

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ DE SAIDA-DR.TAHAR MOULAY



FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE
MÉMOIRE

Présenté Par
BOUABBACI HAYET

EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE

SPÉCIALITÉ : CHIMIE THÉORIQUE ET COMPUTATIONNELLE

Thème

Etude des interactions intermoléculaires dans les produits de la réaction de l'adénine avec l'acide sélénique

Soutenu 15/07/2021 devant le jury composé de :

Président : Noureddine Doumi	MCB	Université de saida
Encadreur : Rahmouni Ali	Professeur	Université de saida
Examineur : Ariche Berken	MCA	Université de saida
Examineur : Mostefai Asmaa	Professeur	Université de saida

Année Universitaire :2021-2022

DÉDICACE

A mes chères partants

A mes chères soeurs et mes chers frères
pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral

A tous mes amis

REMERCIEMENT

Tout d'abord je tiens à remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté, le courage et la patience pour mener à terme ma formation et pourvoir réaliser ce travail de recherche.

J'exprime mes vifs remerciements, ma profonde gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur Monsieur Rahmouni Ali, professeur de l'Université de Saida qui est à l'origine de cette étude. Je souhaiterais ici lui témoigner ma sincère reconnaissance pour le temps qu'il m'a consacré et la patience avec laquelle il a accompagné mon travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Doumi Noureddine maître de conférences B à l'université de saïda pour avoir accepté de présider le jury de mon mémoire de master.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Ariche Berkan maître de conférences A à l'université de saïda qui ont accepté de juger ce travail.

Mes remerciement Madame Mostefai Asmaa professeur de l'université de saïda. J'adresse mes remerciements à Mademoiselle Mostefai Asma, professeur à l'Université de Saïda.

Merci enfin à tous ceux qui, de près ou de loin, nous ont aidé et donc on contribue au succès de ce travail.

ABBREVIATIONS

CC	La méthode du cluster couplé
CI	Configuration interaction
GTO	Les orbitales de type gaussien
LCAO	Combinaison linéaire de orbitale atomiques
MP	La théorie de la perturbation de Moller-plesset
RHF	Restricted Hartree-Fock
STO	Les orbitales de type slater
UHF	Urestricted Hartree-Fock
BSSE	Erreurs de superposition de base

Table des matières

1	Généralités	3
1.1	Les méthodes de calcul de chimie quantique	3
1.2	Optimisation de géométrie :	6
1.3	Les matériaux hybride de l'adénine	6
1.4	composé hybride de adénine	7
1.5	Site préférentiel de protonation de l'adénine	8
2	Les interactions intermoléculaires	11
2.1	Les termes des interactions intermoléculaires	11
2.1.1	Terme électrostatique :	11
2.1.2	Terme induction	12
2.1.3	Terme répulsion	12
2.1.4	Terme de dispersion	13
2.2	Traitement des interactions intermoléculaires par des méthode de chimie quantique	13
2.3	La méthode de supermoléculaire :	14
2.3.1	Méthode de correction de la BSSE	15
2.4	Méthode des perturbations	15
2.4.1	Méthode de perturbation de Raileyt schrodinger	15
2.4.2	Hamiltonien de perturbation dans le cas de l'interaction entre deux molécules A et B	17
2.4.3	Méthode des perturbations à grandes distances	17
2.4.4	Méthodes de perturbation généralisées	19
2.5	Formule analytique des termes d'interactions	19
2.5.1	Terme électrostatique	20
2.5.2	Terme induction	20
2.5.3	Terme répulsion	20
2.5.4	Terme dispersion	20
2.6	La liaison hydrogène	21
3	Etudes des interactions intermoléculaires de $C_5N_5H_6$ avec $HS_eO_3^-$ et $HSe_2O_5^-$	23
3.1	Introduction	23
3.2	Détails des calculs	24
3.3	Structure et propriétés d'adénine protoné ($C_5N_5H_6$)	25
3.4	Structure et propriétés de $HSeO_3^-$ (hydrogénosélénite)	29
3.5	Structure et propriétés des $HSe_2O_5^-$	31

3.6	Interaction de l'adénine protonée avec $HSeO_3^-$	33
3.6.1	Energie interaction intermoléculaire	39
3.6.2	Transfert de charge	42
3.7	Interaction de l'adénine protonée avec $HSe_2O_5^-$	43
3.7.1	Energie d'interaction	45
3.7.2	Transfert de charge	47

Table des figures

1.1 Les deux phase A et B	6
1.2 La géométrie optimale de l'adénine	7
1.3 L'interaction entre adenine et thymine	8
1.4 composé de l'adénine protoné	10
2.1 La variation de l'énergie de répulsion en fonction de la distance intermolé- culaire	13
2.2 la liaison hydrogène	21
2.3 La liaison hydrogène entre Adénine-Thymine	22
3.1 composé (II) adeninium hydrogen selenite	24
3.2 composé (I) adeninium hydrogen diselenite	24
3.3 Adénine protonée avec numéro atomique	25
3.4 La géométrie de $HSeO_3^-$ avec numéro atomique	29
3.5 La géométrie de $HSe_2O_5^-$ avec numéro atomique	31
3.6 orientation 1 dans le composé (II)	34
3.7 orientation 2 dans le composé (II)	35
3.8 orientation 3 dans le composé (II)	36
3.9 orientation 4 dans le composé (II)	37
3.10 orientation 5 dans le composé (II)	38
3.11 orientation 6 dans le composé (II)	39
3.12 Orientation 1 dans le composé (I)	43
3.13 Orientation 2 dans le composé (I)	44
3.14 Orientation 3 dans le composé (I)	44
3.15 Orientation 4 dans le composé (I)	45

Liste des tableaux

1.1	Relative (kcal/mol) et totale (au entre parenthèses) énergies libres de Gibbs de l'adénine à 298,15 K	9
1.2	La différence ente les valeur de PA (Kcal/mol)	10
3.1	Les paramètres géométriques d'adénine,les distances en(angstrom) et angle en (degrés)	25
3.2	l'erreur relative entre mon résultats théoriques et de résultat théorique de [20] et expérimentaux [18] (%)	26
3.3	l'erreur relative entre mon résultat, les résultats théoriques et expérimentaux de [20] (%)	26
3.4	Énergies en (ua) des orbitales moléculaires frontières de l'adénine protoné	27
3.5	Les charge de Mulliken en (ua) de adénine protoné	28
3.6	La différence entre mon résultat théorie et expérimental [18] de $HSeO_3^-$	29
3.7	Les erreurs relatives entre mon résultats théorie et expérimental [18] de $HSeO_3^-$ (%)	30
3.8	Les énergies des orbital frontière (FMO) de $HSeO_3^-$	30
3.9	Les charge de Mulliken en (ua) de $HSeO_3^-$	31
3.10	La différence entre entre mon résultats théorie et expérimental de $HSe_2O_5^-$	32
3.11	Les erreurs relatives entre mon résultats théorie et expérimental de $HSe_2O_5^-$ (%)	32
3.12	Les énergies des orbital frontière (FMO) de $HSe_2O_5^-$	32
3.13	Les charges de Mulliken de $HSe_2O_5^-$	33
3.14	Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 1 dans le composé (II) (Angstroms)	34
3.15	Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 2 (Angstroms) dans le composé (II)	35
3.16	Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 3 (Angstroms) dans le composé (II)	36
3.17	Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 4 (Angstroms) dans le composé (II)	37
3.18	Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 5 (Angstroms) dans le composé (II)	38
3.19	Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 6 (Angstroms) dans le composé (II)	39
3.20	résultat des E_{int} avec la méthode HF de dimère (SeO_3H)-(C ₅ N ₅ H ₆)	40
3.21	résultat des E_{int} (corrige) avec la méthode HF de dimère (SeO_3H)-(C ₅ N ₅ H ₆)	40

3.22	résultat des E_{int} avec la méthode MP2 de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$	40
3.23	résultat des E_{int} (corrige) avec la méthode MP2 de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$	40
3.24	résultat des E_{int} avec la méthode CCSD de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$	41
3.25	résultat des E_{int} (corrige) avec la méthode CCSD de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$	41
3.26	Les résultat de BSSE de $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$	41
3.27	Charges atomiques de Mulliken du dimère dans l'orientation 1 et des monomères isolés du composé (II)	42
3.28	La différence entre les orientation de composé (I)	43
3.29	E_{int} des orientation de dimère $(HSe_2O_5)-(C_5N_5H_6)$ avec la méthode HF	45
3.30	E_{int} (corrige) des orientation de dimère $(HSe_2O_5)-(C_5N_5H_6)$ avec la méthode HF	45
3.31	E_{int} des orientation des orientation de dimère $(HSe_2O_5)-(C_5N_5H_6)$ avec la méthode MP2	46
3.32	E_{int} (corrige) des orientation de dimère $(HSe_2O_5)-(C_5N_5H_6)$ avec la méthode MP2	46
3.33	E_{int} des orientation de dimère $(HSe_2O_5)-(C_5N_5H_6)$ avec la méthode CCSD	46
3.34	E_{int} (corrige) des orientation de dimère $(HSe_2O_5)-(C_5N_5H_6)$ avec la méthode CCSD	46
3.35	Les résultat de BSSE des orientation de composé (I)	47
3.36	Charges atomiques de Mulliken du dimère dans l'orientation 1 et des monomères isolés du composé (I)	48

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Sanchez a défini les matériaux hybrides comme des matériaux constitués au moins d'une phase organique et une phase inorganique. Les matériaux hybrides sont classés en fonction de la nature des forces d'interactions entre les deux phases. Les matériaux hybrides de classe I sont ceux dont la stabilité est due à de faibles interactions entre les deux phases, telles que les forces de Van der Waals, liaison hydrogène ou des interactions électrostatiques. Les matériaux hybrides de classe II sont ceux dont la cohésion entre les phases est assurée par des interactions covalentes fortes. [1] Les premiers matériaux hybrides étaient les peintures faites à partir de composantes inorganique et organique et qui ont été utilisés il y a des milliers d'années.

Dans ce travail les matériaux hybrides sont : $(SeO_3H-C_5N_5H_6)$ et $(Se_2O_5H-C_5N_5H_6)$ dont la phase inorganique est SeO_3H pour le premier et Se_2O_5H pour le deuxième. La phase organique était commune aux deux matériaux et qui sont $C_5N_5H_6$. Il s'agit de nouveaux composés hybrides obtenus par le groupe l'Environnement et Structures Moléculaires, Université de Constantine, Algérie. Ce sont les produits de la réaction entre l'adénine avec l'acide sélénieux. Avant la cristallisation il y a eu un transfert de proton de l'acide inorganique vers la base organique. Pour obtenir $[(C_5H_6N_5)^+ (HSe_2O_5)^-]$ qui est nommé l'hydrogénodisélénite d'adénium et que nous repérons par I, deux molécules d'acide libèrent un proton et une molécule d'eau. Pour obtenir $[(C_5H_6N_5)^+ (HSeO_3)^-]$ nommé l'hydrogénosélénite d'adénium et que nous repérons par II, une molécule d'acide libère un proton. Les deux composés hybrides organiques-inorganiques à base d'adénium I et II ont été caractérisés par des analyses XRD monocristallines.

L'objectif principal des travaux de ce mémoire est d'identifier et de comprendre les principales causes des organisations spécifiques des deux phases et de stabilité dans chaque matériaux. Pour atteindre cet objectif des calculs de chimie quantique aux niveaux HF, MP2 et CCSD ont été réalisés. Les résultats de ces calculs ont été analysés pour étudier les propriétés structurales et électroniques des composés organiques et inorganiques ainsi que les interactions entre eux.

Ce mémoire est décomposé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous présentons des aspects généraux des méthodes de calcul de chimie quantique. Une importante partie de ce chapitre est consacrée aux matériaux hybrides.

Le second chapitre donne quelques détails sur les concepts d'interactions intermoléculaires et l'application des méthodes de chimie quantique pour l'évaluation de leurs énergies. On y aborde la méthode de supermoléculaire, la méthode de la perturbation à grande distances et la méthode des perturbation généralisées.

Le chapitre III présente les principaux résultats des calculs de chimie quantique réalisés

sur les monomères et dimères des composés I et II.

Dans la conclusion qui termine ce mémoire, nous avons résumé les principales constatations faites à partir des résultats obtenus.

Chapitre 1

Généralités

1.1 Les méthodes de calcul de chimie quantique

Un système moléculaire est décrit par la fonction d'onde totale qui est donnée par résoudre l'équation de Schrödinger [2]. En mécanique quantique, aucune solution analytique précise n'est donnée pour un système contenant plus de deux particules [3], et pour approcher la solution exacte de cette équation nous utilisons des approximations : la première s'appelle approximation de Born-Oppenheimer [4]. Max Born et Robert Oppenheimer en 1927 ont supposé les noyaux immobiles devant les électrons, cette approximation permet d'écrire la fonction d'onde totale sous forme d'un produit de deux fonctions d'onde, l'une dépendant des coordonnées des noyaux et l'autre dépendant de celles des électrons, après avoir séparé les variables nucléaires et les variables électroniques on cherche une séparation entre les variables électroniques. En effet le terme de la répulsion électronique ne s'écrit pas sous la forme d'une somme de termes dépendants chacun des coordonnées d'un seul électron, alors on remplace ce terme par un terme approximatif permettant une séparation entre les électrons, on appelle ce type d'approximation l'approximation de l'électron indépendant. On considère que la fonction d'onde électronique totale est le produit des fonctions d'onde de chaque électron et qu'on appelle orbitale.

Les électrons ont un mouvement de spin dont les coordonnées sont indépendantes de ceux du mouvement dans l'espace et la fonction d'onde totale indépendante du temps d'un électron est le produit d'une fonction spatiale et une fonction de spin, qu'on appelle spin-orbital. D'après Pauli la fonction d'onde de plusieurs électrons doit être antisymétrique par rapport à la permutation entre deux d'entre eux, mais cette condition n'est pas vérifiée par le produit de spin-orbitales. Pour respecter le principe de Pauli, on utilise une combinaison de produits de spin orbital. On appelle ce développement un déterminant de Slater. [5]

La méthode de base en chimie quantique est la méthode de Hartree-Fock. La méthode de Hartree-Fock est une méthode variationnelle, la fonction d'onde de cette méthode peut être considérée comme le produit de fonctions mono-électroniques, cette fonction ne satisfait pas au principe de Pauli que satisfait la fonction d'onde décrivant un système multiélectronique et qui doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Les orbitales moléculaires sont écrites sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, cette dernière approximation est désignée par le terme LCAO. Il y a deux types de méthode Hartree-Fock, la première qui s'appelle :

La méthode Hartree-Fock restreinte ou en anglais "Restricted Hartree-Fock" (RHF), elle n'est appliquée qu'au systèmes à couches fermées. Dans ce type ont considéré que les deux spin orbitales α et β on la même partie d'espace. Le deuxième type s'appelle méthode Hartree-Fock non restreinte ou en anglais "Unrestricted Hartree-Fock" (UHF). Ce type de méthode s'applique aussi au système à couches ouvertes, les spins orbital α et β dans ce type ont les parties d'espace différentes [6].

Dans le cadre Hartree-Fock les interactions électrostatiques entre un électron et les autres électrons sont remplacées par les interactions entre cet électron et le champ électrostatique qui crée par tous les électrons, cette approximation ne tient pas compte des effets du mouvement d'un électron sur le mouvement d'un autre électron. L'interdépendance entre les mouvements de deux électrons et s'appelle la corrélation électronique. L'énergie de corrélation électronique est la différence entre l'énergie exacte et l'énergie à la limite Hartree-Fock. La méthode Hartree-Fock repose directement sur la forme de combinaison linéaire définie par l'approximation LCAO [7], par conséquent l'énergie de Hartree-Fock dépend de la façon dont on écrit les orbitales atomiques. Plus le nombre de fonctions décrivant les orbitales atomiques est grand plus l'énergie Hartree-Fock diminue pour finalement atteindre une limite que l'un appelle la limite de Hartree-Fock lorsque ce nombre est infini [8].

