

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Sciences chimie

Spécialité : Chimie théorique et Computationnelle

Thème

Etude théorique des interactions inter et intramoléculaires dans certains complexes liquides ioniques

Présenté par :

- BERKANE Alae ddine

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président	Dr. Fatima Yahia Cherif	Université de SAIDA
Examineur	Pr. BRAHIM Houari	Université de SAIDA
Rapporteur	Dr. GUENDOUZI Abdelkrim	Université de SAIDA

Année universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail avant tout :

A ALLAH le tout puissant, le clément le très qui a guidé mes pas depuis l'aube de ma vie, loué soit ALLAH.

A ma très chère **mère**, source de ma vie, d'amour et de tendresse qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi vous m'avez tjrs aidé par vos conseils et vos sacrifices, puisse dieu le tout puissant t'accorder meilleure santé et longue vie.

A mon très cher **père**, source d'amour, d'affection, de générosité et de sacrifices. Aucune dédicace ne se serait exprimé l'amour et l'admiration que je porte au grand homme que vous êtes. Puisse

dieu le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A mes sœurs : **Rania, Amina, Alia** pour leur patience, soutien et leurs sentiments d'amour aux moments le plus difficiles, je vous souhaite pleins de succès, de joie et de bonheur.

A mes frères

Atouts les étudiants de Master 2 chimie théorique et computationnelle promo 2021-2022

Remerciements

En préambule à ce travail, nous souhaitons nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et leur soutien et qui ont contribué à l'élaboration de ce projet de fin étude.

Nous tenons à remercier notre encadreur **GUENDOUI Abdelkrim** qui s'est montré à l'écoute et disponible, ainsi pour l'inspiration, l'aide et les conseils fructueux qu'elle nous a prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements et notre gratitude au **Dr Mustafa Boumediene** pour son aide.

A tous les Enseignants **kadari rekia, Pr ali Rahmouni.....**qui

Ont participé au déroulement de mon étude pour leur patience et leur aide Si je leur dit merci, mes remerciements ne suffisent pas.

Liste des abréviations

LIs : liquides ioniques.

[P₆₆₁₄] : trihexyl (tétradécyl) phosphonium.

[P₂₂₂₈] : octyltriethylphosphonium.

[hmim] : 1-hexyl-3-méthylimidazolium.

[hmmim] : 1-hexyl-2-méthyl-3-méthyl imidazolium

[Tf₂N] : imide bis (trifluorométhylsulfonyle).

[emim] : 1-éthyl-3-méthylimidazolium.

[4-NO₂pyra] : 4-nitropyrazolide.

[tetrazolide] : tétrazolide.

DM : dynamique moléculaire.

MM : Mécanique moléculaire.

QM : Mécanique quantique.

Charmm36 : Chimie à Harvard Macromoléculaire Mécaniques.

Gromacs : Groningen Machine for Chemical Simulation.

Amber : Assisted Model Building with Energy Refinement.

RMSD : l'écart quadratique moyen

RMSF : Fluctuations atomiques.

Tables de Matières

Remerciements.....	1
Liste des abréviations.....	1
Tables de Matières	1
Liste des Figure :	1
Introduction générale	1
Chapitre 1 :	3
Chapitre 1 : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1 Introduction	4
1.2 Définition :	4
1.3 Application de liquides ionique :	5
1.4 Les propriétés des liquides ioniques :	5
• L'inflammabilité :	5
• La stabilité chimique et thermique	5
• La viscosité :	5
• La toxicité et la biodégradabilité :	5
• La conductivité :	6
• La densité :	6
1.5 Structures	6
Chapitre 2 :	8
Chapitre 2 : METHODES DE CALCUL	9
2.1 Introduction :	9
2.2 Mécanique quantique :	9
2.3 Mécanique moléculaire :	9
2.4 Dynamique moléculaire :	10
2.4.1 Principe	10
2.5 Les potentiels d'interactions :	11
2.6 Les interactions intramoléculaires :	11
2.6.1 Energie d'élongation de la liaison (Estretching) :	11
2.6.2 Energie de déformation (EBending) :	12
2.6.3 Energie de torsion (Etorsion) :	12
2.7 Interactions intermoléculaires « non liées" :	13

2.7.1 Energie électrostatiques (Eélec).....	13
2.7.2 Energie Van der Waals(VDW) :.....	13
2.8 Le potentiel de Lennard-Jones :.....	14
2.9 Simulation numérique :.....	14
2.9.1 L'algorithme de Verlet :.....	15
2.9.2 Champ de force :.....	16
2.10 Matériels et Méthodes :.....	16
2.10.1 Charmm36.....	16
2.10.2 Gromacs.....	16
CHAPITRE 3 :.....	18
CHAPITRE 3 : RESULTATS & DISCUSSIONS.....	19
2.10.3 Simulations (DM) :.....	19
1 – Les structures moléculaires :.....	19
2- Champ de force et fichiers Topologies :.....	19
3- définition de la boîte de simulation et la solvatation de système.....	19
4- Minimisation d'énergie :.....	20
5- Prédire le mouvement de la particule :.....	21
6- Exécute de production MD :.....	22
7-RMSD (Root mean square deviation) :.....	33
8- Fluctuations atomiques (RMSF) :.....	22
6- conclusion :.....	22

Liste des Figure :

Figure 1.1:diverses applications des liquides ioniques	5
Figure 2.1:Énergie de d'élongation de liaison	11
Figure 2.3:Énergie de torsion	12
Figure 2.4:Potentiel de Lennard-Jones	14
Figure 2.5:relation entre théorique et expérimentale.....	14
Figure 2.6:Applications de GROMACS dans divers domaines scientifiques.....	17
Figure 3.1: boîte de simulation(10 complexes de liquide ionique dans l'eau	20
Figure 3.2 : Minimisation de l'énergie	21
Figure 3.3 :l'équilibrage de température	21
Figure 3.4 : l'équilibrage de pression	22
Figure 3.5:structure de [P2228][4_NO2pyra].....	22
Figure 3.6:distribution de 10 complexes.....	22
Figure 3.7: contrôle de température	23
Figure 3.8: viscosité à différente température.....	23
Figure 3.9:structure de [hmim][a_NO2pyra]	24
Figure 3.10:distribution de 10 complexes.....	24
Figure 3.11: potentielle à température 278.15 K	24
Figure : 3.12: viscosité à différente température	25
Figure 3.13 : structure [hmmim][4_NO2pyra]	25
Figure 3.14 : distribution de 10 complexes	25
Figure 3.15 : potentielle à température 278.15 K	25
Figure 3.16 :viscosité à différent température	25
Figure 3.17: structure [P66614][4_NO2pyra].....	26
Figure 3.18:distribution de 10 complexes.....	26
Figure 3.19: l'énergie totale à température 278.15 K.....	26
Figure 3.20:viscosité à différente température.....	27
Figure 3.22:structure de [hmim][4_NO2pyra] +[P2228][Tf2N]	28
Figure 3.23: distribution de 10 complexes.....	28
Figure 3.24:contrôle de température de système.....	28
Figure 3.25:viscosité à différente température.....	29
Figure 3.26: structure de [hmmim][4_NO2pyra]+[P2228][Tf2N].....	30
Figure 3.27: distribution de 10 complexes.....	30
Figure 3.28: contrôle de pression	30
Figure 3.29viscosité à différente température:.....	31
Figure 3.30 : structure de [hmim][Tetrazolide]+[P2228][Tf2N]	31
Figure 3.31 : distribution de 10 complexes	31
Figure 3.32 : viscosité à différente température	32
Figure 3.33: structurede [hmim][Tf2N]+[emim][Tf2N].....	32
Figure 3.34: distribution de 10 complexes.....	32
Figure 3.35 : l'énergie totale à température T 278.15 K	Error! Bookmark not defined.
Figure 3.36 : viscosité à différente température	33
Figure 3.37 : RMSD de molécule (A) [hmim][4_NO2pyra]+[P2228][TF2N] (B) a température 283.15 K (c) [P2228][4_NO2pyra] (D) [P66614][4_NO2pyra.....	34
Figure 3.38 : résultats de RMSF (a) [P66614][4_NO2pyra] (b) a température 283.15 K.....	36

Résumé

Ils ont de nombreuses caractéristiques attrayantes, y compris une pression de vapeur ignorable, stabilité thermique, inflammabilité, viscosité et la conductivité ionique très élevée. L'objectif du travail présenté est d'étudier les différents types d'interactions intra et intermoléculaire entre certains liquides ionique et leur environnement.

Etude théorique par la méthode de la dynamique moléculaire (programme GROMACS) de 4 LIs avec un ion commun 4-nitropyrazoli de [4-NO₂pyra] et de 4 mélanges de liquide ionique IL-IL à différentes températures. Les calculs de l'écart quadratique moyen et de la fluctuation indiquent que les fluctuations des liquide ionique sont beaucoup plus faibles dans un température plus petite

Mots clés : dynamique moléculaire, liquide ionique, RMSD, RMSF, Gromacs.

Abstract

They have many attractive features, including ignoble vapour pressure, thermal stability, unflammability, viscosity and very high ionic conductivity. The objective of the work presented is to study the different types of intra- and intermolecular interactions between certain ionic liquids and their environment.

Theoretical study by the molecular dynamics method (GROMACS program) of 4 LIs with a common 4-nitropyrazolide ion of [4-NO₂pyra] and 4 mixtures of IL-IL ionic liquid at different temperatures. Mean square deviation and fluctuation calculations indicate that the fluctuations of ionic liquids are much smaller in a lower temperature

Keywords: molecular dynamic, ionic liquid, RMSD, RMSF, Gromacs.

ملخص

سوائل أيونية تمتاز بمجموعة من الخصائص منها ضغط البخار عدم الاشتعال اللزوجة وناقلية الأيونية العالية الهدف من العمل المقدم هو دراسة الأنواع المختلفة من التفاعلات داخل الجزيئات وبين الجزيئات بين بعض السوائل الأيونية وبيئتها

سوائل أيونية تمتاز بمجموعة من الخصائص منها ضغط البخار عدم الاشتعال اللزوجة وناقلية الأيونية العالية الهدف من العمل المقدم هو دراسة الأنواع المختلفة من التفاعلات داخل الجزيئات وبين الجزيئات بين بعض السوائل الأيونية وبيئتها

سوائل أيونية لها ايون 4-نيتروبيرازولييد (GROMACS برنامج) دراسة نظرية باستخدام طريقة الديناميكيات الجزيئية بينت ان تقلبات السوائل RMSD وRMSF في درجات حرارة مختلفة . دراسة IL-IL و4 مخاليط من السوائل الأيونية الأيونية ضعيفة في درجات حرارة منخفض

الكلمات المفتاحية: السوائل الأيونية, الديناميكية الجزيئية

Introduction générale

Introduction générale

Le secteur de la chimie est culpabilisé par le monde de la recherche industrielle et académique pour son participation à polluer l'atmosphère, qui provoque le réchauffement de notre planète et l'effet de serre lié aux gaz émis par les solvants organiques volatils, utilisés dans les synthèses organiques. La grande majorité de ces solvants organiques sont inflammables, toxiques et dangereux en manipulation et transport, ce que suscite une profonde inquiétude environnementale. [1]

Dans le souci de préserver l'environnement et de réduire les risques émissions anthropiques, le développement de solvants durables est importance primordiale. Parmi les déferents candidats des solvants verts. Les liquides ioniques (**LI**s) sont très bien prononcés, en fait, en tant que composés constitué d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique, **Ils ont de nombreuses caractéristiques attrayantes**, y compris une pression de vapeur ignorable, stabilité thermique, ininflammabilité et conductivité ionique très élevée. Étant données caractéristiques remarquables, les **LI**s peuvent être considérés comme des matériaux prometteurs avec de nombreuses applications industrielles potentielles [2]Il est important de noter que tous les **LI**s ne peuvent pas être considérés comme verts[3].

LI sont des liquides à température ambiante et composés d'anions et de cations [4] le cation est généralement une grande molécule organique associée à un anion organique ou inorganique conçu pour répondre aux besoins spécifiques conditions [5]. Pour cette raison, les objectifs de ce travail sont principalement sur l'étude théorique de la stabilité de certains liquides ioniques, cette nouvelle classe de matériaux apparue au XXI siècle, prometteurs pour les nouvelles technologies de l'énergie (l'ingénierie des fluides fonctionnels, piles à combustible, batteries au lithium et cellules photovoltaïques organiques). Leurs propriétés configurables et très prometteuses pour une chimie plus durable. L'un des grands avantages est que leurs propriétés physico-chimiques sont exceptionnelles et modulables, en effet, en modifiant la nature chimique de la combinaison [cation-anion] par une description de la structuration à l'échelle moléculaire.[6]

Il existe de nombreuses raisons pour lesquelles on peut s'intéresser aux mélanges Liquides ioniques. La plus évidente est la combinaison de propriétés souhaitables de deux LI différents, propriétés clés qui ont été mesurés pour les mélanges d'LI sont la viscosité et la conductivité [7].

La question primordiale qui se pose à plusieurs reprises dans de nombreux contextes est la relation entre les propriétés globales de l'état de matière que ce soit sous forme liquide, solide ou gazeuse et les interactions sous-jacentes entre les atomes ou molécules constituants. Plutôt que d'essayer de déduire le comportement microscopique directement de l'expérience [8]

La modélisation moléculaire est largement utilisée dans de nombreuses disciplines scientifiques [9] en physique, chimie, sciences des matériaux et d'autres domaines scientifiques [10]. Dans une simulation par dynamique moléculaire, les équations du mouvement pour un système de N particules sont résolues numériquement. Cette méthode est déterministe et offre la possibilité de faire une description macroscopique d'un système physique en tenant compte de toutes les interactions impliquées. L'avantage principal de cette méthode est sa disponibilité à donner des

informations sur l'évolution du système dans le temps et de calculer les propriétés structurales caractérisant la structure spatiale [11]

Notre travail comporte trois chapitres :

Chapitre 1 : Est consacré à la recherche bibliographique qui porte sur les liquides ioniques, leurs applications ainsi que leurs propriétés.

Chapitre 2 Présente un aperçu général sur la modélisation moléculaire et les méthodes de calcul théorique (mécanique moléculaire MM, dynamique moléculaire DM, mécanique quantique MQ) utilisées dans ce travail.

Dans le 3eme chapitre nous discutons les résultats obtenus.

Chapitre 1 :

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels constitués exclusivement de cations et anion, avec un point de fusion est généralement inférieur à 100 ° [12] (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) [13]. Plusieurs nomenclatures ont été utilisées dans la littérature pour désigner les liquides ioniques (LIs). Ainsi on peut trouver les appellations "sels fondus", "sels liquides organiques" ou "liquides ioniques à température ambiante" présentent plusieurs propriétés passionnantes [14] telles que :

- Volatilité négligeable due à la faible pression de vapeur.
- Stabilité thermique élevée.
- Ininflammabilité.
- Grande capacité à dissoudre de nombreux composés organiques et inorganiques.
- Tolérance aux acides forts.
- Densité ionique élevée. [15]

1.2 Définition :

Les liquides ioniques (LIs) sont des sels liquides avec des points de fusion relativement bas [16] Généralement composé d'un cation organique et un anion organique ou inorganique [17]. Leurs propriétés favorables l'ininflammabilité, la faible pression de vapeur, la conductivité ionique élevée [18] solubilité dans diverses substances [19] sont considérés comme solvants verts [20], ils sont utilisés dans plusieurs domaines à savoir :

- **Electrochimie** : batteries dépôts métalliques.
- **Synthèse et Catalyse** : biocatalyse, catalyse organique organométallique.
- **Techniques séparatives** : désulfuration des carburants.
- **Analyse** : chromatographie matrices pour la spectrométrie de masse.
- **Matériaux** : additifs pour polymères, nanoparticules

