



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
de Master académique en

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie moléculaire**

Présentée par : **Bekki Razika et Nouari Saida**

Thème

Adsorption Sur Différents Modèles De Cluster D'argile Étude Quantique

Soutenu le, 29/06/2026

Devant le Jury :

Bakhtaoui Naima	Président	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
Kaas Sid Ahmed	Examineur	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
Mostfai Mohamed	Encadreur	M.A.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2025-2026

Dédicaces

A mes très chers parents

A mes frères et à mes sœurs

A mes oncles et à mes tantes

A mes amies

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Dieu de nous avoir donné la force, le courage, la santé et les moyens nécessaires pour accomplir ce travail.

*Nous tenons à adresser nos plus sincères remerciements à notre encadreur, **Monsieur MOSTFA** Mohamed, pour son orientation, sa confiance, sa patience et ses précieux conseils, qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené à bien.*

Nous adressons également nos vifs remerciements aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs remarques et leurs propositions.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et notre respect à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui, par leurs compétences et leur disponibilité, ont contribué à notre formation et nous ont accompagnés tout au long de notre parcours universitaire.

Enfin, nous remercions chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

SOMMAIR

Introduction	10
Références Introduction.....	12
CHAPITRE I: Matériels et Méthodes	13
I.1. Modélisation Moléculaire.....	14
I.1.1. La mécanique quantique.....	15
I.1.2. Equation de Schrödinger.....	15
I.1.3. Les approximations fondamentales.....	16
I.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	16
I.1.3.2. Approximation orbitale.....	17
I.1.4. La méthode de Hartree-Fock.....	19
I.1.5. Approximation LCAO-MO.....	21
I.1.6. Fonctions de base.....	22
I.1.6.1. Les orbitales de type Slater (STO)	23
I.1.6.2. Les orbitales de type Gaussienne ou GTO.....	24
I.1.6.3. Orbitales contractées de type gaussien.....	25
I.1.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	28
I.1.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	30
I.1.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	31
I.1.7.3. Les fonctionnelles hybrides.....	31
Références du chapitre I.....	33
CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX ARGILEUX	35
II.1. Matériaux argileux.....	36
II.1.1. Définition.....	36
II.1.2. Composition minéralogique.....	36
II.1.3. Structure des argiles.....	37
II.1.4. Classification des argiles.....	38
II.1.5. Les smectites.....	40
II.1.6. Microstructure de la montmorillonite.....	42
II.1.7. Méthodes de modification des phyllosilicates.....	44
II.1.7.1. L'échange cationique	44
a. Influence du cation compensateur.....	44
b. Influence du type d'ion alkylammonium.....	44
c. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets.....	45
II.1.8. Structure de la kaolinite.....	47
II.1.9. Morphologie de la kaolinite.....	48
II.2. Les argiles modifiées.....	49
Références du chapitre II.....	50
CHAPITRE III : 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP)	51
III.1. L 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP)	52
Définition.....	52
III.2. Structure chimique.....	52
III.3. Propriétés physico-chimiques.....	53
III.4. Méthodes de synthèse.....	54
III.5. Applications.....	55
III.6. Toxicité et effets biologiques.....	56
III.7. Comportement environnemental.....	56
Références du chapitre III.....	57
CHAPITRE IV : Résultat et discussion	58
Introduction.....	59
IV.1 . Détails de calcul.....	59
IV.2 La structure du cluster de kaolinite.....	59
IV.3. Optimisation du 2,4-Dinitrophénol.....	60
IV.4 Paramètres structuraux.....	61
IV.5. L'adsorption de la molécule du 2,4-Dinitrophénol sur les surfaces de la kaolinite.....	62

IV.5.1. L'adsorption de la molécule du 2,4-Dinitrophénol sur la surface octaédrique de la kaolinite.....	63
IV.5.1 .1. L'énergie d'optimisation	63
IV.5.1 .2. Les liaisons hydrogène.....	63
IV.5.1 .3. les paramètres structuraux du 2 ,4- dinitrophyénole absorbée sur la surface octaédrique de la kaolinite.....	65
IV.5.2. <u>L'adsorption de la molécule du DNP sur la surface tétraédrique de la kaolinite</u>	67
IV.5.2.1.L'énergie d'optimisation.....	67
IV.5.2 .2. Les liaisons hydrogène.....	68
IV.5.2.3 les paramètres structuraux du 2 ,4- dinitrophyénole absorbée sur la surface tétraédrique de la kaolinite.....	70
conclusion.....	72
Résumé.....	75

	LISTE DES TABLEAUX	
N°	Titre	Page
II.1	Classification des phyllo silicate 2:1	39
III.1	Propriétés physico-chimiques du 2,4-DNP	54
IV.1	Energie d'optimisation de la molécule DNP	60
IV.2	longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres de la molécule de DNP calculés par les méthodes B3LYP/6-31G et Semi empirique PM3.	61
IV.3	L'énergie d'optimisation du complexe DNP-kaolinite sur la surface octaédrique.	63
IV.4	Le nombre de liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe DNP-kaolinite avec les différentes méthodes de calcul quantique sur la surface octaédrique.	63
IV.5	Longueur des liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe DNP-kaolinite avec différentes bases de calcul sur la surface octaédrique.	64
IV.6	Les paramètres structuraux de la molécule DNP adsorbée sur la surface octaédrique pour le complexe DNP-kaolinite.	66
IV.7	L'énergie d'optimisation du complexe DNP-kaolinite sur la surface tétraédrique	68
IV.8	Le nombre de liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe DNP-kaolinite avec différentes méthodes de calcul quantique sur la surface tétraédrique.	68
IV.9	Longueur des liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe DNP-kaolinite avec différentes bases de calcul sur la surface tétraédrique.	68
IV.10	Les paramètres structuraux de la molécule DNP adsorbée sur la surface tétraédrique pour le complexe DNP-kaolinite.	70

	LISTE DES FIGURE	
N°	Titre	Page
I.1	Les orbitales de type Slater (STO).	23
I.2	Les orbitales de type Gaussienne (GTO).	24
I.3	STO vs GTO.	25
I.4	L'orbitale 1S du carbone (STO-3G).	26
II.1	Structure générale des phyllo silicates	37
II.2	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	38
II.3	(a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.	41
II.4	Représentation schématique de la couche inter foliaire dans le cas de cations inter foliaires.	42
II.5	Micro structure de la montmorillonite	43
II.6	Représentation des différentes conformations des ions alkyl ammonium au sein de la galerie inter foliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudo tri moléculaire et d) arrangement paraffinique	46
II.7	Structure cristallographique de la kaolinite	48
II.8	Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée	48
III.1	La structure de la molécule Le 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP)	53
IV.1	Fragment du cluster de kaolinite	60
IV.2	La structure de la molécule DNP optimisée avec la méthode B3LYP/631G.	60
IV.3	Deux vues de la surface octaédrique de la kaolinite (a) vue latéral, (b) vue de haut.	63
IV.4	La géométrie du complexe DNP-kaolinite sur la surface octaédrique avant l'optimisation.	64
IV.5	Les géométries optimisées du complexe DNP-kaolinite sur la surface octaédrique : (a) B3LYP/6-31G, (b) Semi empirique /PM3	65
IV.6	Structure de la surface tétraédrique de la kaolinite (a) vue latéral, (b) vue de haut.	67

IV.7	La géométrie du complexe DNP-kaolinite sur la surface tétraédrique avant l'optimisation.	69
IV.8	Les géométries optimisées du complexe DNP-kaolinite sur la surface tétraédrique : (a) B3LYP/6-31G, (b) Semi empirique /PM3.	69

Liste des abréviations

DNP:	2, 4-Dinitrophénol
HF:	Hartree Fock
HFR:	Hartree-Fock-Roothaan
DFT :	Théorie la fonctionnelle de densité
B3LYP :	Becke, Lee, Yanget Parr
PM3 :	Paramétrique Méthode 3
LCAO-MO:	Linear Combination of Atomic Orbitals
STO :	Les orbitales de type Slater.
LDA :	Local Densité Approximation
GGA :	Approximation de l'Expansion du Ggradient
GTO :	Les orbitales de type Gaussienne
PGTO :	Les orbitales de type Gaussienne Primitive.
CGTO :	Les orbitales de type Gaussienne Contractee.