Pour un calcul Hartree-Fock ab initio on a besoin de définir la géométrie des molécules, c'est-à-dire les positions des noyaux et les fonctions qui représente les orbitales atomiques sur les quelle en développer les orbitales moléculaires. Cet ensemble fonctions est connue sous le nom "ensemble de fonctions de base". Il y a deux sortes de fonctions de base, le premier type de base sont les orbitales de type Slater STO, et le second type de bases notées GTO pour "Gaussian Type Orbitale" proposé par Boys. En pratique les orbitales atomiques OA de Slater (STO) sont approchées par une combinaison de plusieurs OA gaussiennes (GTO). La plus simple est la base STO-3G qui signifie que les orbitales de type Slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes, dans cette base on utilise les 3 gaussiennes pour approcher chacune les orbitales de type Slater mais le calcul serait plus long sans pour autant augmenter fortement la précision des résultats. Il existe d'autre base comme la base 6-31G, le nombre 6 correspondent au nombre de primitive gaussiennes qui seront utilisées pour décrire les orbitales de cœur des atomes lourds (autre que l'hydrogène), et le chiffre 31 correspondent au nombre de fonction de bases qui seront utilisées pour décrire les orbitales de valence, il s'agit ici de double zéta, c'est-à-dire deux chiffres indiquant deux fonctions. Deux autre type de fonction sont classiquement ajoutées à ces bases, qui permettent notamment une meilleure représentation des systèmes chargés ou radicalaires sont :

- Fonction de polarisation : le but de ces orbitales est de décrire une modification de la forme de la densité électronique autour d'un noyau. Pratiquement, il s'agit de modifier la forme des orbitales atomiques. Pour cela, il suffit d'ajouter des orbitales de type (p) aux atomes d'hydrogène, des orbitales de type (d) au carbone. Pratiquement, à la base considéré, nous rajouterons une (*) pour indiquer l'ajout des ces orbitales de polarisation. Par exemple :
6 - 31G* :ajout d'une orbitale d pour les éléments de la deuxième ligne et d'une orbitale de type (f) pour les métaux de transition.
6 - 31G** :de même que ci-dessus plus ajout d'une orbitale de type (p) pour les

atomes d'hydrogène.

- Fonction diffuse : le but de ces orbitales est de décrire une modification de la densité électronique à longue distance du noyau. Ceci est particulièrement vrai pour les atomes chargés ou radicalaire pour lesquels ces électrons sont généralement localisés dans des orbitales plus diffuses. Pratiquement, à la base considérée, nous rajouterons un (+) pour indiquer l'ajout des ces orbitales diffuses. Par exemple :
6-31G+ : orbitales diffuses ajoutées sur les atomes lourds.
6-31G++ : ajout supplémentaires sur les atomes d'hydrogène.

Les bases qui commencent avec cc-p, pour corrélation consistant polarized, elles sont double/triple/quadruple/quintuple, pour les orbitales de valence seulement (le V est pour valence) et incluent successivement des couches des fonctions de polarisation (corrélées) de plus en plus grandes (d, f, g, etc.) qui peuvent permettre la convergence de l'énergie électronique vers la limite de base complète. Cette base appelle aussi par les bases de corrélation de Dunning. On pourra citer comme exemple :

cc-PVDZ : Double

cc-PVTZ : Triple

cc-PVQZ : Quadruple

aug-cc-PVDZ : versions « augmentées » des bases précédentes avec l'ajout de fonctions diffuses.[\[9\]](#)

La recherche d'une base plus faible et plus pratique reste toujours un centre d'intérêt de première importance des chimistes théoriciens.

Le but de la méthode "Post-Hartree-Fock" est de calculer une partie de la corrélation électronique qui n'est pas donnée par la méthode Hartree-Fock. Cette corrélation électronique est estimée dans les méthodes Post-Hartree-Fock soit comme une perturbation, soit des interactions de plusieurs configurations du modèle Hartree-Fock. Les méthodes Post-Hartree-Fock sont deux types. Celles du premier reposent sur l'application du principe variationnel comme la méthode d'interaction de configuration CI ou full-CI, donc, une méthode variationnelle où la fonction d'essai, est la combinaison linéaire de déterminants de Slater, on recherche alors les coefficients de développement. Cette méthode demande beaucoup de ressources informatiques. Celles du deuxième type sont des méthodes perturbatives comme les méthodes de perturbation Moller-Plesset (MP), elles reposent sur la théorie des perturbations. Les niveaux de calcul sont indiqué par le signe MPn ou n est l'ordre de la correction. Celle à ordre 1 correspond à énergie de Hartree-Fock [\[10\]](#). L'autre méthode de perturbation est la méthode de Clusters Couplés (CC) qui a été connue grâce à Cizek(1966,1969). La méthode (CC) est aujourd'hui largement reconnue comme l'outil le plus puissant pour une description précise de la corrélation d'électrons dans les atomes et les molécules. Les calculs avec cette méthode sont réalisable pour les molécules de petites de tailles moyennes. Les abréviations pour les différents types de méthode CC sont en général :

— S :pour les simple excitations

— D :pour les doubles excitations

— T :pour les triples excitations

Le T dans CCSD(T) est entre parenthèse, pour indiquer que les contributions des triples excitations sont incluse par la méthode des perturbation .

1.2 Optimisation de géométrie :

L'optimisation de géométrie, est une recherche de géométrie optimale qui à énergie optimale. On commence par déterminer la fonction d'onde et l'énergie de géométrie de départ, puis on recherche de nouvelles géométries qui prennent une énergie de plus en plus optimale. Après la détermination de la fonction et l'énergie de géométrie de départ, des points de la surface de potentiel sont générés de façons à atteindre une énergie optimale. Parmi les algorithmes qui exécutent cette tâche il y a des algorithmes qui sont basés sur le gradient tel que l'algorithme de Berny qui est implémenté dans le code GAUSSIAN. Cet algorithme permet une optimisation locale, c'est-à-dire rechercher l'optimum plus proche de la géométrie de départ, ainsi le résultat d'optimisation dépend fortement de géométrie de départ.

Par ailleurs la géométrie obtenue par optimisations ne correspond pas uniquement à une énergie minimale, elle peut être un minimum, un maximum ou un point selle de la surface de potentiel. Pour différencier entre, ces trois types de points, on calcule la deuxième dérivée, c'est ce qu'on obtient par les calculs de fréquences : un minimum correspond à une dérivée seconde positive et donc des fréquences réelles, un maximum correspond à des dérivées secondes négatives et donc des fréquences imaginaires. Les points selle correspondent à un mélange entre dérivées positives et négatives, parmi ces points selles il y a les états de transition qui ont une seule fréquence imaginaire. [11]

1.3 Les matériaux hybride de l'adénine

Sanchez défini des matériaux hybrides comme des matériaux constitués au moins d'une phase organique et une phase inorganique [12]. Une classification simple de ces composés basée sur la nature de l'interaction entre les composants organiques et inorganiques a été proposée. Le premier type correspond à un système dans lequel les deux phases ne sont reliées que par des interactions faibles (telles que les interactions de van der Waals, les liaisons hydrogène ou les forces électrostatiques). Dans la deuxième type, les composants organiques et inorganiques sont reliés par des liaisons chimiques fortes, tels que les liaisons covalentes [13].

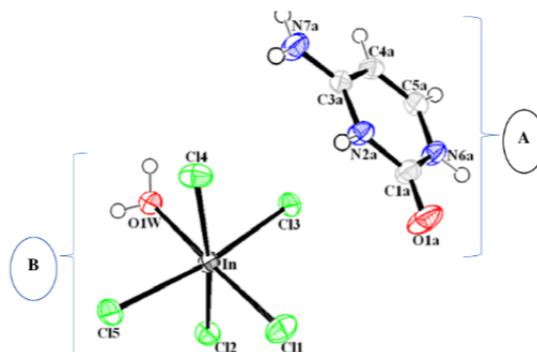


FIGURE 1.1 – Les deux phase A et B

La figure [1.1] présente un exemple de matériaux hybride où A est la phase organique est

la cytosine monoprotonée, et B la phase inorganique est le aquapentachloridoindate(III) [14].

1.4 composé hybride de adénine

Adénine a été découverte par Albrecht Kossel, est une base de type azotées, est une dérivée de pyrimidine et de purine, avec une formule brute $C_5H_5N_5$. Le point de fusion de l'adénine se situe entre 360 et 365 °C. Il s'agit d'un point de fusion relativement élevé pour un composé organique. Cela s'explique entre autres par l'organisation spatiale des molécules les unes par rapport aux autres dans le solide. En fait, ces molécules ont des sites accepteurs et donneurs de liaisons hydrogène, elles participent donc à plusieurs de ces liaisons. Les molécules d'adénine sont donc associées en « réseau », retenues fortement les unes aux autres par ces liaisons hydrogène [15].

Parmi les avantages de l'adénine pour notre corps est le fait qu'elle favorise la production de globules blancs. L'adénine est donnée la forme plus stable de l'ADN et l'ARN [16].

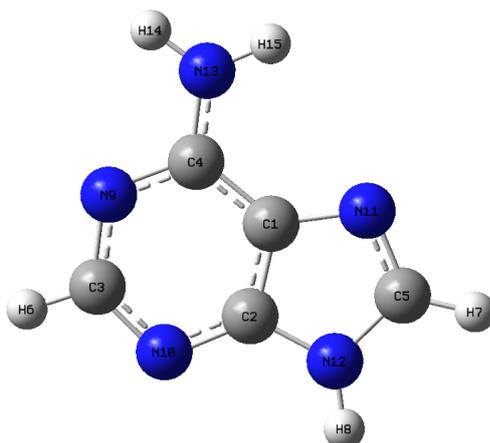


FIGURE 1.2 – La géométrie optimale de l'adénine

De nos-jours on voit de plus en plus d'études sur l'interaction entre adénine et d'autres composés. Des chercheurs en biologie ont étudié les bases nucléiques et ont montré que l'adénine est une base nucléique complémentaire, en effet cette complémentarité s'observe principalement dans les acides nucléiques où l'adénine se lie par deux liaisons hydrogène avec la thymine dans l'ADN ou l'uracile dans l'ARN. Comme le montre la figure 1.3. [17]

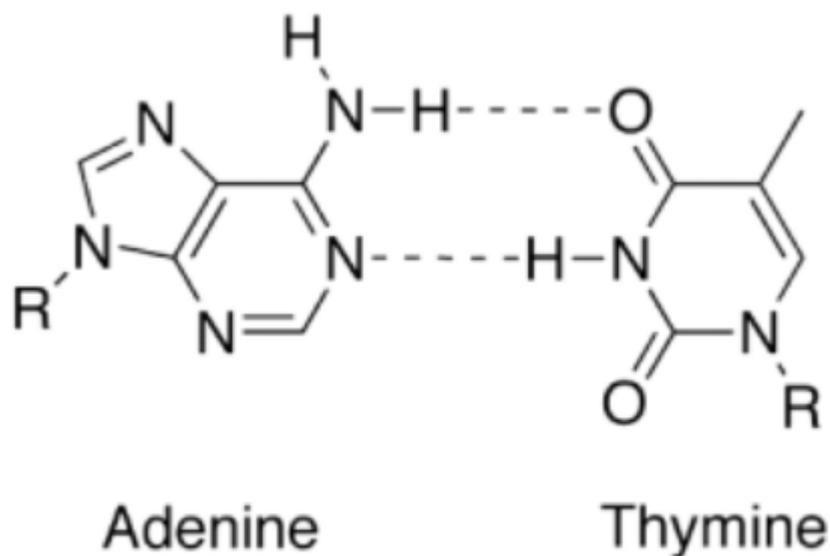


FIGURE 1.3 – L'interaction entre adenine et thymine

Les travaux de mon mémoire de fin d'études font suite aux études publiées par de Radhwane Takouachet. Ils ont déterminé la structure de deux nouveaux composés hybrides à base d'adéninium formés avec de l'acide sélénieux : l'hydrogénosélénite d'adéninium (I) et l'hydrogénosélénite d'adéninium (II). Les cristaux des deux composés (I) et (II) ont été obtenus par la même réaction chimique. Des quantités équimillimolaires (environ 1 mmol), de l'adénine et l'acide sélénieux, ont été dissoutes dans l'eau (25 ml). Après une agitation continue pendant 1h, la solution résultante a été évaporée à température ambiante. Les cristaux de $[(C_5H_6N_5) + (HSe_2O_5)^-]$ (I) en la forme prismatique et ceux de $[(C_5H_6N_5) + (HSeO_3)^-]$ (II) en la forme de l'aiguille ont été isolés après cinq semaines. À partir d'études expérimentales et théoriques les auteurs ont conclu qu'il y a eu un transfert de proton de l'acide inorganique vers là-bas organique.

À cause de sa faible densité électronique la position de l'atome d'hydrogène n'est pas attribuable à partir des résultats RX et ont fait recourt à des résultats de diffusion de neutrons effectuée sur d'autres composés. Il est à noter que l'adénine présente plusieurs sites de protonation. Aussi, il est intéressant d'identifier celui qui est le plus attractif pour le proton. [18]

1.5 Site préférentiel de protonation de l'adénine

Comme le montre la figure 1.2, l'adénine possède 5 atomes d'azote qui peuvent recevoir un proton. Pour déterminer le quel des atomes est plus attractif pour le proton et que j'appelle le site préférentiel de protonation [19], ont comparé l'énergie libre de Gibbs des 5 isomères de l'adénine protoné. Il s'agit d'isomères de position puisqu'il diffèrent par la position du proton. Ces isomères sont notés N9, N10, N11, N12, N13 suivant le numéro attribué à l'atome d'azote qui reçoit le proton dans la figure 1.2. Le tableau 1.1 montre l'énergie libre de Gibbs de l'isomère le plus stable en unité atomique et les énergies libres

de Gibbs relatives en Kcal/mol des autre isomère obtenues à une température de 298.15 K en utilisant les méthode MP2, MP4(SDT) et MP4(SDTQ) et les bases 6-31G(d,p), 6-311++G(d,p) et 6-31+G(d,p). On note que l'isomère le plus stable à tous les niveaux de calcul est celui protoné en N9. On note aussi que la position N10 constitue un site concurrent de protonation de position N9. En effet les deux atomes d'azote N9 et N10 ont des environnements assez équivalent. Le site le moins probable pour la protonation est l'atome N13 en effet cet atome porte déjà deux atomes d'hydrogène. On note que les atomes d'azote qui ne portent pas d'atomes d'hydrogène sont favorisés pour recevoir le proton lors de la protonation de l'adénine.

Les valeurs des protons (ev) ont également été étudiées telles qu'elles sont dans le tableau d'affinités protoniques (ev) pour l'adénine protonée table [1.2](#).

TABLE 1.1 – Relative (kcal/mol) et totale (au entre parenthèses) énergies libres de Gibbs de l'adénine à 298,15 K

Atome	MP2		MP4(SDQ)	MP4(SDTQ)
	6-31G(d,p)	6-311++G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-31+G(d,p)
N9	(-466,299)0.0	(-466,44717)0.0	(-466.39208)0.0	(-466.40478)0.0
N10	2.3	2.4	1.8	2.0
N13	17.2	17.0	20.0	17.5
N11	8.4	8.8	8.7	8.1
N12	45.5	44.9	43.4	42.8

À partir des travaux de la littérature, l'affinité protonique a été étudiée pour identifier le site de protonation avec des niveaux des calculs différents, comme Yevgeny Bodolyan, Leonid Gorbe et Jerzy Leszczynski, ils ont calculé l'affinité protonique par deux méthodes, MP2 et MP4 [19](#), pour Frantisek Turecek et Xiaohong Chen ont utilisé les méthodes CCSD (T), B3-MP2 et la base 6-311++G(3df, 2P) pour calculer l'affinité protonique [21](#), tous ces résultats sont résumés dans le tableau [1.2](#), et une autre étude a calculé l'énergie avec B3LYP/aug-cc-pVTZ et a donné l'énergie la plus stable est l'adénine protonée de position N9 [20](#).

D'après les résultats de affinité protonique présentée dans le tableau [1.2](#) et le résultat de [20](#), nous observons que le site de protonation de l'adénine dans la figure [1.2](#) est N9.

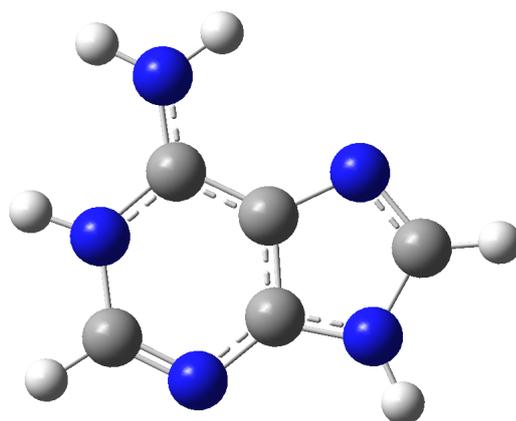


FIGURE 1.4 – composé de l'adénine protoné

TABLE 1.2 – La différence ente les valeur de PA (Kcal/mol)

référence	atom	PA	méthode	basse
[19]	N9	229.99	MP2	6-31G(d,p)
		227.141	MP4(SDQ)	6-31G++(d,p)
		224.835	MP4(SDTQ)	6-31G+(d,p)
[21]	N9	224.42	CCSD(T)	6-311++G(3df,2p)
	N10	222.74		
	N11	216.05		
	N13	202.19-203.15		

Chapitre 2

Les interactions intermoléculaires

Autant que chimiste, on ne s'intéressait pas à la structure interne des noyaux et on dit un système physique est un vaste ensemble de noyaux et d'électrons. Les atomes sont organisés en sous-ensembles ayant des distances internucléaires qui varient très peu avec la température. Ce sont les espèces chimiques : atomes et molécules. Les distances séparant les groupes de noyaux sont très sensibles à la température. Cette différence de sensibilité par rapport à la température montre la différence importante entre les forces entre les membres d'un même groupe qu'on appelle forces intramoléculaires et les forces entre les membres de groupes différents et qu'on appelle forces intermoléculaires. [22]

Les interactions intermoléculaires sont les interactions entre deux ou plusieurs entités chimique [23], la compréhension des forces intermoléculaires permet de rationaliser des phénomènes chimiques, physiques, physicochimiques et biochimiques [24]. L'interaction intermoléculaire joue un rôle important dans la réaction chimique [25]. L'énergie de cette interaction se situe généralement entre 1 et 20 Kcal/mol. [26] Elle représente donc une petite fraction de l'énergie totale. De ce fait, son évaluation et sa modélisation a longtemps représenté un défi pour les théoriciens. Depuis 1996 plusieurs approches ont été validées pour son calcul.