1.3 Application de liquides ionique :

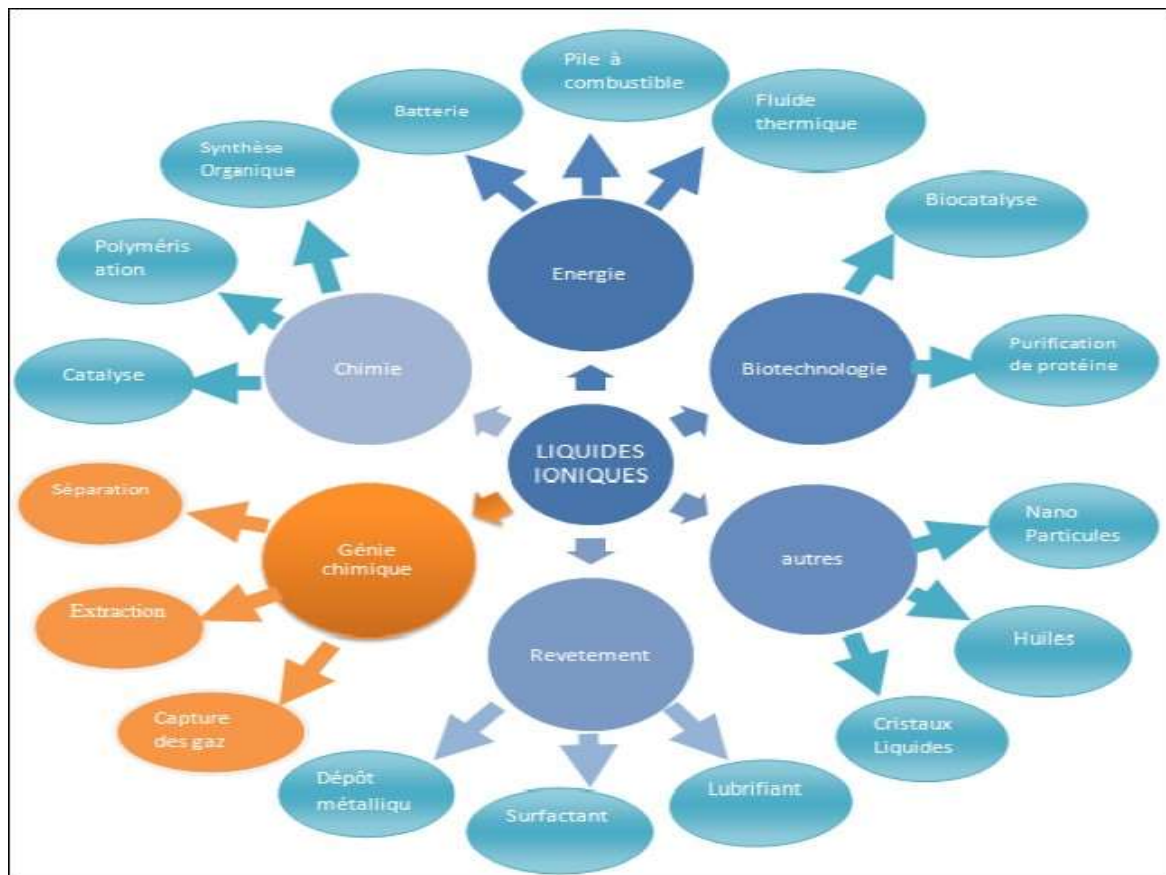


Figure 1.1 : diverses applications des liquides ioniques

1.4 Les propriétés des liquides ioniques :

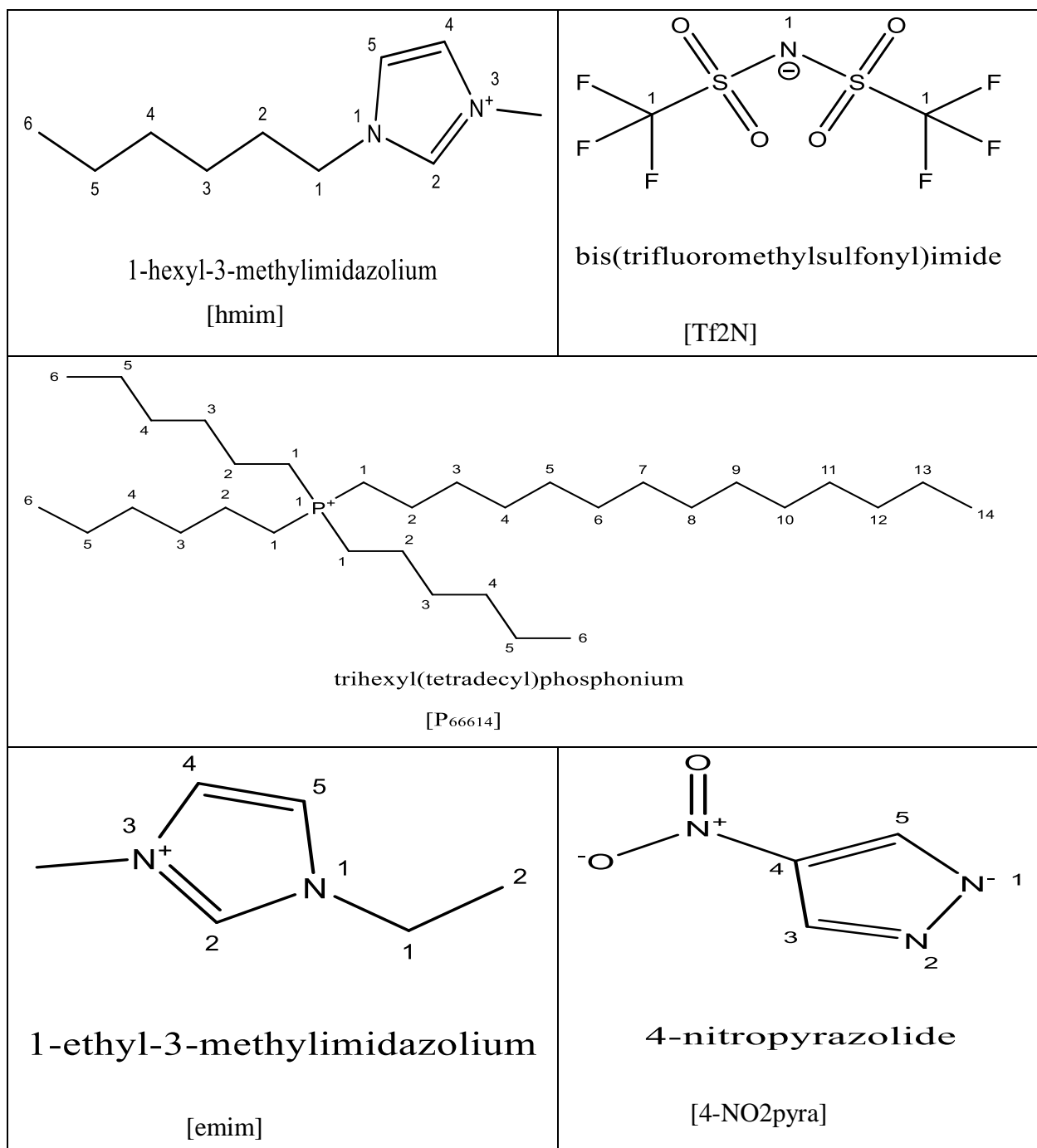
Les liquides ioniques sont devenus un média vert pour applications d'ingénierie dues à des propriétés physico-chimiques exceptionnelles, telles que leur nature pratiquement non volatile, nulle inflammabilité, point de fusion bas, conductivité ionique élevée et stabilité thermique et électrochimique [21].

- **L'inflammabilité** : Typiquement, les LI sont définis comme des sels dont le point de fusion est inférieur à 100 C. [22]
- **La stabilité chimique et thermique** : Les LI sont thermiquement stables et se décomposent à températures élevées (entre 200 et 400°C) dans l'air ou dans une atmosphère inerte.
- **La viscosité** : La viscosité est un paramètre important qui conditionne les propriétés de catalyse et de diffusion des LI. Comparativement aux solvants classiques, la viscosité des LI est relativement importante, entre 0.04 à 1.11 Pa.s et à 20-25°C. [23]
- **La toxicité et la biodégradabilité** : La principale raison pour laquelle l'utilisation des LI dans les applications est toujours préoccupante est limitée par la toxicité et la biodégradabilité de ces composés [24].

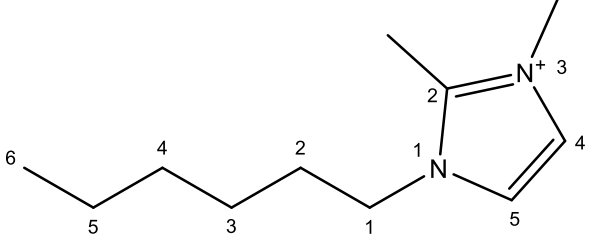
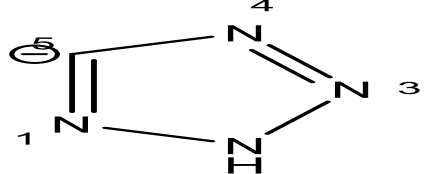
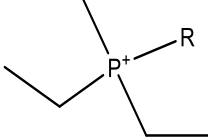
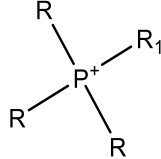
Chapitre 1 : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

- **La conductivité** : Les LIs peuvent jouer un rôle de substituant dans les réactions électrochimiques. En effet, LIs présentent une large gamme de conductivité de 0.1 à 20 mS.cm⁻¹. [24]
- **La densité** : La densité des LIs est située entre 1 et 1.6 g/cm³, une valeur au-dessus de la valeur de l'eau et de celles des solvants organiques usuellement utilisés. [24]

1.5 Structures : on site quelles que exemples de liquide ionique.



Chapitre 1 : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

 <p>1-hexyl-2-methyl-3-methylimidazolium [hmmim]</p>	 <p>tetrazolide [tetrazolide]</p>
 <p>Allyltriethylphosphonium</p> <p>R=C₇H₁₅, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁</p>	 <p>tetraalkylphosphonium [P₆₆₆₁₄]</p> <p>R=C₆H₁₃ R₁=C₁₄H₂₉</p>

Chapitre 2 :

METHODES DE CALCUL

Chapitre 2 : METHODES DE CALCUL

2.1 Introduction :

La recherche et la synthèse de nouveaux composés chimiques sont aujourd'hui souvent associées à une étude par modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire est une technique permettant, non seulement de représenter les structures en deux ou trois dimensions mais aussi à aider tout chimiste de réaliser des études exhaustives et précises des systèmes moléculaires, et de représenter d'une façon explicite les modèles sous une forme mathématique. La modélisation moléculaire permet aujourd'hui traiter de nombreux types de problèmes dans les domaines différents la biologie, la pharmacologie la synthèse des polymères, fabrication des batteries, le raffinage, la préparation des matériaux, la prédiction, et la spectroscopie....

La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (dynamique moléculaire (DM), mécanique quantique (MQ), ou mécanique moléculaire (MM)).

2.2 Mécanique quantique :

Mécanique quantique détermine l'énergie et la fonction d'onde des systèmes avec un traitement explicite des électrons grâce à la résolution de l'équation de **Schrödinger**

$$\mathbf{H}\Psi(r)=E\Psi(r) \quad (2.1)$$

- H : l'hamiltonien
- $\Psi(r)$: la fonction d'onde
- E : l'énergie

2.3 Mécanique moléculaire :

Les méthodes de mécanique moléculaire (MM) est une méthode empirique utilisent les lois de la physique classique pour la prédiction des structures et de leurs propriétés, comme l'énergie [25]La mécanique moléculaire est basée sur l'approximation de Born-Oppenheimer selon laquelle les électrons sont beaucoup plus rapides que les noyaux et ces derniers sont donc implicitement traités. [26] mais :

- Seules les positions des noyaux sont prises en considération pour la résolution du problème chimique particulier.
- N'utilise pas de fonction d'onde et ni de densité électronique pour calculer les propriétés d'une molécule. [27]

Elle est considère une molécule (dans le vide) comme un ensemble d'atomes sur lesquels s'exercent des forces élastiques et harmoniques. [28] Cette méthode remplacés les atomes par de sphères de masses et rayons différent reliées par des ressorts qui sont les liaisons [29]

Chacune de ces forces est décrite par une fonction d'énergie potentielle et la combinaison de toutes ces fonctions sont appelée "**champ de force**"

Chacun de ces forces possède une position d'équilibre préférentielle (élongation de liaison, déformation de liaison).[30]

2.4 Dynamique moléculaire :

La dynamique moléculaire est un domaine vaste [31] basée sur l'application des équations de mouvement de Newton sur tous les atomes qui interagissent dans le système moléculaire. La force agissant sur chaque atome est déterminée comme le gradient de l'énergie potentielle des interactions avec les atomes voisins. L'accélération peut éventuellement être calculée à partir des équations du mouvement. [32] La dynamique moléculaire tente à simuler le mouvement des atomes et des molécules au cours du temps pour une température supérieure à 0° K.

L'efficacité de la méthode de la dynamique moléculaire (DM) serait améliorée par l'introduction de méthodes plus stables algorithmes pour l'intégration numérique des équations de mouvement. Plusieurs algorithmes d'intégration MD ont été proposés. Le plus simple et le plus utilisé est de Störmer-Verlet, qui est une méthode explicite.

Les premiers pas de la dynamique moléculaire n'ont pu se faire que grâce à l'arrivée des premiers ordinateurs (1957). Mais les premières réelles simulations ont été faites par Rahman, grâce à ses travaux sur la simulation de l'argon liquide en 1964 avec un temps de simulation de 10-11 s, puis de l'eau liquide [33] en 1971.

2.4.1 Principe :

La simulation de dynamique moléculaire est utilisée en plusieurs domaines comme la biologie (dans les gros systèmes : protéines, ADN, ARN...), et dans les simulations des petits systèmes.

La simulation dynamique moléculaire repose sur la mécanique newtonienne pour simuler le mouvement du système moléculaire [34] de N particule, elle prend en compte l'interaction de chaque atome par les atomes voisins :

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i \quad (2.2)$$

- \vec{F}_i : Vecteur force agissant sur l'atome i.
- m_i : masse de l'atome i.
- \vec{a}_i : Vecteur accélération de l'atome i.

Calcul de la vitesse permet d'évaluer les différentes données macroscopiques, comme l'énergie cinétique, la pression, la température, la viscosité

$$E_c = \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i} \quad (2.3)$$

Où :

- \mathbf{p}_i est la quantité de mouvement de l'atome i.

$$E_c = \frac{k_b T}{2} (3N - N_c) \quad (2.4)$$

- k_b : constante de Boltzmann.
- N_c : nombre de contrainte.

➤ 3N-Nc : nombre totale de degré de liberté.

La force exercée sur chaque atome i peut être aussi être exprimée par l'opposée de la dérivée partielle de la fonction d'énergie potentielle U :

$$\vec{F} = -\text{grad}(U) = -\frac{d(U)}{dr_i} \quad (2.5)$$

➤ r_i : coordonnées cartésiennes de l'atome i.

L'expression de la vitesse est calculée à partir de la connaissance de l'accélération :

$$\vec{a}_i = \frac{d\vec{v}_i}{dt} \quad (2.6)$$

La connaissance de la vitesse et la position de particule a un temps t permet de déterminer la nouvelle position à un temps t + δt .

2.5 Les potentiels d'interactions :

Dans les simulations classiques, les interactions entre les constituants du système sont décrites de manière empirique à l'aide de potentiels d'interaction classiques. L'énergie potentielle U d'un système est alors composée de deux contributions : [35]

$$U = U_{\text{intra}} + U_{\text{inter}} \quad (2.7)$$

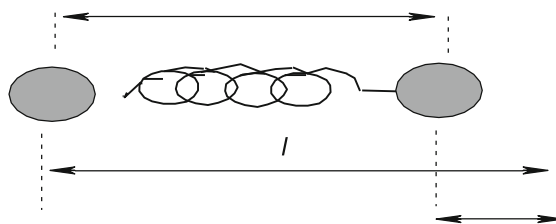
2.6 Les interactions intramoléculaires :

Dès lors que l'on étudie des molécules flexibles telles que les alcanes, il est nécessaire de prendre en compte leurs degrés de liberté internes. Cette description est assurée par un potentiel d'interaction intramoléculaire qui est généralement composé de trois termes :

2.6.1 Energie d'élongation de la liaison (Stretching) :

Elle est basée sur la loi de HOOKE qui permet de mesurer la quantité d'énergie mise en jeu par les variations de longueur des liaisons covalente entre deux atomes.

l_0



$$\Delta = l - l_0$$

Figure 2.1 : Energie de d'élongation de liaison

Elle peut s'écrire selon la formule suivante

$$E_{\text{stretching}} = \frac{1}{2} \sum_l K_l (l - l_0)^2 \quad (2.8)$$

Où :

- l : Longueur de liaison.
- l_0 : Longueur de liaison à l'équilibre.
- K_l : Constante de force.

2.6.2 Energie de déformation (EBending) :

C'est l'énergie impliquée dans le changement d'angle déterminée entre deux liaisons adjacentes reliant trois atomes.

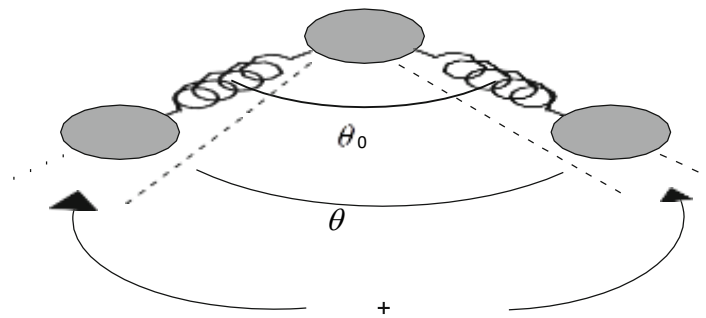


Figure 2.2 : Energie de déformation des angles

Elle peut s'écrire selon la formule suivante

$$E_{\text{Bending}} = \frac{1}{2} \sum_{\theta} K_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.9)$$

Où :

- θ : Angle de valence
- θ_0 : Angle de valence à l'équilibre
- K_{θ} : Constante de force

2.6.3 Energie de torsion (Etorsion) :

L'énergie impliquée dans le changement d'angle déterminée entre trois liaisons adjacentes reliant quatre atomes chaque deux atomes dans un plan

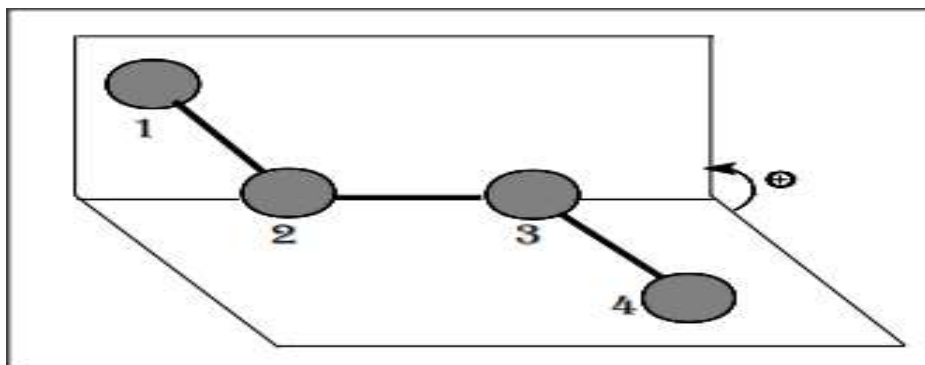


Figure 2.3 : Energie de torsion

Elle peut s'écrire selon la formule suivante :

$$E_{\text{torsion}} = \frac{1}{2} \sum_{\varphi} K \varphi (1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)) \quad (2.10)$$

Où :

- φ : Angle de torsion.
- φ_0 : Angle dièdre à l'équilibre.
- n : Périodicité ($n=1, 2, 3, \dots$).
- $K \varphi$: Constante de force.

2.7 Interactions intermoléculaires « non liées » :

Toutes ces interactions *non liées* concernent les atomes qui appartiennent à des molécules différentes ou qui sont liés par plus de trois liaisons covalentes. Les interactions sont décrites par deux termes : un terme de VAN DER WAALS et un terme électrostatique. [36]

2.7.1 Energie électrostatiques (E_{elec}) :

L'énergie de cette interaction est décrite par une simple loi de coulomb. Il s'agit des interactions entre deux atomes portant chacun une charge. [37]

$$E_{\text{électrostatique}} = \sum_{elec} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.11)$$

Elle peut s'exprimer selon la formule suivante :

Où :

- q_i et q_j charges partielles des atomes i et j .
- r_{ij} : distance entre deux atomes i et j .
- ϵ_0 : la constante diélectrique.

2.7.2 Energie Van der Waals (VDW) :

L'interaction de Van der Waals ou liaison de Van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre deux atomes ou molécules, cette interaction est décomposée en :

- L'interaction entre une molécule polaire et un dipôle induit (force Debye).
- L'interaction entre deux molécules polaires (force de Keesom).
- L'interaction entre deux dipôles induits (force de London).

La forme largement utilisée pour décrire les interactions de Van der Waals est la forme de potentiel de Lennard-Jones. [38]

2.8 Le potentiel de Lennard-Jones :

L'interaction entre atomes ou molécules comprend une partie répulsive à courte distance et une partie attrayante à grandes distances. [39] Le potentiel Lennard-Jones, LJ, Une forme de ce potentiel interatomique a été proposée pour la première fois en 1924 par John Lennard-Jones.

$$V_{L-J}(r) = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (2.12)$$

Les parties en $-1/r^6$ et $1/r^{12}$ correspondent respectivement à la partie dispersive et répulsive de ce potentiel. Le diamètre σ et le puits de potentiel ϵ sont propres à chaque centre de force.