Introduction

Introduction

Le développement économique et l'industrialisation ont largement contribué à l'amélioration des conditions de vie et à la croissance des économies modernes. Toutefois, cette dynamique de développement s'est accompagnée d'une augmentation des pressions exercées sur l'environnement. En effet, les activités industrielles, bien qu'elles constituent un moteur essentiel de la croissance économique et du progrès technologique, sont également à l'origine de rejets polluants susceptibles d'altérer la qualité des milieux naturels et d'affecter la santé humaine [1,2]. Dès lors, la prise en compte des enjeux environnementaux dans les stratégies de développement économique apparaît comme une nécessité incontournable.

Dans ce contexte, certaines branches industrielles se distinguent par leur fort potentiel polluant, notamment les secteurs de la chimie, des colorants, des explosifs, des produits phytosanitaires et du textile. Bien qu'elles contribuent de manière significative au développement économique, leurs rejets et leurs émissions peuvent altérer la qualité des milieux naturels et compromettre l'équilibre des écosystèmes [1].

À cet égard, les composés phénoliques nitrés, à l'instar du 2,4-dinitrophénol (DNP), constituent des contaminants préoccupants pour l'environnement. Ce composé est employé dans plusieurs procédés industriels, en particulier dans la production de colorants, de substances explosives et de produits phytosanitaires. En raison de sa forte toxicité, il est susceptible de perturber le fonctionnement biologique des organismes vivants et de provoquer des effets néfastes sur la santé humaine [2].

Le DNP présente une certaine persistance dans l'environnement et une forte capacité de contamination des eaux et des sols, en particulier à travers les rejets industriels non traités. De ce fait, il est considéré comme un polluant organique dangereux nécessitant le développement de techniques efficaces pour son élimination.

Afin de limiter les impacts de ce type de contamination, différentes techniques de dépollution ont été proposées. Parmi elles, l'adsorption sur des matériaux argileux suscite un intérêt croissant en raison de son efficacité potentielle. Les argiles sont des matériaux naturels nanostructurés, largement disponibles et caractérisés par une réactivité chimique élevée. Leur organisation en feuillets ainsi que leur importante surface spécifique leur confèrent une aptitude remarquable à retenir de nombreux polluants organiques [3].

La présente étude est consacrée à l'exploration des interactions entre le 2,4-dinitrophénol (DNP) et la kaolinite en vue d'évaluer l'aptitude de cette argile à adsorber ce polluant. Grâce à son organisation cristalline et à ses propriétés de surface, la kaolinite se présente comme un matériau particulièrement intéressant pour la rétention des composés organiques [4,5].

Dans ce contexte, une question essentielle se pose : quelle est la surface de la kaolinite la plus favorable à l'adsorption du 2,4-dinitrophénol, et quels sont les mécanismes d'interaction responsables de la stabilité du complexe formé ? Répondre à cette problématique permettra de mieux comprendre

Introduction

le comportement d'adsorption du DNP et d'évaluer le potentiel de la kaolinite comme matériau adsorbant pour l'élimination de ce polluant.

L'objectif de ce travail est de caractériser le comportement d'adsorption du 2,4-dinitrophénol (DNP) sur la kaolinite en tenant compte de l'influence des différentes terminaisons de surface du minéral, notamment les faces tétraédrique et octaédrique.

Cette étude s'attache à identifier les configurations d'interaction les plus stables entre la molécule de DNP et la kaolinite, ainsi qu'à mettre en évidence les mécanismes physico-chimiques responsables de ces interactions à l'échelle moléculaire.

Elle vise également à comparer l'affinité d'adsorption du polluant sur les deux surfaces du matériau afin d'évaluer leur rôle respectif dans le processus de rétention.

L'approche adoptée repose sur des méthodes de chimie théorique, combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et des méthodes semi-empiriques, permettant une description fiable des structures géométriques et des propriétés d'interaction du système étudié.

Références

- [1] United Nations Environment Programme (UNEP), 2019. *Global Chemicals Outlook II*. UNEP, Nairobi.
- [2] World Health Organization (WHO), 2021. *Environmental Health and Pollution*. WHO, Geneva.
- [3] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., 2014. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press.
- [4] Sposito, G., 2008. *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press.
- [5] Bergaya, F., Theng, B. K. G., Lagaly, G., 2006. *Handbook of Clay Science*. Elsevier.

CHAPITRE I

Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases théoriques et les méthodes de calcul utilisées dans cette étude. Nous avons d'abord introduit les principes fondamentaux de la modélisation moléculaire ainsi que les concepts de la mécanique quantique nécessaires à la description des systèmes moléculaires. Les principales approximations permettant de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger ont ensuite été exposées, notamment les approximations de Born-Oppenheimer et des orbitales moléculaires. Par ailleurs, les méthodes de calcul quantique telles que Hartree-Fock et l'approche LCAO-MO ont été décrites, ainsi que les différents types de fonctions de base utilisées pour représenter les orbitales atomiques et moléculaires. Enfin, une attention particulière a été accordée à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), aux différentes approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation et à la fonctionnelle hybride B3LYP employée dans nos calculs. L'ensemble de ces notions constitue le cadre méthodologique sur lequel repose l'étude des interactions entre le DNP et la surface de la kaolinite.

I.1. Modélisation Moléculaire

Dans le cadre de la recherche et de la synthèse de nouvelles substances chimiques, l'approche de la modélisation moléculaire a évolué et joue aujourd'hui un rôle essentiel dans ces domaines. La modélisation moléculaire est une technique permettant à la fois de représenter les propriétés chimiques et les réactions, ainsi que la manipulation de modèles structuraux en deux ou trois dimensions. Elle consiste à utiliser des méthodes de calcul théorique afin de déterminer la représentation de la géométrie et de la configuration atomique d'une molécule, ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Cette méthode leur fait gagner du temps et des ressources en leur évitant de synthétiser et de tester des composés moins intéressants. En outre, elle offre une compréhension plus approfondie des mécanismes moléculaires, pouvant conduire les chercheurs à des découvertes et à des améliorations importantes dans de nombreux domaines, tels que la pharmacologie, la chimie des matériaux ... etc.

Modéliser une molécule consiste en principe à calculer la position des atomes qui la composent dans l'espace et à déterminer l'énergie de la structure qui en résulte. Une présentation qui se rapproche le plus de la réalité correspondra alors à une structure de plus basse énergie. On peut diviser les utilisateurs de la modélisation moléculaire en deux catégories :

- Ceux qui réalisent des calculs précis sur des petites molécules, comprenant généralement une centaine d'atomes.
- Ceux qui effectuent des méthodes plus approximatives permettant de déterminer la structure des macromolécules (Molécule de grande taille).

I.1.1. La mécanique quantique

Avec la mécanique quantique, la matière est décrite par un ensemble de noyaux atomiques entourés d'électrons. Ces derniers sont décrits de façon explicite par leur probabilité de se trouver en différents points de l'espace et sont représentés par des fonctions d'onde.

Les fondements du calcul quantique ont été établis par les premiers fondateurs de la mécanique quantique, dont Werner Heisenberg, et ont été consolidés par Erwin Schrödinger et sa célèbre équation [1].

I.1.2. Equation de Schrödinger

Le physicien autrichien Erwin Schrödinger a introduit en 1926 une équation destinée à déterminer la fonction d'onde d'un système. Cette équation décrit l'évolution d'un système dans le temps de N particules au niveau atomique et moléculaire, définies par leur position spatiale et est décrite par une fonction d'onde représentée par $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$ et elle est exprimé comme suit [1]:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) \quad (\text{I.31})$$

Où

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) \quad (\text{I.32})$$

$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$: la fonction d'onde de la particule à la position $\vec{r}$ et au temps t ;

$\hat{H}$: l'opérateur Hamiltonien ;

$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$: l'énergie potentiel dans lequel la particule à la position $\vec{r}$ et au temps t ;

i : l'unité imaginaire ;

$\hbar$: la constante de Planck réduite $\left(\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,11265 \cdot 10^{-34} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \right)$;

∇^2 : l'opérateur Laplacien $\left(\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right)$.