2.1 Les termes des interactions intermoléculaires

2.1.1 Terme électrostatique :

Ce terme a été proposé pour la première fois par Keeson en 1921. Il avait, alors remarqué que les molécules polaires s'orientent les unes par rapport aux autres. Ceci a été interprété comme étant dû à une interaction électrostatique. Elle met donc en jeu les charges électrostatiques des molécules. Une espèce chimique peut avoir :

- Une charge globale non nulle avec une distribution de symétrie sphérique. On peut avoir un ion de charge positive ou négative.
- Une charge nulle, c'est le cas de molécules neutres. Si les centres de charges positives et charges négatives coïncident alors la molécule est apolaire. La molécule est dite polaire si ces deux centres sont différents. Dans ce cas la molécule admet des moments dipolaire, quadripolaire [27]

Le terme électrostatique résulte des interactions entre les moments permanents comme

charge, dipôle... [28]. Cette interaction peut se produire entre deux charges, entre une charge et un moment multipolaire ou entre deux moments multipolaire permats [29]. L'approximation la plus utilisée est représenter chaque distribution de charge par des charges ponctuelles.

2.1.2 Terme induction

La distribution de charge d'une molécule B polarisable placée dans un champ électrique se déforme et prend un moment dipolaire induit, car le centre des charges négatives (électrons) et le centre de charges positives (noyaux) ne seront pas déplacés de la même façon. Ce moment dipolaire induit est proportionnel au champ électrique appliqué. Le facteur de proportionnalité exprime la résistance de la distribution de charge à la polarisation, elle notée α est connue sous le nom de polarisabilité.

Le champ électrique peut être créé par la distribution de charges d'une autre molécule A caractérisée par son moment dipolaire. Le moment dipolaire induit sur B est alors proportionnelle au moment dipolaire de A et la polarisabilité de B. Les moments d'ordre supérieurs agissent aussi dans cette polarisation qu'on appelle aussi induction. La molécule A subit inversement l'effet de la molécule B. C'est Debye en 1920 qui a remarqué cet effet. L'interaction d'induction, est une interaction entre un champ moléculaire dipolaire et une molécule apolaire. Le champ électrique de la première molécule déforme la distribution de charges de la seconde molécule qui donne un moment dipolaire induit.

2.1.3 Terme répulsion

Énergie de ce terme prend de grandes valeurs positives à de très courtes distances intermoléculaires, elle exprime la tendance des nuages électroniques saturés à se repousser. Deux nuages électroniques saturés ne s'interpénètrent pas, elle est répulsive et de même nature que celle qui intervient entre deux atomes non liés et qui a servi à définir "les rayons de Van der Waals" des atomes. Elle tend vers zéro à grandes distances intermoléculaires.

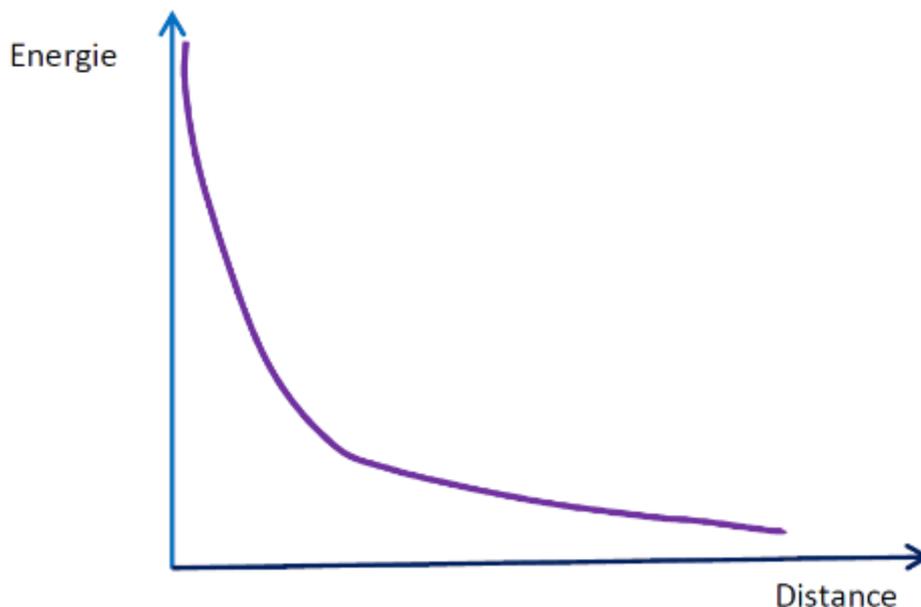


FIGURE 2.1 – La variation de l'énergie de répulsion en fonction de la distance intermoléculaire

2.1.4 Terme de dispersion

Le terme de dispersion est un terme qui résulte de la corrélation entre les fluctuations des densités électroniques de deux entités. L'origine des forces attractives entre les molécules non polaires a posé un grand problème jusqu'en 1930 lorsque F. London utilisant une théorie qui indique une relation entre ces forces et la dispersion optique dans les gaz, à savoir les forces de dispersion et qu'on appelle aussi les forces de London.

L'énergie de dispersion ne peut pas être analysée en termes classiques, car elle provient de l'application de mécanique quantique et vient de la fluctuation continue de la distribution de charge moléculaire dues aux mouvements des électrons.

2.2 Traitement des interactions intermoléculaires par des méthodes de chimie quantique

En chimie quantique, les calculs des énergies des interactions intermoléculaires se font suivant deux approches d'approximation bien connues, il s'agit de la méthode de la variation et la méthode de perturbation.

- La méthode de variation : l'énergie des molécules en interactions est évaluée en considérant le système comme une seule molécule appelée supermolécule, la méthode s'appelle la méthode de la supermolécule.
- La méthode de perturbation : le potentiel dû aux forces s'exerçant entre les électrons et noyaux d'une molécule d'une part et les électrons et noyaux de l'autre

molécule d'autre part est considéré comme une petite perturbation. L'hamiltonien du système non perturbé est la somme des hamiltoniens des deux molécules isolées.

2.3 La méthode de supermoléculaire :

A et B désignent les deux monomères, et AB le dimère avec $E(AB)$, $E(A)$ et $E(B)$ sont des énergies de AB, A et B respectivement. Nous calculons l'énergie d'interaction intermoléculaire par la méthode des supermoléculaire comme suit :

$$E_{int} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (2.1)$$

E_{AB} c'est énergie de dimère égale $\langle \psi^{AB}/H^{AB}/\psi^{AB} \rangle$, E_A et E_B c'est énergie de deux monomère A et B égale respectivement $\langle \psi^A/H^A/\psi^A \rangle$ et $\langle \psi^B/H^B/\psi^B \rangle$. H^A , H^B et H^{AB} étant les hamiltoniens des trois systèmes. Les trois calculs doivent être effectués au même niveau, c'est-à-dire le même niveau de calcul pour le dimère et les monomères.

Comme un exemple : le résultat de calcul de l'énergie d'interaction au niveau HF avec la base 6-31G sera repéré par :

$$E_{int}^{HF/6-31G} = E_{AB}^{HF/6-31G} - (E_A^{HF/6-31G} + E_B^{HF/6-31G}) \quad (2.2)$$

La méthode de supermoléculaire est souvent limitée à l'approximation de Hartree-Fock. Dans ce cas la fonction Ψ^{AB} est du type HF, monodéterminantale et donc antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons, mais ne tient pas compte de la corrélation électronique. Au niveau HF cette l'énergie d'interaction englobe les termes induction, répulsion, transfert de charge et électrostatique.

$$E_{int}^{HF} = E_{ele} + E_{ind} + E_{rep} + E_{tc} \quad (2.3)$$

Le terme de dispersion n'est pas inclus dans l'énergie d'interaction au niveau HF car elle dépend de la corrélation électronique. Pour calculer ce terme il faut utiliser la méthode de post-HF. [30]

$$E_{int}^{post-HF} = E_{ele} + E_{ind} + E_{rep} + E_{tc} + E_{dis} \quad (2.4)$$

Aujourd'hui la méthode de supermoléculaire est la méthode la plus courante pour calculer l'énergie d'interaction intermoléculaire [31]. Pour cette méthode, le fait de ne pas inclure le terme de dispersion n'est pas le seul inconvénient. Il y a un autre inconvénient qui est dû à l'utilisation d'un nombre limité de fonctions de base pour décrire les orbitales atomiques et moléculaires qui donnent une erreur qui s'appelle " erreur de superposition de base " et notée (BSSE), ce résultat est dû au déséquilibre des ensembles de base qui crée une diminution artificielle de l'énergie de chaque monomère [32].

Lorsqu'on considère un système constitué de deux fragments A et B en interactions, les bases d'OA qui permettent d'écrire A et B sont incomplètes, et donc chaque fragment utilise la base de l'autre fragment pour améliorer sa description et l'abaissement de son énergie. Cet abaissement est la BSSE. La (BSSE) est signalée pour la première fois par Kestner en 1968, lorsqu'il a expliqué le minimum de la courbe d'énergie potentielle pour

le dimère d'hélium. Lorsqu'on fait les calculs de complexe AB ont utilise l'ensemble des deux bases (A,B) [33]. Les énergies des monomères sont évaluées en utilisant seulement la base de chaque monomère.

$$E_{int}(AB) = E_{AB}^{AB} - E_A^A - E_B^B \quad (2.5)$$

E_{AB}^{AB} c'est l'énergie de dimère AB dans la base AB, E_A^A c'est l'énergie de monomère A dans la base A et E_B^B c'est l'énergie de monomère B dans la base B.

2.3.1 Méthode de correction de la BSSE

Pour corriger la BSSE on utilise plusieurs méthodes, mais la méthode la plus utilisée est la méthode du contre poids (noté CP). La méthode du contre poids est une méthode introduite par Boys et Bernardi.

La correction d'erreurs de superposition de base dans cette approche de la méthode du contrepoids se fait par introduction d'erreur de superposition de base dans énergie des monomères.

$$E_{int}(corrige) = E_{AB}^{AB} - E_A^{AB} - E_B^{AB} \quad (2.6)$$

avec E_{AB}^{AB} c'est l'énergie de dimère AB dans la base AB, E_A^{AB} c'est énergie de monomère A dans la base de dimère et E_B^{AB} c'est énergie de monomère B dans la base de dimère.

$$BSSE(A) = E_{AB}^{AB} - E_A^{AB} \quad (2.7)$$

$$BSSE(B) = E_{AB}^{AB} - E_B^{AB} \quad (2.8)$$

$$BSSE = BSSE(A) + BSSE(B) \quad (2.9)$$

$BSSE(A)$, $BSSE(B)$ sont les erreurs des deux monomères A et B respectivement. Pour le calcul de la BSSE, soit on utilise la relation [2.9] ou la relation [2.10] [34].

$$BSSE = E_{int} - E_{int}(corrige) \quad (2.10)$$

2.4 Méthode des perturbations

2.4.1 Méthode de perturbation de Raileyt schrodinger

Le principe de méthode de perturbation est de rechercher la fonction d'onde et l'énergie approchées d'un l'état fondamental d'un système physique ayant l'équation de Schrödinger indépendante du temps.

$$H\Psi = E\Psi \quad (2.11)$$

S'il existe un système physique dont l'équation de Schrödinger [2.11] est soluble et dont l'hamiltonien H_0 vérifie la condition suivant : $V = H - H_0$ (très petit devant H), alors la fonction d'onde ψ de l'état fondamental et son énergie s'écrivent en fonctions des fonctions propres des états de ce dernier système appelé système non perturbé. Avec V

est appelé opérateur de la perturbation. Pour exprimer une introduction progressive de la perturbation on écrit H comme la relation [2.11](#)

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.12)$$

λ est un coefficient compris entre 0 et 1.

- Si $\lambda=0$: Le système n'est pas perturbé.
- si $\lambda=1$: le système complètement perturbé.
- Sinon le système est partiellement perturbé

Les fonctions d'onde et énergies du système s'écrivent alors sous forme de séries de λ :

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E^{(n)} \quad (2.13)$$

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi^{(n)} \quad (2.14)$$

(avec $E^{(n)}$ est l'énergie d'ordre n), est remplacer dans l'équation [2.11](#) on obtient :

$$(H_0 + \lambda V) \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \Psi^{(n)} = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n \psi^{(n)} \right) \left(\sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E^{(n)} \right) \quad (2.15)$$

En développant on obtient :

$$(H_0 \phi_0 + \lambda(v\phi_0 + H_0 \Psi^{(1)}) + \lambda^2(v\Psi^{(1)} + H_0 \Psi^{(2)}) + \lambda^3(v\Psi^{(2)} + H_0 \Psi^{(3)}) + \dots \lambda^n(v\Psi^{(n-1)} + H_0 \Psi^{(n)}) = E'_0 \phi_0 + \lambda(E^{(1)} \Phi_0 + E'_0 \Psi^{(1)} + \lambda^{(2)} \phi_0 + E^{(1)} \Psi^{(1)} + E'_0 \Psi^2) + \dots \quad (2.16)$$

On développe et on regroupe alors les termes ayant les mêmes puissances en λ . La correction à l'ordre 1 de l'énergie est :

$$E(1) = \frac{\langle \Phi_0 | V | \phi_0 \rangle}{\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle} \quad (2.17)$$

Comme Φ_0 doit être normée alors

$$E(1) = \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle \quad (2.18)$$

et la correction de la fonction d'onde pour cet ordre est :

$$|\phi^{(1)} \rangle = \sum_{I \neq 0}^{\infty} \frac{\langle \phi_I | V | \phi_0 \rangle}{(E'_0 - E'_j)} |\phi_I \rangle \quad (2.19)$$

et pour ordre 2 la correction de l'énergie est :

$$E^{(2)} = \langle \phi_0 | V | \psi^{(1)} \rangle \quad (2.20)$$

si on remplace $\psi^{(1)}$ nous trouvons

$$E^{(2)} = \sum_{I \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_I | V | \phi_0 \rangle|^2}{E'_0 - E'_j} \quad (2.21)$$

2.4.2 Hamiltonien de perturbation dans le cas de l'interaction entre deux molécules A et B

La molécule A est constituée de N_A noyaux et n_A électrons, alors que la molécule B est constituée de N_B noyaux et n_B électrons. Ainsi l'hamiltonien de A en unité atomique est :

$$H_A = -\frac{1}{2} \sum_{i_A} \nabla_{i_A}^2 - \sum_{i_A} \sum_{I_A} \frac{Z_{I_A}}{r_{I_A, i_A}} + \sum_{i_A} \sum_{i_A} \frac{1}{r_{i_A, i_A}} + \sum_{I_A} \sum_{J_A} \frac{Z_{I_A} Z_{J_A}}{r_{I_A, i_A}} \quad (2.22)$$

L'hamiltonien de B est :

$$H_B = -\frac{1}{2} \sum_{i_B} \nabla_{i_B}^2 - \sum_{i_B} \sum_{I_B} \frac{Z_{I_B}}{r_{I_B, i_B}} + \sum_{i_B} \sum_{i_B} \frac{1}{r_{i_B, i_B}} + \sum_{I_B} \sum_{J_B} \frac{Z_{I_B} Z_{J_B}}{r_{I_B, i_B}} \quad (2.23)$$

L'hamiltonien de la supermolécule AB est :

$$H_{AB} = -\frac{1}{2} \sum_{i_A} \nabla_{i_A}^2 - \frac{1}{2} \sum_{i_B} \nabla_{i_B}^2 - \sum_{i_A} \sum_{I_A} \frac{Z_{I_A}}{r_{I_A, i_A}} - \sum_{i_B} \sum_{I_B} \frac{Z_{I_B}}{r_{I_B, i_B}} + \sum_{i_A} \sum_{i_A} \frac{1}{r_{i_A, i_A}} \\ \sum_{i_B} \sum_{i_B} \frac{1}{r_{i_B, i_B}} + \sum_{I_A} \sum_{J_A} \frac{Z_{I_A} Z_{J_A}}{r_{I_A, i_A}} + \sum_{I_B} \sum_{J_B} \frac{Z_{I_B} Z_{J_B}}{r_{I_B, i_B}} V = V_{N_A e_B} + V_{N_B e_A} + V_{e_A e_B} + V_{N_A N_B} \quad (2.24)$$

Dans le cas où les deux molécules sont placées assez loin l'une de l'autre, c'est-à-dire lorsque les distances entre noyaux et électrons de A d'une part et noyaux et électrons de B d'autre part sont très grandes, le potentiel V tend vers zéro. On dira que les interactions entre les deux molécules sont nulles et on appelle ce système le complexe des molécules isolées. L'hamiltonien d'un tel système est :

$$H_{AB}^0 = H_A + H_B \quad (2.25)$$

2.4.3 Méthode des perturbations à grandes distances

À grandes distances entre les deux molécules, elles n'échangent pas leurs électrons, ainsi on prend dans une bonne approximation pour fonction d'onde de l'état fondamental du système non perturbé le produit des fonctions d'onde des états fondamentaux de ces dernières.