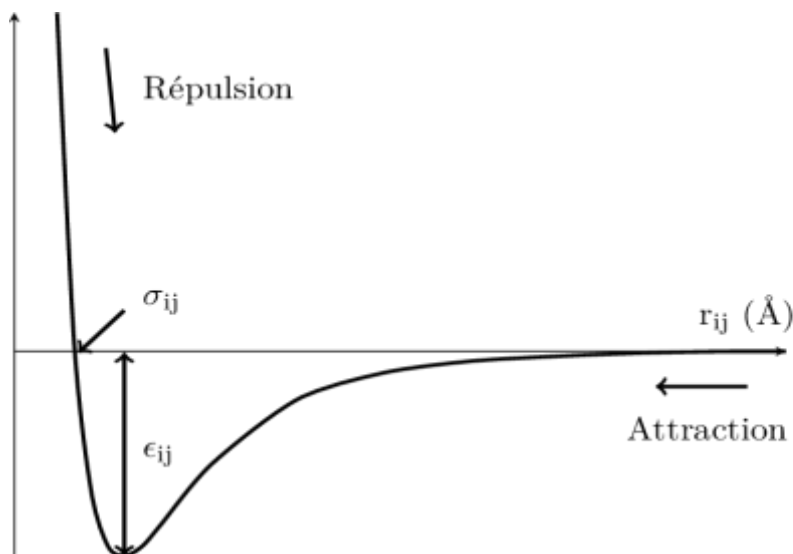


Figure 2.4 : Potentiel de Lennard-Jones

2.9 Simulation numérique :

La simulation est un outil précieux pour la prédiction de propriétés thermodynamiques des molécules pour lesquelles les données sont rares ou inaccessible expérimentalement (haute pression, très basse ou haute température). Avant l'apparition de la simulation numérique sur les lieux, il n'y avait qu'une seule façon de prédire les propriétés d'une substance moléculaire, à savoir en utilisant une théorie qui fournissait une description approximative de ce matériau de telles approximations sont inévitables précisément parce qu'il existe très peu de systèmes pour lesquels les propriétés d'équilibre peuvent être calculées exactement (par exemple, le gaz parfait, le cristal harmonique).

Chapitre 2 : METHODE DE CALCUL

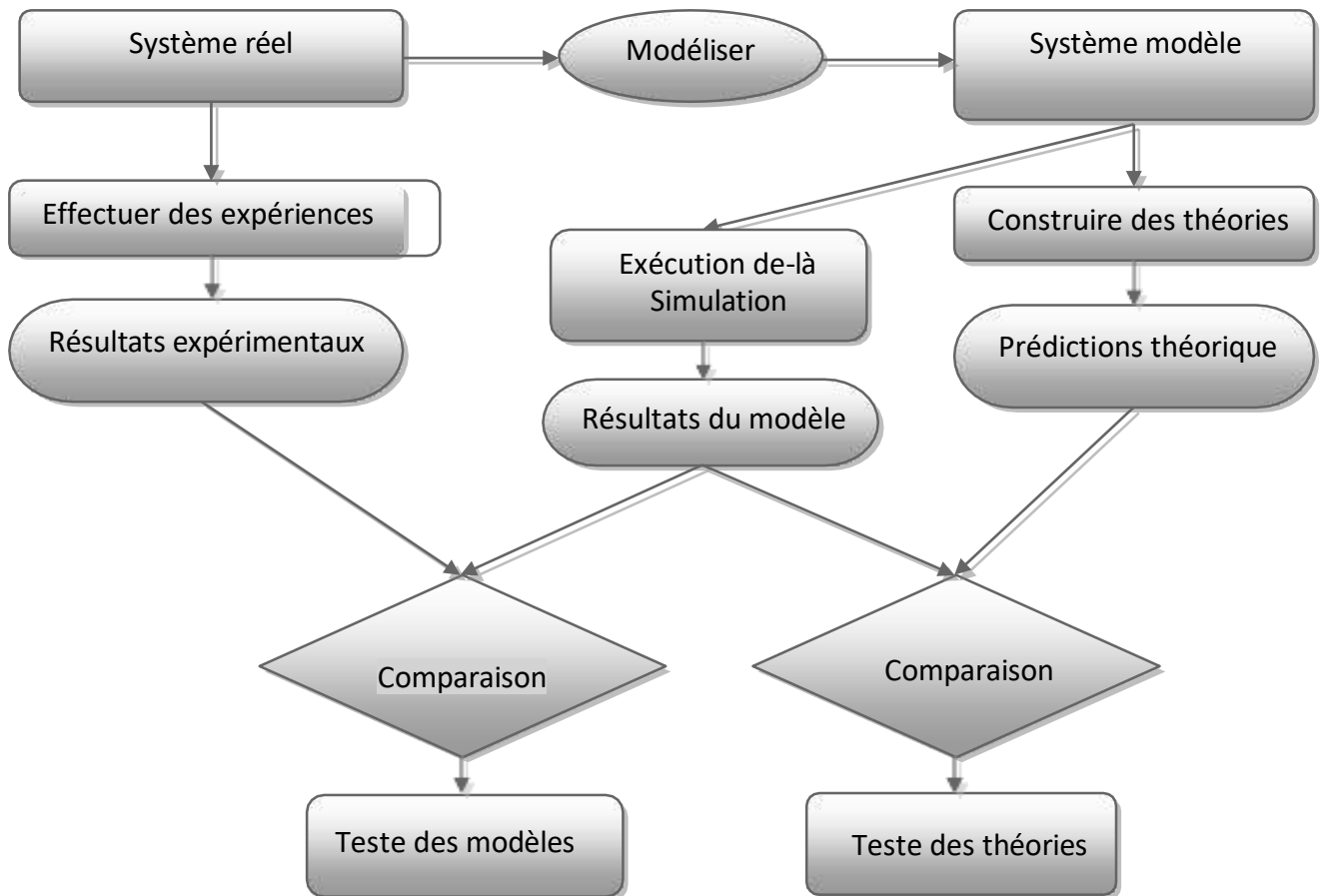


Figure 2.5 : relation entre théorique et expérimentale

2.9.1 L'algorithme de Verlet :

Est un schéma d'intégration qui permet de calculer la trajectoire de particules en simulation de dynamique moléculaire [40] peut-être que la méthode la plus largement utilisée pour intégrer l'équation du mouvement est celle initialement adoptée par **Verlet** et attribuée à stromer en 1967 . Cette méthode est une solution directe du second ordre.

La méthode est basée sur les positions, l'accélération et la position de l'étape précédente. L'équation pour faire avancer la position se lit comme suit :

$$r_i(t + \delta t) = 2 r_i(t) - r_i(t - \delta t) + \delta t^2 a(t) \quad (2.13)$$

Les vitesses ne sont pas nécessaires pour calculer la trajectoire mais elles sont utiles pour estimer l'énergie cinétique (et donc l'énergie totale) elles peuvent être obtenues à partir de la formule [41] :

$$V(t) = r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t) / 2\delta t \quad (2.14)$$

La relation utilisée est obtenue en additionnant deux développements de Taylor. Ces deux développements sont obtenus en utilisant δt et $-\delta t$:

$$r_i(t + \delta t) = r(t) + \delta t V(t) + \delta t^2 / 2 a(t) + Q(\delta t^4) \quad (2.15)$$

$$r_i(t - \delta t) = r(t) - \delta t V(t) + \delta t^2 / 2 a(t) + Q(\delta t^4) \quad (2.16)$$

2.9.2 Champ de force :

L'une des principales caractéristiques des simulations MD classiques est l'utilisation de Champs des forces qui traitent les différents types des interactions intra et intermoléculaires [42] dans le système étudié. Un champ de forces utilise généralement un ensemble d'équations pour définir comment l'énergie potentielle du système varie en fonction de la position des atomes. Le champ définit aussi les propriétés « chimiques » pour chaque atome (en prenant en compte son environnement chimique), telles que la charge partielle, l'hybridation ou le rayon de Van der Waals... etc.

En fin, le champ de force définit les paramètres spécifiques, telles que les longueurs, les angles et les torsions de liaison, les barrières de rotation des angles définies par les constantes de force [43]

2.10 Matériels et Méthodes :

2.10.1 Charmm36 (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics) :

Champ de force charmm36 se compose de termes intra et inter moléculaire

$$U = U_{\text{inter}} + U_{\text{intra}} \quad (2.17)$$

L'énergie intermoléculaire ou non liée est due aux interactions électrostatiques et van der Waals (vdW)

$$U_{\text{inter}} = \sum_{\text{elec}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.18)$$

Les paramètres LJ pour les paires d'atomes i et j sont construits à l'aide de la règle combinée Lorentz-Berthelot [44]:

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad \text{Et} \quad R_{ij} = \frac{R_i + R_j}{2} \quad (2.19)$$

L'énergie intramoléculaire ou liée est due aux angles, angles dièdres, angles dièdres incorrects et sélection des termes d'Urey-Bradley

$$U_{\text{intra}} = \sum_{\text{liaisons}} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angle}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{UB} k_{UB} (r_{1-3} - r_{1-3,0})^2 + \sum_{\text{dihedral}} \sum_{n=1}^N K_n (1 + \cos(n\phi - \delta_n)) + \sum_{\text{improper}} K_\phi (\phi - \phi_0)^2 \quad (2.20)$$

Il existe de nombreux outils avancés pour effectuer des simulations de dynamique moléculaire, les plus populaires sont : AMBER [45], CHARMM [46], GROMACS [47] [48] LAMMPS

2.10.2 Gromacs (Groningen Machine for Chemical Simulation) :

Gromacs est l'un des codes libres les plus utilisés [49] pour créer des systèmes physiques composés de particules, de centaines à des millions en nombre, et de résoudre les équations newtoniennes du mouvement [50]. En principe, tous les packages de dynamique moléculaire classique fonctionnent approximativement de la même manière pour tout système de particules

Chapitre 2 : METHODE DE CALCUL

(atomes), une configuration initiale du système doit être donnée avant la simulation, y compris les positions initiales, les vitesses et les relations topologiques (structure de liaison) entre les particules.[51]

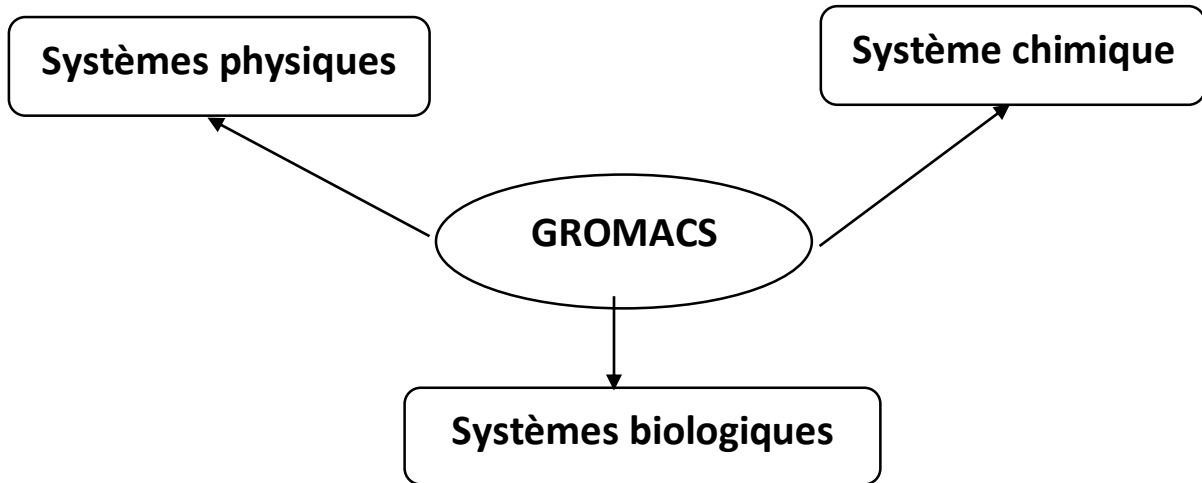


Figure 2.6 : Applications de GROMACS dans divers domaines scientifiques

CHAPITRE 3 :

RESULTATS & DISCUSSIONS

CHAPITRE 3 : RESULTATS & DISCUSSIONS

2.10.3 Simulations (DM) :

La version Gromacs 4.0 a été utilisé pour effectuer les simulations de dynamique moléculaire, et l'analyse des trajectoires générées a été réalisée en utilisant la suite de programmes inclus dans Gromacs, La simulation de dynamique moléculaire (MD) est un outil puissant pour l'étude de la microstructure [52] nous avons utilisé dans la simulation des LIs avec un anion commun : [P₂₂₂₈][4_NO₂pyra],[hmim][4_NO₂pyra] , [hmmim][4_NO₂pyra] , [P₆₆₆₁₄][4_NO₂pyra] et des mélange des LIs avec un anion ou cation commun : [hmim][Tf₂N]+[emim][Tf₂N],[hmim][Tetrazolide]+[P₂₂₈][Tf₂N] , [hmmim][4_NO₂pyra]+[P₂₂₂₈][Tf₂N], [hmim][4_NO₂pyra]+[P₂₂₂₈][Tf₂N] .

- **Etat initial :**

1 – Les structures moléculaires :

Nous avons utilisé Chemdraw pour désigner les structures 2D,ensuit-on les convertir en fichier mol2 avec Open Babel, Avogadro [53] et Gaussview [54]),

2- Champ de force et fichiers Topologies :

Nous obtenons les fichiers .itp en utilisant le server *Swissparam* <https://www.swissparam.ch/> un IL et le server ACPYP <http://bio2byte.be/acyppe> pour mélanger deux liquide ionique

-Dans ce travail, nous avons choisis *CHARMM36* comme un champ de force dans tous les calculs de la dynamique moléculaire [55].

3- définition de la boîte de simulation et la solvation de système :

Lors de la simulation, nous avons utilisé une boîte de simulation en forme de cube de 5 nm de côté et un modèle de solvation (TIP4P)de manière explicite en plaçant des molécules de solvant (H₂O) autour des molécules de LIs (3000 Molécules H₂O).

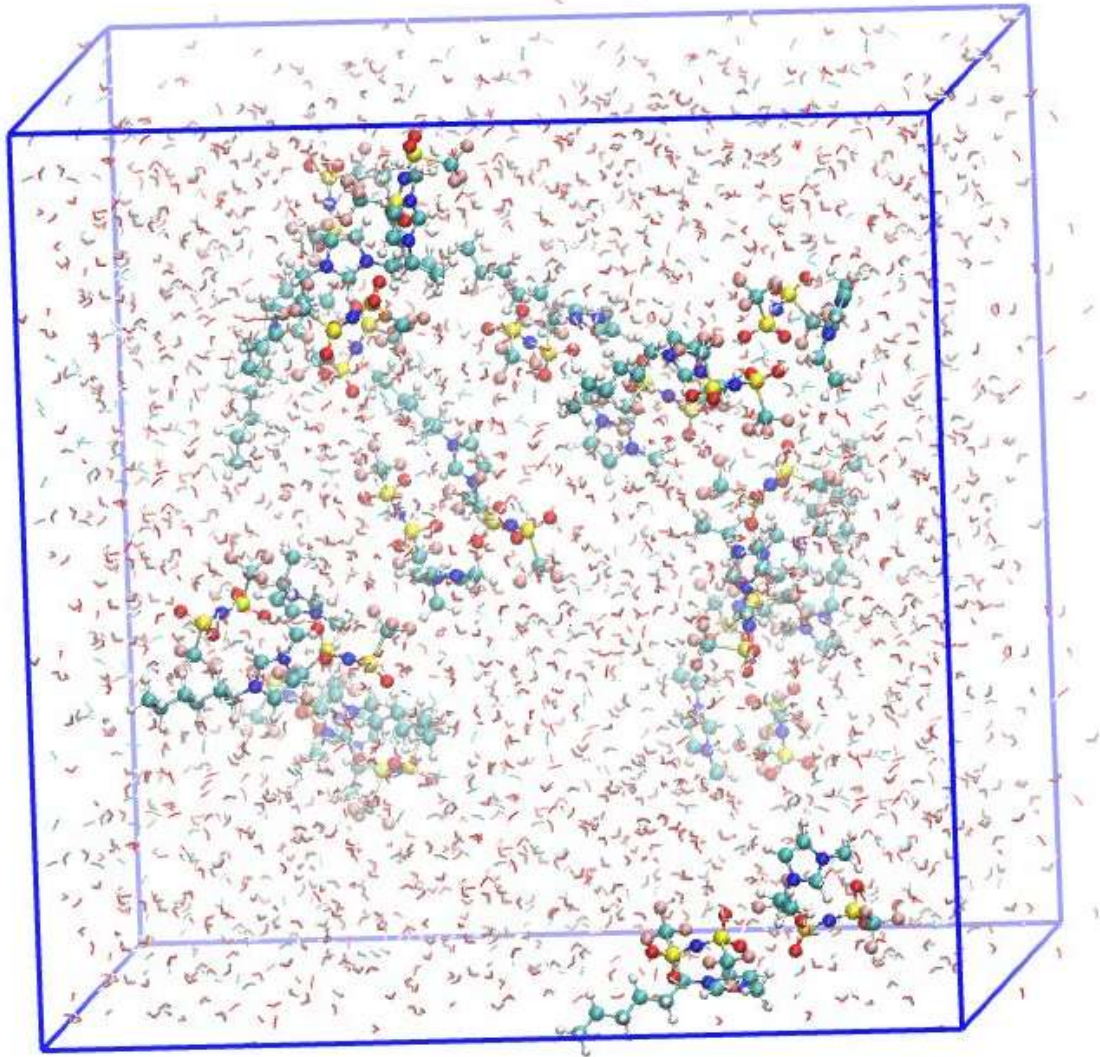


Figure 3.1 :boite de simulation (10 complexes de liquide ionique dans l'eau)

La boîte de simulation est visualisée en utilisant le programme de visualisation VMD (Visual Molecular Dynamics), Chimera ou Pymol.

❖ Extraction de potentiels d'interaction :

4-Minimisation d'énergie :

Le premier pas dans la simulation DM avec Gromacs et l'après-minimisation avec la méthode de **Steepest-Descent**, ou le calcul d'énergie se fait systématiquement après chaque déplacement de chaque atome déplace individuellement dans les trois axes x,y et z.

La simulation est réalisée avec (50000 pas) afin d'obtenir la structure optimale, qui sera utilisée comme point de départ dans le reste de la simulation.