Cette équation est connue sous le nom d'équation de Schrödinger dépendante du temps. C'est une équation différentielle du second ordre, qui comporte des dérivées en fonction du temps, et dont la résolution est un défi notable dans sa forme générale.

Selon certains cas simplifiés, comme ceux des atomes ou des molécules isolées, où les facteurs externes comme les champs invariants dans le temps, les fortes forces gravitationnelles ne sont pas pris en compte et les interactions entre les électrons et les spins nucléaires sont négligeables, les forces régissant le comportement du système ne sont pas dépendantes du temps. En d'autres termes, les particules subissent une énergie potentielle dépendant uniquement de leurs coordonnées spatiales et demeurant constante dans le temps en l'absence de perturbations externes. Les solutions de $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t)$, peuvent être exprimées sous la forme :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) = \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, t) e^{-iEt/\hbar} \quad (\text{I.33})$$

Où E représente l'énergie totale de système associée à la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, qui s'obtient en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{I.34})$$

L'hamiltonien du système composé de N noyaux et de n électrons s'exprime aussi de la manière suivante :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq L}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kL}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_A^N \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \quad (\text{I.35})$$

$$H = T_e + V_{ne} + V_{ee} + T_n + V_{nn} \quad (\text{I.36})$$

et m_e sont respectivement la charge de l'électron et sa masse ;

M_A : la masse du noyau A ;

r_{kA} : la distance séparant le $k^{\text{ième}}$ électron du $L^{\text{ième}}$ noyau ;

r_{kL} : la distance séparant le $k^{\text{ième}}$ électron du $L^{\text{ième}}$ électron ;

R_{AB} : la distance séparant les noyaux A et B dont les charges sont respectivement Z_A et Z_B ;

ϵ_0 : la constante de permittivité du vide, avec $4\pi\epsilon_0 = 1,11265 \cdot 10^{-10} J^{-1} C^2 m^{-1}$.

L'expression de l'hamiltonien est une somme de cinq termes :

- Energie cinétique des électrons (T_e) ;
- Energie d'attraction entre les électrons et les noyaux (V_{ne}) ;
- Energie de répulsion électrostatique entre électrons (V_{ee}) ;
- Energie cinétique des noyaux (T_n) ;
- Energie de répulsion électrostatique entre les noyaux (V_{nn}).

L'équation de Schrödinger ne peut être résolue de manière exacte que pour l'atome d'hydrogène et les hydrogénoïdes. Concernant les systèmes poly-électroniques, des méthodes d'approximation sont nécessaires dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger approximativement.

I.1.3. Les approximations fondamentales

I.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Les deux grands physiciens, Born et Oppenheimer [2] ont introduit une théorie révolutionnaire destinée à simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger au sein des systèmes moléculaires (poly-électronique). Leur approche, dite approximation de Born-Oppenheimer (BO), s'appuie sur une idée fondamentale : les énormes différences de masse et de comportement entre les électrons et les noyaux atomiques au sein d'une molécule. Les électrons sont alors bien plus légers que les noyaux atomiques, ce qui leur permet de circuler à des vitesses beaucoup plus rapides que les noyaux, qui sont considérés comme figés dans leur position

instantanée. Les mouvements des électrons et des noyaux sont séparés, de sorte que la structure et le comportement électroniques peuvent être décrits sans avoir besoin de tenir compte en même temps de la dynamique des noyaux atomiques, ce qui permet de poser :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_R(\vec{r}) \cdot \Phi(R) \quad (\text{I.37})$$

Où :

$\Psi(\vec{r}, \vec{R})$: la fonction d'onde totale avec n électrons et N noyaux ;

$\Psi_R(\vec{r})$: la fonction d'onde de la fonction d'onde électronique qui correspond à un ensemble de positions R de noyaux fixes, mais pas nécessairement à l'équilibre ;

$\Phi(R)$: la fonction d'onde nucléaire, elle décrit le mouvement des noyaux dans le champ électronique moyen ;

$\vec{r}$ et $\vec{R}$: les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

L'hamiltonien de l'équation (I.35) est par conséquent réduit à un hamiltonien électronique :

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_k^n \nabla_k^2 - \sum_k^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \frac{1}{2} \sum_k^n \sum_{k \neq l}^n \frac{1}{r_{kl}} \quad (\text{I.38})$$

Cette équation se compose principalement de termes cinétiques des électrons, des termes d'interaction électron-noyau et interaction électron-électron. La résolution de l'équation de Schrödinger concernant cet hamiltonien électronique, devient plus facile en raison de ces termes simplifiés et par la suite obtenir les fonctions d'onde des électrons. Une fonction d'onde électronique donnée est liée aux coordonnées nucléaires, c'est-à-dire, un changement de ces coordonnées nucléaires entraîne l'obtention de fonctions d'onde électroniques différentes. Ce lien dynamique entre les fonctions d'onde électroniques et les positions nucléaires met en évidence le concept de dépendance de la structure électronique vis-à-vis de l'arrangement et du mouvement des noyaux atomiques.

I.1.3.2. Approximation orbitale

La fonction d'onde électronique, désignée par Ψ_e ou simplement Ψ , dépend des coordonnées des électrons dans le système.

En 1928, Douglas Hartree [3] a développé l'approximation orbitale et elle repose sur l'idée de séparer la fonction d'onde multiélectronique $\Psi(1, 2, \dots, 2n)$ en un produit de 2n fonctions d'onde mono-électroniques. Chaque fonction d'onde mono-électronique correspond à un seul électron dans le système (elle ne dépend que des coordonnées d'un électron) et est souvent appelée "orbitale moléculaire" de sorte que :

$$\Psi(1, 2, \dots, 2n) = \Phi_1(1) \cdot \Phi_2(2) \dots \Phi_{2n}(2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i) \quad (\text{I.39})$$

Où

L'indice i désigne l'orbitale i .

$2n$: généralement considéré en tant que nombre pratique d'électrons ;

Ψ : une fonction de $(2n) \times 3$ variables, puisque chaque électron est décrit par trois coordonnées spatiales dans un espace à trois dimensions et qu'il y a $2n$ électrons dans le système.

Ce qui caractérise l'approximation orbitale, c'est qu'elle suppose que le comportement de chaque électron du système peut être considéré indépendamment des autres électrons, c'est pour cela elle est aussi appelée approximation "des électrons indépendants". En effet, ici chaque électron "ressent" l'influence des autres électrons dans le système, mais en moyenne. En d'autres termes, l'électron i n'interagit pas avec les autres électrons, mais avec un potentiel moyen généré par les autres électrons.

Les systèmes poly-électroniques ne peuvent pas encore être décrits à l'aide de la fonction d'onde représentée dans l'équation précédente (I.39), car il est impossible de différencier un électron d'un autre quand ils se trouvent dans le même état quantique. Par conséquent, pour décrire complètement un système poly-électronique, il faut tenir compte de cette indiscernabilité des électrons et le principe d'exclusion de PAULI qui énonce que deux fermions identiques (particules ayant un spin demi-entier, comme les électrons) ne peuvent pas occuper le même état quantique.

L'intégration de ces principes lors de la description d'un système polyélectronique nécessite de s'assurer que la fonction d'onde totale du système répond à l'exigence d'antisymétrie concernant la permutation des coordonnées des électrons dans l'espace de position et de spin. Cette antisymétrie assure que deux électrons ne puissent pas occuper le même état quantique, conformément aux exigences du principe d'exclusion de PAULI [4]. La permutation de deux électrons produit, par exemple :

$$\Psi(1,2, \dots, i, \dots, k, \dots, 2n) = -\Psi(1,2, \dots, k, \dots, i, \dots, 2n) \quad (\text{I.40})$$

Cependant, ces principes n'ont pas été respectés dans la formulation de la fonction d'onde de Hartree. En effet, dans cette approche, tout électron est considéré comme occupant une seule spin-orbital, sans prendre en compte le fait que les électrons de même spin et de même énergie doivent absolument éviter de se trouver dans le même état quantique.

