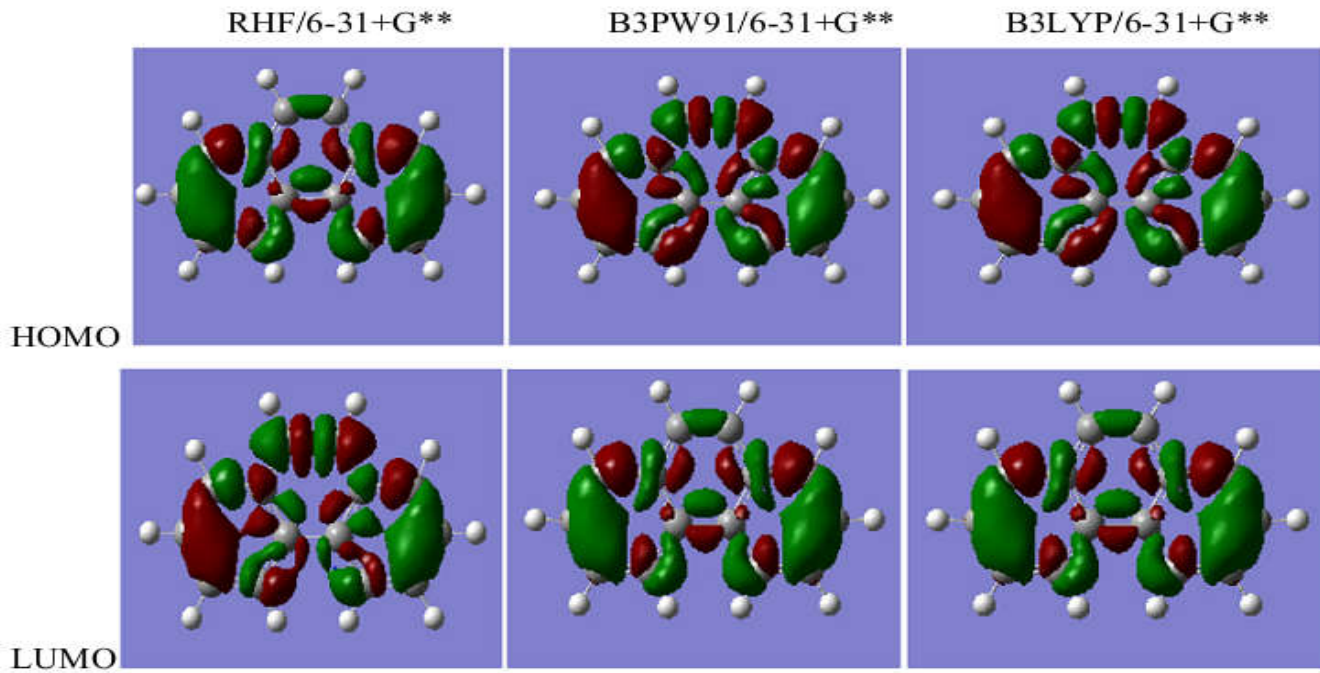
solvatée. Au niveau B3LYP/6-311++G\*\* de la théorie, l'énergie du Gap est de 0,110u.a en phase gazeuse et de -0,120ua en phase solvatée.

L'énergie de gap  $E_{\text{gap}}$  des molécules 2-(4-aminophényl) quinoline, 4-(4-aminophényl) quinoline aux différentes échelles de la théorie est moins de



**Figure 3. 40.** Orbitales moléculaires HOMO et LUMO de la molécule de 4-(4-amino Phenyl) Quinoline obtenues au niveau des théories RHF/6-31+G\*\*, B3PW91/6-31+G\*\* et B3LYP/6-31+G\*\*

3eV. Cette valeur indique que ces molécules sont de bons matériaux semiconducteurs. L'inclusion de la corrélation électronique augmente la valeur de  $E_{\text{gap}}$  qui devient très proche de la valeur expérimentale ( $3,72 \pm 0,03\text{eV}$ ) retrouvée dans la littérature pour l'Anthracène[256]. Par conséquent, les calculs B3PW91 et B3LYP sont plus en accord avec les valeurs expérimentales qu'avec des valeurs issues des calculs RHF.



**Figure 3. 41.** *HOMO et LUMO pour la molécule de Phénanthrene obtenue au niveau des théories RHF/6-31+G\*\*, B3PW91/6-31+G\*\* et B3LYP/6-31+G\*\**

De ces résultats, nous observons que la valeur de l'énergie de gap  $E_{\text{gap}}$  varie légèrement quand nous passons du niveau RHF/6-31+G\*\* de la théorie au niveau B3PW91/6-31+G\*\* de la théorie et au niveau B3LYP/6-31+G\*\* de la théorie pour les molécules quinoline, d'Anthracène, et de Phénanthrène et reste constante du niveau non corrélé au niveau corrélé de la théorie pour l'Anthraquinone.

En outre, les valeurs de l'énergie de gap  $E_{\text{gap}}$  pour le Phénanthrène obtenues aux + niveaux RHF, B3PW91 et B3LYP de la théorie sont petites comparées à la valeur expérimentale qui est de 3,16eV et à la valeur théorique qui est de 2,75eV retrouvée dans la littérature [257]. Nous déduisons que le Phénanthrène est un matériau promu pour être un bon semiconducteur.

### CONCLUSION GENERALE.

L'objectif de ce travail de thèse était basée sur l'étude par simulations numériques de dynamique moléculaire des propriétés structurales des clusters de carbone et de fer, ainsi que l'étude ab-initio des propriétés électroniques et optoélectroniques des molécules des substances pharmaceutiques. Ce travail a été subdivisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre dédié à la revue de la littérature, nous avons présenté les différents clusters, les travaux existant les concernant, et leur place dans la société.

Le chapitre deux quant à lui a été consacré à la description de la méthodologie utilisée pour réaliser ce travail.

Dans le chapitre trois, consacré aux résultats et discussions, nous avons présenté les configurations initiales des clusters de carbone et de fer générées à l'aide du code de dynamique moléculaire que nous avons écrit, déterminé les paramètres de Gupta pour les clusters de carbone et de fer, puis optimisé les configurations initiales de ces clusters pour obtenir les configurations de basse énergie. De ces configurations finales, nous avons déduit les groupes de symétrie correspondants ainsi que les énergies de l'état fondamental des clusters de carbone de 3 à 120 atomes et de fer de 2 à 100. Avec le potentiel de Gupta, quelque soit la configuration initiale pour un cluster de carbone ou de fer, nous avons obtenu toujours la même configuration finale. Les structures géométriques, les valeurs des énergies et les distances interatomiques trouvées dans le présent travail sont en très bon accord avec d'autres calculs, preuve que le code que nous avons écrit est valide ; par ailleurs, nous avons trouvé d'autres structures.

Concernant l'aspect énergétique, nous avons observé que l'énergie de l'état fondamental décroît linéairement lorsque le nombre d'atomes de carbone ou de fer augmente. Ainsi, nous avons obtenu deux relations analytiques importantes qui permettent désormais d'avoir l'énergie de l'état fondamental d'un cluster de carbone ou de fer sans faire des simulations. La distance interatomique dans les clusters de carbone fluctue légèrement autour de  $1,05r_0$  et dans les clusters de fer, elle fluctue légèrement autour de  $2,01256083r_0$  qui est pratiquement celle du dimère de fer obtenue expérimentalement.

De plus, à l'aide du code Gaussian 03(2004), nous avons tour à tour étudié via la RHF et la DFT, les propriétés électroniques et optoélectroniques des molécules d'Anthracène, d'Anthraquinone, de Phénanthrène, de Quinoléine, de Pyriméthamine et de Sulfadoxine d'une part, et d'autre part, la structure électronique, le spectre vibrationnel et les propriétés des molécules d'aspirine et d'ibuprofène en phase gazeuse et solvatée.

Des résultats obtenus, nous avons observé que la solvation n'a aucun effet sur les propriétés optoélectroniques des molécules de pyriméthamine et sulfadoxine au niveau de la

## Conclusion Générale

---

théorie RHF /6-331++G\*\*. Au niveau de la théorie B3LYP /6-331++G\*\* , la solvation a un effet sur les propriétés telque le champ électrique moyen , densité de polarisation, l'amplitude du vecteur de déplacement et est sans effet sur l'indice de réfraction, la constante diélectrique et la susceptibilité électrique de la molécule de sulfadoxine . En ce qui concerne la molécule de pyriméthamine, la valeur du champ électrique moyen et de la densité de polarisation changent considérablement lorsqu'on passe du gaz à l'eau, du gaz à l'éthanol et de l'eau à l'éthanol ; ces valeurs changent également quand on passe du niveau de la théorie RHF/6-331++G\*\* au niveau de la théorie B3LYP/6-331++G\*\*. La valeur de la susceptibilité électrique, de l'indice de réfraction, du champ électrique moyen, de l'amplitude du vecteur de déplacement changent considérablement et leur valeur décroît respectivement de 0,412 (4.88%), 0.0022 V/m (-4%), and 0.412 (4.88%) quand nous passons du gaz à l'eau ou à l'éthanol. Ces valeurs restent constantes quand nous passons de l'eau à l'éthanol.

La portion de phényle étant un accepteur en raison de la forte capacité électroattractrice de l'anneau de pyrimidine dans la pyriméthamine et la sulfadoxine des molécules et la facilité avec laquelle la modification structurale peut être réalisée sur ces molécules, on peut conclure que celle-ci ont des applications optoelectroniques.

Au regard des faibles valeurs de la densité de polarisation, de la constante diélectrique, de l'amplitude du vecteur de déplacement, et du gap énergétique HOMO-LUMO des molécules de pyriméthamine et sulfadoxine, et des grandes valeurs de la susceptibilité électrique et de l'indice de réfraction, ces molécules ont de très bonnes applications optoélectroniques .

Dans les industries de semiconducteurs et des nanomatériaux, la mesure de l'énergie du gap  $E_{gap}$  est d'une importance capitale. L' $E_{gap}$  des isolants est grande et supérieure à 4eV. Pour les semiconducteurs, cette énergie est inférieure à 3eV et est presque négligeable pour les supraconducteurs.