Soient ϕ_0^A et ϕ_0^B ces fonctions d'onde ayant les valeurs propres E_0^A et E_0^B présentent respectivement dans les relations [2.26](#) et [2.28](#).

La fonction d'onde du système non perturbé est :

$$\phi_0 = \phi_0^A \phi_0^B \quad (2.26)$$

Cette forme de fonction d'onde respecte le principe de Pauli pour chaque molécule isolée, mais ne le respecte pas entre les deux molécules. Cependant, elle permet un développement plus simple des termes d'interactions à grande distance intermoléculaires.

$$H_{AB}\phi_0 = E_0^{AB}\phi_0 \quad (2.27)$$

$$E_0^{AB} = E_0^A + E_0^B \quad (2.28)$$

L'énergie du système non perturbé est la somme des énergies des deux molécules isolées qui donnée dans l'équation [2.28](#)

Correction au premier ordre de l'énergie

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \phi_0 | V | \phi_0 \rangle = \langle \phi_0^A \phi_0^B | V_{N_A e_B} + V_{N_B e_A} + V_{e_A e_B} + V_{N_A N_B} | \phi_0^A \phi_0^B \rangle \\ &= V_{N_A N_B} + \langle \phi_0^A \phi_0^B | V_{e_A e_B} | \phi_0^A \phi_0^B \rangle + \langle \phi_0^A | V_{N_B e_A} | \phi_0^A \rangle + \langle \phi_0^B | V_{N_A e_B} | \phi_0^B \rangle \end{aligned}$$

Cette correction est la somme de la répulsion entre les noyaux des deux molécules, de l'attraction des électrons de l'une par les noyaux de l'autre et de la répulsion entre les électrons deux molécules. Il s'agit donc de l'énergie due aux l'interactions entre les charges électriques des molécules. Ainsi la correction au premier ordre correspond bien au terme électrostatique.

Correction au deuxième ordre de l'énergie

$$E^{(2)} = \sum_K^{\infty} \frac{|\langle \phi_K | V | \phi_0 \rangle|^2}{E_0^{AB} - E_K^{AB}} \quad (2.29)$$

Les états excités de la supermolécule ϕ_K sont des produits d'états excités des deux molécules ou d'un état excité d'une molécule et l'état fondamental de l'autre molécule $\phi_K = \phi_I^A \phi_J^B$. On ne considère que les transitions électroniques à l'intérieur de chaque molécule. Du fait que des grandes distances séparent les deux molécules on néglige les transitions électroniques entre les deux molécules. Les états excités qui donnent des contributions non nulles à la correction au deuxième ordre de l'énergie sont de deux types :

- Les états mono excités : $\phi_K = \phi_0^A \phi_J^B$ et $\phi_K = \phi_I^A \phi_0^B$ où on assiste à la transition d'un seul électron dans une seule molécule.
- Les biexcités : $\phi_K = \phi_I^A \phi_J^B$ où on assiste à la transition d'un électron dans chacune des deux molécules.

La correction de l'énergie au deuxième ordre s'écrit alors :

$$E^{(2)} = \sum_{J \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0^A \phi_0^B | V | \phi_0^A \phi_J^B \rangle|^2}{E_0^B - E_J^B} + \sum_{I \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0^A \phi_0^B | V | \phi_I^A \phi_0^B \rangle|^2}{E_0^A - E_I^A} + \sum_{I \neq 0, J \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0^A \phi_0^B | V | \phi_I^A \phi_J^B \rangle|^2}{E_0^B + E_0^A - E_J^B - E_I^A} \quad (2.30)$$

Le premier terme de cette énergie dans l'équation [2.31](#) correspond à l'énergie d'induction de B par A qu'on note IndB et le deuxième représente l'induction de A par B qu'on note IndA dans l'équation [2.32](#), le dernier étant l'énergie de dispersion et que nous notons Disp dans l'équation [2.33](#).

Du fait de l'approximation à grandes distances intermoléculaires on n'obtient pas de corrections liées au transfert de charge et de répulsion. Les corrections d'ordre supérieur donneront aussi des termes liés aux énergies d'induction et de dispersion. Pour obtenir de meilleurs résultats et surtout obtenir les termes manquant dans cette méthode, on doit tenir compte de l'échange électronique entre les deux molécules. [35]

$$Ind_B = \sum_{J \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0^A \phi_0^B | V | \phi_0^A \phi_J^B \rangle|^2}{E_0^B - E_J^B} = \sum_{J \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_J^B | V_{NAeB} | \phi_J^B \rangle + \langle \phi_0^A \phi_0^B | V_{eAeB} | \phi_0^A \phi_J^B \rangle|^2}{E_0^B - E_J^B} \quad (2.31)$$

$$Ind_A = \sum_{J \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0^A \phi_0^B | V | \phi_0^A \phi_J^B \rangle|^2}{E_0^A - E_J^A} = \sum_{J \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_J^B | V_{NAeB} | \phi_J^B \rangle + \langle \phi_0^A \phi_0^B | V_{eAeB} | \phi_0^A \phi_J^B \rangle|^2}{E_0^A - E_J^A} \quad (2.32)$$

$$Disp = \sum_{I \neq 0, J \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0^A \phi_0^B | V | \phi_I^A \phi_J^B \rangle|^2}{E_0^A - E_I^A} = \sum_{I \neq 0, J \neq 0}^{\infty} \frac{|\langle \phi_0^A \phi_0^B | V_{eAeB} | \phi_I^A \phi_J^B \rangle|^2}{E_0^B + E_0^A - E_J^B - E_I^A} \quad (2.33)$$

2.4.4 Méthodes de perturbation généralisées

La méthode décrite dans le paragraphe précédent n'est valable que l'évaluation des énergies d'interactions entre deux molécules placées de grandes distance l'une par rapport à l'autre. Ceci est dû au fait que les fonctions d'onde du système non perturbé ne sont pas antisymétrique par rapport à la permutation entre deux électrons appartenant chacun à une des deux molécules en interactions. En effet à grandes distances l'échange d'électrons entre les deux molécules est négligeable. Cette échange devient important à faibles et moyennes distances. Une méthode d'évaluation de l'énergie d'interaction généralisée valable à toutes les distances intermoléculaires doit vérifier le principe de Pauli pour tout échange électronique. Pour la mise au point de telles méthodes les chercheurs ont exploré deux voies. Dans la première des essais de proposition d'autre systèmes non perturbés n'ont pas aboutit à des résultats satisfaisant. L'autre voie était de garder le système non perturbé constitué des deux molécules sans interactions et rechercher des fonctions d'onde antisymétrique. Cette approche a aboutit à la proposition de la théorie de perturbation à symétrie adaptée en anglais est (Symetry Adapted Perturbation theory SAPT).

SAPT donne un aperçu concernant la nature des forces intermoléculaires, puisqu'elle donne les énergies d'interaction sous forme d'une somme de contributions bien définies : électrostatique, échange, induction et dispersion.

$$E_{int} = E_{ele} + E_{ech} + E_{ind} + E_{dis} + E_{ech-ind} + E_{ech-disp} \quad (2.34)$$

2.5 Formule analytique des termes d'interactions

Depuis qu'on s'intéresse aux interactions intermoléculaire, on toujours essayé de quantifier leurs énergies en utilisant des formules analytiques simples. Dans ce qui suit on les

formules les plus populaires utilisées pour le calcul des énergies des termes d'interactions cités précédemment.

2.5.1 Terme électrostatique

$$E_{ele} = \sum_{i=A}^n \sum_{j=B}^n \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.35)$$

q_i :est la charge de l'atome i de la molécule A

q_j :la charge de l'atome j de la molécule B

r_{ij} :la distance entre deux atomes i et j

Dans approches les deux molécules sont représentées par des charges ponctuelles situées généralement aux niveaux des positions de leurs noyaux.

Énergie électrostatique est généralement importante pour les liaisons hydrogène.

2.5.2 Terme induction

Energie d'induction (polarisation) est définie comme :

$$E_{ind} = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_1 u_2^2 + \alpha_2 u_1^2}{R^6} \quad (2.36)$$

UA :le moment dipolaire de la molécule A

αA :la polarisabilité de la molécule A

R :la distance entre les centres de masse des deux molécules

2.5.3 Terme répulsion

Certains auteurs ont proposé de représenter cette énergie par des termes en exponentielle $Ae^{-\alpha r}$, d'autres par $\frac{A}{r^{12}}$ qui conduise à la même forme

2.5.4 Terme dispersion

London a proposé une formule approchée pour représenter l'énergie de dispersion, bien connue le nom de «formule de London».

$$E_{dis} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (2.37)$$

I_1 et I_2 :les potentiels de premières ionisations des molécules A et B.

2.6 La liaison hydrogène

Le terme "liaison hydrogène" est apparu a près 1930 quand Pauling a fait une étude générale sur la nature de la liaison chimique. Il a remarqué que les liaisons hydrogène sont formées dans certaine mesure par l'oxygène ou par l'azote. Le phénomène de la liaison hydrogène est bien connu, en particulier en chimie organique. Elle s'établie entre une molécule AH et une molécule B possédant un groupe ayant une paire d'électron non liantes d'énergie élevée (N, O, F), l'atome A étant d'électronégativité plus élevée que l'hydrogène. La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur de proton. Cette liaison correspond à une énergie de liaison 10-40 KJ/mol. La valeur de l'énergie de cette liaison se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de van der waals et les liaisons covalentes. C'est-à-dire une liaison hydrogène forte ressemble à une liaison covalente et une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type van der waals [36].

La figure 2.2 montre la différence entre les liaisons hydrogènes intermoléculaire et intramoléculaire. Les liaisons hydrogènes sont intramoléculaires quand le donneur et l'accepteur font partie de la même molécule et les liaisons hydrogènes sont intermoléculaires quand ils font partie de deux molécules différentes [37].

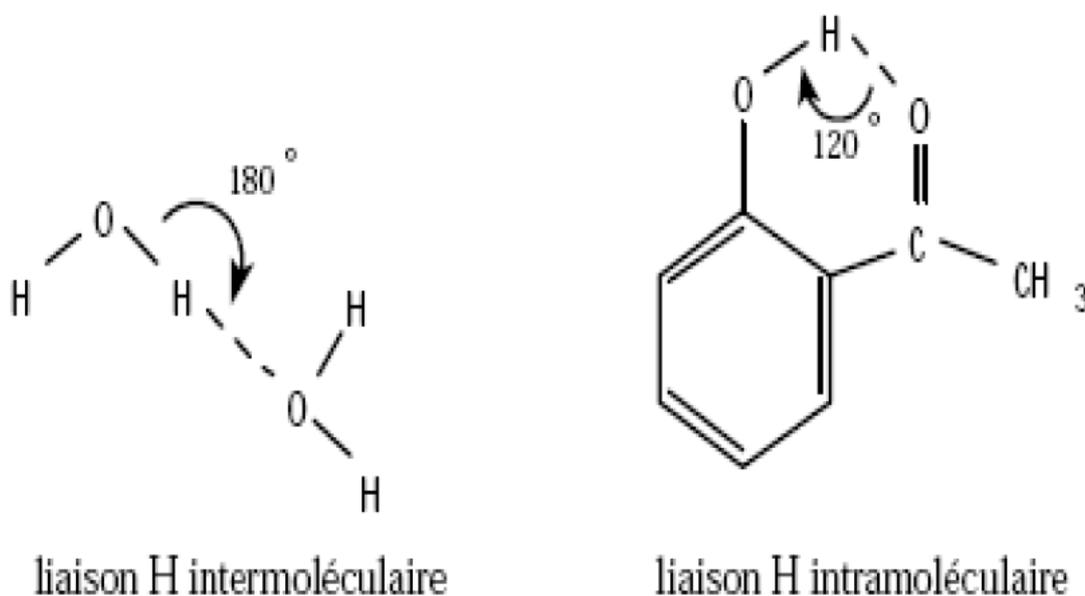


FIGURE 2.2 – la liaison hydrogène

La figure 2.3 montre les liaisons hydrogène présent dans la base de l'ADN (Adénine-Thymine).

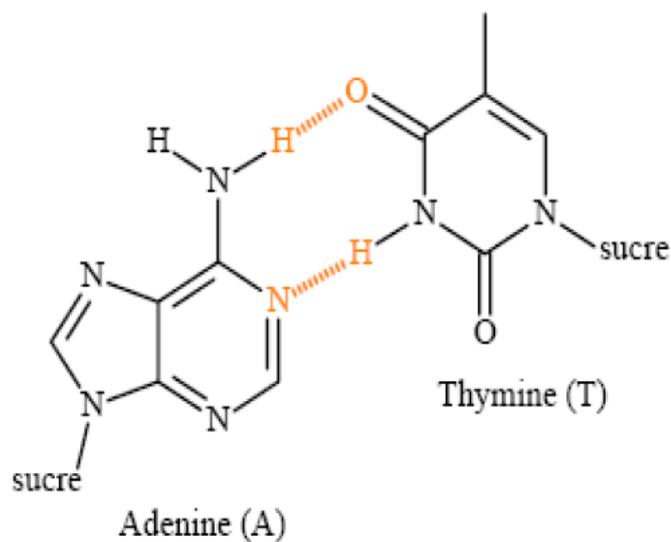


FIGURE 2.3 – La liaison hydrogène entre Adénine-Thymine

On peut classer la liaison hydrogène dans trois types différents : liaisons hydrogène fortes, liaisons hydrogène modérées et les liaisons hydrogène faibles [38].

Les liaisons hydrogène interviennent pour modifier les données spectroscopiques des molécules (UV, IR, etc...), ainsi que les points de fusion ou d'ébullition. Elles sont aussi très importantes en réactivité. On les évoque souvent pour expliquer les effets des solvants protiques [39].

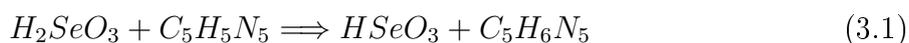
Chapitre 3

Etudes des interactions intermoléculaires de $C_5N_5H_6$ avec $HSeO_3^-$ et $HSe_2O_5^-$

3.1 Introduction

Les matériaux hybrides sont des matériaux constitués au moins une phase organique et une phase inorganique. Ces matériaux sont classés se la nature les forces d'interaction entre les deux phases. Dans les matériaux de la première catégorie ces forces sont faibles du type intermoléculaires tel que les forces de Van der Waals, liaison hydrogène ou encore forces électrostatiques. Dans les matériaux de la deuxième catégorie ces forces sont fortes du type de liaison covalente.

Dans ce chapitre, on présente l'analyse des forces d'interactions entre la phase organique et la phase inorganique de matériaux hybrides d'adéninium I et II. On rappelle que ces matériaux sont obtenus par la réaction de l'adénine avec l'acide sélénieux comme le montre le schéma :



Les deux matériaux ont été caractérisés par des analyses de rayon X. Les figures [3.1](#), [3.2](#) de [\[18\]](#) présentent les dispositions des phases dans la maille élémentaire de chaque matériau. Ces figures sont des captures d'écran des images obtenues par le logiciel Mercure à partir des fichiers Cif des deux matériaux.

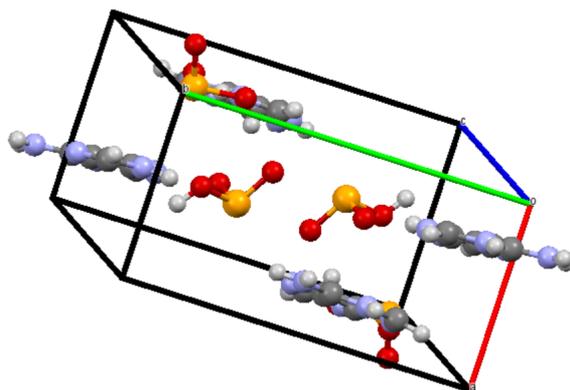


FIGURE 3.1 – composé (II) adeninium hydrogen selenite

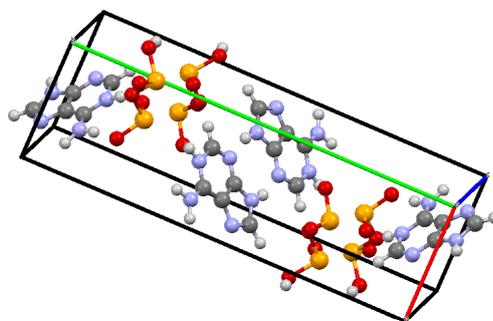


FIGURE 3.2 – composé (I) adeninium hydrogen diselenite

On remarque que l'adéninium est disposée dans plusieurs orientations relatives par rapport à l'anion inorganique. Dans le composé I on a identifié 4 orientations relatives et dans le composé II on a identifié 6. On se propose d'interpréter différentes et de comprendre les causes de ces orientations, en étudiant les propriétés structurales, énergétiques et électroniques des monomères isolés et les dimères dans ces diverses configurations. On identifie les orientations les plus stables et moins stables dans chaque composé.