Des méthodes avancées, telles que la théorie Hartree-Fock, introduisant une généralisation de la fonction d'onde appelée "déterminant de Slater", sont employées dans le but de rendre compte de l'indiscernabilité des électrons et du principe d'exclusion de PAULI. Ce déterminant se compose de n spin-orbitaux [5,6], dans lesquels $2n$ correspond au nombre d'électrons dans le système.

$$\Psi(1,2, \dots 2n) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(X_1) & \Phi_2(X_1) & \dots & \Phi_{2n}(X_{2n}) \\ \Phi_1(X_2) & \Phi_2(X_2) & \dots & \Phi_{2n}(X_{2n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(X_{2n}) & \Phi_2(X_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.41})$$

Où

Les variables X_i sont les coordonnées de l'espace et du spin ;

$\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation ;

$\Phi_i(X_i)$ sont les orbitales de spin orthonormées.

La nature antisymétrique du déterminant de Slater est un facteur important. Lorsque les positions de deux électrons sont échangées, cela consiste à intervertir deux lignes (ou colonnes) du déterminant, entraînant ainsi un changement de l'ordre des spin-orbitales. Il en résulte alors un changement de signe de tout le déterminant, afin que la fonction d'onde totale soit conforme à la condition d'antisymétrie.

Par ailleurs, les spin-orbitales Φ_i devant être différents les uns des autres, cette condition est essentielle pour le fonctionnement correct du déterminant de Slater. En effet, en tentant d'évaluer le déterminant avec deux lignes (ou colonnes) identiques (deux spin-orbitaux identiques), il en ressort un déterminant ayant une valeur nulle. C'est pourquoi il est indispensable que chaque spin-orbital constitue un état quantique unique si on veut éviter une annulation du déterminant.

I.1.4. La méthode de Hartree-Fock

En partant de l'hamiltonien électronique, donné par l'équation (I.38) ainsi que la forme de l'équation de la fonction d'onde (I.41), la méthode des variations permet de trouver l'énergie électronique effective. Cette méthode a pour but de trouver la fonction d'onde appropriée en minimisant l'énergie électronique effective par rapport à divers paramètres de la fonction d'onde. À cet égard, Fock et Slater ont fait des contributions significatives en développant les fameuses équations de Hartree-Fock[7].

En appliquant les équations de Hartree-Fock aux systèmes dont la couche électronique est fermée (sans électron célibataire), ces équations deviennent plus simples et s'intéressent principalement aux orbitales spatiales désignées par Φ . Ici, la notion de spin intervient principalement lors du remplissage de ces orbitales spatiales, étant donné que chaque orbitale ne peut accueillir que deux électrons de spins opposés, conformément au principe d'exclusion de Pauli. Cette disposition de deux électrons par orbitale respecte le principe "aufbau", selon lequel les électrons sont placés en premier dans les orbitales les moins énergétiques, afin que la complémentarité en termes de spin soit maintenue.

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i\Phi_i(1) \quad (\text{I.42})$$

Avec : ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donné par :

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (\text{I.43})$$

D'où le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron qui tient compte du mouvement de l'électron et des interactions électron-noyau :

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (\text{I.44})$$

Le terme J_j est l'opérateur de Coulomb à qui correspond l'intégrale de Coulomb :

$$J_j = \int \Phi_j^* \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (\text{I.45})$$

Et K_j étant l'opérateur d'échange correspondant à l'intégrale d'échange suivante :

$$K_j = \int \Phi_j^* \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (\text{I.46})$$

L'intégrale de Coulomb est pour sa part une représentation mathématique de l'interaction électrostatique qui a lieu entre deux électrons sous l'effet de leurs charges électriques, tandis que l'intégrale d'échange est liée à la nécessité pour la fonction d'onde du système d'être antisymétrique du fait du principe d'exclusion de Pauli. L'énergie électronique totale d'un système moléculaire résulte de toutes les interactions entre les électrons, y compris les intégrales de Coulomb et d'échange, ainsi que d'autres termes. Le calcul de cette énergie consiste à additionner toutes les orbitales moléculaires occupées et elle est écrite selon le principe des couches fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.47})$$

Où

$$I_j = \int \Phi_j(1) \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \Phi_j(1) d\tau_{12}$$

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12}$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_{12}$$

Ces équations sont en fait un ensemble d'équations intégrales-différentielles couplées qui ne peuvent se résoudre que de manière itérative. Le couplage dans ces équations est dû au fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} font partie des fonctions d'onde ou des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce couplage suppose que le calcul de l'orbitale Φ_i à une étape donnée est fonction des résultats obtenus pour les autres orbitales Φ_j . Dans l'équation (I.43), la détermination de $F_i(1)$ demande des informations sur les autres orbitales Φ_j . C'est pourquoi, pour résoudre les équations de Hartree-Fock, un ensemble d'orbitales d'essai est sélectionné. L'opérateur de Fock est alors construit à partir de ces orbitales, et l'équation (I.42) est résolue itérativement pour donner un nouvel ensemble d'orbitales. Ce processus est désigné sous le nom de méthode du champ auto cohérent (SCF = Self Consistent Field) [8].

La méthode SCF est dite "auto cohérente" par le fait que les itérations se succèdent tant que le champ électrostatique subi par un électron soit stationnaire.

Ces équations de Hartree-Fock s'interprètent en fait comme des équations de Schrödinger pour des électrons qui se déplacent dans le champ électrique généré par les noyaux atomiques et les autres électrons dans le système. En résolvant ces équations, on obtient les énergies d'un seul électron, souvent appelées énergies monoélectroniques (ϵ_i), liées aux fonctions propres correspondantes, qui sont les spin-orbitales.

I.1.5. Approximation LCAO-MO

La méthode L.C.A.O. (LinearCombination of Atomic Orbitals) proposée par Mulliken [9], est destinée à comprendre la manière dont les orbitales moléculaires sont construites à partir des orbitales atomiques. Ces dernières sont des fonctions d'onde représentant le comportement des électrons entourant les atomes individuels. Cette méthode établit qu'il est possible d'exprimer chaque orbitale moléculaire comme étant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

Hall [10] et Roothaan[11] ont réalisé que les équations intégral-différentielles pouvaient être reformulées en un système d'équations algébriques par l'introduction d'un ensemble de fonctions spatiales, et peuvent ensuite se résoudre grâce à la méthode matricielle [10]. On appelle le nouvel ensemble d'équations, issu de cette approximation, les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Le choix d'une base d'orbitales atomiques (souvent appelée χ_μ) est nécessaire pour appliquer cette approche. La base d'orbitales atomiques χ_μ possède une dimension représentée par M. Le calcul de l'O.M. se résume donc à déterminer les coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à 2n électrons à couches fermés, est construit à partir des n orbitales moléculaires $\Phi_i(r)$ de plus basse énergie. Les O.M. sont alors exprimées comme des combinaisons linéaires de ces fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\Phi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M C_{\mu i} \chi_\mu \quad (\text{I.48})$$

Les $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base, qui correspondent elles-mêmes à des orbitales atomiques centrées sur les atomes de la molécule, identifiées par leurs symboles correspondant aux atomes en question. En théorie, ce développement est infini, mais en pratique, le nombre des orbitales atomiques qui peuvent être incluses est limité. Il est important de souligner que les orbitales atomiques ne sont pas nécessairement les orbitales auto-cohérentes d'atomes isolés. Elles sont plutôt considérées comme un ensemble de base pratique pour la construction d'orbitales moléculaires. Ces derniers sont obtenus à l'aide de la méthode LCAO-MO. Par cette méthode, les orbitales sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ».

Les changements, appliqué aux équations de Hartree-Fock, mènent aux équations de Hartree-Fock-Roothan :

$$\sum_{\mu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\mu} S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (\text{I.49})$$

$$\sum_{\mu} [F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}] C_{\nu i} = 0 \quad (\text{I.50})$$

$i = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $\mu = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales atomiques.

En effet, la précision des résultats et le temps de calcul sont déterminants dans le choix de la base formée par les orbitales atomiques χ_{μ} .