Notre étude montre clairement que l'acide 2-(4-aminophényl) Quinoléine, 4-(4-aminophényl)Quinoléine, l'Anthracène et l'Antraquinone sont des matériaux organiques très bon semiconducteur tandis que le phénanthrène est un superconducteur prometteur. Les molécules qui ont des valeurs élevées de l'hyperpolarisabilité des molécules accepteurs et donneurs sont associées au transfert de charge intermoléculaire résultant du mouvement d'un électron du nuage électronique à travers la liaison  $\pi$  formée à partir de l'électron donneur aux groupes d'électrons accepteurs qui est une mesure de l'activité ONL des molécules . Par conséquent, en raison de la grande valeur de  $\beta_{mol}$  de ces molécules, nous sommes optimistes que ces molécules ont des applications potentielles dans des dispositifs optoélectroniques, de télécommunications, le stockage de l'information, la communication optique, des matériaux photoniques, traitement de signal et la génération d'onde térahertz. De même, la faible valeur de  $\epsilon$ , et les valeurs élevées de  $\chi$  et  $\eta$  montrent que ces molécules ont de très bonnes applications en électronique, en optique non linéaire, en optoélectronique et photonique.

Compte tenu du fait qu'il n'y a pas de données expérimentales dans la littérature présente, et qu'il n'y a pas d'autres études ab initio et DFT sur les propriétés optoelectroniques

## Conclusion Générale

---

de ces molécules, nous sommes optimistes que ces résultats serviront de socle pour d'autres études futures.

L'optimisation géométrique et l'analyse de l'IR vibrationnelle des molécules d'aspirine et d'ibuprofène ont été faites en utilisant les niveaux de la théorie RHF/6-31+G\* et B3LYP/6-31+G\*. La structure la plus stable de chacune des molécules en phase gazeuse et solvatée a été obtenue au niveau de la théorie B3LYP/6-31+G\*.

Les structures de ces molécules en phase solvatée en comparaison avec leur structure en phase gazeuse montre qu'il n'y a pas de changement considérable aux deux niveaux de la théorie considérée dans le présent travail. Ainsi, il n'y a aucun effet d'alcool, ni d'eau sur ces molécules. Nos paramètres structuraux (longueurs des liaisons et angles de liaison) sont en parfait accord avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales. Les résultats obtenus au niveau de la théorie B3LYP/6-31+G\* pour la molécule d'aspirine sont en parfait accord avec les résultats trouvés dans la littérature tandis pour la molécule d'ibuprofène au niveau de la théorie RHF/6-31+G\*, les longueurs sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux à cause de l'effet de corrélation des électrons.

Les fréquences calculées ont confirmé la stabilité de ces molécules en phase gazeuse comme en phase solvatée. Le spectre théorique IR en phase gazeuse obtenu au niveau de la théorie B3LYP/6-31+G\* est très proche du spectre expérimental comparativement à celui obtenu au niveau de la théorie RHF/6-31+G\*.

Nous avons constaté qu'un certain transfert de charge a eu lieu lors du passage de la phase gazeuse à la phase solvatée tant au niveau de la théorie RHF qu'au niveau de la théorie B3LYP. Le moment dipolaire et la polarisabilité des molécules d'aspirine et d'ibuprofène changent considérablement suivant la solvatation dans les différents milieux (eau et éthanol) en comparaison avec leur valeur en phase gazeuse au niveau de la théorie RHF.

Les grandes valeurs de la polarisabilité et du moment dipolaire de ces molécules révèlent que la contribution électrostatique et de dispersion influencent considérablement les interactions de la molécule avec d'autres molécules. Nous concluons également qu'un traitement approprié de la corrélation des électrons est important dans le but d'avoir une estimation précise des contributions des électrons aux moments dipolaire, et polarisabilités.

Les propriétés de ces molécules étudiées, dans les perspectives et en conformité avec le projet initié au laboratoire, il est question d'étudier l'influence de l'encapsulation sur les propriétés de ces molécules dans les nanostructures de carbone et de fer ; c'est-à-dire nanotubes et fullérènes car il est démontré que celles-ci peuvent traverser des barrières non franchissables jusqu'ici dans l'organisme. On pourra ainsi améliorer le traitement des maladies qui sont traitées jusqu'ici par les molécules étudiées dans ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Institute of Physics Publishing, Bristol, 1996.)
- [2] *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 4, Optical Properties*, edited by H. S. Nalwa (Academic Press, San Diego, 2000)
- [3] U.Kreibig and M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters*. Springer, Berlin, 1995
- [4] Gould, H., and Miller, T. M., *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, 51, 243, 2005
- [5] H. Paul, R. Cristina, H. Tim, *Fullerenes, Scientifica., Fullerenes and their Applications in Science and Technology* iss. 7, October. 2003.
- [6] R.P.Gupta *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing V*, *Phys.Rev. B* 23 (1985) 62 65
- [7] Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Montgomery, J.A., Vreven Jr, T., Kudin, K.N., Burant, J.C., Millam, J.M., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M. Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, X., Knox, J.E., Hratchian, H.P., Cross, J.B., Adamo, C., Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, J. Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Zakrzewski, V.G., Dapprich, S., Daniels, A.D., Strain, M.C., Farkas, O., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cui, Q., Baboul, A.G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Challacombe, M., Gill, P.M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Gonzalez, C., Pople, J.A. *Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.*
- [8] J.P. Connerade, A.V.Solov'yov and W. Greiner, *Europhysicsnews* 33, 200(2002)
- [9] J.P. Connerade, A.V.Solov'yov and W. Greiner, ... *Atomic cluster science : introductory notes Europhysics conference ISACC 2003*
- [10] A. Kooshelev, A.Shutovich, I.A. Solov'you, A.V.Solov'yov, W.Gneiner, *Proceedings in International Workshop «From Atomic to Nano-scale», Old Dominion University, December 12th-14th, 2002, Norfolk, Virginia, USA(2002), editors Colm T. Whelan and Jim MC Guire, Old Dominion University, 184-194(2003)*

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [11] Omar Kamalou Faisceau d'agrégats chargés sélectionnés en taille : Réalisation et premières expériences ; Avril 2007 thèse de doctorat Université de CAEN
- [12] Journal de Physique, C2 (1977) ; Surface Science - 106. n981 ; les agrégats, édité par F. Cyrot-Lackmann (Les éditions de Physique, Les Ulis, France, 1981)
- [13] H.Haberland, ed. Clusters of Atoms and Molecules I and II. Springer-Verlag, Berlin (1994)
- [14] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, Curious carbon — the 'buckyball' C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, Nature 318, 162–163, 1985
- [15] [http://www. C-sixty. Com](http://www.C-sixty.Com)
- [16] V. Yu. Dolmatov, L. N. Kostrova, J. Superhard Materials 3, Carbon Nanomaterials A. 79–82, 2000.
- [17] H. Paul, R. Cristina, H. Tim, Fullerenes, â Cientifica., iss. 7, October. 2003. Fullerenes and their Applications in Science and Technology Eulises Ulloa 4138296 EEE-5425 Introduction to Nanotechnology Spring 2013
- [18] V. M. Volkogon, J. Superhard Materials 4, 57–62,1998
- [19] Nanotechnology in Biology: The Good of Small Things, The Economist, Dec 22, 2001.301. ; [http://www. csixty. Com](http://www.csixty.Com)
- [20] Lin, A. M. et al., J Neurochem. edicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon, 72, 1634–1640, 1999
- [21] Da Ros, T. et al.,J. Org. Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics,Chem. 61, 9070, 1996
- [22] Niemeyer CM, Angew Chem Int Edit 40(22), Microbial Bionanotechnology: Biological Self-assembly Systems and Biopolymer**4128–4158, 2001.**
- [23] Website of Carbon Nanotechnologies, Inc. (CNI), Houston, Texas
- [24] G. Rollmann\*, S. Sahoo, and P. Entel Structure and magnetism in iron clusters Institute of Physics, University of Duisburg-Essen, Duisburg Campus, 47048 Duisburg, Germany (Received ... )
- [25] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, and T. Morrison, Electron-spin resonance of hole centers in x-irradiated Mg- and Zn-doped tetragonal GeO<sub>2</sub> crystals, Phys. Rev. B 25, 4412 (1982)
- [26] M. Moskovits and D. P. DiLella, J. Di-iron and nickeliron, Chem. Phys. 73, 4917 (1980).

- [27] T. L. Haslett, K. A. Bosnick, S. Fedrigo, and M. Moskovits, *J. Chem. Resonance Raman spectroscopy of matrix-isolated mass-selected Fe<sub>3</sub> and Ag<sub>3</sub>* *Phys.* 111,6456 (1999).
- [28] P. A. Montano and G. K. Shenoy, *Solid State Commun. Quantum Chemistry: The Challenge of Transition Metals and Coordination Chemistry* 35, 53 (1980).
- [29] J. L. Jules and J. R. Lombardi, *J. Phys. Periodic Properties of Force Constants of Small Transition-Metal and Lanthanide Clusters*, *Chem. A* 107, 1268 (2003).
- [30] E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, and K. H. Johnson, *J. Chem. Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* *Phys.* 81, 3846 (1984)
- [31] L. Lian, C.-X. Su, and P. B. Armentrout, *J. Chem. Collision-induced dissociation of Ti<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=2–22) with Xe: Bond energies, geometric structures, and dissociation pathways*, *Phys.* 97, 4072 (1992)
- [32] P. B. Armentrout, *Ann. Rev. comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, *Phys. Chem.* 52, 423 (2001)
- [33] I. Shim and K. A. Gingerich, *J. Chem. Electronic structure and chemical bonding of the first row transition metal dichlorides, MnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, and ZnCl<sub>2</sub>: A high resolution photoelectron spectroscopic study*, *Phys.* 77, 2490 (1982)
- [34] D. G. Leopold and W. C. Lineberger, *J. Chem. Photoelectron spectroscopy of size-selected transition metal clusters: Fe<sub>n</sub><sup>-</sup>, n=3–24*, *Phys.* 85, 51 (1986)
- [35] L. S. Wang, H. S. Cheng, and J. Fan, *J. Chem. Structural and electronic properties of iron monoxide clusters Fe<sub>n</sub>O and Fe<sub>n</sub>O–(n=2–6): A combined photoelectron spectroscopy and density functional theory study*, *Phys.* 102, 9480 (1995)
- [36] E. K. Parks, T. D. Klots, and S. J. Riley, *J. Chem. Photoelectron spectroscopy of size-selected transition metal clusters: Fe<sub>n</sub><sup>-</sup>, n=3–24*, *Phys.* 92, 3813 (1990).
- [37] S. Yang and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Photoionization studies of manganese clusters: Ionization potentials for Mn<sub>7</sub> to Mn<sub>64</sub>*, *Phys.* 93, 1533 (1990).
- [38] L. S. Wang, X. Li, H. F. Zhang, *Chem. First-principles study of the electronic structures of icosahedral TiN(N=13,19,43,55) clusters*, *Phys.* 262, 53 (2000).
- [39] D. Guenzburger and E. M. B. Saitovitch, *Fuel Cell Science: Theory, Fundamentals, and Biocatalysis*, *Phys. Rev. B* 24, 2368 (1981).