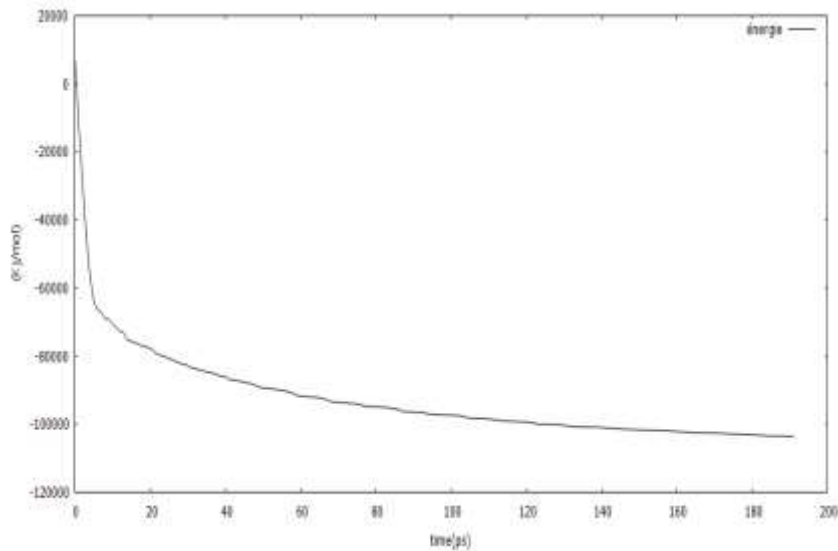


Figure 3.2 : Minimisation d'énergie

L'équilibration s'effectue en deux étapes, une simulation NVT (nombre des particules = constant, Volume =constant, Température =constant) suivie par une simulation NPT (Nombre des particules=constant, Pression, Température =constant):

5-Prédire le mouvement de la particule :

Dans la l'ensemble NVT, nous avons utilisé **le modèle dit « thermostat Berendsen »** pour stabiliser la température [56], la simulation est réalisée pour (500000 pas) équivalent un temps de 1 ns pour chaque température : 278.15K,283.15K,288.15 K,293.15K,298.15K,303.15K,308.15K,313.15K,318.15K,323.15 K.

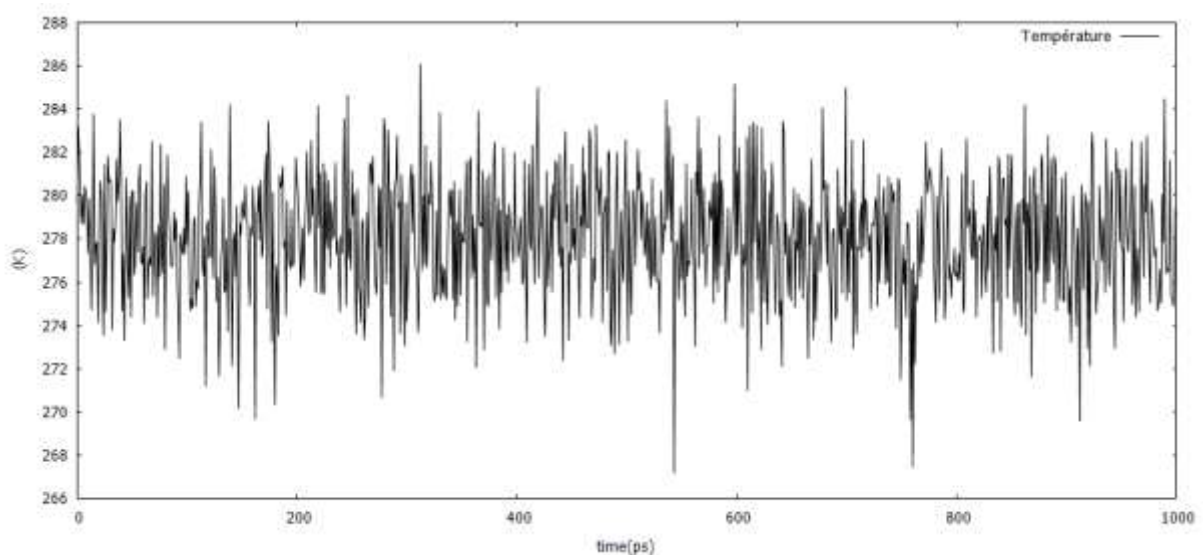


Figure 3.3 :l'équilibration de température

Les vitesses étaient constant et le système a évolué pendant (500000 pas =1000 Ps = 1 ns) en utilisant le NPT en appliquant le couplage de pression **Berendsen système** et le **thermostat**

Nose-Hoover avant d'extension de temps de **5 ns** pour une simulation de production couplage de pression Parrinello–Rahman.

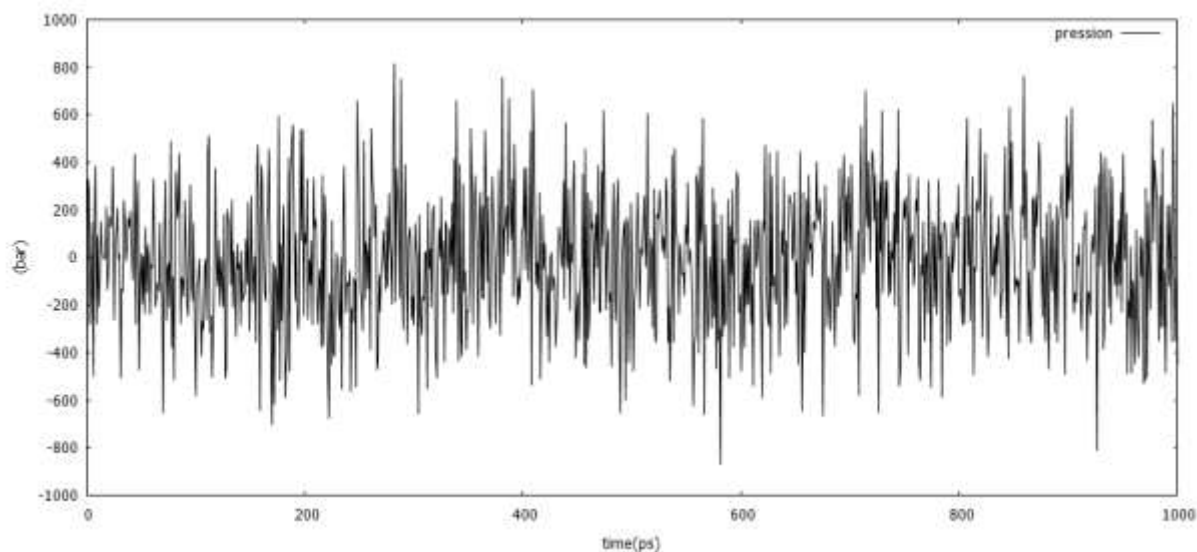


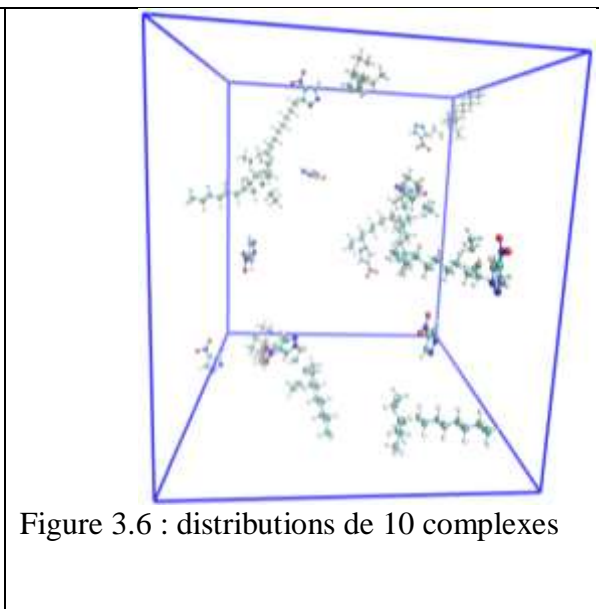
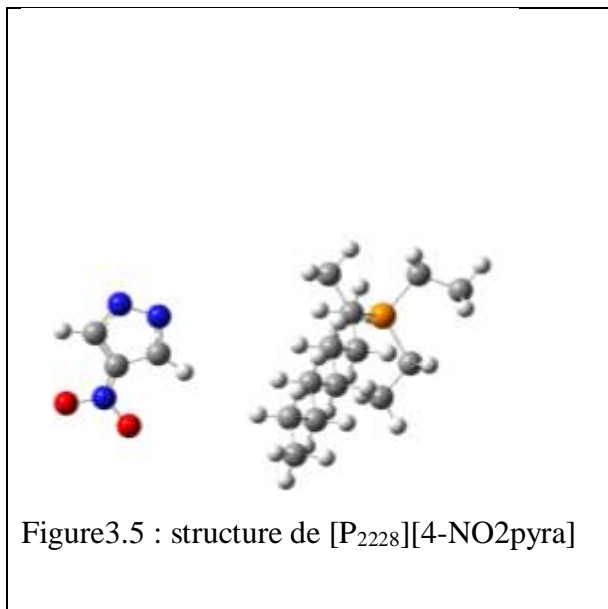
Figure 3.4 : l'équibration de pression

6-Exécute de production MD :

Après l'équibration de système nous avons exécuté le DM pour la collecte des données (10000000 pas) à un temps (20 ns)

7-analyse des résultats :

Complexe [P2228][4_NO2pyra] :



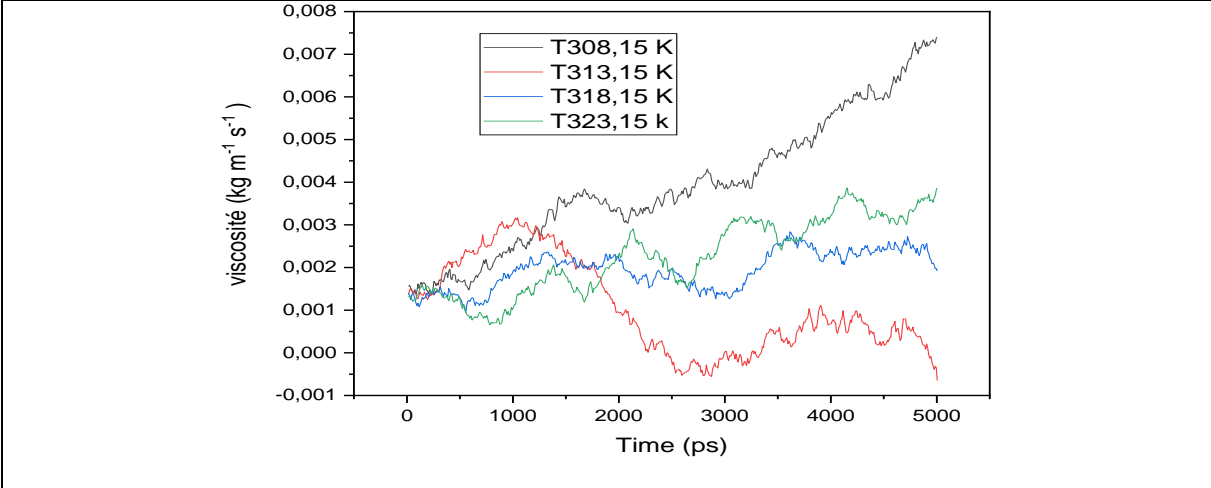
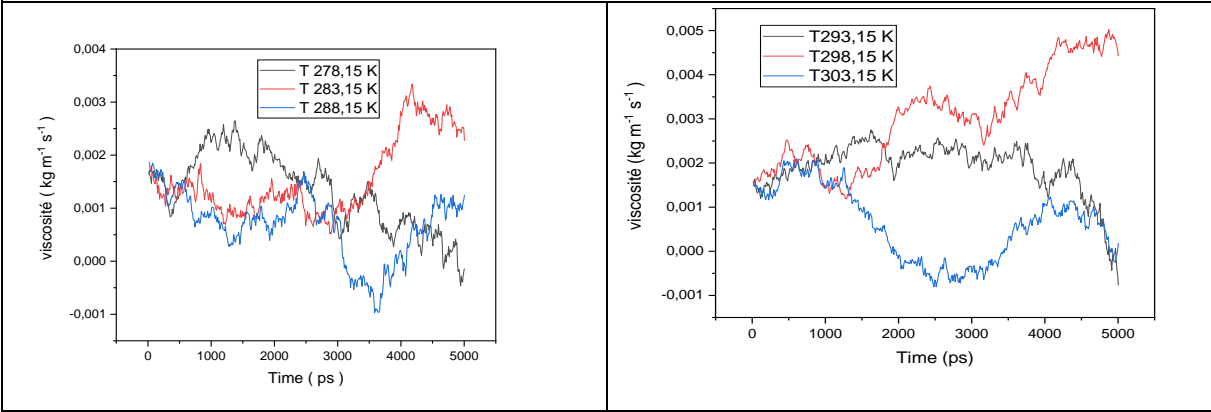
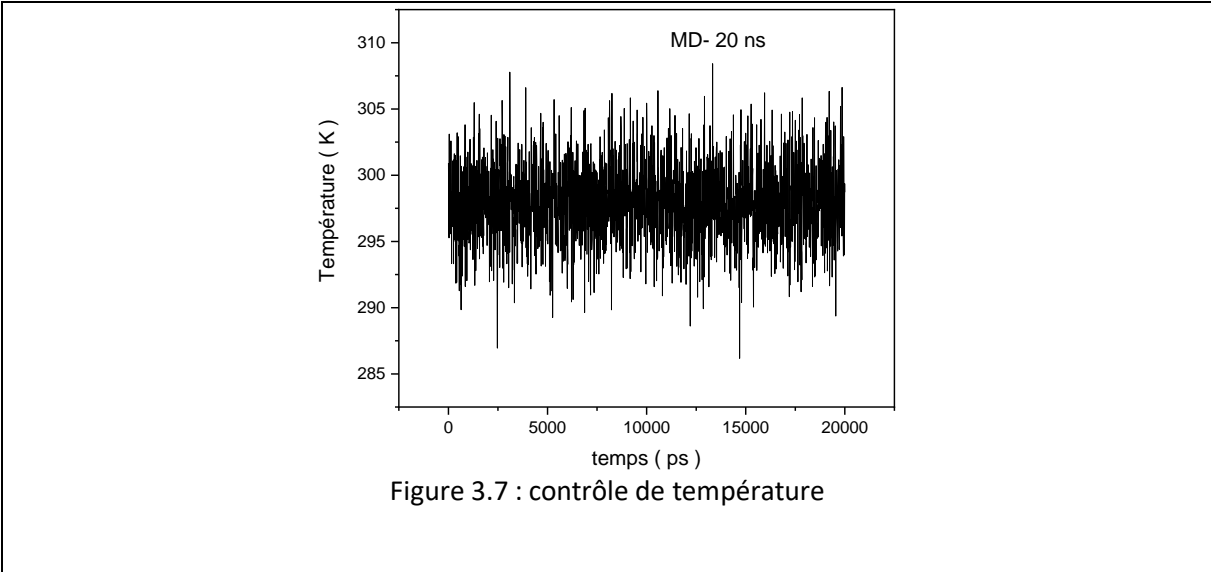
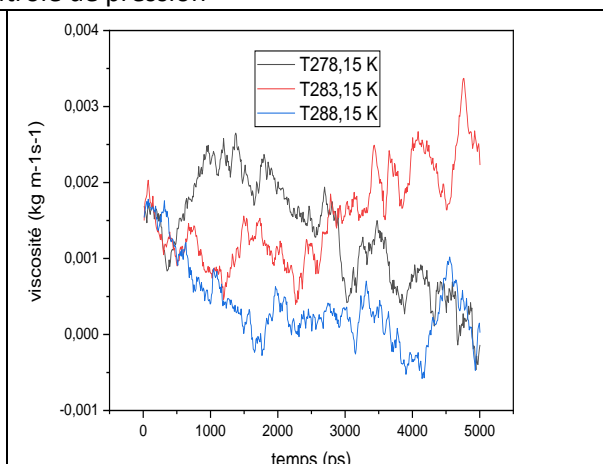
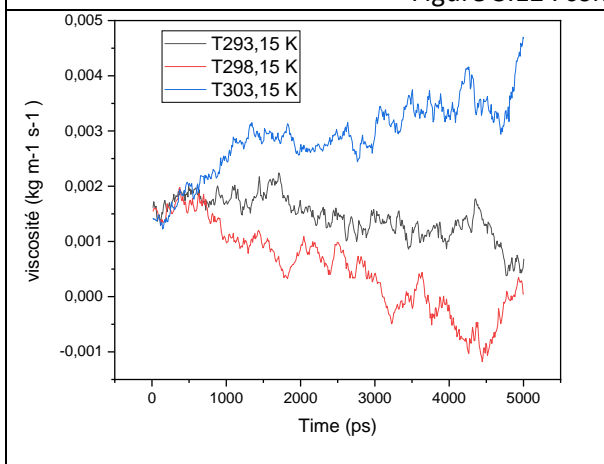
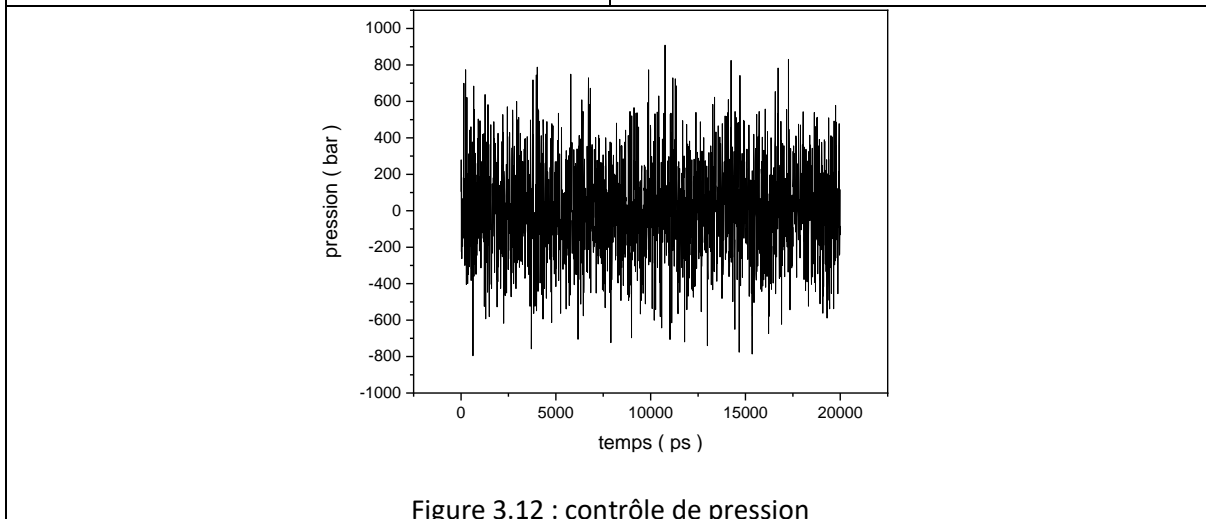
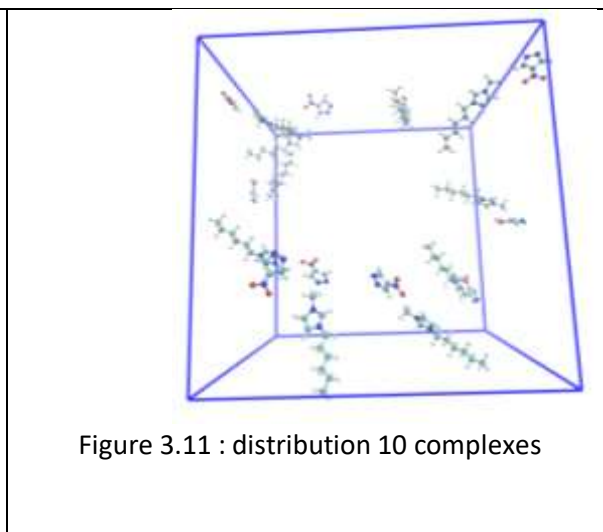
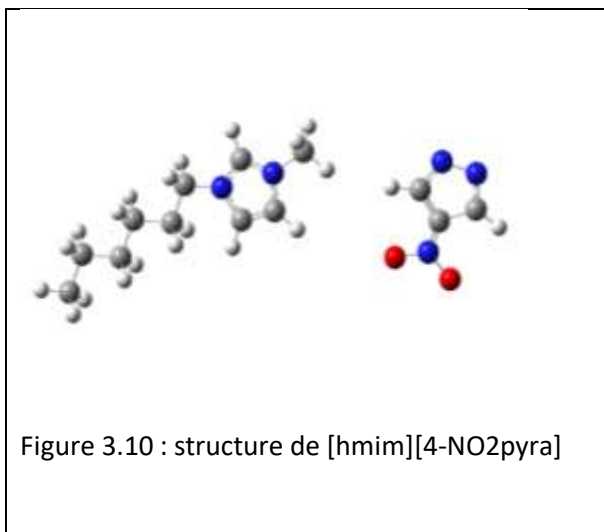
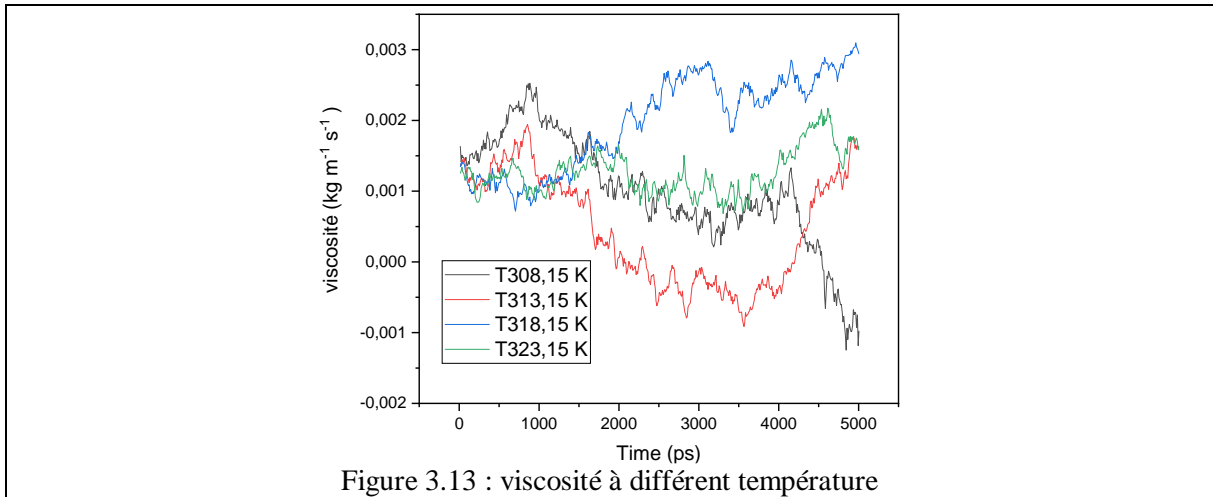