Plus simplement, on peut écrire ce système d'équations comme suit :

$$[F_{11} - \varepsilon_i S_{11}] C_{1i} + [F_{12} - \varepsilon_i S_{12}] C_{2i} + \dots + [F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m}] C_{mi} = 0$$

$$[F_{21} - \varepsilon_i S_{21}] C_{1i} + [F_{22} - \varepsilon_i S_{22}] C_{2i} + \dots + [F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m}] C_{mi} = 0$$

$$[F_{31} - \varepsilon_i S_{31}] C_{1i} + [F_{32} - \varepsilon_i S_{32}] C_{2i} + \dots + [F_{3m} - \varepsilon_i S_{3m}] C_{mi} = 0$$

...

$$[F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1}] C_{1i} + [F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2}] C_{2i} + \dots + [F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm}] C_{mi} = 0$$

Sa résolution se fait en annulant un déterminant construit sur les m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et ε_i relatifs), lequel conduit ainsi à l'équation séculaire du système étudié.

$$\begin{vmatrix} F_{11} - \varepsilon_i S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i S_{1m} \\ F_{21} - \varepsilon_i S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i S_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{m1} - \varepsilon_i S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i S_{mm} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{I.51})$$

Le système est sous forme d'équations algébriques qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SC\varepsilon \quad (\text{I.52})$$

Il s'agit de résoudre un déterminant, généralement appelé déterminant séculaire, et d'en trouver les racines (ε_i) représentant les énergies orbitales. Après avoir déterminé les valeurs ε_i , celles-ci sont successivement injectées dans les équations de Hartree-Fock-Roothaan et les coefficients ($C_{\mu i}$) correspondants sont calculés, complétant l'itération du champ autoconsistant (SCF).

I.1.6. Fonctions de base

Les méthodes ab initio en chimie quantique constituent un bon moyen pour obtenir des informations très précises sur les systèmes moléculaires grâce à la solution de l'équation de Schrödinger, sans avoir recours

à des paramètres de lissage ou à des données expérimentales. Une approximation inhérente aux méthodes *ab initio* est toutefois la mise en place d'un ensemble de fonctions de base.

La combinaison linéaire des fonctions mono-électroniques (orbitales atomiques) définit les orbitales moléculaires de Hartree-Fock (Equation **I.48**). Ces fonctions, souvent appelées fonctions de base ou orbitales atomiques, ont une influence considérable sur la précision et l'efficacité des calculs. Leur choix nécessite en effet un compromis délicat : celui de la qualité des résultats et celui de la rapidité des calculs.

Deux grands types de fonctions de base, sont communément employés dans les calculs de structure électronique :

- ♣ Les orbitales de type Slater (STO = Slater Type Orbitals) [12].
- ♣ Les orbitales de type Gaussienne (GTO = Gaussian Type Orbitals) [13].

I.1.6.1. Les orbitales de type Slater (STO)

Les STO sont construits à partir d'une partie radiale décrivant l'extension radiale de l'orbite et d'une partie angulaire décrivant la forme de l'orbite (Equation **I.53**). (Figure **I.1**)

$$\Phi_{\zeta,n,l,m}(\vec{r}, \theta, \varphi) = N \cdot r^{(n-1)} e^{(-\zeta r)} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (\text{I.53})$$

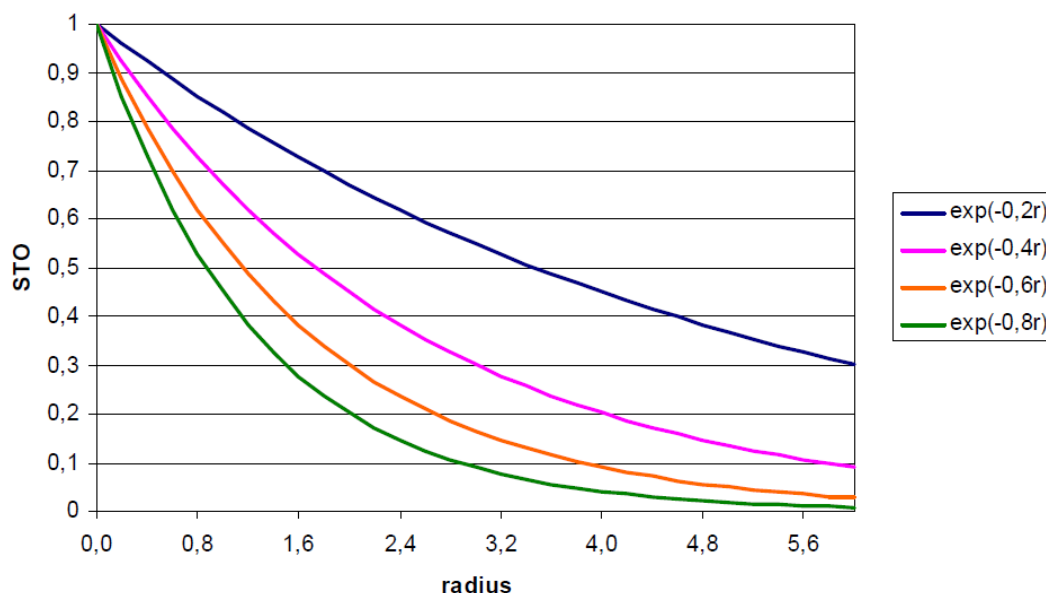


Figure I.1. Les orbitales de type Slater (STO).

La partie radiale $r^{(n-1)} e^{(-\zeta r)}$ dépend de la distance r par rapport à l'origine de la fonction de base (généralement l'emplacement du noyau), ζ est l'exposant orbital (en grec : zêta) et n est le nombre quantique principal. La partie sphérique Y_{lm} dépend du nombre quantique angulaire l et du nombre quantique magnétique m . La constante de normalisation N est choisie de telle sorte que l'intégrale sur le carré de la fonction de base

donne l'unité. Si l'on prend l'exemple d'une orbitale 1s, la partie sphérique ainsi que le facteur r^{n-1} sont égaux à l'unité et, après avoir évalué la constante de normalisation, on obtient :

$$\Phi_{1s} = \left(\frac{\zeta_{1s}^3}{\pi}\right) e^{(-\zeta_{1s}r)} \quad (\text{I.54})$$

Signalons qu'un STO n'a pas de nœuds radiaux contrairement à ce que l'on pourrait attendre de la description d'une orbitale atomique. Par conséquent, ces nœuds seront introduits grâce à des combinaisons linéaires de STO. Ces derniers ne sont pas très utiles pour les calculs de structure électronique, car les intégrales de deux électrons sur les STO sont très difficiles à calculer.

I.1.6.2. Les orbitales de type Gaussienne ou GTO

Les GTO sont également construits à partir d'une partie radiale et d'une partie sphérique, mais la partie radiale dépend désormais différemment de r (Equation I.55) :

$$g = N \cdot e^{(-\alpha r^2)} x^a \cdot y^b \cdot z^c \quad (\text{I.55})$$

L'extension radiale est proportionnelle à $e^{(-\alpha r^2)}$, α étant l'exposant. La constante de normalisation N a la même fonction que pour les STO. La partie sphérique est maintenant exprimée par les coordonnées cartésiennes x , y et z en puissances de a , b et c , respectivement. La somme de ces exposants $L=a+b+c$ est utilisée pour définir le moment angulaire des fonctions de base : type s ($L=0$), type p ($L=1$), type d ($L=2$), type f ($L=3$), type g ($L=4$) Pour une simple fonction gaussienne représentant une orbitale de type 1S, nous obtenons (Figure I.2) :

$$g = \left(\frac{2\alpha_{1s}}{\pi}\right)^{3/4} \cdot e^{(-\alpha r^2)} \quad (\text{I.56})$$

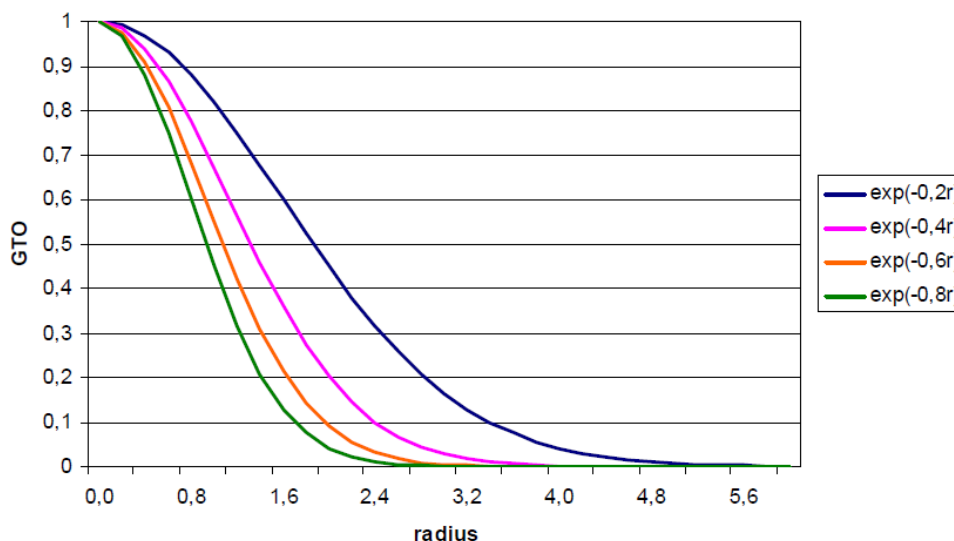


Figure I.2. Les orbitales de type Gaussienne (GTO).