## BIBLIOGRAPHIE

---

[40] P. Ballone and R. O. Jones, Chem. Properties of Complex Inorganic Solids, Phys. Lett. 233, 632 (1995).

[41] M. Castro, C. Jamorski, D. R. Salahub, Chem. First principles study of the stability and electronic structure of the icosahedral  $\text{La}_{13}$ ,  $\text{La}_{-113}$ , and  $\text{La}_{+113}$  clusters, Phys. Lett. 271, 133 (1997).

[42] T. Oda, A. Pasquarello, and R. Car, Density Functional Theory: An Advanced Course, Phys. Rev. Lett. 80, 3622 (1998).

[43] G. L. Gutsev, S. N. Khanna, and P. Jena, Unambiguous assignment of the ground state of a nearly degenerate cluster, Phys. Rev. B 62, 1604 (2000).

[44] B. K. Rao, S. Ramos de Debiaggi, and P. Jena, Nano-scale Materials: From Science to Technology, Phys. Rev. B 64, 024418 (2001).

[45] G. L. Gutsev, Modification of Magnetic Properties of Iron Clusters by Doping and adsorption: from a few atoms to nanoclusters, Phys. Rev. B 65, 132417 (2002).

[46] G. L. Gutsev and C. W. Bauschlicher, Jr., J. Advanced Material Engineering - Proceedings Of The 2015 International Conference

Phys. Chem. A 107, 7013 (2003).

[47] A. Vega, L. C. Balbás, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor, Phys. Magnetic properties of nanoscale Fe clusters in Cu, Rev. B 50, 3899 (1993).

[48] A. N. Andriotis, N. Lathiotakis, and M. Menon, Chem. Phys. The structure of  $\text{Ni}_{39}$ , Lett. 260, 15 (1996).

[49] Y. Xie and J. A. Blackman, Phys. Magnetic enhancement and magnetic reduction in binary clusters of transition metal atoms, Rev. B 66, 085410 (2002).

[50] A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L. C. Balbás, and G. M. Pastor, Phys. Calculated *sp*-electron and *spd*-hybridization effects on the magnetic properties of small FeN clusters, Rev. B 47, 4742 (1993).

[51] A. V. Postnikov, P. Entel, and J. M. Soler, Eur. Phys. Nanoparticles from the Gasphase: Formation, Structure, Properties, J. D 25, 261 (2003).

[52] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. 136, B864 (1964).

[53] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effect, 140, A1133 (1965).

[54] Keisuke Takahashi, Shigehito Isobe, and Somei Ohnuki Chemisorption of hydrogen on Fe clusters through hybrid bonding mechanisms, Applied Physics Letters 102(11); DOI10.1063/1.4798511

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [55] J. Harris and R. O. Jones, *J. Chem. Density functional theory and molecular bonding. III. Iron-series dimers*, *Phys.* 70, 830 (1979)
- [56] M. Tomonari and H. Tatewaki, *J. Chem. The ground, excited, and negatively ionized states of Fe<sub>2</sub>*, *Phys.* 88, 1828 (1988).
- [57] T. Noro, C. Ballard, M. H. Palmer, and H. Tatewaki, *J. Chem. Fe<sub>2</sub>: As simple as a Herculean labour. Neutral (Fe<sub>2</sub>), cationic (Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>), and anionic (Fe<sub>2</sub><sup>-</sup>) species*, *Phys.* 100, 452 (1994).
- [58] J. L. Chen, C. S. Wang, K. A. Jackson, and M. A. Pederson, *Phys. Nano-scale Materials: From Science to Technology*, *Rev. B* 44, 6558 (1991).
- [59] M. Castro and D. R. Salahub, *Density-functional calculations for small iron clusters: Fe<sub>n</sub>, Fe<sub>n</sub><sup>+</sup>, and Fe<sub>n</sub><sup>-</sup> for n ≤ 5*. *Phys. Rev. B* 49, 11842 (1994).
- [60] D. Hobbs, G. Kresse, and J. Hafner, *Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method*, *Phys. Rev. B* 62, 11556 (2000).
- [61] O. Diéguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejón, and L. J. Gallego, *Nano-scale Materials: From Science to Technology*, *Phys. Rev. B* 63, 205407 (2001).
- [62] S. Chrétien and D. R. Salahub, *Kohn-Sham density-functional study of low-lying states of the iron clusters Fe<sup>+n</sup>/Fe<sub>n</sub>/Fe<sup>-n</sup> (n=1–4)*, *Phys. Rev. B* 66, 155425 (2002).
- [63] M. Castro, C. Jamorski, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Chemisorption of hydrogen on Fe clusters through hybrid bonding mechanisms*, *Lett.* 271, 133 (1997).
- [64] M. Castro, *Int. J. Quant. The role of the Jahn–Teller distortions on the structural, binding, and magnetic properties of small Fe<sub>n</sub> clusters, n ≤ 7*, *Chem.* 64, 223 (1997).
- [65] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, M. Horoi, C. Köhler, and G. Seifert, *J. Chem. Phys.* 116, 3576 (2002).
- [66] H. Tatewaki, M. Tomonari, and T. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 88, 6419 (1988).
- [67] Mahdi, Mahdi, Mahdi & Bowen (2006) *Cell Prolif.*, 39, 147-155: “The historical analysis of aspirin discovery its relation to the willow tree and antiproliferative and anticancer potential” ; (Aspirin A curriculum resource for post-16 chemistry and science courses)
- [68] *Aspirin (2nd edition) Compiled by David Lewis Edited by Colin Osborne and Maria Pack Designed by Imogen Bertin and Sara Roberts First published by the Royal Society of Chemistry in 1998 Second edition published by the Royal Society of Chemistry in 2003 Printed by the Royal Society of Chemistry Copyright © Royal Society of Chemistry 2003 Registered charity No. 207890*.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [69] [www.nobel.se/medicine/laureates/1982/press.html](http://www.nobel.se/medicine/laureates/1982/press.html) (accessed August 2003)
- [70] Vane, J.R., and Bottling Eds, R.M., 1992. Aspirin and Other Salicylates, Chapman and Hall.
- [71] Wheatley, P.J., 1964. The Crystal and Molecular Structure of Aspirin, J. Chem. Soc. 6036-6048.
- [72] Kim, Y., Machida, K., Taga, T., Osaki, K., 1985. Structure redetermination and packing analysis of Aspirin crystal, Chem., Pharm. Bull. 33(7); 2641-2647 .
- [73] Boczar, M., Wójcik, M.J., Szczeponek, K., Jamróz, D., Zięba, A., Kawałek, B., 2003. Infrared Spectra of Aspirin and Its Deuterated Derivative. Chem. Phys. 286; 63.
- [74] De Palma C., Di Paola R., Perrotta C., Mazzon E., Cattaneo D., Trabucchi E., Cuzzocrea S., Clementi E., (2009). Ibuprofen-arginine generates nitric oxide and has enhanced anti-inflammatory effects. Pharmacological Research 60, 221-228.
- [75] Aranda J.V., and Thomas R., (2006). Systematic Review: Intravenous Ibuprofen in Preterm Newborns. Seminars in Perinatology, Volume 30, Issue 3, Pages 114-120.
- [76] Caviglioli G., Valeria P., Brunella P., Sergio C., Attilia A., Gaetano B., (2002). Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 30, 499-509.
- [77] Skoumal M., Rodriguez R., Cabot P., Centellas F., Garrido J., Arias C., Brillas E., (2009). Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. Electrochimica Acta 54, 2077-2085).
- [78] Aranda J.V., and Thomas R., (2006). Systematic Review: Intravenous Ibuprofen in Preterm Newborns. Seminars in Perinatology, Volume 30, Issue 3, Pages 114-120.
- [79] Yong C.S., Yang C.H., Rhee J-D., Lee B-J., Kim D-C., Kim D-D., Kim C-K., Choi J-S., Choi H-G., (2004). Enhanced rectal bioavailability of ibuprofen in rats by poloxamer 188 and menthol. International Journal of Pharmaceutics 269, 169-176
- [80] Lindqvist et al., Case-based learning in cross-professional groups - the development of a pre-registration interprofessional learning programme, 2005.
- [81] (Scheytt et al. 1-Octanol/Water Partition Coefficients of 5 Pharmaceuticals from Human Medical Care: Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, and Propyphenazone
- [2005] )

## BIBLIOGRAPHIE

---

[82] Khodov, I.A., Efimov, S.V., Klochkov, V.V., Alper, G.A., Batista de Carvalho, L.A.E., 2014. Determination of preferred conformations of ibuprofen in chloroform by 2D NOE spectroscopy. *European J. Pharmaceutical Sciences*, 65; 65-67.

[83] Silvia LOAIZA AMBULUDI Étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique 2012.

[84] Mattei, A., and Li, T., 2012. Polymorph formation and nucleation mechanism of tolfenamic acid in solution: an investigation of pre-nucleation solute association. *Pharm. Res.* 29; 460–470

[85] Liu L., and Gao, H., 2012. Molecular structure and vibrational spectra of Ibuprofen using density function theory calculations. *Spectrochim Acta A Mol. Biomol. Spectroscopy*, 89; 201-209

[86] Massimo, D.P., Marta, C., Alfonso, P., Roberto, D., Piero, U., 2014. Large-Scale B3LYP Simulations of Ibuprofen Adsorbed in MCM-41 Mesoporous Silica as Drug Delivery System. *J. Phys. Chem. C*: 118(46); 26737–26749.

[87] Vueba, M.L., Pina, M.E., Bastista de Carvalho, L.A., 2008. Conformational stability of Ibuprofen: assessed by DFT calculations and optical vibrational spectroscopy. *J.pharm. Sciences*, 97(2); 845-59.

[88] John E. Hyde, 2005. *Act Trop.* Exploring the folate pathway in *Plasmodium falciparum*, 94(3),191-206

[89] Geh W. Ejuh et al; Abinitio study of the physico-chemical properties of pyremithamine and sulfadoxine 2013.

[90] Alexis N, 2006. *Journal of Antimicrobial chemotherapy* 57(6), 1043-1054

[91] Sumale K, Racheel Q, Netnapa C, Rachel P, Tirayut V, Jarunee V, Bongkoch T, Worachart S, Gordon L, Yongyuth Y, 2004. *J.med. Chem.*47(3), 673-80 14736247

[92] Depelma, J, 1971. *Chemotherapy of protozoan infections I. Malaria Inn Diploma J Drill's pharmacology in medicine.* 4th Edn New York : McGraw-Hikk, 1770-1789

[93] Meyrs HF, Jawetz E, Goldfren A, 1974. *Review of medical pharmacology* 4th Edn.Los Altos, C.A.