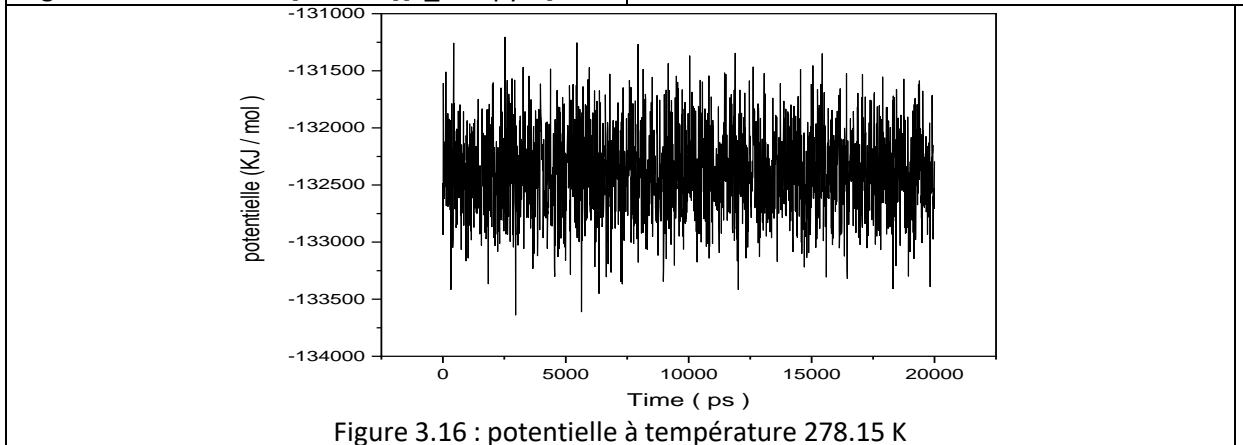
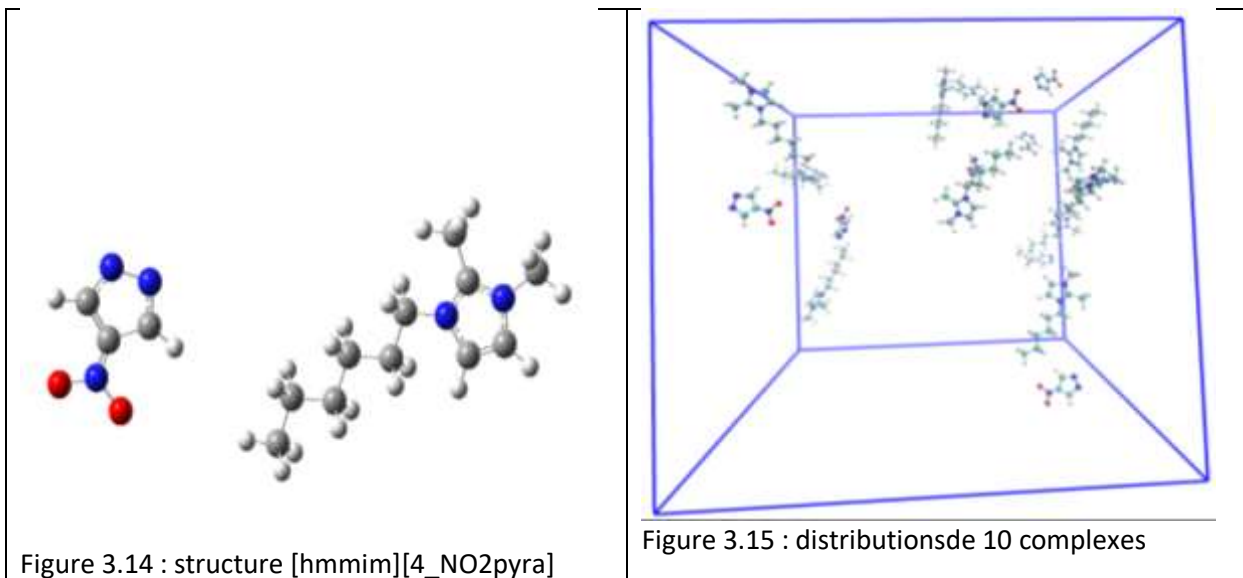
Figure 3.9 : viscosité à différente température

Complexe [hmim][4_NO2pyra] :





Complexe [hmmim][4_NO2pyra] :



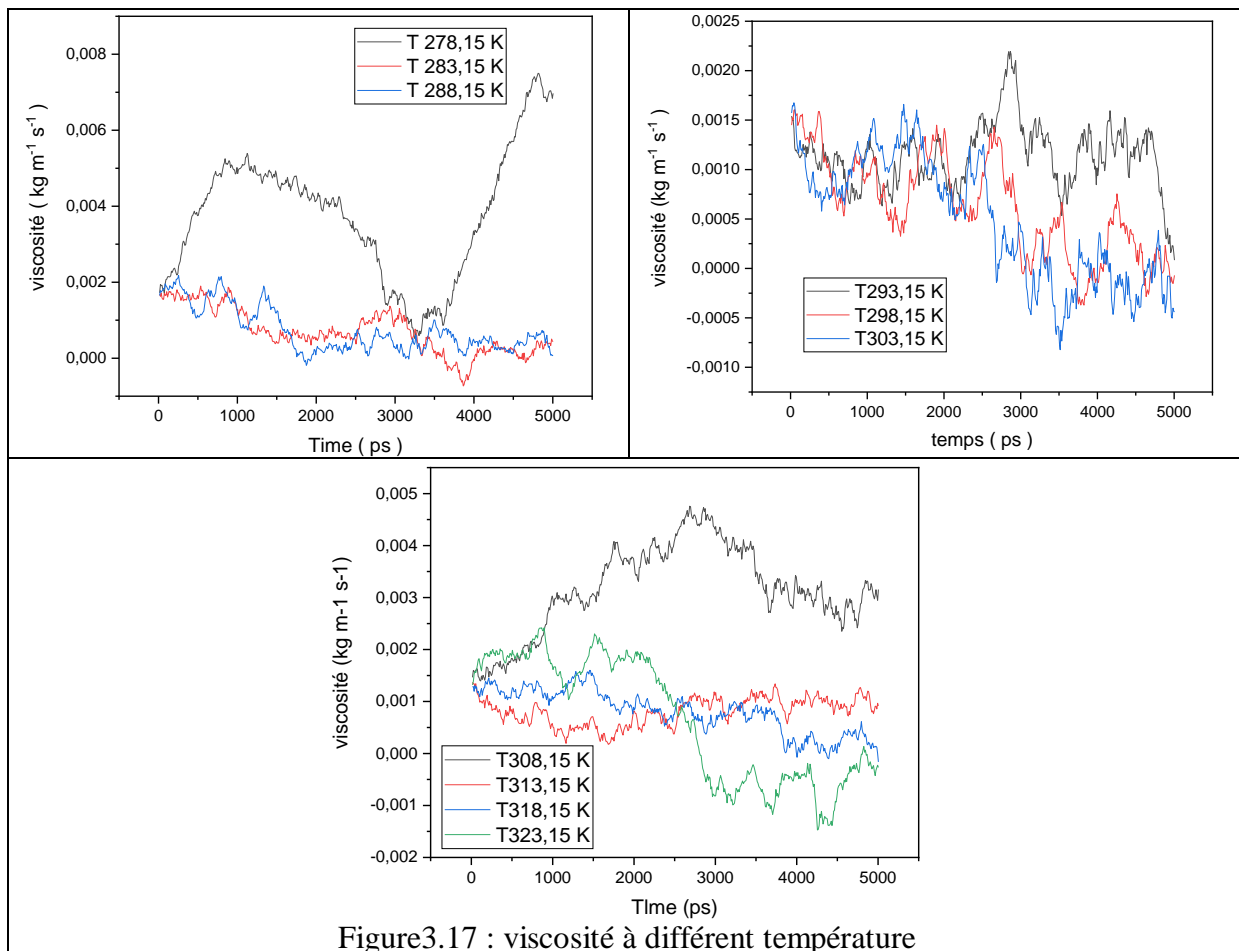


Figure 3.17 : viscosité à différent température

Complexe $[P_{66614}][4_NO_2pyra]$:

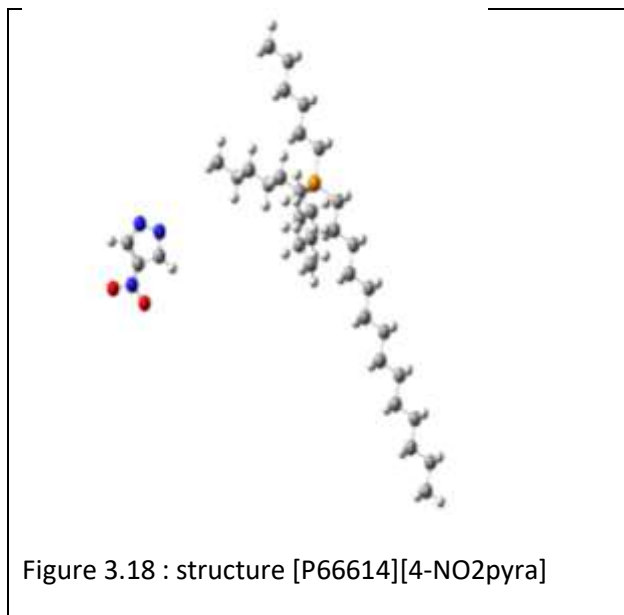


Figure 3.18 : structure $[P_{66614}][4_NO_2pyra]$

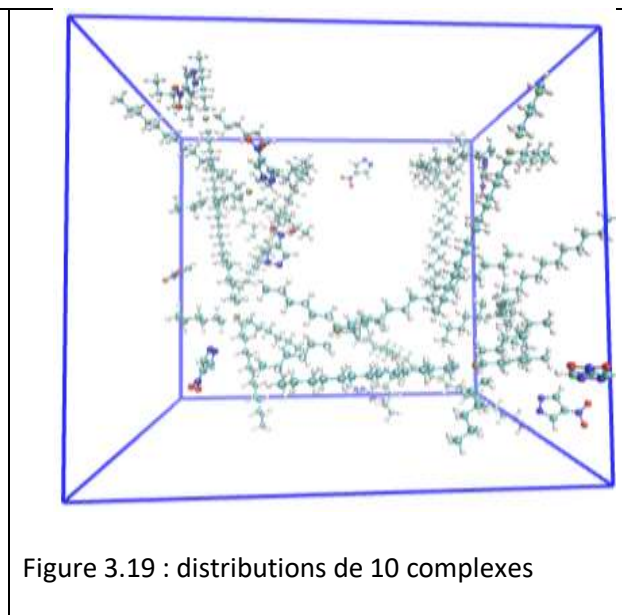


Figure 3.19 : distributions de 10 complexes

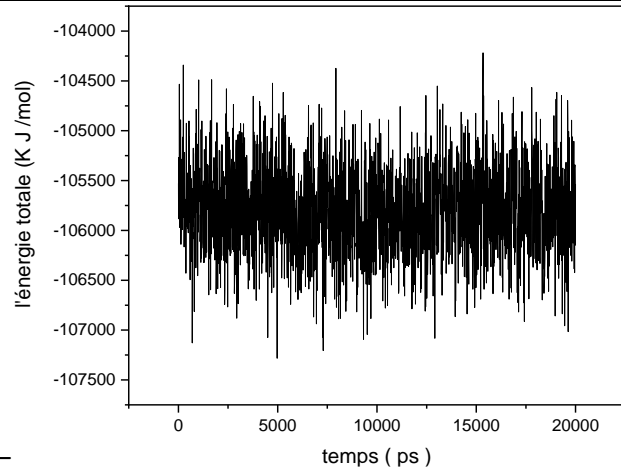


Figure 3.20 : l'énergie totale à température 278.15 K

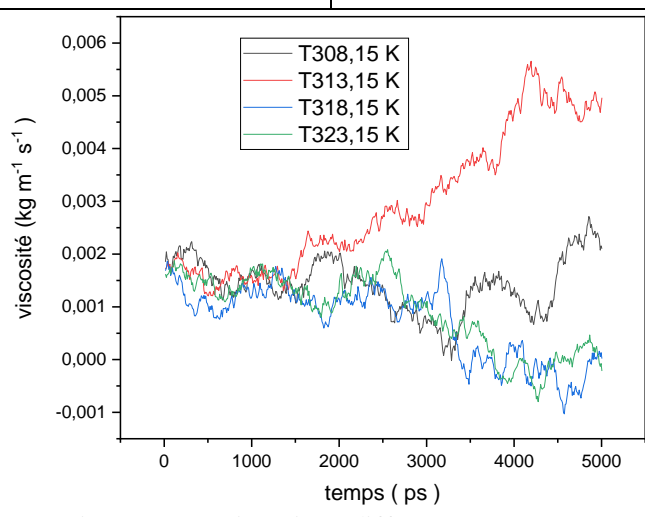
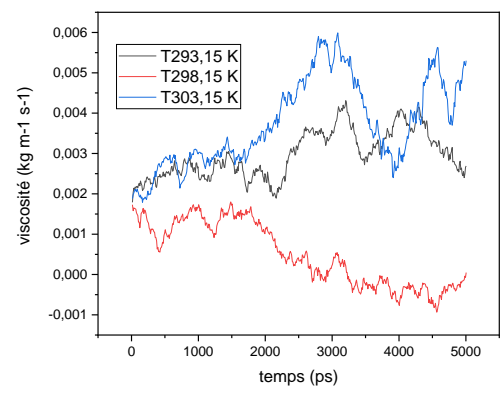
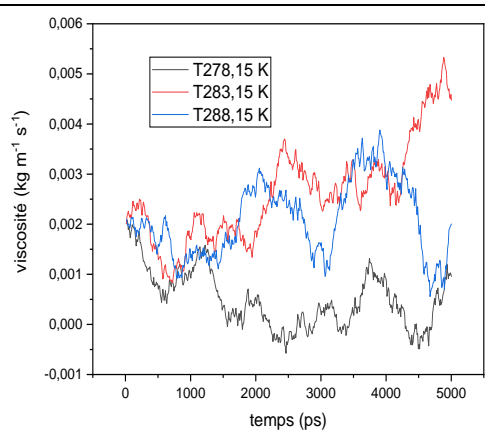
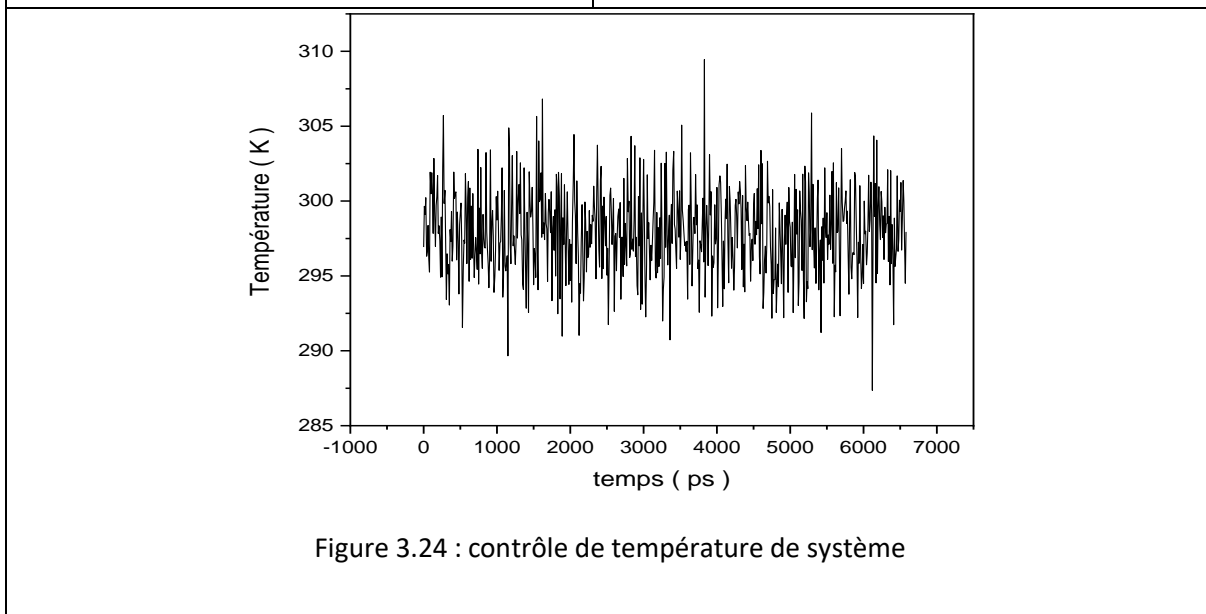
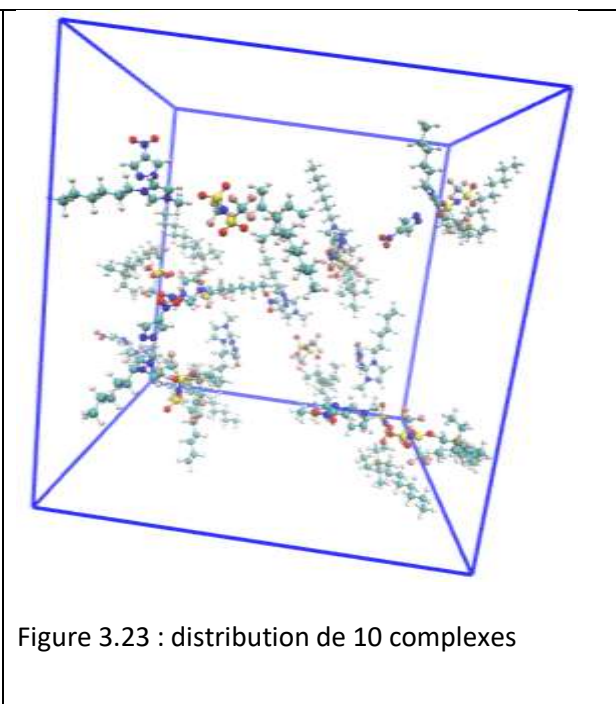
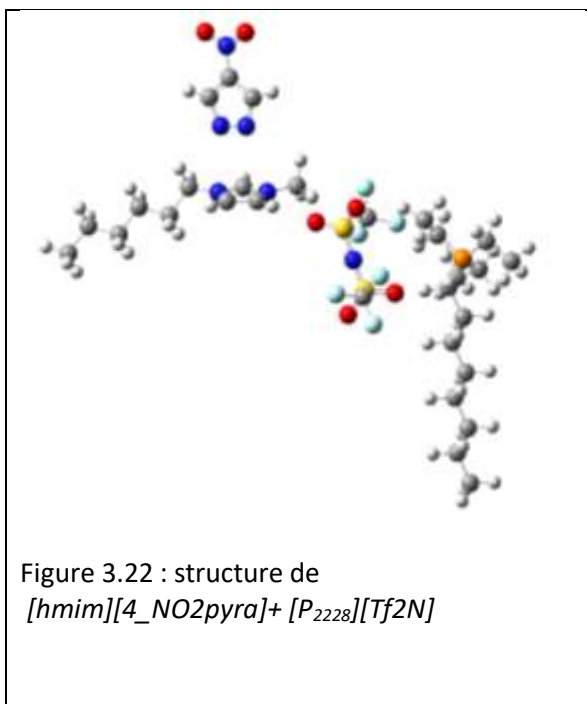