3.2 Détails des calculs

Les méthodes de calcul sont MP2 et CCSD en utilisant les bases 6-31G, 6-311G, ccpvdz, ccpvtz, aug-ccpvdz et aug-ccpvtz. Dans une première étapes les géométries des monomères ont été optimisées à ces niveaux de calcul. Dans le cas de non convergence, on a utilisé des géométries de départ optimisées à des niveaux de calcul plus bas comme le niveau HF. Pour s'assurer que la géométrie optimisée sont bien des minimums sur la surface de l'énergie potentielle des calculs de fréquences ont été effectué aux mêmes niveaux de calcul. Un minimum est caractérisé par le fait que la totalité des fréquences soient réelles. Dans le cas d'apparition de fréquence imaginaire, l'optimisation de géométrie a été relancée en utilisant pour géométrie de départ la géométrie optimisée après modification des paramètres géométriques des modes normaux ayant des fréquences négatives. Pour

cause de limitations liées à l'espace de stockage disque, certains calculs aux niveaux ccpvtz, aug-ccpvdz n'ont pas été effectués.

Le principe de calcul d'énergie d'interaction intermoléculaire repose sur le calcul de tous les monomères et dimères avec la même méthode et même base. Par conséquent, nous n'avons pas calculé avec les bases ccpvtz, aug-ccpvdz et aug-ccpvtz pour les autres monomères. Les géométries des configurations des dimères et de monomères ont été obtenues à partir des fichiers cif des matériaux en utilisant une version gratuite du logiciel mercure. Les différentes orientations à été vérifier aux niveau des paramètres géométriques.

3.3 Structure et propriétés d'adénine protoné ($C_5N_5H_6$)

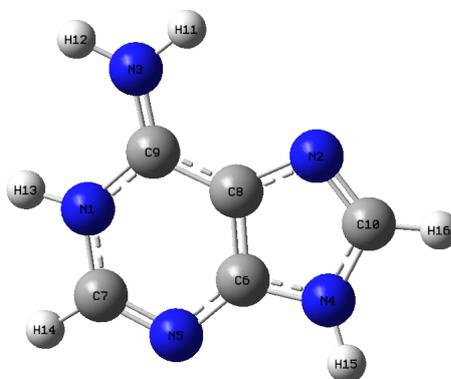


FIGURE 3.3 – Adénine protonée avec numéro atomique

Les paramètres géométriques d'adénine protonée

TABLE 3.1 – Les paramètres géométriques d'adénine, les distances en (angstrom) et angle en (degrés)

	Distance de la liaison				Angle de la liaison	
	N_1-C_7	N_5-C_7	N_1-C_9	N_3-C_9	N1-C7-N5	N1-C9-C8
résultat-experimental [18]	1.35	1.30	1.36	1.31	125.17	113.69
résultat-experimental [20]	1.36	1.30	1.36	1.32	125.50	114.33
MP2/6-31G	1.40	1.32	1.37	1.34	123.66	113.81
MP2/6-311G	1.40	1.32	1.37	1.34	123.66	113.66
MP2/ccpvdz	1.39	1.30	1.36	1.33	124.66	113.66
CCSD/6-31G	1.41	1.31	1.38	1.34	123.97	113.96
CCSD/6-311G	1.41	1.31	1.37	1.33	123.83	113.83
CCSD/ccpvdz	1.39	1.30	1.36	1.33	124.99	113.83
BTLYP/aug-cc-pvtz [20]	1.36	1.30	1.36	1.32	124.40	113.83

On observe que les résultats expérimentaux sont proches les uns des autres. Il est à signaler qu'il s'agit de valeurs moyennes paramètres pris de différentes de structures cristallines contenant l'adéninium.

À partir des résultats des calculs théoriques, nous observons que la méthode B3LYP et la base aug-cc-pvtz de la référence [20] donne des résultats plus proches des deux résultats expérimentaux [18] et [20] que les résultats de mes calculs utilisant les méthodes MP2 et CCSD. Pour le prouver, nous avons calculé l'erreur relative entre mon résultat théorique et les résultats expérimentaux de la référence [18] d'une part et les résultats expérimentaux de la référence [20] d'autre part. Les tableaux 3.2 et 3.3 montrent les résultats ainsi obtenus.

TABLE 3.2 – l'erreur relative entre mon résultats théoriques et de résultat théorique de [20] et expérimentaux [18] (%)

	Distance de la liaison				Angle de la liaison	
	$N_1 - C_7$	$N_5 - C_7$	$N_1 - C_9$	$N_3 - C_9$	N1-C7-N5	N1-C9-C8
MP2/6-31G	3.70	1.53	0.73	2.29	1.20	0.10
MP2/6-311G	3.70	1.53	0.73	2.29	1.20	0.02
MP2/ccpvdz	2.96	0.00	0.00	1.52	0.40	0.02
CCSD/6-31G	4.44	0.76	1.47	2.29	0.95	0.23
CCSD/6-311G	4.44	0.76	0.73	1.52	1.07	0.09
CCSD/ccpvdz	2.96	0.00	0.00	1.52	0.14	0.12
B3LYP/aug-cc-pvtz [20]	0.74	0.00	0.00	0.76	0.06	0.09

TABLE 3.3 – l'erreur relative entre mon résultat, les résultats théoriques et expérimentaux de [20] (%)

	Distance de la liaison				Angle de la liaison	
	$N_1 - C_7$	$N_5 - C_7$	$N_1 - C_9$	$N_3 - C_9$	N1-C7-N5	N1-C9-C8
MP2/6-31G	2.94	1.53	0.73	1.51	1.46	0.42
MP2/6-311G	2.94	1.53	0.73	1.51	1.46	0.55
MP2/ccpvdz	2.20	0.00	0.00	1.75	0.66	0.55
CCSD/6-31G	3.67	0.76	1.47	1.51	1.21	0.29
CCSD/6-311G	3.67	0.76	0.73	0.75	1.33	0.43
CCSD/ccpvdz	2.20	0.00	0.00	0.75	0.40	0.41
B3LYP/aug-cc-pvtz [20]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.87	0.09

Des résultats de ces deux tableaux ont conclu que la fonctionnelle B3LYP combinée à la base aug-cc-pvtz donne des paramètres géométriques plus proches des résultats expérimentaux que les méthodes de haut niveau MP2 et CCSD utilisant des bases moins étendues.

Les énergies des orbital frontière (FMO) d'adénine protoné

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) : l'orbitale HOMO (highest occupied molecular orbital) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron et l'orbitale LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée.

Du tableau [3.4](#), on note que l'énergie de la LUMO a une valeur négative proche de zéro à tous les niveaux de calcul. Ce qui indique que l'ajout d'électrons dans cette orbitale peut stabiliser l'adénine protonée. Elle peut aussi jouer le rôle d'accepteur d'électron dans une interaction de transfert de charges avec une autre molécule.

TABLE 3.4 – Énergies en (ua) des orbitales moléculaires frontières de l'adénine protoné

	HOMO	LUMO	GAP (HOMO-LUMO)
MP2/6-31G	-0.495	-0.070	0.425
MP2/6-311G	-0.495	-0.071	0.424
MP2/ccpdz	-0.483	-0.057	0.426
CCSD/6-31G	-0.495	-0.070	0.425
CCSD/6-311G	-0.495	-0.071	0.424
CCSD/ccpvdz	-0.483	-0.057	0.426

La différence de niveaux d'énergie entre les deux orbital (HOMO-LUMO) peut servir de mesure d'excitabilité de la molécule. De ces résultats, nous remarquons que le GAP dans les deux méthodes de calcul donne la même valeur. On note que le GAP (HOMO-LUMO) est assez élevé dans toutes les méthodes, ce qui indique une bonne stabilité de l'adénine protonée et qu'il ne peut pas être excité sous l'effet de rayons UV-visible.

Les charges de Mulliken d'adénine protonée

TABLE 3.5 – Les charge de Mulliken en (ua) de adénine protoné

méthode	MP2			CCSD		
	6-31G	6-311G	ccpvdz	6-31G	6-311G	ccpvdz
N1	-0.997	-0.952	-0.287	-0.997	-0.952	-0.287
N2	-0.493	-0.452	-0.356	-0.493	-0.452	-0.356
N3	-0.959	-0.984	-0.157	-0.959	-0.984	-0.157
N4	-0.908	-0.872	-0.264	-0.908	-0.872	-0.264
N5	-0.461	-0.406	-0.372	-0.461	-0.406	-0.372
C6	0.617	0.641	0.414	0.617	0.641	0.414
C7	0.397	0.369	0.339	0.397	0.369	0.339
C8	-0.022	-0.144	0.054	-0.022	-0.144	0.054
C9	1.022	1.198	0.391	1.022	1.198	0.391
C10	0.397	0.347	0.308	0.397	0.347	0.308
11H	0.459	0.442	0.187	0.459	0.442	0.187
H12	0.434	0.409	0.170	0.434	0.409	0.170
H13	0.452	0.429	0.172	0.452	0.429	0.172
H14	0.300	0.263	0.119	0.300	0.263	0.119
H15	0.460	0.440	0.177	0.460	0.440	0.177
16H	0.301	0.270	0.102	0.301	0.270	0.102

On s'est intéressé aux charges de Mulliken dressée dans le tableau [3.5](#). On note que les charges d'atomes d'azote sont négatives. Ce qui traduit leurs l'électronégativité par rapport aux atomes de carbone et hydrogène. Par ailleurs on note que les charges sont très sensibles à la base d'orbitales atomiques utilisées, alors que les méthodes MP2 et CCSD s'accordent pour donner presque les mêmes charges aux atomes. Nous avons remarqué que les charges des atomes de carbone sont égales dans les méthodes MP2 et CCSD, de même que les charges des atomes d'hydrogène, par contre les charges des atomes d'azote dans les deux méthodes sont différentes. Malgré que la charge globale est positive, il y a des charges ponctuelles positives et négatives dont les distributions ne sont pas similaires.

On conclue que l'adéninium peut développer des interactions électrostatiques avec d'autres molécules la valeur de l'atome N1 lié à l'atome H13 et siège de la protonation est inférieure à la valeur des autres atomes d'azote. La comparaison entre les charges de cet atome dans l'adénine et l'adéninium montre qu'elle diminue considérablement sous l'effet de la protonation.

3.4 Structure et propriétés de $HSeO_3^-$ (hydrogénosélénite)

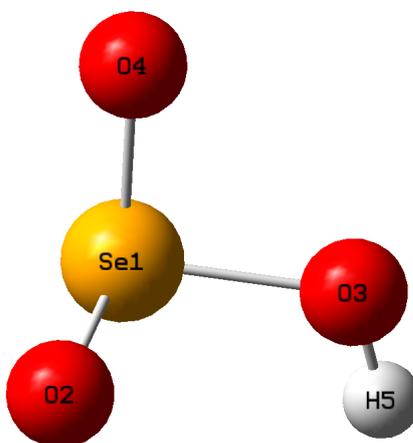


FIGURE 3.4 – La géométrie de $HSeO_3^-$ avec numéro atomique

Les paramètres géométriques de $HSeO_3^-$

TABLE 3.6 – La différence entre mon résultat théorie et expérimental [18] de $HSeO_3^-$

	Distance de la liaison				Angle de la liaison		
	Se-O2	Se-O4	Se-O3	O3-H	Se-O4-O3	Se-O2-O3	Se-O4-O2
résultat-expérimental [18]	1.67	1.63	1.77	0.98	44.31	40.91	37.20
MP2/6-31G	1.70	1.71	2.00	0.99	46.57	46.57	34.11
MP2/6-311G	1.68	1.69	1.98	0.98	41.07	45.85	33.91
MP2/cc-pvdz	1.67	1.69	1.98	0.98	41.07	45.85	33.91
CCSD/6-31G	1.73	1.74	1.94	0.98	40.13	45.59	34.28
CCSD/6-311G	1.70	1.72	1.92	0.98	40.33	44.87	34.16
CCSD/cc-pvdz	1.65	1.65	1.89	0.97	42.89	42.89	34.73

À partir des résultats du tableau 3.6 on note que la méthode MP2 avec la base cc-pvdz et la méthode CCSD avec base 6-311G donnent des résultats les plus proches des résultats expérimentaux. Pour vérifier quelle est la méthode qui donne les résultats les plus proches des résultats expérimentaux on a calculé les erreurs relatives entre les deux résultats.

TABLE 3.7 – Les erreurs relatives entre mon résultats théorie et expérimental [18] de $HSeO_3^-$ (%)

	Distance de la liaison				Angle de la liaison		
	Se-O2	Se-O4	Se-O3	O3-H	Se-O4-O3	Se-O2-O3	Se-O4-O2
MP2/6-31G	1.79	4.90	12.99	1.02	5.10	13.8	8.30
MP2/6-311G	0.59	3.68	11.86	0	7.31	12.07	8.84
MP2/ccpvdz	0	3.68	11.86	0	7.31	12.07	8.84
CCSD/6-31G	3.59	6.74	9.60	0	9.43	11.43	7.84
CCSD/6-311G	1.79	5.52	8.47	0	8.98	9.67	8.17
CCSD/ccpvdz	1.19	1.22	6.77	1.02	3.20	4.83	6.63

L'utilisation des résultats de la méthode CCSD pour calculer les erreurs produit des valeurs inférieures à celles de la méthode MP2. Les résultats théoriques donnés par la méthode CCSD et ccpvdz sont plus proches des résultats expérimentaux. On note que l'atome d'oxygène lié à l'atome d'hydrogène se trouve à une distance de l'atome de sélénium supérieure à celles qui séparent ce dernier des deux autres atomes d'oxygène. On note une similitude entre les deux atomes d'oxygène ne portant pas d'atome d'hydrogène.

Les énergies des orbital frontière (FMO) de $HSeO_3^-$

TABLE 3.8 – Les énergies des orbital frontière (FMO) de $HSeO_3^-$

	HOMO	LUMO	GAP (HOMO-LUMO)
MP2/6-31G	-0.164	0.323	0.487
MP2/6-311G	-0.173	0.286	0.459
MP2/ccpdz	-0.153	0.335	0.488
CCSD/6-31G	-0.164	0.323	0.487
CCSD/6-311G	-0.173	0.286	0.459
CCSD/ccpvdz	-0.153	0.335	0.488

Des résultats du tableau 3.8 on note les deux méthodes de calcul donnent la même valeur du GAP. La plus grande valeur du GAP est obtenue lorsqu'on utilise la base ccpvdz. On note que le GAP de cet anion est de même ordre de grandeur que celui de l'adéninium indiquant sa stabilité et qu'il ne peut pas être excité sous l'effet de rayon UV-visible. Par ailleurs la LUMO a une énergie positive indiquant que son remplissage ne donne pas d'espaces stables. La faible énergie négative de la HOMO indique que cet anion peut céder une partie de sa charge lors d'une interaction de transfert de charge avec une autre espèce chimique telle que l'adéninium.

Les charge de Mulliken de $HSeO_3^-$

 TABLE 3.9 – Les charge de Mulliken en (ua) de $HSeO_3^-$

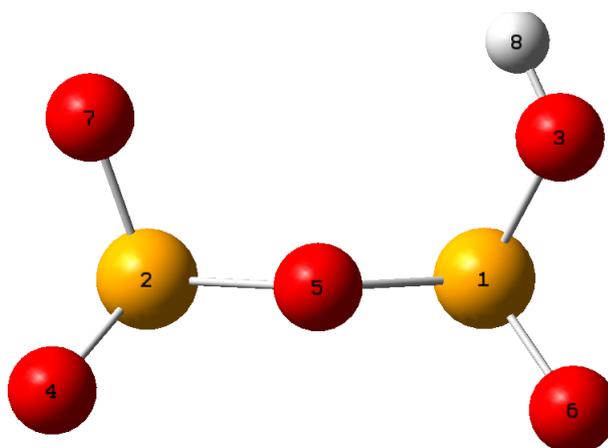
méthode	MP2			CCSD		
	6-31G	6-311G	ccpvdz	6-31G	6-311G	ccpvdz
Se1	1.600	1.485	1.154	1.600	1.485	1.154
O2	-1.031	-0.982	-0.859	-1.030	-0.982	-0.859
O3	-0.923	-0.888	-0.575	0.923	-0.888	-0.575
O4	-1.010	-0.964	-0.863	-1.010	-0.964	-0.863
H5	0.364	0.350	0.144	0.364	0.350	0.144

Le tableau 3.9 présente les charges ponctuelles de Mulliken de l'anion $HSeO_3^-$. On note que la charge de l'atome sélénium (Se) à tous les niveaux de calcul est positive entre 0.86 et 1.6. Ceci traduit bien la différence d'électronégativité entre ce dernier et l'oxygène. Tous les atomes d'oxygène portent des charges négatives à tous les niveaux de calcul. Les atomes d'oxygène doublement liés à l'atome de sélénium portent une charge plus grande en valeur absolue que celle du troisième atome qui est lié en même temps à l'atome d'hydrogène. Les charges des deux atomes d'oxygène O2 et O4 sont égaux parce qu'ils ont des positions symétriques par rapport à l'atome Se. La charge de l'atome O3 est moins élevée, car il est lié avec l'atome d'hydrogène qui est caractérisé par une charge positive.