[93] Kakkilaya B S, 2008. History, Aetiology, Pathophysiology, Clinical Features, Diognosis, treatement of complications and control of Malaria, [Malariasite.com](http://Malariasite.com)

## BIBLIOGRAPHIE

---

[94] Webster TL , 1985. Drugs used in chemotherapy of protozoal infections. In : The pharmacological basics of therapeutics (Eds :A.G.Gilman and F.Murord) 8th Edn. Macmillan publishing Company , New York, 1035-1037

[95] Krishaswamy K, and Teoh PC, 1980. Disease of tropical environment. In :Drug treatment principles and practice of phramacology and therapeutics, 2<sup>nd</sup> Edn. (Ed : S.G.Avery)

[96] Bygbjerg IC, 1985. Acta Pathol Microbial Immunol Scand. Pyrimethamine-induced alterations in human lymphocytes in vitro. Mechanisms and reversal of the effect.Bygbjerg IC et al. ActaPathol Microbiol ImmunolScand C. 93,183-188

[97] Marina P, Anna MG. Lucrezia G, Marco DF, Isabella Q, 2005. Journal of pharmacology and Experimental Therapeutics 315(3), 1046-1057

[98] Egeli U and Erdogan G, 1991. The Clastogenic effect of Pyrimethamine (Daraprim) on human chromosomes in lymphocyte cultures Journal of cell biology and Toxicology 7(4),347-356

[99] Sprecher H, Barr HM, Slotky JI, Tzukerman M, Eytan GD, and Assaraf YG 1995. A Structurally Altered Human Reduced Folate Carrier with Increased Folic Acid Transport Mediates a Novel Mechanism of Antifolate Resistance. Journal Bio Chem 270, 20668-20676

[100] Bygbjerg IC, Odum N, Theander TG, 1986. Effect of pyrimethamine and sulphadoxine on human lymphocyte proliferation. Trans R. Soc Trop Med Hyg 80, 295-300

[101] Viora M, De Luca A, D'Ambrosio A, Antinori A, and Ortona E, 1996. Principles and Methods of Immunotoxicology Antimicrob Agents Chemother 40 : 1294-1297

[102]Dual VK, Gupta NC, Sethi P, Ewards G, Dash AP, 2007. Combination of probenecid-sulphadoxine-pyrimethamine for intermittent preventive treatment in pregnancy J Chromatogr B, Analyt TECHNOL Biomed Life Sci, 860, 160-165

[103] Ruf B, Schurmann D, Bergmann F, Schuler-Maue W, Grunewold T, Gottschalk HJ, Witt H, Pohle HD, 1993. 2,4Diamino5-chloroquinazoline Analogs of Trimetrexate and Piritrexim: Synthesis and Antifolate Activity  
Eur.J.Clin. Microbial. Infect.Dis.12,325-329

[104] Podzameczer D, Salazar A, Jimenez J, Consiglio E, Santin M, Casanova A, Rufi G, Gudiol F , 1995. Intermittent trimethoprim-sulfamethoxazole compared with dapsone-pyrimethamine for the simultaneous primary prophylaxis of Pneumocystis pneumonia and toxoplasmosis in patients infected with HIV. Ann. Int.Med.122,755-761

## BIBLIOGRAPHIE

---

[105] Mckie JH, Douglas KT, Chan C, Roser SA, Yates R, Read M, Hyde JE, Dascombe MJ, Yuthavong Y, Sirawaraporn W, 1998. Rational drug design approach for overcoming drug resistance: application to pyrimethamine resistance in malaria *Journal of Med. Chem.*41(9), 1367-709554869

[106] Sirawaraporn w, Sathitkul T, Sirawaraporn R, Yuthavong Y, Santi Dv. Antifolate-resistant mutants of *Plasmodium falciparum* dihydrofolate reductase 1997.*Proc. Nat.Acad.Sci. U.S.A.* 94(4), 1124-99037017

[107] Natércia F, Paula F, Virgilio E R, Pedro C, 2007. *Malaria Journal* 6 :35doi :10.1186/1475-2875-6-35

[108] Ejuh GW, Njaka JM , Singh AN, 2010. *Journal of Laser and optical Science ;* 1(1), 11-8

[109] Geh Wilson Ejuh, Ndjaka Jean Marie and Amar Nath Singh Study of the structures and properties of the molecules Pyrimethamine and Sulfadoxine usng ab initio and DFT Methods: *Canada Journal of pure and applied sciences*, 5(2),1891-1532

[110] Alfred P.M. & Giesy J.P. (1985) Solar radiation induced toxicity of anthracene to *Daphnia pulex*. *Environ. Toxicol.Chem.*, 4, 210-226)

[111] MRLs for anthraquinone according to Article 12 of Regulation (EC) No396/2005)

[112] Müller-Lissner SA, « Adverse effects of laxatives: fact and fiction », *Pharmacology*, vol. 47 Suppl 1, 1993, p. 138-45 (PMID 8234421) INERIS, 2010

[113] Zhang et al., 1997. Genetic redundancy between SPT23 and MGA2: regulators of Ty-induced mutations and Ty1 transcription in *Saccharomyces cerevisiae*. *Mol Cell Biol* 17(8):4718-29

[114] Tiehm, 1994 ; Surfactant-induced bacterial community changes correlated with increased polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in contaminated soil Jin et al., 2007)

[115] Ouyang, 2006. Cross-validation and non-parametric  $k$  nearest-neighbour estimation

[116] Mrozik et al., 2003 Influence Of Bioaugmentation In Biodegradation Of Pahs- Contaminated Soil In Bio-Slurry Phase Reactor

## BIBLIOGRAPHIE

---

[117] Peng et al., 2008. Regulators of cellular levels of histone acetylation in *Saccharomyces cerevisiae*. *Genetics* 179(1):277-89

[118] "Quinoline". *Encyclopedia Britannica*. 1911 ; R. Heusch and B. Leverkusen, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, DOI:10.14356007:a09\_297 .

[119] R.Heusch and B. Leverkusen, *Ullmann's "Quinoline". Encyclopedia Britannica*. 1911 ;*Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, DOI:10.14356007:a09\_297 .

[120]S.N. PANDEYA, ALKA TYAGI ;Synthetic approaches for quinoline and isoquinoline : *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences* ISSN- 0975-1491 Vol 3, Issue 3, 2011

[121] U. Desai, S. Mitragotri, T. Thopate, D. Pore and P. Wadgaonkar, A highly efficient synthesis of trisubstituted quinolines using sodium hydrogensulfate on silica gel as a reusable catalyst *ARKIVOC*, 2006, 198–204.

[122] Gerd Collin, Hartmut Höke. *Quinoline and Isoquinoline*:

*Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology*. 2005; Wiley-VCH, Weinheim

[123] E. E. Ebenso, M. M. Kabanda, T. Arslan, M. Saracoglu, F. Kandemirli, L. C. Murulana, A. K. Singh, S. K. Shukla, B. Hammouti and K. Khaled. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7, 5643–5676.

[124] S. Gogoi, K. Shekarrao, A. Duarah, T. C. Bora and R. C. Boruah. A microwave promoted solvent-free approach to steroidal quinolines and their in vitro evaluation for antimicrobial activities. *Steroids*, 2012, 77, 1438–1445.

[125]R. Kwong,J. Efficient Electrogenerated Chemiluminescence from Cyclometalated Iridium(III) Complexes .*Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 1614–1615.

[126] H. Tong, L. Wang, X. Jing and F. Wang, Quinoline-Containing, Conjugated Poly(aryleneethynylene)s: Novel Metal and H<sup>+</sup>-Responsive Materials *Macromolecules*, 2003,36, 2584–2586

[127] G. E. Tumambac, C. M. Rosencrance and C. Wolf, *Tetrahedron*, 2004, 60, 11293–11297

[128] H:\nw2\Quinoline - Wikipedia, the free encyclopedia htm.

[129] Murthy V R , Raghuram DV, Murthy PN, 2007. *Biomedical informatics publishing Group*, 2(1), 12-16

[130] Masia M, 2008. *Journal of physical Chemistry physics* 128. 18411071-74

[131]Vleck J V, 1192. *The theory of electric and magnetic susceptibilities* (oxford University Press, Oxford)

- [132] Dalgarno A, 1963. Ribosome-binding site interference caused by Shine-Dalgarno-like nucleotide sequences in *Escherichia coli* cells. *Adv. Phys* 11:281.
- [133] Bishop DM, 1998. *Advances in Chemical Physics*, New York, 108 (24), 1013-1018
- [134] Costa MF, 2010. *ciencias Exatas e tecnologicas, londrina*, 21(1)31-36.
- [135] Piquemal JP, chelli R, Proccacci P and Grest N, 2007. An Evaluation of Harmonic Vibrational Frequency Scale Factors. *Journal of physical Chemistry A*(111) 8170.
- [136] Masia M, Probst M and Rey R, 2005. On the performance of molecular polarization. *Computational Physics Commun.* 169:331
- [137] Sim F, Chin S, Dupuis M, Rice J E, 1993. Static and Dynamic Electronic (Hyper)polarizabilities of Dimethylnaphthalene Isomers: Characterization of Spatial Contributions by Density Analysis *Journal of Physical Chemistry*, washington, 97(6),1158-1163
- [138] Yang M , Jiang Ya, 2001. *Journal of Physical chemistry chemical physics*, cambridge, 3(2),167-171
- [139] Geh Wilson Ejuh, Ndjaka Jean Marie: A Study of Structure and Thermodynamical Properties of Pyrimethamine obtained by an Analytical Hessian Calculation, *African Review of Physics* ; 6(3),21-28,2011
- [140] Ejuh, G.W., Ndjaka J.M. 2013 Linear and non linear effects of Pyrimethamine and Sulfadoxine: ab-initio and density functional study *Afr.Rev.Phys.* 8(62)
- [141] Leach A.R., 1996, *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Longmann, Harlow, ISBN 0-582-23933-8, Royaume-Uni.
- [142] HADJ-KALI Mohamed Kamel, Application de la simulation moleculaire pour le calcul des equilibres liquide – vapeur des nitriles et pour la prediction des azeotropes. Thèse de doctorat decembre 2004
- [143] Frenkel, D. ; Smit, B ., *Understanding molecular simulations: From algorithms to applications*, Academic Press: San Diego, 1996.
- [144] Allan, M.P.; Tildesley, D.J., *Computational Simulations of Liquids*, Clarendon Press: Oxford, 1987
- [145] Van Gunsteren , W.F.; Berendsen, H.J.C., *Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry*, *Angew. Int. Ed. Engl.* 1990.
- [146] Loup V. Computer “Experiments” on classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennards-Jones Molecules, *Phys. Rev.* 159, 98-103 1967



## BIBLIOGRAPHIE

---

[147] Andersen, H. C. (1980). "Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature". *The Journal of Chemical Physics*. **72** (4): 2384. [Bibcode:1980JChPh..72.2384A](#). [doi:10.1063/1.439486](#)

[148] Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* 1984, 52, 255-268

[149] Hoover, William G., Nonequilibrium molecular dynamics, *A .Rev.Phys. Chem.* 1983, 34, 103-127 (Mar 1985).