Figure 3.21 : viscosité à différent température

Complexe [hmim][4_NO2pyra]+[P₂₂₂₈][Tf₂N] :



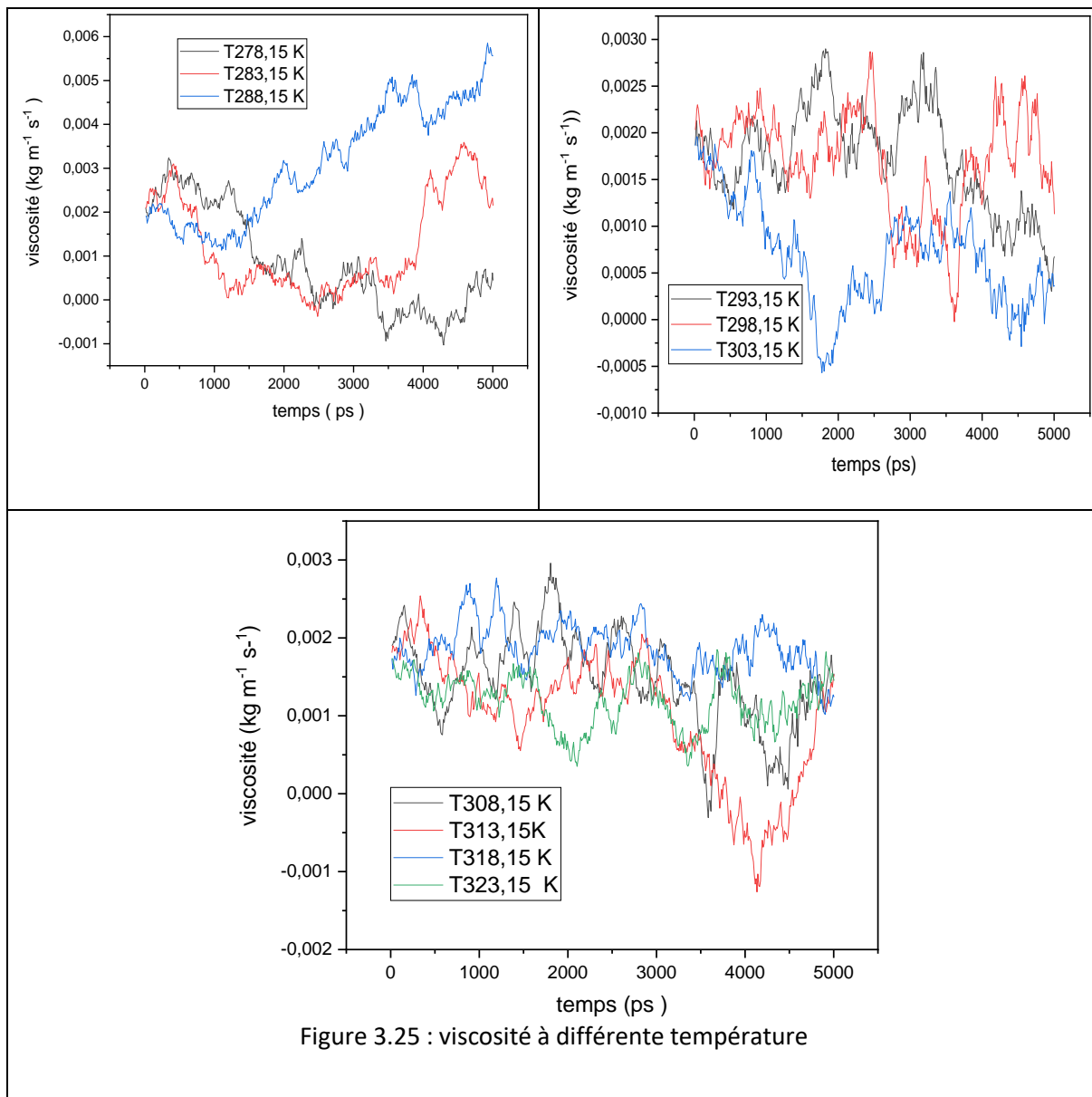
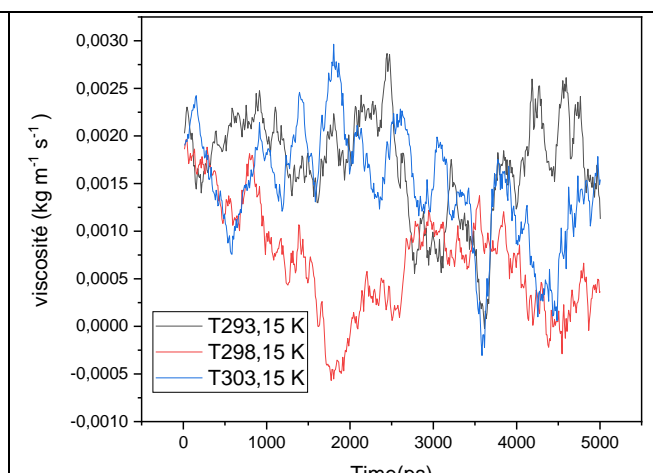
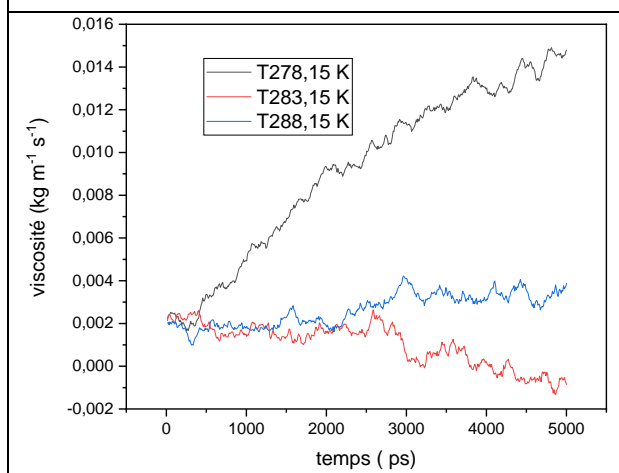
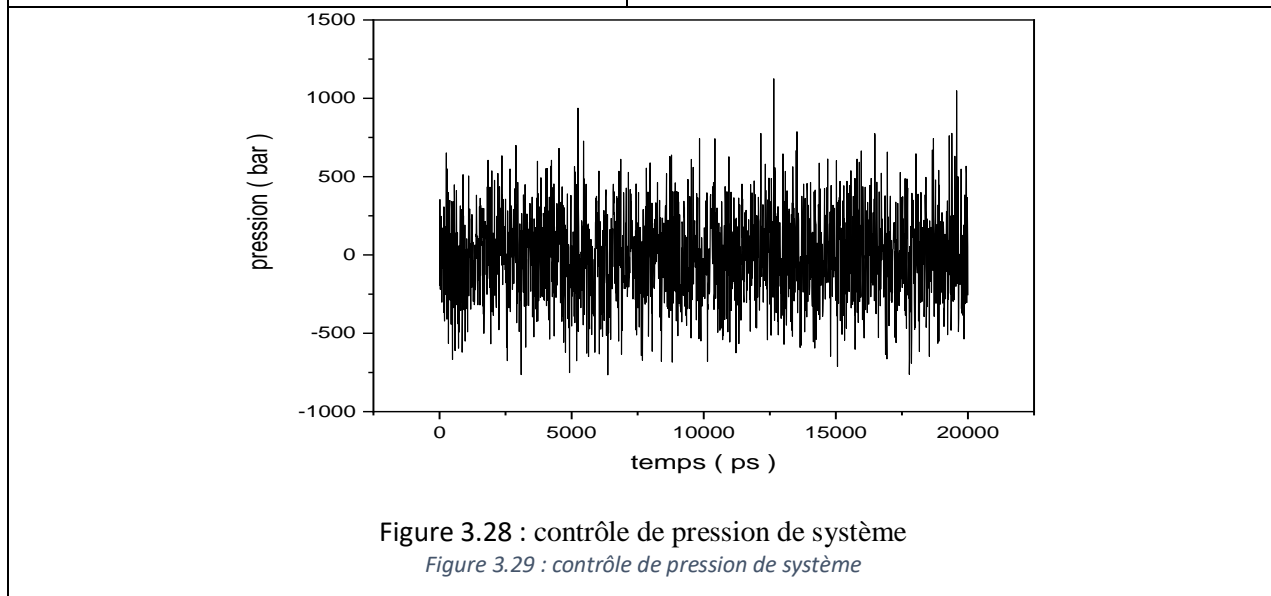
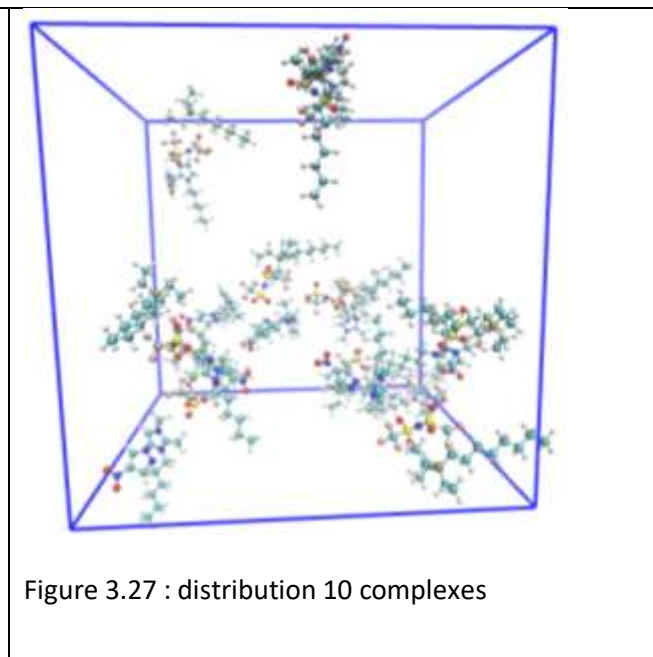
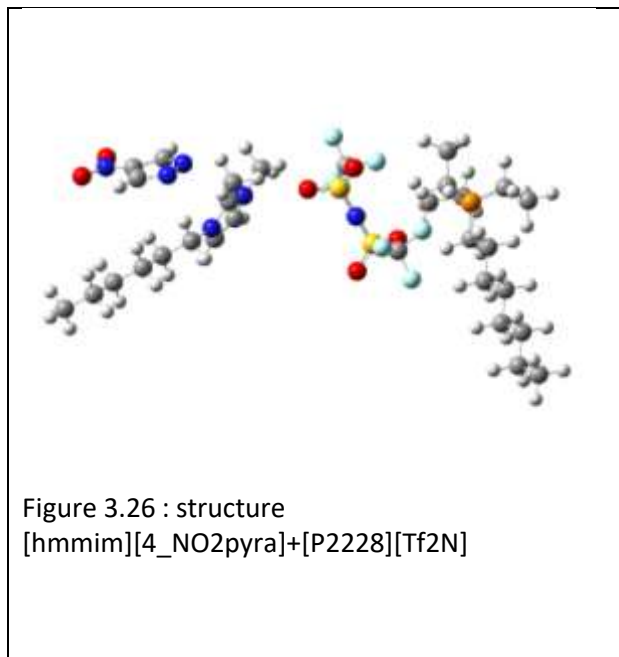
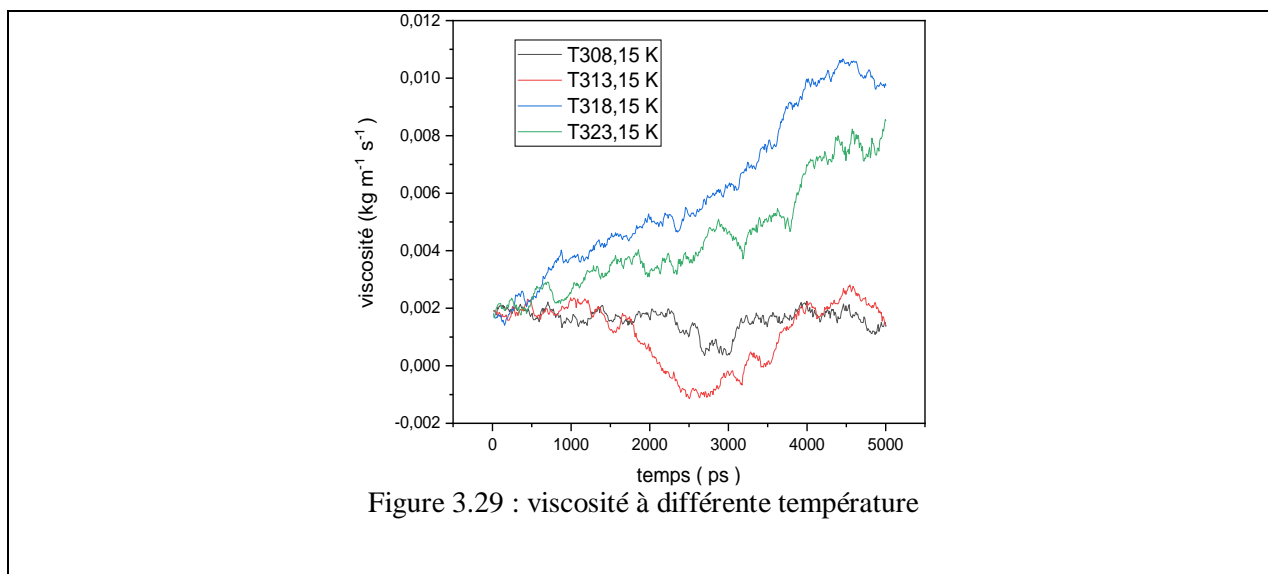