Les charges de $C_5N_5H_6$ et $HSeO_3^-$ peuvent être utilisés pour prévoir qualitativement les orientations les plus stables avant l'exécution de calculs de chimie quantique.

On peut évaluer le terme électrostatique pour des orientations relatives en utilisant la relation analytique donnée au deuxième chapitre de ce mémoire. L'orientation la plus stable serait celle qui aura le terme électrostatique le plus attractif.

3.5 Structure et propriétés des $HSe_2O_5^-$


 FIGURE 3.5 – La géométrie de $HSe_2O_5^-$ avec numéro atomique

Les paramètres géométriques de $HSe_2O_5^-$ (hydrogènodisélenite)

 TABLE 3.10 – La différence entre mon résultats théorie et expérimental de $HSe_2O_5^-$

Distance de la liaison	Se2-O6	Se2-O7	Se2-O4	O3-H8	Se1-O4	Se1-O6	Se1-O3
résultat-expérimental [18]	1.75	1.61	1.81	0.99	1.82	1.65	1.66
MP2/6-31G	1.88	1.68	1.87	1.00	2.08	1.73	1.68
MP2/6-311G	1.88	1.68	1.87	1.00	2.08	1.68	1.68
MP2/cc-pvdz	1.80	1.62	1.79	1.00	1.99	1.63	1.67
CCSD/6-31G	1.86	1.71	1.86	1.00	1.97	1.71	1.76
CCSD/6-311G	1.83	1.68	1.81	1.00	1.99	1.68	1.71
CCSD/cc-pvdz	1.79	1.62	1.78	0.99	1.93	1.63	1.67

À partir des résultats expérimentaux et théoriques du tableau 3.10 on observe que les deux méthodes MP2 et CCSD lorsqu'on utilise la base cc-pvdz donnent les résultats plus proches des résultats expérimentaux. Pour le vérifier on a calculé les erreurs relatives entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux qui présente dans le tableau 3.11.

 TABLE 3.11 – Les erreurs relatives entre mon résultats théorie et expérimental de $HSe_2O_5^-$ (%)

Distance de la liaison	Se2-O6	Se2-O7	Se2-O4	O3-H8	Se1-O4	Se1-O6	Se1-O3
MP2/6-31G	7.42	4.34	3.31	1.01	14.28	4.84	1.20
MP2/6-311G	7.42	4.34	3.31	1.01	14.28	1.81	1.20
MP2/ccpvdz	2.85	0.62	1.10	1.01	9.34	1.21	0.60
CCSD/6-31G	6.28	6.21	2.76	1.01	8.24	3.63	6.02
CCSD/6-311G	4.57	4.34	0.00	1.01	9.34	1.81	3.01
CCSD/ccpvdz	2.28	0.62	1.65	0.00	6.04	1.21	0.60

À partir du calcul de l'erreur relative, nous avons trouvé que les résultats donnés par la méthode CCSD est plus proches des résultats expérimentaux.

Les énergies des orbital frontière (FMO) de $HSe_2O_5^-$

 TABLE 3.12 – Les énergies des orbital frontière (FMO) de $HSe_2O_5^-$

	HOMO	LUMO	GAP (HOMO-LUMO)
MP2/6-31G	-0.208	0.211	0.419
MP2/6-311G	-0.215	0.199	0.414
MP2/ccpdz	-0.194	0.240	0.434
CCSD/6-31G	-0.208	0.211	0.419
CCSD/6-311G	-0.215	0.199	0.414
CCSD/ccpvdz	-0.194	0.240	0.434

Les résultats du tableau 3.12 présente les énergies d'orbital HOMO et la LUMO ne dépendent pas fortement du niveau du calcul. Le GAP avec les deux méthodes MP2 et CCSD avec la base ccpvdz prend des valeur plus grande, ce à partir de ces résultats ont conclu que l'anion $HSe_2O_5^-$ est stable et qu'il peut développer des interactions de transfert de charge avec d'autres molécule telle que l'adéninium.

Les charge de Mulliken de $HSe_2O_5^-$

TABLE 3.13 – Les charges de Mulliken de $HSe_2O_5^-$

méthode	MP2			CCSD		
	6-31G	6-311G	ccpvdz	6-31	6-311	ccpvdz
Se1	1.735	1.64	1.30	1.73	1.64	1.30
Se2	1.601	1.48	1.17	1.60	1.48	1.17
O3	-0.908	-0.87	-0.54	-0.90	-0.87	-0.54
O4	-0.961	-0.91	-0.81	-0.96	-0.91	-0.81
O5	-1.006	-0.96	-0.77	-1.00	-0.96	-0.77
O6	-0.903	-0.84	-0.72	-0.90	-0.84	-0.72
O7	-0.990	-0.94	-0.83	-0.99	-0.94	-0.83
H8	0.434	0.42	0.20	0.43	0.42	0.20

À partir des résultats du tableau 3.13 on peut voir que la charge d'atome Se est la même pour les deux méthodes MP2 et CCSD. L'atome O5 porte des charges plus petites par rapport aux autres atomes d'oxygène, car cet atome est lié aux deux atomes de Se. Les valeurs des charges des atomes O4 et O7 sont assez proches ce qui s'explique par la symétrie. Les charges des deux atomes O3 et O6 sont légèrement différentes du fait que O3 est lié à l'atome d'hydrogène. La valeur de la charge d'atome Se1 est plus grande que celle de Se2 ce qui s'explique par la présence de l'atome d'hydrogène. Malgré sa charge globale négative cet anion est caractérisé des distributions de charges négatives et positives différentes.

On a conclu alors qu'il y des orientations préférentielles par rapport à l'adéninium. Ces orientations peuvent être identifiées par l'évaluation qualitative de l'énergie d'interactions électrostatiques entre les deux ions.

À partir des énergies des HOMO et LUMO, on conclue que $C_5N_5H_5$ peut être l'accepteur d'électrons dans une interaction de transfert de charge avec $HSeO_3^-$ et $HSe_2O_5^-$.

Les charges atomiques partielles montrent que l'évaluation de l'énergie du terme d'interaction électrostatique est un bon outil pour prévoir qualitativement la configuration du dimère le plus stable des deux matériaux.

3.6 Interaction de l'adénine protonée avec $HSeO_3^-$

Pour les dimères de $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$ nous avons identifié six orientations différentes dans le matériau II.

Géométries des orientations relatives

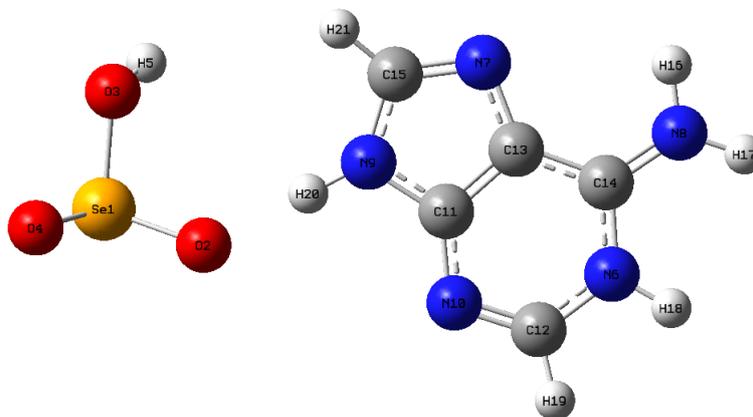


FIGURE 3.6 – orientation 1 dans le composé (II)

TABLE 3.14 – Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 1 dans le composé (II) (Angstroms)

	C15	C13	C11	N7	N9	N10	N6	H18	N8
Se1	4.752	6.150	6.085	6.010	3.983	5.375	7.552	8.496	8.562
O2	3.791	4.821	3.612	4.931	2.724	3.795	6.036	6.985	7.210
O3	4.170	6.007	5.226	5.477	3.915	5.929	7.838	8.836	8.375
O4	5.830	7.238	6.127	7.094	5.079	6.344	8.582	9.495	9.645
H5	3.772	5.655	5.00	5.035	3.692	5.816	7.573	8.580	7.959

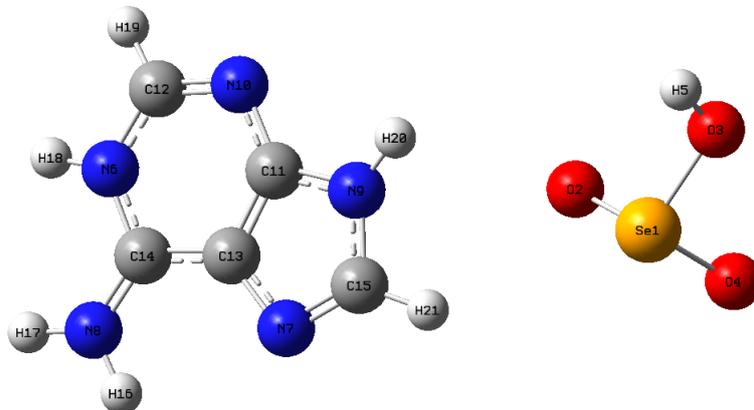


FIGURE 3.7 – orientation 2 dans le composé (II)

TABLE 3.15 – Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 2 (Angstroms) dans le composé (II)

	C15	C13	C11	N7	N9	N10	N6	H18	N8
Se	4.367	5.940	5.409	5.389	4.939	6.171	7.721	8.629	8.035
O2	4.127	5.177	4.597	4.943	3.856	5.176	6.631	7.461	7.152
O3	5.603	7.118	6.307	6.748	5.237	6.803	8.688	9.587	9.355
O4	5.738	7.243	6.876	6.806	5.880	7.644	9.007	9.862	9.125
H5	5.358	6.847	5.911	6.567	4.826	6.320	8.353	9.266	9.175

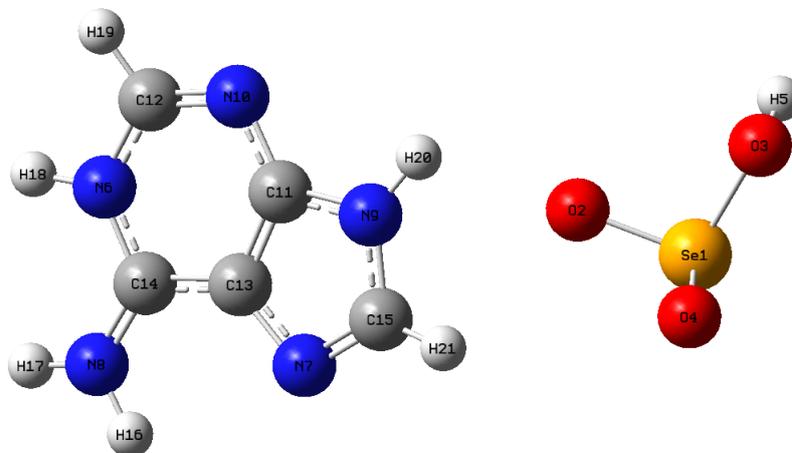


FIGURE 3.8 – orientation 3 dans le composé (II)

TABLE 3.16 – Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 3 (Angstroms) dans le composé (II)

	C15	C13	C11	N7	N9	N10	N6	H18	N8
Se1	4.475	5.914	5.527	5.341	4.580	6.314	7.654	8.596	7.841
O2	6.451	5.914	4.083	4.261	3.354	4.775	6.097	7.024	6.504
O3	5.479	6.930	6.225	6.534	5.220	6.762	8.493	9.435	9.061
O4	3.979	5.840	5.511	5.00	4.321	6.493	7.876	8.869	7.888
H5	6.144	7.394	6.658	7.121	5.791	7.058	8.765	9.664	9.444

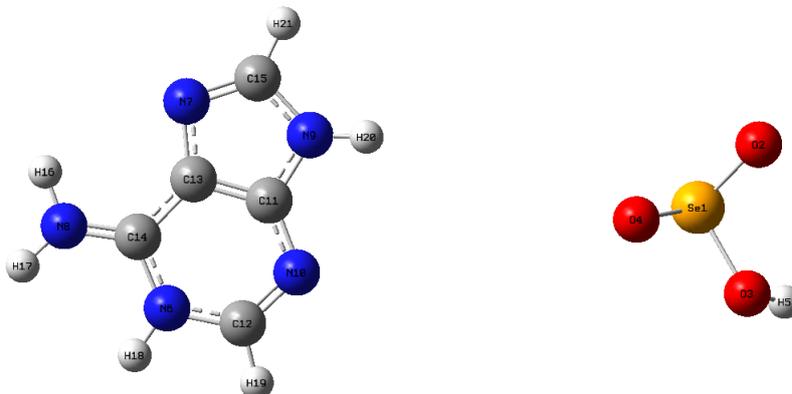


FIGURE 3.9 – orientation 4 dans le composé (II)

TABLE 3.17 – Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 4 (Angstroms) dans le composé (II)

	C15	C13	C11	N7	N9	N10	N6	H18	N8
Se1	8.064	8.869	7.531	9.172	6.936	7.142	9.489	10.226	11.132
O2	8.880	9.942	8.652	10.076	7.884	8.421	10.782	11.537	12.288
O3	9.398	9.924	8.549	10.409	8.170	7.915	10.186	10.806	10.049
O4	7.173	7.869	6.526	8.231	6.000	6.106	8.441	9.188	10.101
H5	10.086	10.623	9.254	11.101	8.871	8.616	10.867	11.466	12.737

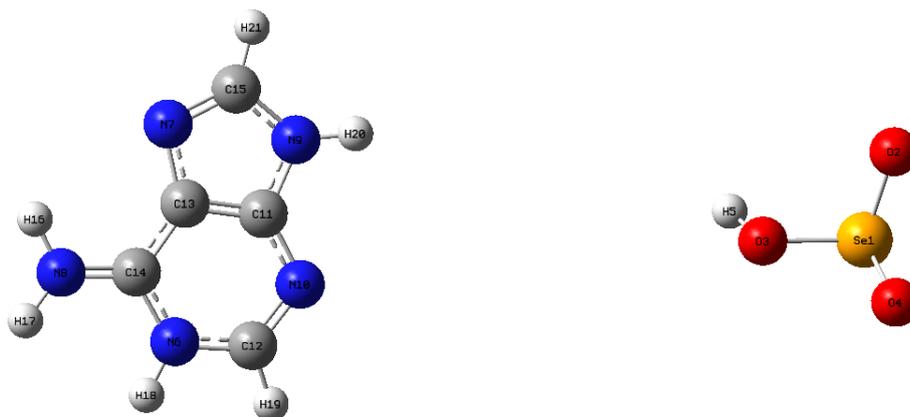


FIGURE 3.10 – orientation 5 dans le composé (II)

TABLE 3.18 – Les distances entre les atomes de deux monomères d'orientation 5 (Angstroms) dans le composé (II)

	C15	C13	C11	N7	N9	N10	N6	H18	N8
Se	10.766	11.339	10.021	11.772	9.611	9.434	11.612	12.234	13.418
O2	11.007	11.843	10.571	12.099	9.984	10.773	12.397	13.102	14.023
O3	9.135	9.646	7.789	10.096	7.986	7.789	9.941	10.587	11.703
O4	11.586	11.982	10.709	12.063	10.438	10.042	12.063	12.611	13.911
H5	8.479	9.087	7.768	9.491	7.326	7.263	9.502	10.192	11.227

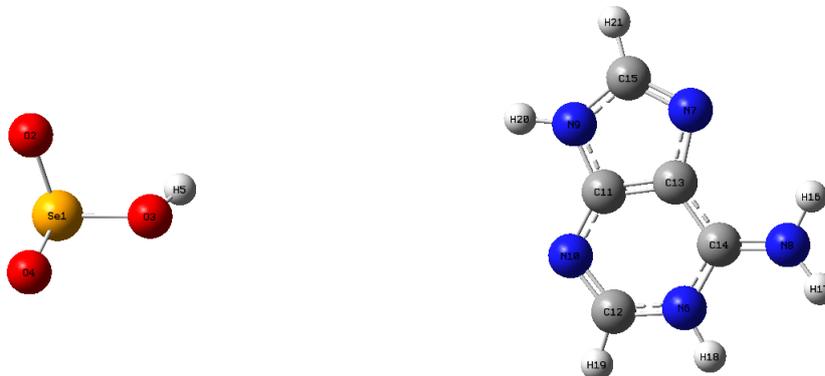


FIGURE 3.11 – orientation 6 dans le composé (II)

TABLE 3.19 – Les distances entre les atomes de deux monomères d’orientation 6 (Angstroms) dans le composé (II)

	C15	C13	C11	N7	N9	N10	N6	H18	N8
Se1	10.766	11.339	10.021	11.772	9.619	9.434	11.612	12.234	13.418
O2	11.007	11.843	10.571	12.099	9.984	10.173	12.397	13.102	10.023
O3	9.135	6.930	6.225	6.534	5.220	6.762	8.493	9.435	9.061
O4	11.586	11.982	10.710	12.496	10.438	10.042	12.063	12.611	13.911
H5	8.479	9.087	7.768	9.491	7.326	7.263	9.502	10.192	11.227

Nous ne pouvons pas faire la différence entre les orientations à partir de leurs représentations graphiques [3.6](#) [3.11](#), pour mieux rendre compte de ces différences, nous donnons les distances entre les atomes des deux partenaires qui sont présentés dans les tableaux [3.14](#) [3.19](#).