[150] Paul A.M. Dirac, 1929, « Quantum Mechanics of Many-Electron Systems », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 123, n° 792, **1929**, p. 714-733

[151] E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules », *Phys. Rev.*, vol. 28, n° 6, 1926, p. 1049-1070 ([DOI 10.1103/PhysRev.28.1049](#))

[152] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Annealen der Physik*, vol. 389, n° 20, 1927, p. 457-484 ([DOI 10.1002/andp.19273892002](#)).

[153] L.H. Thomas, « The calculation of atomic field », *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 23, 1927, p. 542-548)

[154] Enrico Fermi (1901-1954) E. fermi, « Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome », *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, 1927, p. 602-607

[155] A.M. Dirac, « Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom », *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol. 26, 1930, p. 376-385

[156] C.F. von Weizsacker, « Zur Theorie der Kernmassen », *Z. Phys.*, vol. 96, 1935, p. 431

[157] E. Teller, « On the stability of molecules in the Thomas-Fermi theory », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 34, 1962, p. 627-630 ([DOI 10.1103/RevModPhys.34.627](#))

[158] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogenous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, 1964, B864-B871 ([DOI 10.1103/PhysRev.136.B864](#))

[159] Richard L. Martin, op. cit. p. 135

[160] W. Kohn, et L.J. Sham, « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects », *Phys. Rev.*, vol. 140, n° 4A, 1965, A1133-A1138 ([DOI 10.1103/PhysRev.140.A1133](#)).

[161] Klaus Capelle, « A bird's eye view of density-functional theory », *Braz. J. Phys.*, vol. 36, n° 4A, **2006**, p. 1318-1343 (ISSN 0103-9733)

## BIBLIOGRAPHIE

---

[162] J. C. Slater, « Simplification of the Hartree-Fock Method », *Phys. Rev.*, vol. 81, n° 3, 1951, p. 385-390 (DOI [10.1103/PhysRev.81.385](https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385))

[163] D. Ceperley, « Ground state of the fermion one-component plasma: A Monte Carlo study in two and three dimensions », *Phys. Rev. B*, vol. 18, n° 7, 1978, p. 3126-3138 (DOI [10.1103/PhysRevB.18.3126](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.3126))

[164] D.M. Ceperley et B.J. Alder, « Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, n° 7, 1980, p. 566-569 (DOI [10.1103/PhysRevLett.45.566](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566))

[165] R.L. Martin, op. cit. p. 479

[166] J. P. Perdew and A. Zunger, « Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems », *Phys. Rev. B*, vol. 23, n° 10, 1981, p. 5048-5079 (DOI [10.1103/PhysRevB.23.5048](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048))

[167] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, « Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis », *Can. J. Phys.*, vol. 58, n° 8, 1980, p. 1200-1211)

[168] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Phys. Rev. A*, vol. 38, n° 6, 1988, p. 3098 (DOI [10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098))

[169] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, « Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 23, 1996, p. 16533-16539 (DOI [10.1103/PhysRevB.54.16533](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533))

[170] J.P. Perdew et Y. Wang, « Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation », *Phys. Rev. B*, vol. 33, n° 12, 1986, p. 8800-8802 (DOI [10.1103/PhysRevB.33.8800](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800))

[171] C. Adamo et V. Barone, « Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models », *J. Chem. Phys.*, vol. 108, 1998, p. 664 (DOI [10.1063/1.475428](https://doi.org/10.1063/1.475428))

[172] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, 1996, p. 3865-3868 (DOI [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865))

[173] A.D. Becke, « Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing », *J. Chem. Phys.*, vol. 104, 1996, p. 1040 (DOI [10.1063/1.470829](https://doi.org/10.1063/1.470829))

## BIBLIOGRAPHIE

---

[174] S.F. Sousa, P.A. Fernandes et M.J. Ramos, « General Performance of Density Functionals », *J. Phys. Chem. A*, vol. 111,2007, p. 10439-10452 (DOI [10.1021/jp0734474](https://doi.org/10.1021/jp0734474))

[175] Lee C, Yang W and Parr RG. 1988. Modeling of Molecular Properties. *Phys. Rev. B*.37:785-789

[176] Geh Wilson Ejuh Ab initio and density functional theory of the physico-chemical properties of pyrimethamine and sulfadoxine, thèse de doctorat / PhD Université de Yaoundé I

[177] Binmore and Daures 2007: calculus concepts and methods, Cambridge University Press, 190

[178] Neudecker H and Magnus JR. 1988. Matrix differential calculus with applications in statistics and econometrics, New York: John Willey and Sons, ISBN 978-0-471-91516,136

[179] Hui L and Jensen JH. 2002. Theoretical Chemistry Accounts; DOI 10,1007/S00214-001-0317-7

[180] Delhommelle J., Granucci G., Brenner V., Millie P., Boutin A., Fuchs A.H., 1999, A new method for deriving atomic charges and dipoles for alkanes: investigation of transferability and geometry dependence, *Mol. Phys.*, 97(10), 1117-1128.

[181] Vosko S H, Wilk L and Nusair, 1980. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, 58, 1200.

[182] Miertus S, Scrocco E, Tomasi J. 1981. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chem. Phys.* 55, 117

[183] Miertus S, Scrocco E, Tomasi J. 1982. *Chem. Phys.* 65, 187

[184] Jensen L, Swart M, Dwijen PTV and Snidjers JG, 2002. A discrete solvent reaction field model within density functional theory. *J. Chem. Phys.* 117 (7), 1001

[185] Wortmann R and Bishop DM, 1998. Effective polarizabilities and local field corrections for nonlinear optical experiments in condensed media

*J. ChemPhys* 108, 1001.

[186] Hattig C and Hess BA, 1996. *J. Chem Phys.* 105.9948

[187] Zangwill A and Soven P, 1980. Density-functional approach to local-field effects in finite systems: Photoabsorption in the rare gases. *Phys. Rev. A*21, 1561

## BIBLIOGRAPHIE

---

[188] Jensen F. 1999. Introduction to computational chemistry. John Wiley and sons, Ltd. England

[189] Forsman J.B and Frisch A, 1996. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. Gaussian, Inc Pittsburgh, PA;

[190] Gramer and Truhlar, 1999. Implicit Solvation Models: Equilibria, Structure, Spectra, and Dynamics. Chem Rev 99, 2161-2200

[191] Raman C.V. et Krishnan K.S. (1929). Raman Microscopy: Developments and Applications , Proc. Roy. Soc. Lond. 122,23.

[192] Derek A. L. , 2002. The Raman Effect : A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. Copyright (C) John Wiley and Sons Ltd ISBNs: 0-471-49028-8 .

[193] Rychlenski J. 1980. Molec. Phys. 41,833

[194] Placzek G, 1931. Z physik, 70-84

[195] Neugebauer J, Markus R, Bernd A H, 2002. Estimation of the Vibrational Contribution to the Entropy Change Associated with the Low- to High-Spin Transition in Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub> Complexes: Results Obtained by IR and Raman Spectroscopy and DFT Calculations. Journal of computational chemistry, 23(9) , 895-910.

[196] Derek AL, 1977. Raman spectroscopy ; Mc Graw-Hill : New York,31, 81-82

### Fin chap 2

[197] Jonathan P. K. D. Lead clusters: different potentials, different structures, Comp. Mater. Sci. 35, 227-231 (2006).

[198]Jonathan P. K. D. and Florent C. Entropic Effects on the Size Dependence of Cluster Structure, Phys. Rev. Lett. 86, 3570-3573 (2001)

[199] Soler J. M., Garzon I. L., and Joannopoulos J. D., "Structural patterns of unsupported gold clusters" Solid State Comm. 117, 621-625 (2001)).

[200] S. Nouemo, **J.M.B. Ndjaka** and S. Domngang. Optimization of carbon clusters using Gupta potential. Annales de la Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, Série Physique, Vol.39, No1, pages9-22, 2012.

[201] Eric J. B., Peter R. T., Ryoichi K.,and John H. W., LDA Predictions of C20 Isomerizations: Neutral and Charged Specie, J. Phys. Chem. 100, 6966 (1996).

[202] Steven H., and Roger S., optimisation of carbon cluster geometry using a genetic algorithm, J. Chem. Soc., Faraday T rans. 93, 3919-3926 (1997).

- [203] Patrick W. F. Fullerene stability and structure, *Contemporary Physics*, 37, 235 - 247 (1996)
- [204] Jean M. B.N. and Charlier J .C. Optimization of C20 isomers structure IC-85, 16pp,(2001).
- [205] David J. W. and Jonathan P. K. D., Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms, *J. Phys. Chem.*101:5111-5116 (1997)
- [206] S. Nouemo, F. Tchoffo, J.M.B. Ndjaka, S. Domngang. Global minima of iron clusters described by Gupta potential. *Journal of Taibah University for Science* 10 (2016) 430–436.
- [207] J.A. Elliott, Y. Shibuta and D.J. Wales. "Global minima of transition metal clusters described by FinnisSinclair potentials: A comparison with semi-empirical molecular orbital theory". *Philosophical magazine*. Vol. 89, Nos. 3436, 121 2009, 33113332.
- [208] P. Entel, M. E. Gruner, G. Rollmann, A. Hucht, S. Sahoo, A. T. Zayak, H. C. Herper and A. Dannenberg. First-principles investigations of multimetallic transition metal clusters. *Phil. Mag.* 88 (2008) p. 2725 .
- [209] H. Dai, A. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert and R.E. Smalley. Synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of hydrocarbons. *Chem. Phys. Lett.* 260 (1996) p.471
- [210] P. Calaminici. Trends and Perspectives in Modern Computational Science *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 253.
- [211] G. Rollmann, S. Sahoo, and P. Entel, Structure and magnetism in iron clusters , 47048
- [212] H. Purdum, P.A. Montano, G.K. Shenoy, T. Morrison. Extended-x-ray-absorption-fine-structure study of small Fe molecules isolated in solid neon. *Phys. Rev. B* 25 (1982) 4412
- [213] Q. M. Ma, Z. Xie, J.Wang, Y. Liu, and Y-C. Li, *Sol. Stat. Comm.* 142 (2007) 114
- [214] P. Ballone and R.O. Jones, *Chem. Phys. Lett.* 233 (1995) 632