Les orbitales de type gaussien sont très utiles pour les calculs de structure électronique, car les intégrales de deux électrons sur les GTO ne sont pas difficiles à calculer. Les GTO présentent l'avantage que toutes les intégrales nécessaires aux calculs LCAO peuvent être réalisées à l'aide de formules simples [13].

Enfin, une comparaison entre les STO et les GTO : Il existe deux différences majeures (i) le comportement pour $r = 0$ et pour (ii) $r = \infty$. Le STO présente une pointe à $r = 0$ alors que le GTO a un comportement incorrect au niveau du noyau. En outre, les GTO diminuent rapidement lorsque l'électron s'éloigne du noyau (**Figure I.3**).

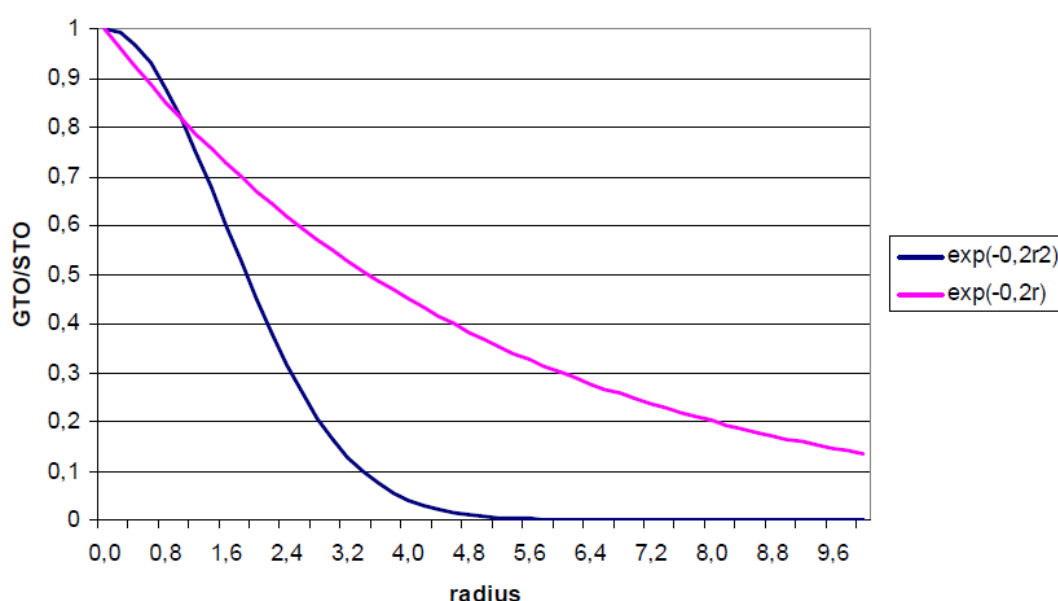


Figure I.3. STO vs GTO.

I.1.6.3. Orbitales contractées de type gaussien

Les fonctions gaussiennes simples telles que décrites par l'équation (I.55) ne sont pas bien adaptées pour décrire l'extension spatiale et les caractéristiques des nœuds des orbitales atomiques. Pour résoudre ce problème, les fonctions de base sont décrites comme une somme (une "contraction") de plusieurs fonctions gaussiennes (promitives).

Les orbitales atomiques de Slater (STO) sont alors, en pratique approximées à partir d'une combinaison de plusieurs orbitales gaussiennes (GTO). Le modèle de base le plus simple se nomme : STO-3G, dite aussi « ensemble de base minimale ». Elle signifie qu'une orbitale de type Slater sera représentée par trois fonctions gaussiennes. En effet, cette base minimale STO-3G fait intervenir trois fonctions gaussiennes pour approximer chacune des orbitales de Slater (**Figure I.4**).

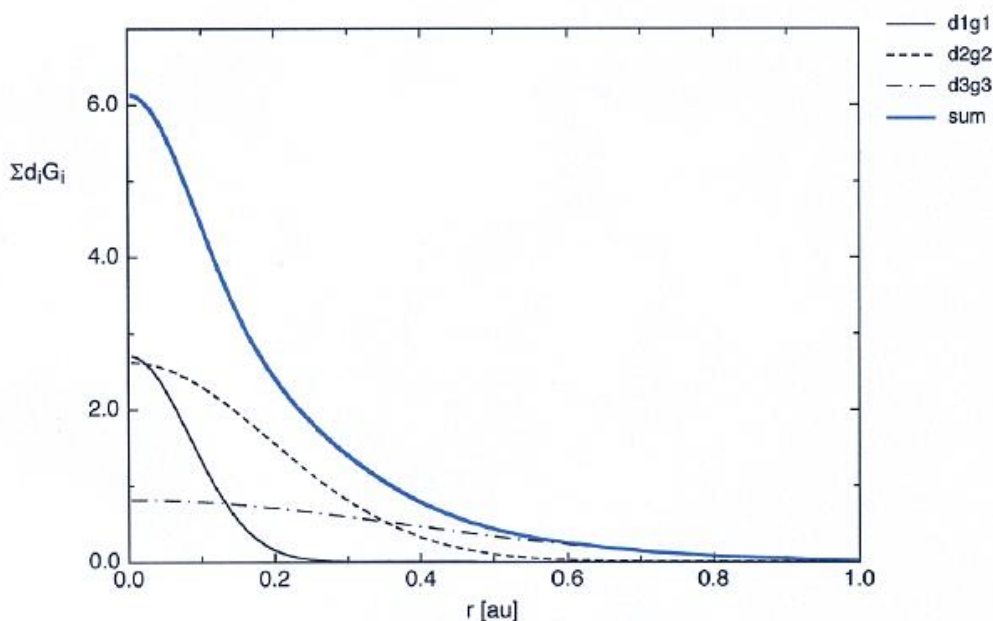


Figure I. 4. L'orbitale 1S du carbone (STO-3G).

Cette base fournit une excellente description de la densité électronique pour les distances assez éloignées du noyau ($r \rightarrow \infty$), tandis que la description du comportement de la fonction d'onde précise proche du noyau ($r \rightarrow 0$) est plutôt médiocre. C'est pourquoi plusieurs bases gaussiennes élargies ont été développées. Celles-ci se différencient par le nombre de fonctions contractées et les coefficients de contraction. Une fonction gaussienne contractée (CGTO) est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives (PGTO).

Il est également intéressant d'examiner les orbitales de valence basées sur la Split-Valence -SV- lesquelles sont construites uniquement en augmentant le nombre de fonctions dans la couche de valence et en conservant seulement une fonction de chaque type de symétrie aux niveaux centraux.

En fin de compte, ce sont les fonctions de polarisation qui améliorent la qualité des résultats ; en effet, ces fonctions décrivent la déformation du nuage d'électrons au regard de la symétrie sphérique de l'atome.

De ce fait, on appelle bases de Pople[14,15] les bases de type "Split Valence" définies par :

- ♣ n-ijG pour les bases Double Zeta DZ (pour la valence),
- ♣ n-ijkG pour les bases Triple Zeta TZ (pour la valence).

avec n le nombre de primitives correspondant aux orbitales internes et i, j, k le nombre de primitives correspondant aux orbitales de valence.