On déduit que l’orientation relative 1 devrait donner l’énergie d’interaction la plus stabilisatrice. En effet la distance entre l’oxygène de l’acide sélénieux ayant perdu un proton et l’atome d’azote cite de protonation de l’adénine est la plus petite, ce qui est en faveur de la formation d’une liaison d’hydrogène. À partir des figures citées certaines orientations paraissent identiques cependant toutes les configurations sont différentes comme le confirme les distances N9-Se, C11-O3 et C4-O4.

3.6.1 Energie interaction intermoléculaire

Pour calculer l’énergie d’interaction intermoléculaire on utilise la méthode de supermoléculaire.

Les résultats des travaux sont résumés dans les tableaux ci-dessous :

TABLE 3.20 – résultat des E_{int} avec la méthode HF de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$

Orientation	1	2	3	4	5	6
HF/6-31G	-0.13	-0.077	-0.112	-0.069	-0.024	-0.044
HF/6-311G	-0.128	-0.007	-0.125	-0.057	-0.046	-0.037
HF/ccpvdz	-0.135	-0.094	-0.126	-0.076	-0.050	-0.050

 TABLE 3.21 – résultat des $E_{int}(\text{corrige})$ avec la méthode HF de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$

Orientation	1	2	3	4	5	6
HF/6-31G	-0.123	-0.074	-0.108	-0.060	-0.047	-0.044
HF/6-311G	-0.122	-0.078	-0.110	-0.061	-0.044	-0.045
HF/ccpvdz	-0.121	-0.079	-0.107	-0.060	-0.044	-0.045

Les tableaux [3.20](#) et [3.21](#) présentent respectivement, les énergies d'interactions et les énergies d'interactions corrigées de la BSSE obtenues au niveau HF en utilisant les bases 6-31G, 6-311G et ccpvdz. Comme attendu, ces résultats révèlent que l'orientation 1 est la plus stable puisqu'elle a l'énergie d'interaction attractive la plus élevée. Il est à signaler que les énergies d'interaction de toutes les orientations sont attractives. Ainsi on peut conclure que les différents contacts entre l'adénine protoné et l'ion $HSeO_3^-$ dans le matériau I sont des lieux d'interactions stabilisatrices.

Les orientations relatives des deux ions sont classées par ordre croissant de stabilisation comme suit : 6^{eme} or - 5^{eme} or - 4^{eme} or - 2^{eme} or - 3^{eme} or - 1^{er} or. On note une grande différence entre les énergies d'interaction des orientations 1 et 3 et les énergies des 4 autres orientations. Les configurations 5 et 6 sont très proches en énergie. Par ailleurs on note que l'énergie d'interactions corrigée de la BSSE est sensible au changement de la base alors que l'énergie d'interaction non corrigée montre une dépendance sensible à la qualité de la base.

 TABLE 3.22 – résultat des E_{int} avec la méthode MP2 de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$

Orientation	1	2	3	4	5	6
MP2/6-31G	-0.137	-0.08	-0.112	-0.062	-0.044	-0.045
MP2/6-311G	-0.142	-0.075	-0.115	-0.069	-0.053	-0.045
MP2/ccpvdz	-0.139	-0.097	-0.118	-0.007	-0.045	-0.05

 TABLE 3.23 – résultat des $E_{int}(\text{corrige})$ avec la méthode MP_2 de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$

Orientation	1	2	3	4	5	6
MP2/6-31G	-0.125	-0.077	-0.107	-0.061	-0.044	-0.047
MP2/6-311G	-0.1237	-0.0779	-0.1085	-0.0613	-0.044	-0.047
MP2/ccpvdz	-0.115	-0.053	-0.088	-0.0376	-0.02	-0.02

Les tableaux [3.22](#) et [3.23](#) présentent respectivement les énergies d'interaction et les énergies d'interaction corrigées de la BSSE obtenues au niveau MP2. On note que la

majeur partie de l'énergie d'interaction est obtenue au niveau HF et que l'énergie de dispersion prise en compte au niveau MP2 est faible. L'ordre de classement de stabilité croissante des orientation établit au niveau HF est le même au niveau MP2. Comme au niveau HF, les bases d'orbitales atomiques donnent presque les mêmes énergies d'interaction corrigées de la BSSE au niveau MP2.

 TABLE 3.24 – résultat des E_{int} avec la méthode CCSD de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$

Orientation	1	2	3	4	5	6
CCSD/6-31G	-0.141	-0.06	-0.111	-0.061	-0.045	-0.045
CCSD/6-311G	-0.132	-0.008	-0.114	-0.061	-0.067	-0.045
CCSD/ccpvdz	-0.137	-0.092	-0.121	-0.062	-0.045	-0.045

 TABLE 3.25 – résultat des E_{int} (corrige) avec la méthode CCSD de dimère $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$

Orientation	1	2	3	4	5	6
CCSD/6-31G	-0.134	-0.066	-0.108	-0.068	-0.055	-0.045
CCSD/6-311G	-0.123	-0.084	-0.109	-0.061	-0.038	-0.038
CCSD/ccpvdz	-0.130	-0.081	-0.106	-0.071	-0.0451	-0.045

Les tableaux [3.24](#) et [3.25](#) présentent les énergies d'interactions obtenues au niveau CCSD. On note que les énergies obtenues à ce niveau sont, d'une manière générale, plus basse celles obtenues au niveaux HF et MP2. On rappelle que l'énergie de corrélation électronique est mieux représentée au niveau CCSD que le niveau MP2 ce qui se traduit par un abaissement de l'énergie d'interaction des orientation les plus stables. Les énergies d'interactions des orientations les moins stables sont presque les mêmes aux niveaux CCSD et MP2.

La BSSE de l'énergie E_{AB} d'un dimère AB peut être évaluer comme la somme de deux contributions $BSSE_A$ et $BSSE_B$ qui sont calculées par les relatons [2.7](#)-[2.10](#).

Le résultat de BSSE pour chaque orientation dans le tableau [3.26](#)

 TABLE 3.26 – Les résultat de BSSE de $(SeO_3H)-(C_5N_5H_6)$

Orientation	1	2	3	4	5	6
HF/6-31G	-0.007	-0.002	-0.004	-0.008	-0.002	-0.002
HF/6-311G	-0.006	0.009	-0.015	0.004	0.015	0.008
HF/ccpvdz	-0.013	-0.014	-0.019	0.031	-0.005	-0.005
MP2/6-31G	-0.011	-0.011	-0.005	-0.001	-0.004	-0.003
MP2/6-311G	-0.018	-0.029	-0.007	-0.007	-0.008	-0.003
MP2/ccpvdz	-0.024	-0.044	-0.032	-0.032	-0.025	-0.025
CCSD/6-31G	- 0.007	0.006	-0.004	0.007	0.001	0.000
CCSD/6-311G	-0.009	0.004	-0.005	0.000	-0.029	-0.007
CCSD/ccpvdz	- 0.006	-0.083	-0.014	0.009	-0.005	0.000

On note de faibles valeurs de la BSSE du tableau 3.26 Elle représente de manière générale moins de 10 %

3.6.2 Transfert de charge

J'ai remarqué que les charges atomiques de Mulliken sont presque les mêmes dans les six orientations. Aussi le tableau 3.27 ne présente que celle de l'orientation 1 que je compare au charges des monomères isolés, est à peu près la même dans les orientations, dans le tableau ci-dessous, nous ne sommes contentés de donner que des charges d'adénine protonée en orientation 1.

TABLE 3.27 – Charges atomiques de Mulliken du dimère dans l'orientation 1 et des monomères isolés du composé (II)

atome	charge monomère	charge monomère(dans dimère)
Se1	1.600	1.665
O2	-1.030	-1.068
O3	-0.923	-0.913
O4	-1.010	-0.953
H5	0.364	0.367
N9	-0.997	-1.028
N10	-0.968	-0.986
C11	1.022	1.001
C12	-0.022	-0.034
N6	-0.452	- 0.507
C14	0.617	0.632
C15	0.398	0.376
N8	-0.909	-0.958
N7	-0.497	0.482
C13	0.398	0.385
H16	0.300	0.286
H17	0.302	0.278
H18	0.435	-0.506
H19	0.452	0.554
H20	0.460	0.433
H21	0.450	0.434

La charge d'adénine protonée dans le dimère ($C_5N_5H_6$)-(SeO₃H) est de 0.897 alors que la charge quand il est isolé est de 1. La charge de SeO₃H dans le dimère est de -0,9 alors qu'elle égale à -1 quand il est isolé. $C_5N_5H_6$ est le donneur et SeO₃H est l'accepteur. Donc ce cas, il y a un transfert de charge entre $C_5N_5H_6$ et SeO₃H

3.7 Interaction de l'adénine protonée avec $HSe_2O_5^-$

Pour le dimère de $(HSe_2O_5)-(C_5N_5H_6)$ nous avons identifié quatre orientations différentes dans le matériau I.

Nous ne pouvons pas faire la différence entre les orientations à partir de leurs représentations graphiques, pour mieux rendre compte de ces différences, nous donnons les distances entre les atomes des deux monomères.

TABLE 3.28 – La différence entre les orientation de composé (I)

orientation	1	2	3	4
Se2-N10	3.93	7.69	7.46	5.26
Se2-N9	3.95	5.72	7.28	3.69
Se2-H21	2.98	7.87	8.37	4.93
O7-H22	1.65	7.26	7.33	4.60
Se1-N9	6.26	5.23	8.56	4.72

D'après les distances entre $C_5N_5H_6$ et $HSe_2O_5^-$, il est clair qu'il y a une différence dans les orientations ci-dessous :

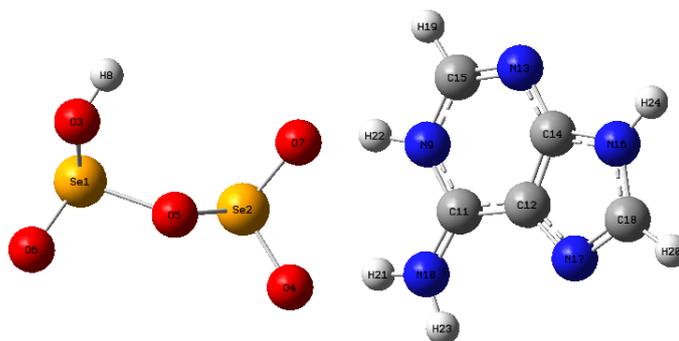


FIGURE 3.12 – Orientation 1 dans le composé (I)

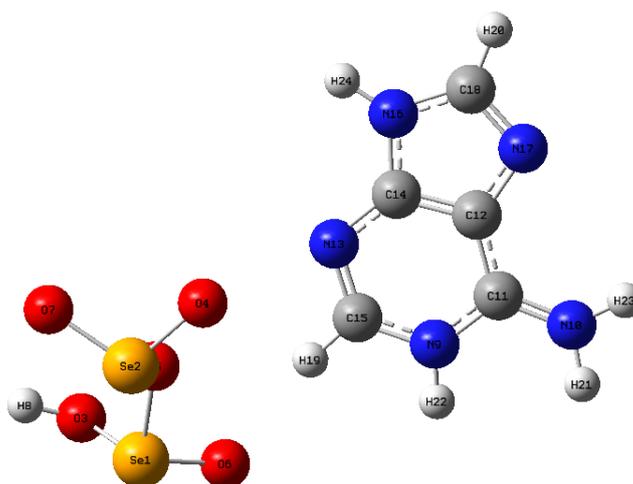


FIGURE 3.13 – Orientation 2 dans le composé (I)

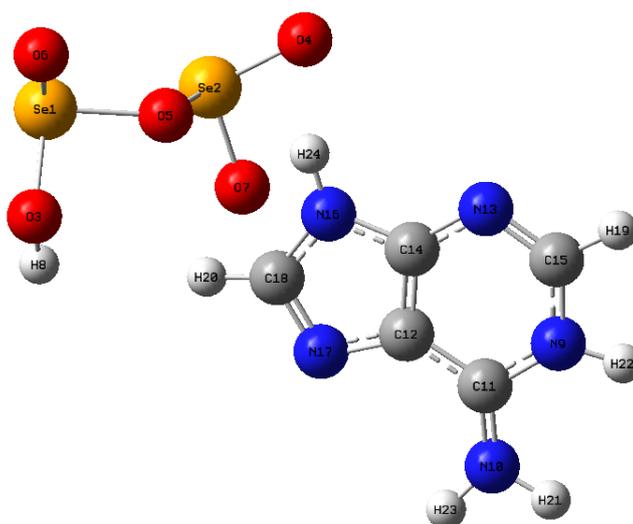


FIGURE 3.14 – Orientation 3 dans le composé (I)

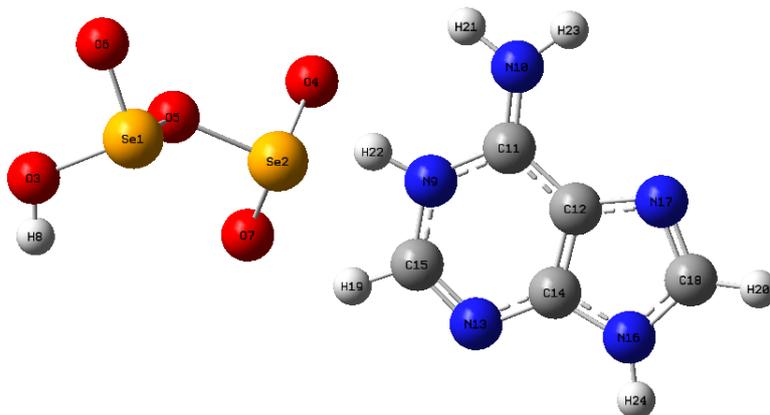


FIGURE 3.15 – Orientation 4 dans le composé (I)

Les figures [3.12](#)-[3.15](#) présente représentations graphiques des orientations dans le composé (I) et le tableau [3.28](#) présente les distances entre les atomes des deux monomères.

3.7.1 Energie d'interaction

Les résultats des calculs sont résumés dans les tableaux ci-dessous.

 TABLE 3.29 – E_{int} des orientation de dimère (HSe_2O_5)-($C_5N_5H_6$) avec la méthode HF

Orientation	1	2	3	4
HF/6-31G	-0.191	-0.114	-0.111	-0.075
HF/6-311G	-0.186	-0.111	-0.109	-0.072
HF/ccpvdz	-0.184	-0.109	-0.108	-0.088

 TABLE 3.30 – E_{int} (corrig) des orientation de dimère (HSe_2O_5)-($C_5N_5H_6$) avec la méthode HF

Orientation	1	2	3	4
HF/6-31G	-0.184	-0.111	-0.108	-0.071
HF/6-311G	-0.180	-0.111	-0.100	-0.072
HF/ccpvdz	-0.176	-0.108	-0.106	-0.008

Les tableaux [3.29](#) et [3.30](#) présentent respectivement, les énergies d'interactions et les énergies d'interactions corrigées de la BSSE obtenues au niveau HF en utilisant les base 6-31G, 6-311G et ccpvdz. Comme attendu, ces résultats révèlent que l'orientation 1 est la plus stable puisqu'elle a l'énergie d'interaction attractive la plus élevée. on note que l'énergie d'interactions corrigée de la BSSE est sensible au changement de la base alors que l'énergie d'interaction non corrigée montre une dépendance sensible à la qualité de la bas.