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [215] J. L. Chen, C. S. Wang, K. A. Jackson, and M. R. Pederson. Clusters and Nanomaterials: Theory and Experiment. *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 6558.
- [216] M. Castro and D.R. Salahub. Dislocation core-core interaction and Peierls stress in a model hexagonal lattice *Phys. Rev. B.* 49 (1994) 11842.15
- [217] S. Yuan, Y. Kong, F. Wen, and F. Li. Structural and magnetic properties of Fe<sub>4</sub> clusters confined in carbon nanotubes. *J. Phys: Condens Matter* 19 (2007) 466203
- [218] V. Stevanovic, Z. Sljivancanin, A. Baldereschi. Catalysis by Oxide-Supported Clusters of Iridium and Rhodium: Hydrogenation of Ethene, Propene, and Toluene. *J. Phys. Chem. C* 114 (2012) 15653
- [219] Y. C. Bae, H. Osanai, V. Kumar, and Y. Kawazoe. Atomic Structures and Magnetic Behavior of Small Ruthenium Clusters, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 195413).
- [220] O. Dieguez, M. M. G. Alemany, C. Rey, P. Ordejon, and L. J. Gallego, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 205407
- [221] G.L. Gutsev and C.W. Bauschlicher Jr., Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of Fe<sub>n</sub> Clusters ( $n = 2-6$ ): A Density Functional Theory Study. *Phys. Chem. A* 107 (2003) 7013
- [222] C. Kohler, G. Seifert, and T. Frauenheim . Density functional based calculations for Fe<sub>n</sub> ( $n \leq 6$ ), *Chem. Phys.* 309 (2005) 23
- [223] Geh Wilson Ejuh, Nouemo Samuel, Chifu Ebenezer Ndikilar, Fridolin Tchangnwa Nya and Ndjaka Jean Marie. Vibrational Spectra, Electronic Structure and Properties of the Molecules Aspirin and Ibuprofen. *Journal of Advances in Physics.* Vol. 10, No. 2, August 2015, pp 2696-2714
- [224] Kim, Y., Machida, K., Taga, T., Osaki, K., 1985. Structure redetermination and packing analysis of Aspirin crystal, *Chem., Pharm. Bull.* 33(7); 2641-2647
- [225] Boczar, M., Wójcik, M.J., Szczeponek, K., Jamróz, D., Zięba, A., Kawalek, B., 2003. Infrared Spectra of Aspirin and Its Deuterated Derivative. *Chem. Phys.* 286; 63.
- [226] Andersson, M.P., and Uvdal, P., 2005. New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- $\zeta$  Basis Set 6-311+G(d,p), *J. Phys. Chem. A* 109 (12); 2937.
- [227] Binev, I.B., Stamboliyaska, B.A., Y.I. Binev Y.I., 1996. Experimental and ab initio MO studies on the IR spectra and structure of pyridinium dicyanomethylide and trimethylammonium dicyanomethylide, *J. Mol. Struct.* 378; 189.
- [228] Gabriela, M., and Aurel, P., 2014. Studies of different types of Aspirin by spectrophotometric methods. *Acta Chemica IASI*, 22(2); 155-164.

## BIBLIOGRAPHIE

---

[229] Pushpa, R., and Priya, P., 2013. Study of the spectral properties of inclusion complex of Aspirin with hydroxyl propyl  $\beta$ - cyclodextrin. *International J. Pharmaceutical and Clinical Science*, 3(4); 24-28.

[230] Renganayaki, V., Srinivasan, S., Suriya, S., 2012. Vibrational Spectroscopy Investigation on Aspirin Using SemiEmpirical Calculations. *International J. ChemTech Res.*, 4(3); 983-990.

[231] Binev, I.B., Stamboliyaska, B.A., Y.I. Binev Y.I., 1996. Experimental and ab initio MO studies on the IR spectra and structure of pyridinium dicyanomethylide and trimethylammonium dicyanomethylide, *J.Mol.Struct.* 378; 189.

[232] Perlovich, G.L., Kurkov, S.V., Hansen, L.K.R., Bauer-Brandl, A., 2004. Thermodynamics of Sublimation, Crystal Lattice Energies, and Crystal Structures of Racemates and Enantiomers: (+)- and (-)-Ibuprofen. *J. Pharmaceutical Sciences*, 93(3); 655-666

[233] Julkunen-tiitto, R., and Meier M., 1992. The enzymatic decomposition of salicin and its derivatives obtained from Salicaceae species, *J. Nat. Prod.* 55(9); 1204-12.

[234] Betz, T., Zinnab, S., Schnell, M., 2015. The shape of Ibuprofen in the gas phase. *J. Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(2015) 4538-4541.

[235] Barbara, S., Bill, G., and Peter, M., 2010. *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York.

[236] Ganesh M., and Lee, S.G., 2013; Synthesis, Characterization and Drug Release Capability of New Cost Effective Mesoporous Silica Nano Particle for Ibuprofen Drug Delivery. *International J. Control and Automation*, 6(5); 207-216.

[237] Ksenia Dolgaleva, Robert W. Boyd : Local field effects on nanostructured photonic materials ; *Optical society of America*.

[238] S. Nouemo, W.E. Geh, F. Tchoffo, **J.M.B. Ndjaka**, S. Domngang. Ab initio study of opto electric properties of the molecules pyrimethamine and sulfadoxine. *Journal of King Saud University - Science*, Volume 27, Issue 4, October 2015, Pages 349-355. Elsevier ; Source normalized

[239] Hamit, A., Champagne, B., Spassova, M., 2009. Theoretical investigation on the polarizability and second hyperpolarizability of polysilole. *Chem. Phys. Lett.* 471, 111–115

[240] Geh Wilson Ejuh, Nouemo Samuel, Tchangnwa Nya Fridolin, Ndjaka Jean Marie. Computational determination of the Electronic and Nonlinear Optical properties of the molecules 2-(4-aminophenyl) Quinoline, 4-(4-aminophenyl) Quinoline, Anthracene,

Anthraquinone and Phenanthrene. *Materials Letters*, Volume 178, 1 September 2016, Pages 221–226.

[241] D. Jacquemin, E. A. Perpète, G. Scalmani, M.J. Frisch, R. Kobayashi, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* 126(14)(2007) 14105

[242] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 33(12)(1996) 8822

[243] M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhas. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671

[244] H. Reis, M.G. Papadopoulos, P. Calaminici, K. Jug, A.M. Koster. Effects of molecular charge density polarization on X(1) and X(2): A computational study of 2-methyl-4-nitroaniline (MNA) and 4-(N,N-dimethylamino)-3-acetamidonitrobenzene (DAN), *J. Chem. Phys.* 261(2000) 359-371

[245] F.A. de Lima Ribeiro, M.M.C. Ferreira. Molecular Descriptors for Chemoinformatics. *J. Mol. Struct. (Theochem)* 663 (2003) 109-126.

[246] Q. Mang, W. Yan, M. Yu, D. Huang. Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode. *Dyes Pigments* 56(2)(2003) 145-149.

[247] A. Andréa. *Adv. Phys. Chem.* (2013) 1-8 ; <http://dx.doi.org/10.1155/2013/394697>.

[248] J. Duchesne, *Structure & Properties of Biomolecules*, Advance in chemical Physics, John Wiley. Sons. Inc. 1964, Volume 7

[249] H.M. Weisman, G.B. Sherwood, Annotated Accession list of Data compilations of the office of standard reference Data, National Bureau of standards, Washington D.C. 1970, P.20234

[250] magnetism and optics of molecular crystals, in J.W. Rohledder, R.W. Munn (Eds.) Wiley, chichester, 1992

[251] Vijayakumar, T., Hubert, J.I., Reghunadhan, N.C.P., Jayakumar, V.S., 2008. Efficient-electrons delocalization in prospective push–pull non linear optical chromophore 4-[N,N-dimethylamino]-40-nitrostilbene (DANS): a vibrational spectroscopic study. *Chem. Phys.* 343, 83

[252] Arunagiri, C., Subashini, A., Saranya, M., Thomas, M.P., 2013). Molecular structure, optimized geometry, HOMO–LUMO energy and Mulliken charges of a new schiff base 2-(naphthalen-2-yliminomethyl) phenol by ab initio and density functional theory calculations. *Ind. J. Appl. Res.*, 3(2013), 2249-555).



## BIBLIOGRAPHIE

---

[253] Arulmozhi, S., Victor, A.R.M., Madhavan, J., 2011. HOMO, LUMO analysis and first order hyperpolarizability of 2-amino-5-chlorobenzophenone using computational methods. *Chem. Sin.* 2, 158–163.

[254] Arunagiri, C., Arivazhagan, M., Subashini, A., 2011. Vibrational spectroscopic (FT-IR and FT-Raman), first-order hyperpolarizability, HOMO, LUMO, NBO, Mulliken charges and structure determination of 2-bromo-4-chlorotoluene. *Spect. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 79, 1747–1756.

[255] C. Yuksetktepe, H. Saracoglu, N. Calytkan, Y. Yilmaz, Cukurovaly, *Bull.Korean Chemi. Soc.* 31(12) (2010)3553.

[256] G.Vaubel, H. Baesler, Determination of the band gap in Anthracene, *Phys.Lett. A* 27 (6)(1968) 328-329

[257] P.L. de Andres, A. Guijarro, J.A. Verges, *Condens. Matter Mater. Sci.* 1(2011).

LISTE DE PUBLICATIONS UTILISEES DANS CETTE THESE

1. ARTICLES INDEXES DANS SCOPUS OU ELSEVIER

- Geh Wilson Ejuh, Nouemo Samuel, Tchangnwa Nya Fridolin, **Ndjaka Jean Marie**. Computational determination of the Electronic and Nonlinear Optical properties of the molecules 2-(4-aminophenyl) Quinoline, 4-(4-aminophenyl) Quinoline, Anthracene, Anthraquinone and Phenanthrene. *Materials Letters*, Volume 178, 1 September 2016, Pages 221–226. Impact Factor 2.437.
- S. Nouemo, F. Tchoffo, J.M.B. Ndjaka, S. Domngang. Global minima of iron clusters described by Gupta potential. *Journal of Taibah University for Science* 10 (2016) 430–436.
- S. Nouemo, W.E. Geh, F. Tchoffo, **J.M.B. Ndjaka**, S. Domngang. Ab initio study of opto electric properties of the molecules pyrimethamine and sulfadoxine. *Journal of King Saud University - Science*, Volume 27, Issue 4, October 2015, Pages 349-355. Elsevier; Source normalized impact per paper (SNIP) : 0.787
- Geh Wilson Ejuh, Nouemo Samuel, Chifu Ebeneazar Ndikilar, Fridolin Tchangnwa Nya and Ndjaka Jean Marie. Vibrational Spectra, Electronic Structure and Properties of the Molecules Aspirin and Ibuprofen. *Journal of Advances in Physics*. Vol. 10, No. 2, August 2015, pp 2696-2714 ; Impact factor 1.431

**2 AUTRE REVUE**

- S. Nouemo, **J.M.B. Ndjaka** and S. Domngang. Optimization of carbon clusters using Gupta potential. *Annales de la Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, Série Physique*, Vol.39, No1, pages 9-22, 2012.