A titre d'exemple, la base 3-21G représente une base Split Valence-Double Zeta (SV-DZ), dans laquelle chaque orbitale atomique des couches internes s'exprime par une combinaison linéaire de 3 gaussiennes. Les orbitales de la couche de valence se divisent pour leur part en deux parties : les orbitales proches du noyau étant décrites par une contraction de deux primitives, et celles qui sont éloignées par une primitive gaussienne unique.

La base 6-311G correspond à une base Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ) qui exprime les orbitales du noyau (couches internes) par une contraction de 6 primitives gaussiennes. Les orbitales de la couche de valence divisée (split-valence) sont respectivement exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives.

Le traitement des molécules par des fonctions de base issues d'un calcul atomique demeure insatisfaisant, même en optimisant à nouveau les exposants. Il faut en effet prendre en compte les déformations du nuage électronique et les distorsions causées par l'environnement que subissent les atomes dans une molécule. Pour tenir compte de ce phénomène, on introduit dans la base atomique des fonctions supplémentaires, appelées fonctions de polarisation. Cette addition de fonctions est très importante pour mieux décrire des grandeurs comme l'énergie de dissociation et les moments dipolaires ... etc. Ces fonctions améliorent la flexibilité de la base en prenant en compte la déformation des orbitales de valence lorsque la molécule est déformée. Ces orbitales sont de type p pour l'hydrogène ; d, f et g pour les atomes de 2ème et 3ème période, ...etc. Pour trouver les états de transition, les orbitales de polarisation, c'est-à-dire les OA dont le nombre quantique l est supérieur à celui des OA de valence, sont très utiles. Lors d'une réaction, des liaisons sont cassées et d'autres sont créées. Donc, la description des déformations du nuage électronique est essentielle.

Une autre catégorie de fonctions devient cruciale dans la base orbitale atomique au moment où les phénomènes physiques étudiés exigent une description approfondie de l'espace situé au-delà des orbitales de valence, souvent désigné sous le nom d'espace diffus. Ces fonctions, appelées fonctions diffuses, servent à élargir le nuage électronique et à donner une représentation précise de la distribution des électrons au-delà des orbitales de valence. En particulier, les fonctions diffuses s'avèrent indispensables pour les espèces comportant des doublets libres et les espèces chargées (anions). Leur présence est signalée par un signe plus (+), alors que les orbitales de polarisation sont signalées par un astérisque (*). À titre d'exemple, le "6-31G*" désigne un ensemble de base SV-DZ 6-31G comportant des orbitales de polarisation sur les atomes lourds. D'autre part, "6-311++G**" ou bien "6-311G(d,p)" correspond à un ensemble de base Split-Valence Triple-Zeta 6-311G comprenant des orbitales diffuses pour tous les atomes (lourds et légers) et des orbitales de polarisation d et p sur les atomes lourds et les hydrogènes, respectivement. Ces notations systématiques ont pour but de préciser les caractéristiques de l'ensemble de base et de répondre efficacement au besoin de représentations exactes dans les régions excédant les orbitales de valence, surtout dans le cas d'espèces moléculaires chargées ou complexes.

I.1.7. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Dans les annales de l'histoire scientifique, les pionniers Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) ont formulé l'énergie comme une fonction de la densité, à partir du modèle d'un gaz uniforme d'électrons n'interagissant pas entre eux. Le principal objectif de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) consiste à identifier les fonctionnelles capables d'établir des liens entre la densité des électrons et

l'énergie. L'origine véritable de la DFT remonte aux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964. Ces théorèmes ont défini une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique correspondante.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctionalTheory = DFT) se concentrent sur une entité distincte : la densité électronique, qui désigne le nombre d'électrons par unité de volume dans un état donné du système électronique [16]. En effet, Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont développé une solution révolutionnaire : une densité d'électrons singulière ne comportant que trois variables, peu importe le nombre d'électrons. Cette densité électronique est non seulement une construction théorique, mais aussi une observable physique capable d'être mesurée par des techniques telles que la diffraction des rayons X.

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_n \quad (\text{I.57})$$

Dans ce modèle, l'énergie est définie comme étant une fonctionnelle (une fonction de fonction) de la densité électronique, et exprimée par $E[\rho]$. Sa recherche nécessite l'application de la méthode du champ auto-consistant (SCF).

La formulation DFT tire sa justification des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (H-K), lesquels font le lien entre des systèmes de n électrons qui n'interagissent pas dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ et la densité électronique du système réel.

L'hamiltonien caractérisant le système de n électrons est défini comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + V_{ext}(\vec{r}) \quad (\text{I.58})$$

Selon le *premier théorème de Hohenberg-Kohn* [16], une fois que la densité électronique d'un système est connue dans un potentiel externe V_{ext} spécifié, son hamiltonien peut être déterminé de manière unique. Par conséquent, la connaissance de l'énergie et de la fonction d'onde de l'état fondamental devient possible. Autrement dit, on peut déduire l'ensemble des propriétés et de l'énergie du système si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental, en transformant ainsi l'approche en une fonctionnelle de la densité :

$$E_0 = E[\rho_0(\vec{r})] \quad (\text{I.59})$$

Le *deuxième théorème Hohenberg-Kohn* [16] postule que l'énergie de l'état fondamental correspond au minimum de la fonction $E[\rho]$:

$$E[\rho] \geq E_0$$

$$E_0 = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.60})$$

La fonctionnelle d'énergie totale est décrite par Hohenberg et Kohn de la manière suivante :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I.61})$$

Où :

$T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique ;

$V_{e-e}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie de répulsion électron-électron ;

V correspond au potentiel créé par les noyaux.

Ces théorèmes de Hohenberg et Kohn mettent en évidence le fait que la fonctionnelle $E[\rho]$ existe, sans en fournir une forme analytique. Le problème se résume à trouver une expression approximative. En effet, l'expression de la fonctionnelle $E[\rho]$ fait intervenir la contribution cinétique T_0 d'un système d'électrons qui n'interagit pas et la contribution coulombienne d'un système classique et qui demeurent insaisissables :

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.62})$$

La fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$ appelée la fonctionnelle d'échange-corrélation, elle regroupe les effets de l'échange et de la corrélation, comprenant les contributions cinétiques associées à l'interaction entre les électrons.

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{e-e}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (\text{I.63})$$

En appliquant le principe de variation avec le multiplicateur de Lagrange λ , on obtient :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \lambda \quad (\text{I.64})$$

Par la suite, l'approche développée par Walter Kohn et Lu Jeu Sham [17] nous permet de résoudre l'équation qui régit un système d'électrons sans interaction soumis à un potentiel externe V^* .

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_0}{\delta \rho(\vec{r})} + V^*(\vec{r}) = \lambda \quad (\text{I.65})$$

La comparaison des deux équations précédentes :

$$V^*(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.66})$$

On connaît la solution de (I.65) qui correspond à la densité calculée à partir des orbitales déterminées par l'équation suivante :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V^*(\vec{r}) \right) \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.67})$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{I.68})$$

L'équation (I.64) est traitée en remplaçant le système d'électrons en interaction par un ensemble hypothétique d'électrons sans interaction évoluant dans un potentiel externe effectif $V^*(r)$. Les équations auto-cohérentes qui en résultent présentent une structure qui rappelle les équations de Hartree-Fock. Toutefois, la principale différence réside dans l'inclusion de la densité électronique totale du système dans les termes d'interaction entre les électrons. Les orbitales de Kohn-Sham (Φ_i) et les énergies correspondantes (ϵ_i) jouent un rôle essentiel dans la détermination de la densité $\rho(r)$.

Pour effectuer des calculs en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la connaissance de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ est une condition préalable essentielle. Cette énergie peut être décomposée en deux composantes distinctes, à savoir l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation.

$$E_{xc}[\rho] = E_X^{HF}[\rho] + E_C[\rho] \quad (\text{I.69})$$

Il existe de nombreux types de fonctionnelles, et les recherches en cours ne cessent d'introduire de nouveaux développements. Deux approximations fondamentales sont particulièrement remarquables:

- ♣ Approximation de la densité locale (**LDA**) ;
- ♣ Approximation du gradient généralisé (**GGA**).