TABLE 3.31 – E_{int} des orientation des orientation de dimère (HSe_2O_5)-($C_5N_5H_6$) avec la méthode MP2

Orientation	1	2	3	4
MP2/6-31G	-0.195	-0.112	-0.115	-0.077
MP2/6-311G	-0.191	-0.111	-0.116	-0.083
MP2/ccpvdz	-0.194	-0.111	-0.115	-0.091

 TABLE 3.32 – E_{int} (corrige) des orientation de dimère (HSe_2O_5)-($C_5N_5H_6$) avec la méthode MP2

Orientation	1	2	3	4
MP2/6-31G	-0.182	-0.108	-0.109	-0.078
MP2/6-311G	-0.178	-0.107	-0.109	-0.079
MP2/ccpvdz	-0.179	-0.109	-0.108	-0.089

Les tableaux [3.31](#) et [3.32](#) présentent respectivement les énergies d'interaction et les énergies d'interaction corrigées de la BSSE obtenues au niveau MP2, on observe que l'orientation la plus stable est l'orientation 1. L'ordre de classement de stabilité croissante des orientation établit au niveau HF est le même au niveau MP2.

 TABLE 3.33 – E_{int} des orientation de dimère (HSe_2O_5)-($C_5N_5H_6$) avec la méthode CCSD

Orientation	1	2	3	4
CCSD/6-31G	-0.194	-0.113	-0.114	-0.083
CCSD/6-311G	-0.190	-0.111	-0.115	-0.081
CCSD/ccpvdz	-0.191	-0.110	-0.113	-0.088

 TABLE 3.34 – E_{int} (corrige) des orientation de dimère (HSe_2O_5)-($C_5N_5H_6$) avec la méthode CCSD

Orientation	1	2	3	4
CCSD/6-31G	-0.180	-0.108	-0.108	-0.078
CCSD/6-311G	-0.178	-0.108	-0.110	-0.079
CCSD/ccpvdz	-0.177	-0.107	-0.107	-0.087

D'après le résultat de l'énergie d'interaction et le résultat de l'énergie d'interaction corrige calculé par la méthode CCSD dans les tableaux [3.33](#) et [3.34](#), on observe que l'orientation la plus stable est l'orientation 1. On note que les énergies obtenues à ce niveau sont, d'une manière générale, plus basse celles obtenues au niveaux HF et MP2.

Le résultat de BSSE pour chaque orientation du composé (I) est résumé sur le tableau [3.35](#).

TABLE 3.35 – Les résultat de BSSE des orientation de composé (I)

Orientation	1	2	3	4
HF/6-31G	-0.007	-0.003	-0.003	-0.004
HF/6-311G	-0.006	0	-0.009	0
HF/ccpvdz	-0.008	-0.001	-0.002	-0.08
MP2/6-31G	-0.013	-0.004	-0.006	-0.001
MP2/6-311G	-0.013	-0.004	-0.007	-0.004
MP2/ccpvdz	-0.015	-0.002	-0.007	-0.002
CCSD/6-31G	-0.014	-0.005	-0.006	-0.005
CCSD/6-311G	-0.012	-0.003	-0.005	-0.002
CCSD/ccpvdz	-0.014	-0.003	-0.006	-0.001

À partir de nos résultats de calcul de l'erreur BSSE de tableau [3.35](#) On note aussi de faibles valeurs de la BSSE. Elle représente une très petite partie de l'énergie d'interaction.

3.7.2 Transfert de charge

J'ai remarqué que les charges atomiques de Mulliken sont presque les mêmes dans les quatre orientations. donc ç'est pour ça le tableau [3.36](#) présente que celle de l'orientation 1.

TABLE 3.36 – Charges atomiques de Mulliken du dimère dans l'orientation 1 et des monomères isolés du composé (I)

atome	charge monomère	charge monomère dans dimère
Se1	1.601	1.768
Se2	1.736	1.759
O3	0.434	-0.891
O4	-0.903	-0.979
O5	-1.007	-1.025
O6	-0.961	-0.860
O7	-0.909	-1.075
H8	0.434	0.433
N9	-0.997	-1.028
N10	-0.968	-0.986
C11	1.022	1.001
C12	-0.022	-0.034
N13	-0.452	- 0.507
C14	0.617	0.632
C15	0.398	0.376
N16	-0.909	-0.958
N17	-0.497	0.482
C18	0.398	0.385
H19	0.300	0.286
H20	0.302	0.278
H21	0.435	-0.506
H22	0.452	0.554
H23	0.460	0.433
H24	0.450	0.434

La charge de $C_5N_5H_6$ dans le composé (I) est de 0.862 et la charge normale sont de 1, et le $HSe_2O_5^-$ dans ce composé est de -0,865 et la charge normale est de -1. Alors il y a un transfert de charge entre $C_5N_5H_6$ et $HSe_2O_5^-$

D'après les résultats des calculs, l'orientation 1 est l'orientation la plus stable dans les deux composés (I) et (II)

conclusion

Les travaux de ce projet de fin d'études de master, concernent l'analyse des forces d'interaction entre les phases organiques et inorganiques de deux matériaux hybrides à base de l'adénine et de l'acide sélénieux. En effet la réaction de transfert de proton entre l'acide inorganique et la base organique donne deux types de cristaux formés d'une couche organique constitué d'ions adéninium et d'une couche inorganique formés d'ions d'acide sélénieux déprotoné pour le premier type et d'ions de dimère d'acide sélénieux déshydraté et déprotoné pour le deuxième. Après l'analyse des cristaux des deux matériaux, les différentes configurations des dimères inorganique-organique ont été identifiées. Des méthodes de chimie quantique de haut niveau théorique ont été appliquées pour étudier les forces d'interactions intermoléculaires dans ces différentes configurations de dimères.

Les résultats montre un accord entre les méthodes CCSD et MP2 avec différentes bases d'orbitales atomiques pour révéler que toutes les configurations sont stable. Le même accord est observé quant à l'ordre relatif de stabilité des configuration. Les configurations les plus stables sont celles sièges de liaison hydrogène. Il a été noté une faible contribution de l'énergie de dispersion. Les majeures contributions sont les termes électrostatique, d'induction et de transfert de charges. Les résultats ainsi obtenus ne permettent pas d'identifier les taux de contribution de chaque terme. Il est clair que ces résultats ne permettent pas une compréhension satisfaisante des interactions entre les phases organique et inorganique des matériaux étudiés. L'identification de la géométrie optimale de dimère organique-inorganique est nécessaire pour situer les configurations de dimère présentes dans les matériaux par rapport à cette dernière et ainsi savoir le type et stabilité relatives des configurations sur lesquelles repose la stabilité des matériaux. Un autre travail qui reste à faire et qui contribuera certainement à mieux comprendre la raisons de la stabilité des matériaux est la décomposition de l'énergie d'interaction en ses cinq composantes : répulsion, électrostatique, induction, transfert de charges et de dispersion. Pour la modélisation de ces matériaux par les méthodes de dynamique moléculaire, classique, mécanique moléculaire et/ou Monté Carlo il serait intéressant de mettre au point des potentiels analytiques pour évaluer les énergies d'interactions entre les phases organiques et inorganique. Telles sont les perspectives des travaux de ce projet de fin d'étude de master de chimie théorique et computationnelle.

Bibliographie

- [1] Ouahida BOUBEKKA. *Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique »*. PhD thesis, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, 2011.
- [2] David Antonio De Vito. *Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique : adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine : échange de molécules d'eau dans des complexes hexaquo de rhodium (III) et iridium (III)*. PhD thesis, University of Geneva, 2003.
- [3] Drici Nedjwa. *Etude théorique des molécule biologique par application des méthode hybride QM/MM et dynamique moléculaire*. PhD thesis, Université de oran,Algérie, 2017.
- [4] David Antonio De Vito. *Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique : adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine : échange de molécules d'eau dans des complexes hexaquo de rhodium (III) et iridium (III)*. PhD thesis, University of Geneva, 2003.
- [5] Rezika Larabi. *Etude Hartree Fock (HF), Post-HF et théorie de la fonctionnelle de la densité de composes ayant un interet biologique*. PhD thesis, 2008.
- [6] David Antonio De Vito. *Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique : adsorption du méthanol sur une surface de γ -alumine : échange de molécules d'eau dans des complexes hexaquo de rhodium (III) et iridium (III)*. PhD thesis, University of Geneva, 2003.
- [7] Sébastien Fiorucci Julien Diharce Jérémie Topin Serge Antonczak, Jérôme Golebowski. *Les orbitales moléculaires*, 2012.
- [8] Sylvain Chabbal. *Formalisme et implémentation des gradients analytiques pour les méthodes mixtes sr-dft/lr-wft et leurs applications à quelques cas critiques de la dft*. 2011.
- [9] Naïma Turki. *Etude des interactions intermoléculaires dans les agrégats ioniques et neutres par différentes méthodes théorique*. PhD thesis, 2007.
- [10] glossaire-definition/methode-du-cluster-couple-page-3.html. www.techno-science.net.
- [11] Anna Tomberg. *An introduction to computational chemistry using G09W and avogadro software*.
- [12] Ouahida BOUBEKKA. *Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides « Organique-inorganique »*. PhD thesis, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE FACULTE DES SCIENCES EXACTES DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, 2011.

- [13] Maria-José Zacca-Fadous. *Synthèse des matériaux hybrides organiques-inorganiques pour l'application dans l'énergie et l'environnement*. PhD thesis, Université Montpellier, 2015.
- [14] Fantazi Boubakeur and S Bouacida. Préparation et étude structurale de nouveaux composés hybrides à base d'amine et d'indium. 2012.
- [15] glossaire-definition/adenine.
- [16] Etude théorique des interactions intermoléculaires des phenylurées protonés avec la guanine. Master's thesis, UNIVERSITE EL -HADJ LAKHDER BATNA, 2008.
- [17] Paire de bases. wikipedia.
- [18] Radhwane Takouachet, Rim Benali-Cherif, El-Eulmi Bendeif, Christian Jelsch, Fatima Yahia Cherif, Ali Rahmouni, and Nourredine Benali-Cherif. The supramolecular behavior and molecular recognition of adeninium cations on anionic hydrogen selenite/diselenite frameworks : A structural and theoretical analysis. *Journal of Molecular Structure*, 1229 :129836, 2021.
- [19] Yevgeniy Podolyan, Leonid Gorb, and Jerzy Leszczynski. Protonation of nucleic acid bases. a comprehensive post-hartree-fock study of the energetics and proton affinities. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(31) :7346–7352, 2000.
- [20] Xiao-Jing Liang, Li Cui, De-Yin Wu, and Zhong-Qun Tian. Structures and vibrational spectra of adenine and protonated adenine. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 25(8) :1605–1610, 2009.
- [21] František Tureček and Xiaohong Chen. Protonated adenine : Tautomers, solvated clusters, and dissociation mechanisms. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 16(10) :1713–1726, 2005.
- [22] Rahmouni.Ali. Modélisation des interactions intermoléculaires et effets de solvant ,2ème année master chimie théorique et computationnelle,chapitre i : Généralité, 2020-2021.
- [23] Rahmouni.Ali. *etude theorique des interaction intermoléculaire dans les agragats ionique atmospherique $H_3O^+(H_2O)_n$* . PhD thesis, universite louis pasteur de strasbourg, 1990.
- [24] Rahmouni.Ali. Modélisation des interactions intermoléculaires et effets de solvant ,2ème année master chimie théorique et computationnelle,chapitre i : Généralité, 2020-2021.
- [25] Rahmouni.Ali. *etude theorique des interaction intermoléculaire dans les agragats ionique atmospherique $H_3O^+(H_2O)_n$* . PhD thesis, universite louis pasteur de strasbourg, 1990.
- [26] Edrisse Chermak. *Orbitales localisées pour les interactions intermoléculaires*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [27] Rahmouni.Ali. Modélisation des interactions intermoléculaires et effets de solvant ,2ème année master chimie théorique et computationnelle,chapitre i : Généralité, 2020-2021.
- [28] Anne-Laure Thomas Derepas. *Polarisation et transfert de charge dans les systèmes cation métallique-molécules : développement de potentiels modèles*. PhD thesis, Paris 11, 2001.

- [29] PhD thesis.
- [30] Rahmouni.Ali. Modélisation des interactions intermoléculaires et effets de solvant ,2ème année master chimie théorique et computationnelle,chapitre i : Généralité, 2020-2021.
- [31] *Theoretical and experimental study of cooperativity effects in noncovalent interaction*. PhD thesis, Universitat de les Illes Balears. Departament de Química, 2012.
- [32] Kévin Mathivon. *Étude théorique de l'interaction molécule-substrat*. PhD thesis, Paris Est, 2013.
- [33] Neil R Kestner and Jaime E Combariza. Basis set superposition errors : theory and practice. *ReViews in computational chemistry*, 13 :99–126, 1999.
- [34] Yasmina KHEDIM épouse RAHMOUN. *Calculs de surfaces de l'énergie d'interactions entre le chromophore de la protéine fluorescente (YFP) et la tyrosine. Présentée par : KHEDIM Yasmina épouse RAHMOUN Soutenu le : 21/06/2017 devant la commission d'examen : Pr. Lamia Bedjaoui Présidente UAB Tlemcen Dr. Houria Harek Examinatrice UAB Tlemcen Dr. Sihem Azizi Encadreur UAB Tlemcen Année Universitaire 2016-2017 Calculs de surfaces de l'énergie d'interactions entre le chromophore de la protéine fluorescente (YFP) et la tyrosine*. PhD thesis, 11-01-2018.
- [35] Rahmouni.Ali. Modélisation des interactions intermoléculaires et effets de solvant ,2ème année master chimie théorique et computationnelle,chapitre i : Généralité, 2020-2021.
- [36] Rahmouni.Ali. Modélisation des interactions intermoléculaires et effets de solvant ,2ème année master chimie théorique et computationnelle,chapitre i : Généralité, 2020-2021.
- [37] Bilel Redaouna. Etude théorique de l'interaction entre eau et procarbazine par les méthodologies dft. 2018.
- [38] Kherfia BELABED. *ÉTUDE DYNAMIQUE ET QUANTIQUE DE LA LIAISON HYDROGÈNE FAIBLE*. PhD thesis, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella.
- [39] Rahmouni.Ali. Modélisation des interactions intermoléculaires et effets de solvant ,2ème année master chimie théorique et computationnelle,chapitre i : Généralité, 2020-2021.

ABSTRACT

Hybrid materials consist of at least one organic phase and one inorganic phase and are classified according to the nature of forces of interaction between them. The hybrid materials ($SeO_3H - C_5N_5H_6$) and ($Se_2O_5H - C_5N_5H_6$) are composed from SeO_3H and Se_2O_5H inorganic phase respectively and $C_5N_5H_6$ organic phase. The main objective of this master thesis project is to identify and interpret the main causes of the relative orientations of molecules of both phases molecules in each material. To achieve this goal quantum chemistry calculations at the HF, MP2, and CCSD levels with different atomic orbital bases sets were carried out for a selection of organic inorganic dimer configurations. These configurations were picked up from both materials published RX structures. The results reveal that all configurations are stable. So it can be conclude that all intermolecular interactions are noncovalent and attractive. The most stable configurations are those where held hydrogen bond interactions.

Les matériaux hybrides sont des matériaux constitués au moins d'une phase organique et une phase inorganique, elles sont classées en fonction de la nature des forces d'interaction entre les deux phases. Les phases inorganiques des matériaux hybrides ($SeO_3H - C_5N_5H_6$) et ($Se_2O_5H - C_5N_5H_6$) sont respectivement SeO_3H et Se_2O_5H . Ces deux matériaux ont la même phase organique et qui est $C_5N_5H_6$. L'objectif principal des travaux de ce projet de fin d'études de master est d'identifier et de comprendre les principales causes des organisations spécifiques des deux phases et de stabilité dans chaque matériau. Pour atteindre cet objectif des calculs de chimie quantique aux niveaux HF, MP2 et CCSD avec différentes bases d'orbitales atomiques ont été effectués pour plusieurs configurations de dimère constitués d'une molécule organique et une molécule inorganique. Ces configurations ont été sélectionnées à partir des structures RX des deux matériaux. Toutes les configurations sont stables. Ce qui indique que toutes les interactions entre la phase organique et la phase inorganique sont non covalentes et stabilisatrices. Les configurations les plus stables celles sièges de liaisons hydrogène.

ملخص

المواد الهجينة هي مواد تتكون من طور عضوي و طور غير عضوي على الأقل، و يتم تصنيفها حسب طبيعة القوى ما بين جزيئات الطورين . المواد الهجينة المستخدمة في هذا العمل هي ($SeO_3H - C_5N_5H_6$) و ($Se_2O_5H - C_5N_5H_6$) التي يكون طورها الغير العضوي SeO_3H و Se_2O_5H ، و طورها العضوي $C_5N_5H_6$. الهدف الرئيسي من عمل مشروع التخرج هذا هو تحديد وفهم الأسباب الرئيسية المحددة للطورين والاستقرار في كل مادة. ولتحقيق هذا الهدف، أجريت حسابات كيمياء الكم على مستويات HF ، $MP2$ ، و $CCSD$ مع قواعد مدارية ذرية مختلفة لعدة تشكيلات الثنائيات . جميع التشكيلات مستقرة. وهذا يدل على أن جميع التفاعلات بين الطورين هي تفاعلات غير متكافئة ومستقرة. التشكيلات الأكثر استقرارا هي التشكيلات التي تحتوي على روابط الهيدروجين.