**ANNEXES**

# ANNEXE : PROGRAMME FORTRAN 90 ECRIT

```
PROGRAM CLUSTERS
  IMPLICIT NONE

  INTEGER, PARAMETER :: Dim=3, Nat=4, Nran=4
  !*****CE PROGRAMME TRACE LES
  TRAJECTOIRES*****
  !##### DECLARER VOS VARIABLES ICI#####
  INCLUDE "PARAMETRE.F90"

  !=====
  !((((((((((((((((((((OUVERTURE DES FICHIERS RESULTATS))))))))))))))
  !=====

  INCLUDE "FICHIERS.F90"

  OPEN (30, file='D:/NOUEMO/data/Ca/4')
  !CALL CPU_TIME (time_end)
  !print*,time_end

  !=====6=====
```

```
!((((((((((((((((((((ENTREZ LES PARAMETRES NUMERIQUES ICI))))))))))))))
!=====
tmin=0.1D3 ; tmax=4D3
!=====
!((((((((((((((((((((CHOIX DU PROGRAMME))))))))))))))
!=====
10
PRINT*(10X,"")
PRINT*(10X,"I",54X,"I")
print*(10X,"I",8X,"TAPEZ 0 POUR INITIALISATION EN LIGNE ",10X,"I")
PRINT*(10X,"I",54X,"I")
print*(10X,"I",8X,"TAPEZ 1 POUR INITIALISATION EN MAILLE",9X,"I")
PRINT*(10X,"I",54X,"I")
print*(10X,"I",8X,"TAPEZ 2 POUR INITIALISATION EN ANNEAU ",8X,"I")
PRINT*(10X,"I",54X,"I")
print*(10X,"I",8X,"TAPEZ 3 POUR INITIALISATION EN HEXAGONE",7X,"I")
PRINT*(10X,"I",54X,"I")
print*(10X,"I",8X,"TAPEZ 4 POUR INITIALISATION EN CYL
```

```
HEX",6X,"I")
```

```

I
PRINT(10X,"I",54X,"I")
  print(10X,"I",8X,"TAPEZ 5 POUR INITIALISATION EN
CYLINDRE",7X,"I")
PRINT(10X,"I",54X,"I")
  print(10X,"I",8X,"TAPEZ 6 POUR ENTRER UNE CONFIGURATION",9X,"I")
PRINT(10X,"I",54X,"I")
  print(10X,"I",8X,"TAPEZ 7 POUR ENTRER NOEUD PAPILLON",12X,"I")
PRINT(10X,"I",54X,"I")
  print(10X,"I",8X,"TAPEZ 8 POUR UNE ENTREE ALEATOIRE",13X,"I")

```

```

1 2 3 4 5
PRINT(10X,"I",54X,"I")
  print(10X,"I",8X,"TAPEZ 9 POUR UNE ENTREE BOWL",18X,"I")
PRINT(10X,"I",54X,"I")
  print(10X,"I",8X,"TAPEZ 10 POUR INITIALISATION EN
FULLERENE",5X,"I")
PRINT(10X,"I",54X,"I")

PRINT(10X,"=====
====")
CALL TDATE (IDAY, MONTH, IYEAR)
CALL TIMDY (Ihour, MINUTE, ISEC)
  READ*,choix
  CHOIX=6
  IF (choix==0.or.choix==1) THEN
    INCLUDE "DROIT_PLAN.F90"
  ELSEIF (choix==2.or.choix==7) THEN
    INCLUDE "CERCLE.F90"
  ELSEIF (choix==3)THEN
    INCLUDE "PLANHEX.F90"
  ELSEIF (choix==4)THEN
    INCLUDE "CYLINDHEX.F90"

```

```

INCLUDE "CYLINDHEX.F90"
ELSEIF (choix==5) THEN
INCLUDE "CYLINDRE.F90"
ELSEIF (choix==8) THEN
INCLUDE "RANDOM.F90"
ELSEIF (choix==6) THEN
INCLUDE "INTER.F90"
ELSEIF (choix==9) THEN
INCLUDE "Bow1.F90"
!INCLUDE "BOL.F90"
ELSEIF (choix==10) THEN
INCLUDE "FULLEREN.F90"
END IF
05 CONTINUE
CALL RANDOM_NUMBER(Vit);
VIT=Vit*1D-16; Ecmoy=0D0

```

```

DO T=h,TMAX,h
=====
!(((((((((((((((((((( CALCULE DE LA FORCE SUR UN ATOME DONNE
))))))))))))))))
=====
DO iic=1,Nat
Cd(iic)=0D0
DO ijc=1,Nat
IF (iic/=ijc) THEN
Dis1=DIS(Pos(iic,:),Pos(ijc,))
Cd(iic)=Cd(iic)+DEXP(2*Qg*(1-Dis1))
END IF
END DO
Cd(iic)=1/DSQRT(Cd(iic))
END DO
|*****CALCULE DE FORCE*****
DO iic=1,Nat
For(iic,:)=0D0
DO ijc=1,Nat
IF (iic/=ijc) THEN

```

## ANNEXE : PROGRAMME FORTRAN 90 ECRIT

```

Dis1=DIS(Pos(iic,:),Pos(ijc,:))
Ray=LAM1*DEXP(Pg*(1-Dis1))-LAM2*Cd(iic)*DEXP(2*Qg*(1-Dis1))
For(ijc,:)=For(iic,:)+Ray*(Pos(iic,:)-Pos(ijc,:))/DIS1
END IF
END DO
END DO
|*****CALCULE DE L'ENERGIE
POTENTIELLE*****
Lam=0D0
DO ijc=1,Nat
Lam=Lam+1/Cd(ijc)
END DO

Epot=- (0.5*EPS/Ag)*Lam
Do iic=1,Nat-1
Do ijc=iic+1,Nat
DIS1=DIS(Pos(iic,:),Pos(ijc,:))
Epot=Epot+DEXP(Pg*(1-Dis1))
END DO
END DO
Epot=2*Epot*Ag
|*****CALCULE ENERGIE CINETIQUE*****

```

```

Ecin=0D0
Do iic=1,Nat

Ecin=Ecin+0.25*(Dis(VIT(iic,:),-VIT(iic,:)))**2
END DO
Ecin=0.5*Pg*Ecin/(LAM1*Ag)
Ecin=2*Ecin*Ag; Ecmoy=Ecmoy+Ecin
|
|
|(((((((((((((((((((( CALCULE DE LA NOUVELLE VITESSE ET POSITION ))))))))
|

```

```

Ac=(For-Lam3*Vit)
Pos=Pos+h*Vit+0.5*h*h*Ac; Vit=Vit+h*Ac; !PRINT*,Vit
if (t>TMIN) THEN
COMP=COMP+1
if (comp==6000) THEN
COMP=0
write(10,*)t,' ,Ecin
write(11,*)t,' ,Epot
!write(12,*)t,' ,(ECIN+EPOT)
!write(13,*)Pos(2,1)," ,Pos(2,2)," ,Pos(2,3)
!write(14,*)Pos(1,1)," ,Pos(1,2)," ,Pos(1,3)
!write(15,*)t,' ,Dis(Pos(1,:),Pos(2,:))
END IF
END IF
END DO
!DO i=1,Nat
!write(04,*)Pos(i,1)," ,Pos(i,2)," ,Pos(i,3)
!END DO
CALL RELIER(2)
Ecmoy=Ecmoy*h*Ag*Ev/(Tmax-0*Tmin)
Temp=2*Ecmoy/((3*Nat-6)*KB)

```

```
Temp=2*Ecmoy/((3*Nat-6)*KB)
```

```
PRINT(4x,"Ecin=",f12.8,2x,"Epot=",f11.6,2x,"Etot=",f11.6,2x,"Temp=",f12.4
//)',Ecin,Epot,(ECIN+EPOT),Temp
CALL TIMDY (HOUR, MINUTE, ISEC)
```

```

=====
!!!DECLARATION DES FONCTIONS ET PROCEDURES
UTILISEES*****

```

```

=====
CONTAINS
!INCLUDE "SOUSBROUTINE.F90"
!INCLUDE "RASMOL.F90"

```

```
END
```



## ANNEXE : PROGRAMME FORTRAN 90 ECRIT

```

INTEGER,PARAMETER::Dim=3,Nat=7,Nran=4
INTEGER::i,j,k,ic,jc,iic,choix,COMP,i1,i2,i3,i4,numf
INTEGER,DIMENSION(Dim)::Ni
INTEGER::IHOUR,MINUTE,ISEC,IDAY,MONTH,IYEAR

DOUBLE PRECISION,PARAMETER::Nav=6.02D26,r0=1.00D0,Ev=1.6D-
19,Kb=Ev*(8.62D-5),h=5D-3
DOUBLE
PRECISION,PARAMETER::Coef=0.6905D0,Coef1=0.93D0,Ag=0.01595D0*coef,Pg=1
0.13D0/coef1,Qg=1.3D0/Coef1,mat=12D0
DOUBLE
PRECISION,PARAMETER::Coef=10.47D0,Coef1=0.67D0,Ag=0.016699D0*coef,Pg=1
5.11940D0/coef1,Qg=1.94030D0/Coef1,mat=12D0

DOUBLE
PRECISION::time_end,t,tmin,tmax,Precision,Lam,W,ALP,LAM1,LAM2,LAM3,EPS
DOUBLE
PRECISION::Ray,tet0,tet1,phi0,pi,Dcut,Ecin,Epot,Etot,dx,dy,dz,DIS1,TEMP,Ecmoy
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(Nat,Dim)::Pos,Vit,For,Ac
DOUBLE PRECISION, DIMENSION(Nat)::Vp,Cd

```

```

DOUBLE PRECISION, DIMENSION(Dim)::rp,ra,pass,we,Lb,dr

pi=4.0*DATAN(1D0); COMP=0; Dcut=1D0+1D-1
;|EPS=0.95*Ag*Pg*DSQRT(Nat*Nat-Nat-1D0)/Qg
Precision=1.2; Lb(1)=2.0d0;Lb(2)=2.0d0 ;Lb(3)=2.0d0; EPS=3.04813D0*coef;
W=1D14; ALP=8D-13; LAM1=Ag*Pg*Nav/(mat*W*W*r0*r0);
LAM2=Qg*EPS*Nav/(mat*W*W*r0*r0); Lam3=ALP*Nav/(W*mat)
|PRINT*,lam1,lam2,lam3 ;stop
SUBROUTINECERCLE
CONTINUE
IF (choix==2) THEN
02 PRINT("ENTREZ LES NOMBRES DE CERCLES. 1 OU 2 ")
READ*,Ni(1)
Ni(2)=Nat/Ni(1);
IF ((Ni(1)*Ni(2))/=Nat) THEN
PRINT("IL DOINT ETRE UN DIVISEUR DE",i3)',Nat
GOTO 02
ELSE
tet0=2*pi/Ni(2); Ray=Dcut/(2*Dsin(0.5*tet0));iic=0
DO ic=0,Ni(1)-1
we(ic+1)=(1-2*ic)*Dcut/2