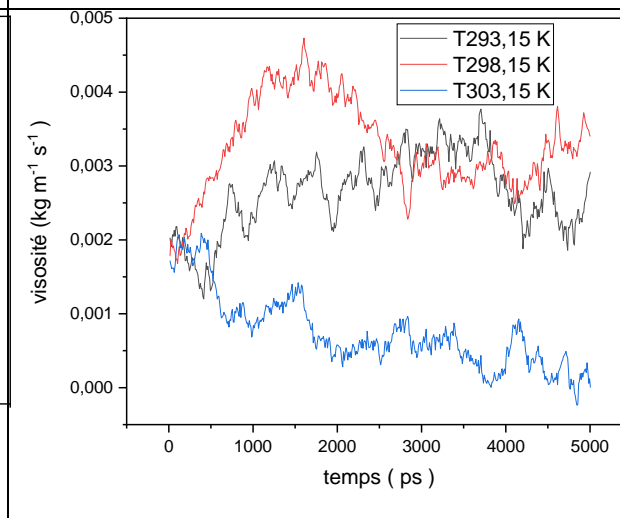
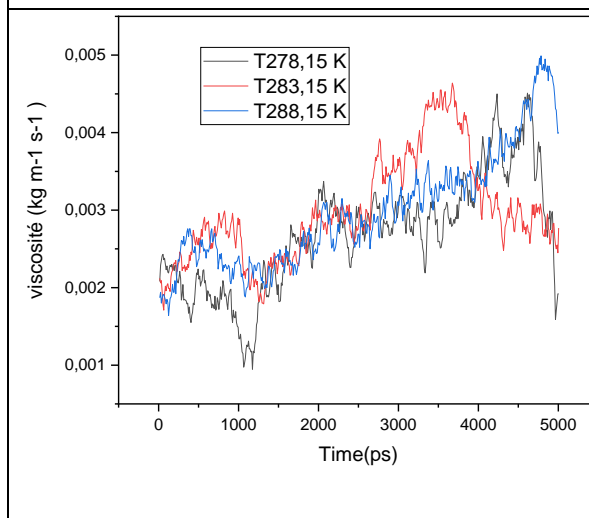
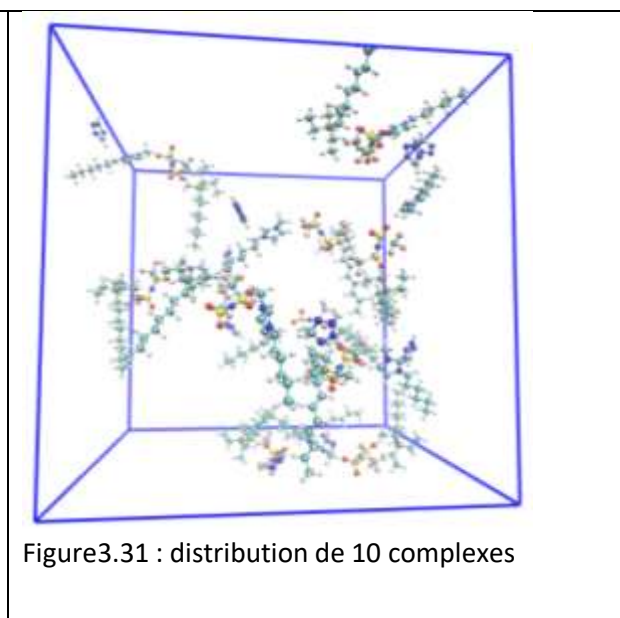
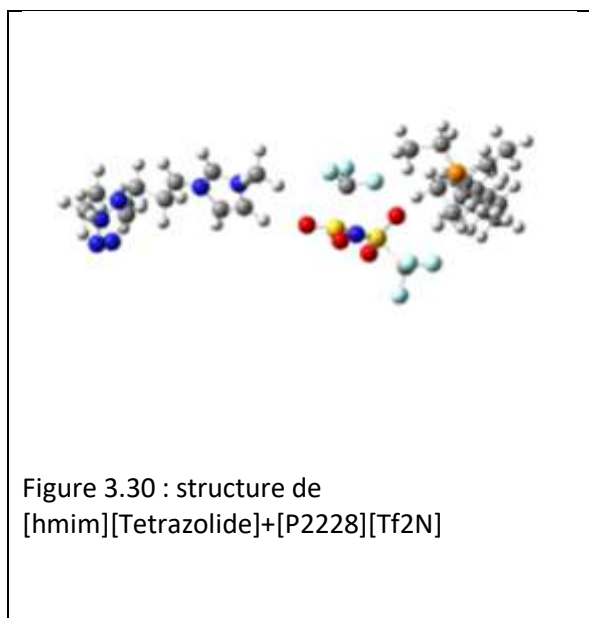
Figure 3.25 : viscosité à différente température

Complexe [hmmim][4_NO2pyra]+[P2228][Tf2N] :





Complexe [hmim][Tétrazolide]+[P2228][Tf2N] :



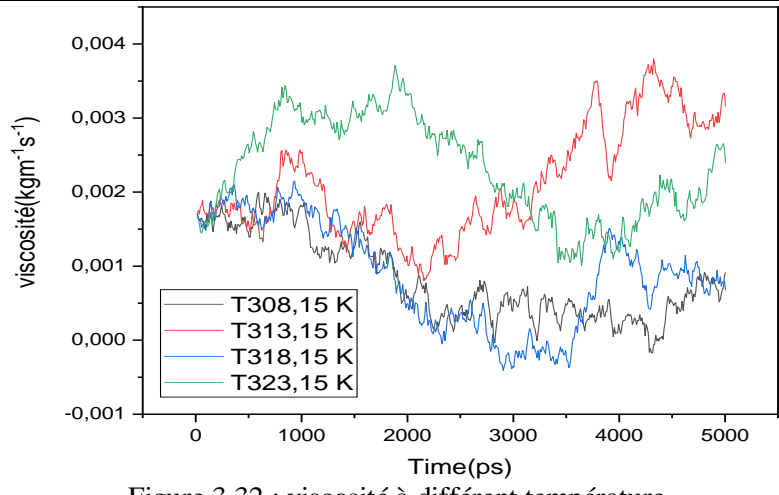


Figure 3.32 : viscosité à différent température

Complexe [hmim][Tf2N]+[emim][Tf2N] :

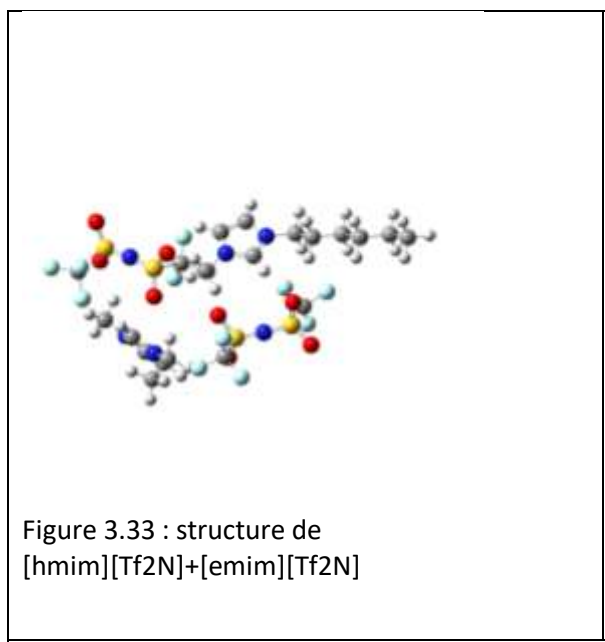


Figure 3.33 : structure de [hmim][Tf2N]+[emim][Tf2N]

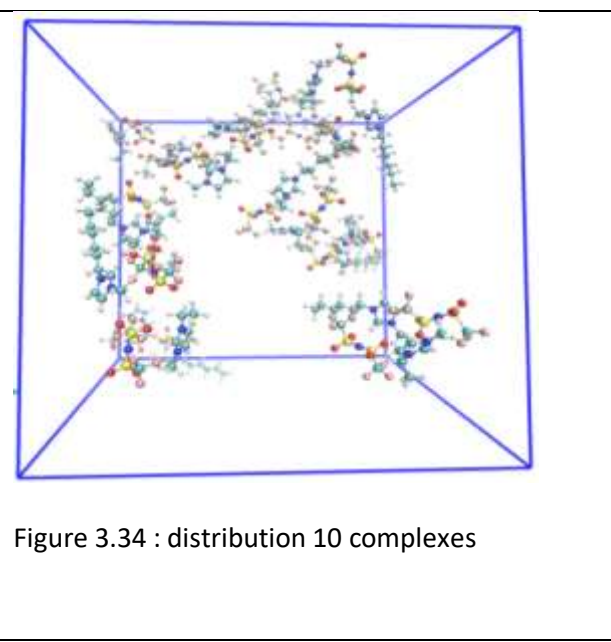


Figure 3.34 : distribution 10 complexes

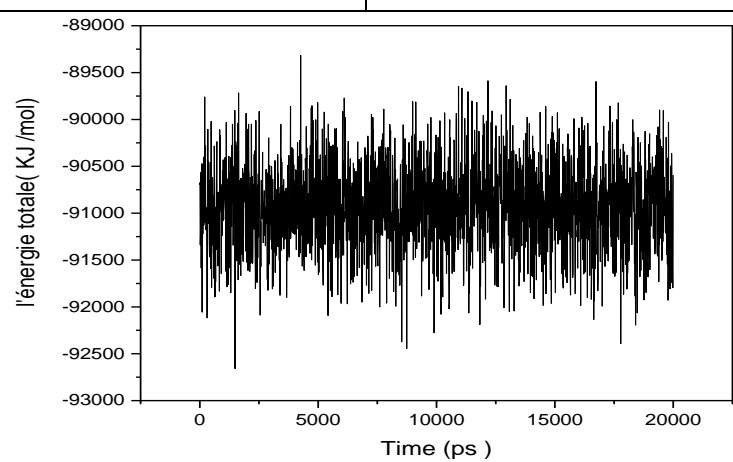


Figure 3.34 : l'énergie totale à température T 278.15 K

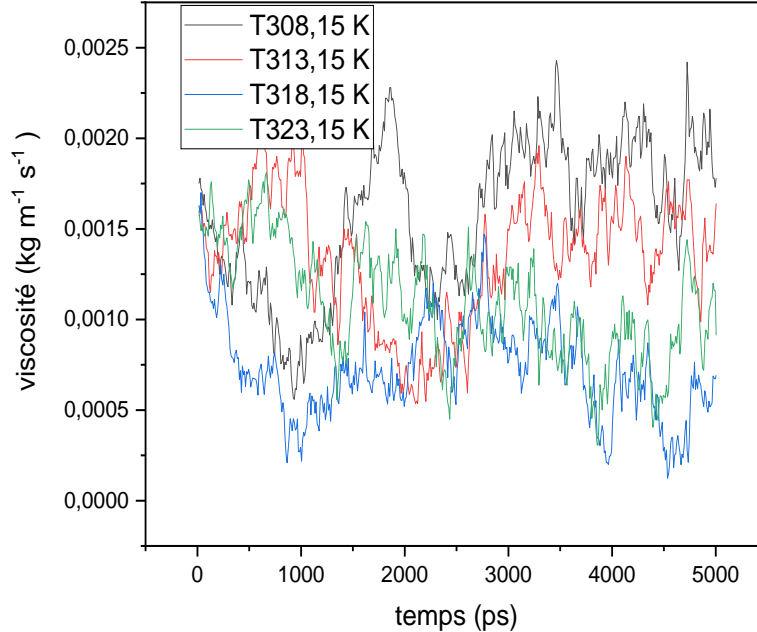
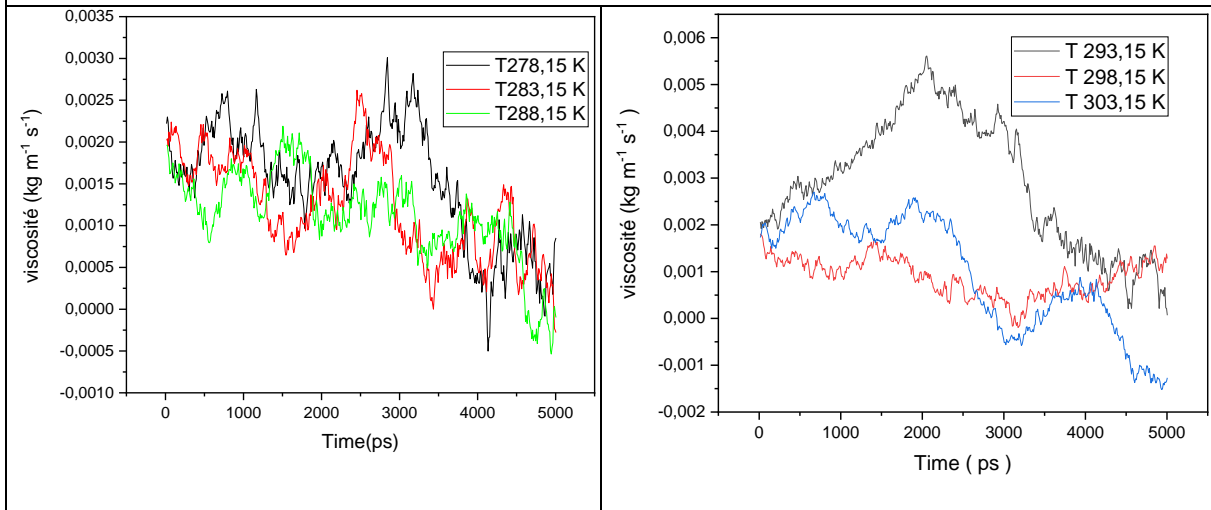


Figure3.36 : viscosité à différent température

RMSD (Root mean square deviation) :

Le RMSD (Root Mean Square Deviation, écart quadratique moyen) permet de mesurer la différence entre deux structures S_0 et S_1 préalablement superposées au mieux, d'une molécule de n atomes :

$$RMSD(S_0, S_1) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |r_{i,1} - r_{i,0}|^2} \quad (3.1)$$

avec $r_{i,0}$ et $r_{i,1}$ les vecteurs positions respectifs de l'atome i dans S_0 et S_1 . La structure de référence est souvent la structure expérimentale utilisée initialement (issue de la RMN ou de la cristallographie RX) ou la première conformation générée par la simulation. On peut ainsi calculer l'évolution du RMSD au cours d'une simulation en évaluant successivement à chaque pas de temps, le RMSD de chaque conformation par rapport à S_0

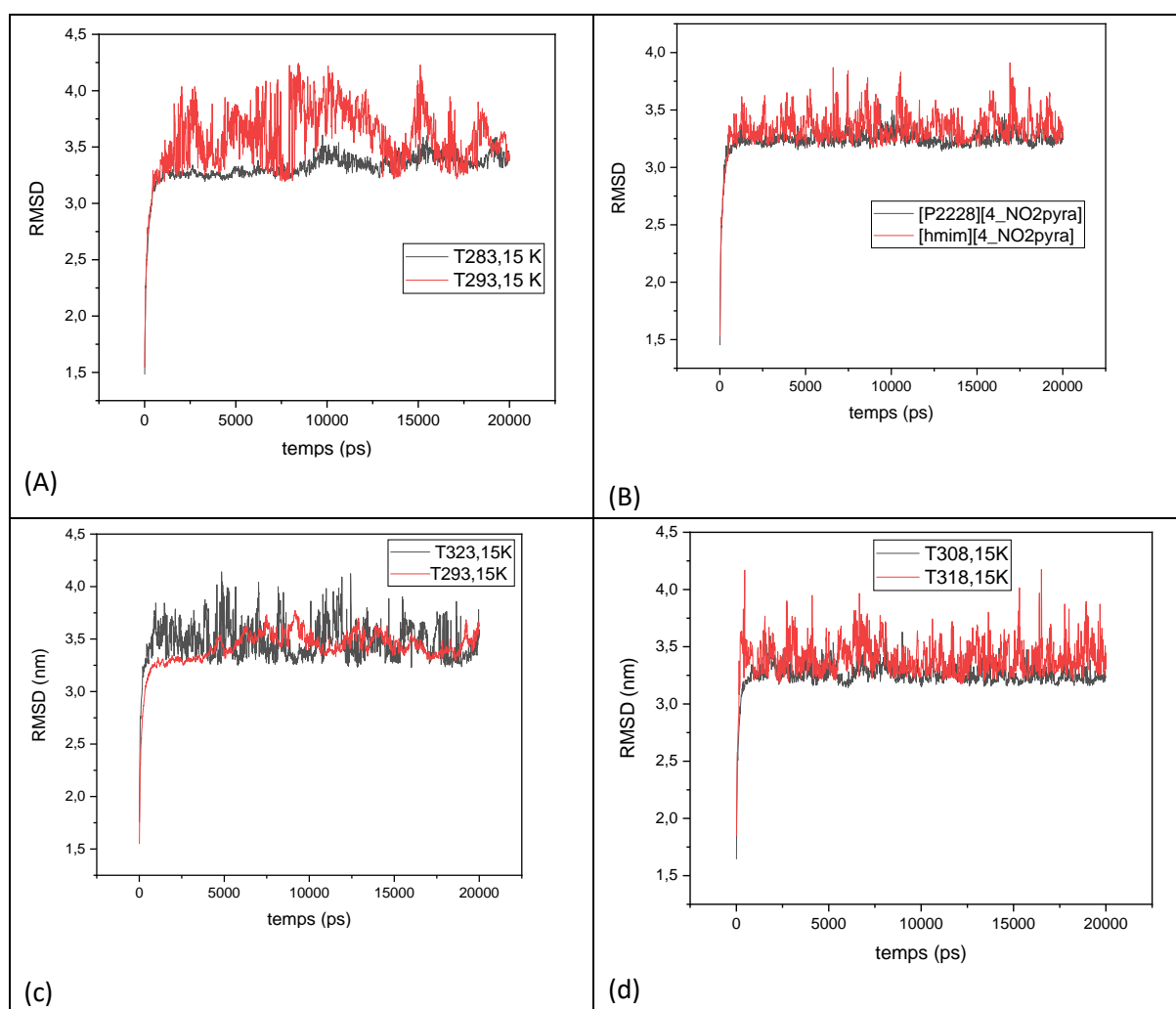


Figure 3.37 : RMSD de molécule (A) [hmim][4_NO2pyra]+[P2228][TF2N] (B) a température 283.15 K (c) [P2228][4_NO2pyra] (D) [P66614][4_NO2pyra]

L'évolution structurale des structures initiales et finales des liquides ioniques par dynamique moléculaire. Les simulations ont été réalisées pour (10 000 000 pas) équivalente un temps (20 ns)

La Mesure de la stabilité des LIs avec un ion commun 4_nitropyrazolide [4_NO2pyra] 'figure 3.5 , 3.10 , 3.14 , 3.18' et des mélanges deux liquides ionique IL_IL à différentes

températures de nombreux mélanges impliquaient un ion bis (trifluorométhylsulfonyl) imide [Tf₂N] ‘figure 3.22 , 3.26 , 3.30 , 3.33 ’

RMSD L'écart quadratique moyen (the root mean square deviation) des LIs et mélange de liquides ioniques

La fluctuation quadratique moyenne RMSF (the root mean square fluctuation) de chaque LIs à partir de la structure de simulation moyenne a été calculée

Le **RMSD** et le **RMSF** ont tendance à augmenter avec l'augmentation prévue de la température à cause d'augmentation de l'énergie cinétique des particules le tétra-alkylphosphonium **figure xxx** avec la chaîne alkyle la plus longue ([P66614][4-NO₂pyra]) sont les plus stables que celle avec des chaînes plus courtes ([P2228][4-NO₂pyra]) peut être dû à la viscosité élevée de ([P66614][4-NO₂pyra]) que ([P2228][4-NO₂pyra]) à cause des forces inter et intramoléculaire de Van der Waals.