```

```

DO jc=0,Ni(2)-1
iic=iic+1

```

```

ELSEIF (choix==7) THEN
CONTINUE
Ni(2)=Nat/2
PRINT('LE NOMBRES D ATOMES DOIT ETRE DE LA FORME 2N')
tet0=2*pi/Ni(2), tet1=tet0/2, Ray=Dcut/(2*Dsin(0.5*tet0)),iic=0
DO jc=0,Ni(2)-1
iic=iic+1
Pos(iic,1)=Ray*cos(jc*tet0+tet1);
Pos(iic,2)=Ray*sin(jc*tet0+tet1),Pos(iic,3)=0D0
Pos(iic+Ni(2),1)=Dcut*(1+1/DTAN(0.5*tet0))+Pos(iic,1);
Pos(iic+Ni(2),2)=0*Dcut*(1+1/DTAN(0.5*tet0))+Pos(iic,2);Pos(iic+Ni(2),3)=0D0
write(03,*)Pos(iic,1),"Pos(iic,2)","Pos(iic,3)
write(03,*)Pos(iic+Ni(2),1),"Pos(iic+Ni(2),2)","Pos(iic+Ni(2),3)
END DO
CALL RELIER(1)
END IF
GOTO 05
SUBROUTINECAGE
CONTINUE
PRINT(8x,"AVANT DE CONTINUER, VERIFIEZ QUE Nat=",i3,2x,"PEUT
"/),Nat

```

```

PRINT(8x,"SE METTRE SOUS LA FORME SUIVANTE: 6N*N+2)/')
Ni(1)=DSQRT((Nat-2)/6D0);
IF (ABS((6*Ni(1)*Ni(1)+2-Nat))>0) THEN
PRINT(6x,"LA CONFIGURATION EST IMPOSSIBLE AVEC CE
CHOIX",i3),Nat
STOP
ELSE
i1=0
DO i=0,Ni(1)
DO j=0,Ni(1)
i1=i1+1
Pos(i1,1)=Ni(1)*Dcut; Pos(i1,2)=i*Dcut;Pos(i1,3)=j*Dcut
WRITE(03,*)Pos(i1,1),"Pos(i1,2)","Pos(i1,3)
END DO
END DO
DO i=0,Ni(1)

```

```

DO j=0,Ni(1)
i1=i1+1
Pos(i1,1)=0D0; Pos(i1,2)=i*Dcut; Pos(i1,3)=j*Dcut
WRITE(03,*)Pos(i1,1),"Pos(i1,2)","Pos(i1,3)
END DO
END DO

DO i=1,Ni(1)-1
DO j=0,Ni(1)
i1=i1+1
Pos(i1,1)=i*Dcut; Pos(i1,2)=Ni(1)*Dcut; Pos(i1,3)=j*Dcut
WRITE(03,*)Pos(i1,1),"Pos(i1,2)","Pos(i1,3)
END DO
END DO
DO i=1,Ni(1)-1
DO j=0,Ni(1)
i1=i1+1
Pos(i1,1)=i*Dcut; Pos(i1,2)=0D0; Pos(i1,3)=j*Dcut
WRITE(03,*)Pos(i1,1),"Pos(i1,2)","Pos(i1,3)
END DO
END DO

```

```

DO i=1,Ni(1)-1
DO j=1,Ni(1)-1
i1=i1+1
Pos(i1,3)=Ni(1)*Dcut; Pos(i1,2)=i*Dcut; Pos(i1,1)=j*Dcut
WRITE(03,*)Pos(i1,1),"Pos(i1,2)","Pos(i1,3)
END DO
END DO
DO i=1,Ni(1)-1
DO j=1,Ni(1)-1
i1=i1+1
Pos(i1,3)=0D0; Pos(i1,2)=i*Dcut; Pos(i1,1)=j*Dcut
WRITE(03,*)Pos(i1,1),"Pos(i1,2)","Pos(i1,3)
END DO
END DO
CALL RELIER(1)
END IF
GOTO 05
SUBROUTINE CYLINDRE
CONTINUE
03 PRINT '(6x,"ENTREZ LES NOMBRES DE TOURS")'
READ *, Ni(3)
Ni(2)=Nat/Ni(3); Ray=0.5*min(Lb(1),Lb(2)); tet0=2*pi/Ni(2)

```

ANNEXE : PROGRAMME FORTRAN 90 ECRIT

```
IF ((Ni(3)*Ni(2))/=Nat) THEN
```

```

I
PRINT'(6x,"IL DOINT ETRE UN DIVISEUR DE",i3)',Nat
GOTO 03
END IF
DO k=0,Ni(3)-1
we=0.0; we(3)=K*Lb(3)/(Ni(3)-1)
DO j=0,Ni(2)-1
i1=Ni(2)*k+j+1
Pos(i1,1)=we(1)+Ray*cos(j*tet0);
Pos(i1,2)=we(2)+Ray*sin(j*tet0);Pos(i1,3)=we(3)

```

```

write(03,*)Pos(i1,1),"",Pos(i1,2),"",Pos(i1,3)
END DO
END DO
CALL RELIER(1)
ELSEIF (choix==7)THEN
DO i=1,Nat
DO j=1,Dim
CALL RANDOM_NUMBER(Ray)
Pos(i,j)=2*Lb(j)*(0.5-Ray)
END DO
write(03,*)Pos(i,1),"",Pos(i,2),"",Pos(i,3)
END DO
CALL RELIER(1)
GOTO 05
SUBROUTINE ULLERENE

CONTINUE
11 PRINT'(10x,"ENTREZ LE NOMBRE INITIAL D ATOMES ")
READ*,Ni(1)
Ni(2)=Nat/Ni(1),
IF ((Ni(1)*Ni(2))/=Nat) THEN |

```

```
PRINT(6x,"IL DOINT ETRE UN DIVISEUR DE",i3)',Nat
GOTO 03
END IF
DO k=0,Ni(3)-1
  we=0.0; we(3)=K*Lb(3)/(Ni(3)-1)
  DO j=0,Ni(2)-1
    i1=Ni(2)*k+j+1
    Pos(i1,1)=we(1)+Ray*cos(j*tet0);
    Pos(i1,2)=we(2)+Ray*sin(j*tet0);Pos(i1,3)=we(3)
    write(03,*)Pos(i1,1),"Pos(i1,2)","Pos(i1,3)
  END DO
END DO
CALL RELIER(1)
ELSEIF (choix==7) THEN
  DO i=1,Nat
    DO j=1,Dim
      CALL RANDOM_NUMBER(Ray)
      Pos(i,j)=2*Lb(j)*(0.5-Ray)
    END DO
    write(03,*)Pos(i,1),"Pos(i,2)","Pos(i,3)
  END DO
```

I

```

CALL RELIER(1)
GOTO 05
SUBROUTINE ULLERENE

CONTINUE
11 PRINT'(10x,"ENTREZ LE NOMBRE INITIAL D ATOMES "')
READ* Ni(1)
Ni(2)=Nat/Ni(1);
IF ((Ni(1)*Ni(2))/=Nat) THEN
PRINT("IL DOINT ETRE UN DIVISEUR DE",i3)',Nat
GOTO 03

tet0=2*pi/Ni(1), Ray=2*Dcut, phi0=DAsin(Dcut/(2*Ray*Dsin(0.5*tet0))) ;iic=0
DO jc=0,Ni(1)-1
iic=iic+1
Pos(iic,1)=Ray*cos(jc*tet0)*sin(phi0);
Pos(iic,2)=Ray*sin(jc*tet0)*sin(phi0),Pos(iic,3)=cos(phi0)
write(03,*)Pos(iic,1),"Pos(iic,2)","Pos(iic,3)
END DO
tet0=2*pi/Ni(1), phi0=phi0+2*DAsin(Dcut/(2*Ray)) !+Dcut
DO jc=0,Ni(1)-1

```

```

iic=iic+1
Pos(iic,1)=Ray*cos(jc*tet0)*sin(phi0);
Pos(iic,2)=Ray*sin(jc*tet0)*sin(phi0);Pos(iic,3)=cos(phi0)

```

```

write(03,*)Pos(iic,1),"Pos(iic,2)","Pos(iic,3)
END DO

tet0=tet0/3; dx=DAtan(cos(tet0)*tan(phi0)); dy=1/DSQRT(1-
(sin(tet0)*sin(phi0))**2)
phi0=dx+DACOS(dy*(1-0.5*(Dcut/Ray)**2))
DO jc=0,(3*Ni(1))-1

```

ANNEXE : PROGRAMME FORTRAN 90 ECRIT

```

IF ((3*(jc/3))/=jc) THEN
  iic=iic+1
  Pos(iic,1)=Ray*cos(jc*tet0)*sin(phi0);
  Pos(iic,2)=Ray*sin(jc*tet0)*sin(phi0);Pos(iic,3)=cos(phi0)
  write(03,*)Pos(iic,1),"Pos(iic,2)","Pos(iic,3)
  END IF
  END DO

tet0=2*pi/Ni(1); phi0=D*Asin(Dcut/(2*Ray*Dsin(0.5*tet0)))
DO jc=0,Ni(1)-1
  iic=iic+1
  Pos(iic,1)=Ray*cos(jc*tet0)*sin(phi0);
  Pos(iic,2)=Ray*sin(jc*tet0)*sin(phi0);Pos(iic,3)=-cos(phi0)
  write(03,*)Pos(iic,1),"Pos(iic,2)","Pos(iic,3)
  END DO
tet0=2*pi/Ni(1); phi0=phi0+2*D*Asin(Dcut/(2*Ray)) !+Dcut
DO jc=0,Ni(1)-1
  iic=iic+1
  Pos(iic,1)=Ray*cos(jc*tet0)*sin(phi0); |

```

```

  iic=iic+1
  Pos(iic,1)=Ray*cos(jc*tet0)*sin(phi0);
  Pos(iic,2)=Ray*sin(jc*tet0)*sin(phi0);Pos(iic,3)=-cos(phi0)
  write(03,*)Pos(iic,1),"Pos(iic,2)","Pos(iic,3)
  END IF
  END DO

CALL RELIER(1)

STOP
GOTO 05

```