Fluctuations atomiques (RMSF) :

Alors que le RMSD concerne l'évolution de l'écart des distances atomiques au cours du temps par rapport à une structure de référence, le RMSF (ou fluctuations atomiques) représente la moyenne de la déviation pour chaque résidu comparativement aux mêmes atomes de la structure de référence. Le RMSF est calculé par la formule suivante :

$$RMSF_i = \sqrt{\frac{1}{T} \sum_{i=0}^{i=T} (x_i^t - x_i)}$$

Avec RMSF_i, la fluctuation atomique de l'atome i calculée pour une durée de trajectoire de T pas, avec x_i^t

la position de l'atome au temps t et x_i la position moyenne sur le même intervalle. A travers la relation entre le B factor (ou facteur d'agitation thermique) et le RMSF, il est possible de comparer des données obtenues en DM avec des données expérimentales :

$$B_{factor} = \frac{8\pi^2}{3} RMSF^2$$

Une valeur nulle pour la fluctuation atomique signifie que la position moyenne du résidu ne diffère pas de celle de la structure de référence. Cette grandeur permet aussi bien de localiser les régions charnières de la protéine que les résidus responsables des mouvements de grande amplitude

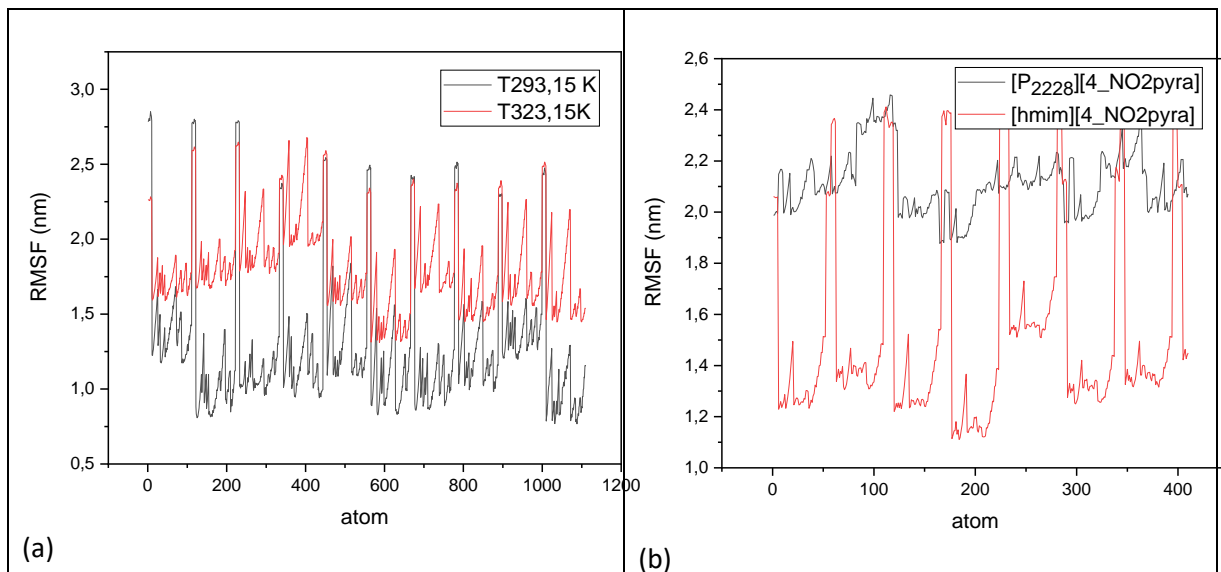


Figure 3.38 : résultats de RMSF (a) $[P_{66614}][4_NO_2pyra]$ (b) a température 283.15 K

Nous observons que les fluctuations des liquide ionique $[p2228][4_NO_2pyra]$ sont beaucoup plus faibles dans un température T293.15 K par rapport au T323.15 K

Nous observons des fluctuations d'amplitude plus élevées de liquide ionique $[p2228][4_NO_2pyra]$ par rapport au $[hmim][4_NO_2pyra]$

Viscosité

Les LIs sont connus pour être des liquides visqueux et plus visqueux que les solvants conventionnels couramment utilisés. En dehors des forces électrostatiques opérant entre les composants ioniques [57]

Je n'obtiens pas la convergence de la viscosité avec la relation d'Einstein donc le champ de force CHARMM 36 ne donne pas un bonne résultat avec ce type des molécules.

Conclusion

Conclusion :

L'étude des interactions non covalentes continue d'être un domaine d'activité très important, en particulier les interactions électrostatiques à longue portée, d'un intérêt fondamental dans les disciplines de la chimie, de la physique et de la biologie. En particulier, dans cette étude, des méthodes de chimie computationnelle sont utilisées pour prédire les sites responsables de la stabilité de certains complexes liquides ioniques

Nous avons utilisé plusieurs logiciels comme **Avogadro**, **chemdraw** et **gaussview** pour désigner les structures et pour effectuer les simulations de dynamique moléculaire nous avons choisi **Gromacs version 4.0** d'après désigner les structures nous avons utilisé **CHARMM36** comme un champ de force

étape suivant définition de la boîte de simulation et la solvatation la boîte de simulation en forme de cube de 5 nm de côté et un modèle de solvatation (TIP4P) de manière explicite en plaçant des molécules de solvant (H₂O) autour des molécules de LI (3000 Molécules H₂O).

Le premier pas dans la simulation DM avec Gromacs et l'après-minimisation avec la méthode de **Steepest-Descent** en suite

L'équilibrage s'effectue en deux étapes, une simulation NVT le modèle dit « **thermostat Berendsen** » suivie par une simulation NPT en appliquant le couplage de pression **Berendsen** système et le thermostat **Nose-Hoover**

De nombreux mélanges impliquaient l'ion bis-(trifluorométhylsulfonyle)-imide [Tf₂N] associé au tétra-alkylphosphonium. le champ de force CHARMM 36 ne pas un bon choix pour les calculs de viscosité.

Références :

- 1- BOUMEDIENE, M. (2020). L'effet des paramètres structuraux sur les propriétés thermophysiques et spectroscopiques vibrationnelles des liquides ioniques fonctionnalisés, synthèse et applications. Thèse de doctorat, Université de Saida, Algérie.
- 2- Hamedi, Nazanin; Rahimpour, Mohammad Reza; Keshavarz, Peyman (2019). *Methane solubility in ionic liquids: Comparison of cubic-plus-association and modified Sanchez-Lacombe equation of states*. *Chemical Physics Letters*, (), 136903–
- 3- Paluch, Andrew S; Lourenço, Tuanan Costa; Han, Fenglin; Costa, Luciano T. (2016). *Understanding the Solubility of Acetaminophen in 1-*n*-Alkyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids Using Molecular Simulation*. *The Journal of Physical Chemistry B*, (), *acs.jpcc.5b11648*–.
- 4- Ma, Rui; Zhao, Qin; Zhang, Enhui; Zheng, Dongdong; Li, Weimin; Wang, Xiaobo (2020). *Synthesis and evaluation of oil-soluble ionic liquids as multifunctional lubricant additives*. *Tribology International*, 151(), 106446–
- 5- Sun, Yanjun; Di, Gaolei; Wang, Jian; Wang, Xiaopo; Wu, Wei (2019). *Performance analysis of R1234yf/ionic liquid working fluids for single-effect and compression-assisted absorption refrigeration systems*. *International Journal of Refrigeration*, (), *S0140700719304293*–
- 6- Draï, M.(2021). Étude expérimentale et théorique des propriétés spectroscopiques de Liquides Ioniques. Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbés, Algérie.
- 7- Fillion, Joseph J.; Brennecke, Joan F. (2017). *Viscosity of Ionic Liquid–Ionic Liquid Mixtures*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, (), *acs.jced.7b00221*–.
- 8- BOUMEDIENE, M.(2020). L'effet des paramètres structuraux sur les propriétés thermophysiques et spectroscopiques vibrationnelles des liquides ioniques fonctionnalisés, synthèse et applications. Thèse de doctorat, Université de Saida, Algérie.
- 9- Law, T.R.; Hancox, J.; Wright, S.A.; Jarvis, S.A. (2019). An algorithm for computing short-range forces in molecular dynamics simulations with non-uniform particle densities. *Journal of Parallel and Distributed Computing*, 130(), 1–11.
- 10- Wan-Qing Li; Tang Ying; Wan Jian; Dong-Jin Yu (2010). Comparison research on the neighbor list algorithms: Verlet table and linked-cell. , 181(10), 1682–1686.
- 11- BETTAHAR, N , RAMDANE, R.(2018). Résolution numérique de l'équation intégrale de l'énergie potentielle d'un plasma par la méthode de Verlet. Un mémoire, Université de OUARGLA
- 12- Shi, Wei; Thompson, Robert L.; Albenze, Erik; Steckel, Janice A.; Nulwala, Hunaid B.; Luebke, David R. (2014). *Contribution of the Acetate Anion to CO₂ Solubility in Ionic Liquids: Theoretical Method Development and Experimental Study*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(26), 7383–7394.

- 13- Anne-Laure, R. (2010). Etude thermodynamique des Liquides Ioniques : Applications à la protection de l'Environnement. Un mémoire, Université de LORRAINE, France.
- 14- BOUMEDIENE, M. (2020). L'effet des paramètres structuraux sur les propriétés thermophysiques et spectroscopiques vibrationnelles des liquides ioniques fonctionnalisés, synthèse et applications. Thèse de doctorat, Université de Saida, Algérie.
- 15- BENMANSOUR, Y. (2010). Synthèse d'un liquide ionique ascorbate & Application dans l'extraction de La(III). Un mémoire, Université de Tlemcen, Algérie.
- 16- Lexow, Matthias; Heller, Bettina S.J.; Maier, Florian; Steinrück, Hans-Peter (2018). Anion Exchange at the Liquid/Solid Interface of Ultrathin Ionic Liquid Films on Ag(111). *ChemPhysChem*,
- 17- Zhang, Yuan; Zhang, Tao; Gan, Panxue; Li, Hongxia; Zhang, Ming; Jin, Keting; Tang, Shengwei (2015). Solubility of Isobutane in Ionic Liquids [BMIm][PF₆], [BMIm][BF₄], and [BMIm][Tf₂N]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(6), 1706–1714.
- 18- Azadpour, M., Jayhani, Z., Pourmand, S., & Mohebbi, A. (2021). Molecular dynamic insight into solubility of H₂S in ionic liquids [emim][BF₄], [emim][OTf] and [emim][Tf₂N]. *Journal of Molecular Liquids*, 338, 117114
- 19- Sun, Jianfei; Wang, Yuqing; Liu, Jutao; Xu, Qinqin; Yin, Jianzhong (2021). Highly selective separation of CO₂/N₂ using [Emim][Tf₂N] supported ionic liquid membranes prepared by supercritical fluid deposition. *The Journal of Supercritical Fluids*, 170(), 105139–.
- 20- Pereira, Ana B.; Araújo, João M. M.; Martinho, Susana; Alves, Filipa; Nunes, Sara; Matias, Ana; Duarte, Catarina M. M.; Rebelo, Luis Paulo N.; Marrucho, Isabel M. (2013). Fluorinated Ionic Liquids: Properties and Applications. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(4), 427–439.
- 21- Viesca, J.L.; Faes, J.; Rivera, N.; Rodríguez, E.; Cadenas, M.; González, R. (2021). *Thermal stability, traction and tribofilm formation of three fatty acid-derived ionic liquids. Tribology International*, 154(), 106712–.
- 22- BAKOURI, H. (2021). Modification et étude de propriétés physico-chimiques de l'amidon en présence du liquide ionique [Bmim]Cl en vue de leurs applications biomédicales. Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbés, Algérie.
- 23- Agostinho, D. A. S., Santos, F., Esperança, J. M. S. S., Duarte, A. R. C., & Reis, P. M. (2021). *New non-toxic biocompatible dianionic ionic liquids that enhance the solubility of oral drugs from BCS class II. Journal of Ionic Liquids*, 1(1), 100003.
- 24- HAMMAD, S. (2020). CONCEPTION PAR BIOINFORMATIQUE ET MODELISATION MOLECULAIRE DE NOUVELLES MOLECULES BIOACTIVES DANS LE DOMAINE DU CANCER. Thèse de doctorat, Université de Tizi Ouzou, Algérie.
- 25- EL HADJ SAID, K. (2016). Contribution à l'étude de l'inhibition d'enzyme par des Tripodes pyrazoliques par modélisation moléculaire. Mémoire, Université de Tlemcen, Algérie.
- 26- Oliveira, Leonardo Bruno Assis; Colherinhas, Guilherme (2020). Can CHARMM36 atomic charges described correctly the interaction between amino acid and water

- molecules by molecular dynamics simulations?. *Journal of Molecular Liquids*, (), 113919–.
- 27- BOURASSA,p,(2014),ÉTUDES AB INITIO DE SURF ACES DE CELLULOSE CRISTALINE ET SIMULATION MÉSCOPIQUE DE NANOPARTICULES,mémoire,UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
- 28- LARBI, K. (2017). Etude avec les approches EDA et ASM De la Stéréosélectivité de la Réaction de Diels-Alder. Mémoire, Université de Tizi ouzou, Algérie.
- 29- Law, T.R.; Hancox, J.; Wright, S.A.; Jarvis, S.A. (2019). An algorithm for computing short-range forces in molecular dynamics simulations with non-uniform particle densities. *Journal of Parallel and Distributed Computing*, 130(), 1–11.
- 30- ADDA,A.(2012). Etude Comparative des Modèles de l'eau Par Simulation de Dynamique Moléculaire. Thèse de doctorat, Université de oran, Algérie.
- 31- Rachel , S. (2001). Simulations par dynamique moléculaire de la solvatation et du comportement interfacial d'espèces hydrophobes. Un mémoire, Université de Louis Pasteur, Strasbourg.
- 32- Sun, Xiaoliang; Zhou, Guanggang; Zhu, Jianwei; Wu, Haicheng; Lu, Guiwu; Bai, Dongsheng (2019). Molecular Dynamics Simulation of Methane Hydrate Decomposition in the Presence of Alcohol Additives. *ChemPhysChem*, (), cphc.201900742–.
- 33- Anastasia Croitoru;Sang-Jun Park;Anmol Kumar;Jumin Lee;Wonpil Im;Alexander D. MacKerell;Alexey Aleksandrov; (2021). Additive CHARMM36 Force Field for Nonstandard Amino Acids . *Journal of Chemical Theory and Computation*
- 34- Récepteurs Couplés aux Protéines -G avec leurs partenaires extra et intra-cellulaires .thèse,Université de Montpellier ,france.
- 35- Bartholomé, D.(2018).Etudes par dynamique moléculaire de l'interaction de Récepteurs Couplés aux Protéines -G avec leurs partenaires extra et intra-cellulaires .thèse,Université de Montpellier ,France.
- 36- Luo, Y., Zhou, S., Haeiwa, H., Takeda, R., Okazaki, K., Sekita, M., ... & Sakamoto, K. (2021). Role of amber extract in protecting SHSY5Y cells against amyloid β 1-42-induced neurotoxicity. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 141, 111804.
- 37- Zhang, Yuan; Zhang, Tao; Gan, Panxue; Li, Hongxia; Zhang, Ming; Jin, Keting; Tang, Shengwei (2015). Solubility of Isobutane in Ionic Liquids [BMIm][PF₆], [BMIm][BF₄], and [BMIm][Tf₂N]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(6), 1706–1714.
- 38- BETTAHAR,N , RAMDANE,R.(2018). Résolution numérique de l'équation intégrale de l'énergie potentielle d'un plasma par la méthode de Verlet. Un mémoire,UniversitédeOUARGLA
- 39- Salazar, José L.; Reyes, Yuri (2019). The Sutherland potential in the context of the extended law of corresponding states. *Journal of Molecular Liquids*, (), 111606–.
- 40- Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs || Overview of BIOVIA Materials Studio, LAMMPS, and GROMACS. (2019), 39–100.

- 41- M.P.Allen et D.J.Tildestey. (2001). Computer simulation of liquids, New York, presses universitaires d'Oxford.
- 42- Belletti, G.D.; Schulte, E.; Colombo, E.; Schmickler, W.; Quaino, P. (2019). Development of force fields for binary systems: Application to a dimethylsulfoxide (DMSO) – Oxygen mixture. *Chemical Physics Letters*, 735(), 136778–
- 43- BOUZIANE ,C.(2014).Etude de l'intéraction de la phospholipase A2 et flavanones isolées de l'Inule Visqueuse par modélisation moléculaire.un mémoire,Université de ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMCEN
- 44- Salazar, José L.; Reyes, Yuri (2019). The Sutherland potential in the context of the extended law of corresponding states. *Journal of Molecular Liquids*, (), 111606–.
- 45- Rucker, G., Yu, X., & Zhang, L. (2020). Molecular dynamics investigation on n-alkane-air/water interfaces. *Fuel*, 267, 117252.
- 46- Pino, V., German-Hernandez, M., Martin-Perez, A., & Anderson, J. L. (2012). Ionic liquid-based surfactants in separation science. *Separation Science and Technology*, 47(2), 264-276.
- 47- Ullmann, R. T., & Grubmueller, H. (2020). A Versatile Lambda-Dynamics Module for GROMACS. *Biophysical Journal*, 118(3), 138a.
- 48- Wibowo, S., Widyarti, S., Sabarudin, A., Soeatmadji, D. W., & Sumitro, S. B. (2021). DFT and molecular dynamics studies of astaxanthin-metal ions (Cu²⁺ and Zn²⁺) complex to prevent glycated human serum albumin from possible unfolding. *Heliyon*, 7(3), e06548.
- 49- RACHEL ,S. (2001). Simulations par dynamique moléculaire de la solvation et du comportement interfacial d'espèces hydrophobes. Un mémoire, Université de Louis Pasteur, Strasbourg.
- 50- Wan-Qing Li; Tang Ying; Wan Jian; Dong-Jin Yu (2010). Comparison research on the neighbor list algorithms: Verlet table and linked-cell. , 181(10), 1682–1686.
- 51- Abraham, Mark James; Murtola, Teemu; Schulz, Roland; Páll, Szilárd; Smith, Jeremy C.; Hess, Berk; Lindahl, Erik (2015). GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*, (), S2352711015000059–..
- 52- MOSTEFAOUI,L.(2011). Contribution à la description et à la compréhension de la solvation des biomolécules.Un mémoire,Université de tlemcen
- 53- Ugur, I. (2014). *Étude de la réaction de déamidation dans l'enzyme triosephosphate isomérase au moyen d'outils de calculs en chimie* (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- 54- Vermaas, Josh V.; Hardy, David Joseph; Stone, John E.; Tajkhorshid, Emad; Kohlmeyer, Axel (2016). TopoGromacs: Automated Topology Conversion from CHARMM to Gromacs within VMD. *Journal of Chemical Information and Modeling*, (), acs.jcim.6b00103–.
- 55- Makarewicz, Tomasz; Kaźmierkiewicz, Rajmund (2013). Molecular Dynamics Simulation by GROMACS Using GUI Plugin for PyMOL. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(5), 1229–1234.
- 56- Humayun, M. H., Khan, I., Azeem, F., Chaudhry, M. R., Gökyay, U. S., Murib, M. S., & Serpengüzel, A. (2018). Far-infrared elastic scattering proposal for the Avogadro

Project's silicon spheres. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 210, 173-179.

57- Oliveira, Leonardo Bruno Assis; Colherinhas, Guilherme (2020). Can CHARMM36 atomic charges described correctly the interaction between amino acid and water molecules by molecular dynamics simulations?. *Journal of Molecular Liquids*, (), 113919–.