I.1.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

La fonctionnelle LDA se définit comme suit :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} = \int \epsilon_X[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \epsilon_C[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.70})$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r}))$$

Cette approximation est fondée à partir du modèle d'un gaz d'électrons uniforme dans tout l'espace présentant une densité $\rho(\vec{r})$, où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation de chaque particule. La partie corrélation ϵ_C est difficile à exprimer avec exactitude. Son approximation développée par Vosko, Wilk et Nussair (VWN) [18] est la plus performante.

L'énergie d'échange correspond à celle d'un gaz uniforme d'électrons proposée par Dirac [19] et elle est fonction de $\rho^{\frac{1}{3}}$.

L'idée de base de LDA est de simplifier le calcul de l'énergie d'échange-corrélation en considérant des portions infinitésimales d'un gaz d'électrons homogène dont la densité est égale à la densité locale du système inhomogène. Bien que l'hypothèse d'une densité variant lentement ne soit pas toujours valable dans la pratique, l'efficacité et le succès de la LDA dans les applications numériques en font une approche largement utilisée et acceptée pour l'étude de la structure électronique des atomes et des molécules. La fonctionnelle LDA fournit des résultats satisfaisants pour les géométries ainsi que pour les fréquences de vibration. Cependant, les

distances des liaisons hydrogène sont souvent trop courtes. En plus, la LDA a tendance à surestimer les énergies des liaisons [20].

I.1.7.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La principale source d'inexactitudes dans l'approximation de la densité locale (LDA) vient de l'énergie d'échange, généralement sous-estimée, et de l'énergie de corrélation, fréquemment surestimée, bien que cette dernière contribue moins à l'énergie totale. Il est remarquable que ces erreurs opposées se compensent souvent l'une l'autre. Pour améliorer la précision des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il est impératif de concevoir des approximations plus précises pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Pour ce faire, des améliorations peuvent être obtenues en incorporant des corrections qui prennent en compte les variations locales de la densité, en particulier le gradient. Ces approximations affinées entrent dans la catégorie des approximations semi-locales et sont collectivement connues sous le nom d'approximation du gradient généralisé (GGA). Les variations semi-locales englobent à la fois les effets d'échange et de corrélation. Nous obtenons :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{I.71})$$

La fonctionnelle d'échange la plus courante est la Be88 de Becke [21]. Quant à la corrélation, il existe deux fonctionnelles largement utilisées : LYP de Lee, Yang et Parr [22] et PW91 de Perdew et Wang [23].

La fonctionnelle GGA fournit des géométries et des énergies de liaison plus précises que la fonctionnelle LDA, mais n'améliore pas le calcul des fréquences de vibration qu'avec la fonctionnelle LDA.

I.1.7.3. Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides exploitent l'énergie d'échange déterminée par la méthode précise HF E_X^{HF} , une caractéristique qui les différencie des fonctionnelles d'échange approximatives que l'on trouve dans la DFT. En outre, ces fonctionnelles hybrides incorporent des parties des énergies d'échange et de corrélation des fonctionnelles LDA et GGA, chacune étant pondérée par des coefficients clairement définis. A titre d'illustration, dans le cas de B3LYP, une fonctionnelle hybride comprenant la fonctionnelle B88 à trois paramètres et la fonctionnelle de corrélation LYP de Lee, Yang et Parr [22], l'expression de l'énergie d'échange-corrélation est formulée comme suit :

$$E_{XC}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_X^{\text{LSDA}} + aE_{XC} + bE_X^{\text{B88}} + cE_C^{\text{LYP}} + (1 - c)E_C^{\text{LSDA}} \quad (\text{I.72})$$

En utilisant des coefficients fixés à des valeurs spécifiques (par exemple, $a = 0,2$, $b = 0,72$, etc. $= 0,81$), les paramètres a , b et c représentent des quantités semi-empiriques dérivées du lissage des chaleurs de formation pour un ensemble normalisé de molécules. Cette fonction, connue pour sa grande précision dans une large gamme de systèmes, a fait l'objet d'une modification de paramétrage par Reiher. Cette adaptation, appelée B3LYP, réduit la contribution de l'échange de 0,20 à 0,15 [24]. Notamment, contrairement au GGA,

le B3LYP permet une description précise des propriétés magnétiques des composés moléculaires impliquant des métaux de transition et des ligands. Tout au long de cette étude, il est important de souligner que nous avons principalement utilisé les fonctionnelles B3LYP.

Références

- [1] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Ann. Phys.* 384 (1926) 361–376. <https://doi.org/10.1002/andp.19263840404>.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* 389 (1927) 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [3] D.R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89–110. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [4] W. Pauli, The Connection Between Spin and Statistics, *Phys. Rev.* 58 (1940) 716–722. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.58.716>.
- [5] J.C. Slater, Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field, in: 1972: pp. 1–92. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60541-9](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60541-9).
- [6] J.C. Slater, Cohesion in Monovalent Metals, *Phys. Rev.* 35 (1930) 509–529. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.35.509>.
- [7] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift Fur Phys.* 61 (1930) 126–148. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [8] J.C. Slater, J.C. Phillips, Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4: The Self-Consistent Field for Molecules and Solids, *Phys. Today* 27 (1974) 49–50. <https://doi.org/10.1063/1.3129035>.
- [9] R.S. Mulliken, Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833–1840. <https://doi.org/10.1063/1.1740588>.
- [10] The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating ionization potentials, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 205 (1951) 541–552. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0048>.
- [11] C.C.J. Roothaan, New Developments in Molecular Orbital Theory, *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951) 69–89. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.
- [12] J.C. Slater, Atomic Shielding Constants, *Phys. Rev.* 36 (1930) 57–64. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>.
- [13] S.F. Boys, Electronic wave functions - I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 200 (1950) 542–554. <https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0036>.
- [14] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 724–728. <https://doi.org/10.1063/1.1674902>.
- [15] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257–2261. <https://doi.org/10.1063/1.1677527>.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [18] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- [19] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930) 376–385. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- [20] H. Chermette, Density functional theory, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 699–721. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00179-9](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00179-9).
- [21] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [22] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [23] J.P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 8822–8824. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- [24] M. Reiher, Theoretical Study of the Fe(phen) 2 (NCS) 2 Spin-Crossover Complex with Reparametrized Density Functionals, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6928–6935. <https://doi.org/10.1021/ic025891>

CHAPITRE II

Généralités sur les matériaux argileux

L'étude des interactions entre les argiles et les espèces chimiques dans une solution passe avant tout par une bonne connaissance de la structure des argiles. Ces dernières peuvent être divisées en deux grands groupes : les argiles gonflantes et les kaolins. Avant d'entamer notre travail expérimental, nous allons présenter d'abord une étude bibliographique sur les argiles, qui font l'objet de notre travail.

II.1. Matériaux argileux

Le terme « argile » trouve son origine dans le grec argilos, signifiant « blanc », ainsi que dans le latin «argila». Les argiles constituent une composante majeure de la croûte terrestre et figurent parmi les matériaux naturels les plus exploités par l'homme depuis l'Antiquité. Elles ont été utilisées dans la fabrication de divers objets tels que les poteries, les statuettes et les briques. De nos jours, elles représentent encore une matière première d'une grande importance industrielle. Sur le plan géologique, les argiles sont des roches constituées d'un assemblage de minéraux dont la composition et les propriétés évoluent au cours des différents processus du cycle géologique [1].

II.1.1. Définition

Du point de vue pédologique et granulométrique, les argiles correspondent à la fraction du sol constituée de particules dont le diamètre est inférieur à $2\ \mu\text{m}$ [2]. Elles sont principalement formées de silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, de nature microcristalline et caractérisés par une structure en feuillets. Ces minéraux résultent de l'altération progressive, d'origine géochimique et biochimique, des minéraux primaires du sol, accompagné d'une redistribution de certains éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium.

Les argiles se distinguent également par leur surface spécifique élevée et leur importante réactivité physico-chimique. Ces propriétés sont essentiellement liées à la très faible taille de leurs particules, à leur structure feuilletée et à la présence de charges négatives à la surface des feuillets. Parmi les principaux minéraux argileux rencontrés dans les sols figurent la kaolinite, la montmorillonite, l'illite, la vermiculite et les chlorites.

II.1.2. Composition minéralogique

Les principaux composants des argiles sont [3]:

1. minéraux argileux (phyllosilicates) supérieure à 60%;

Généralement, les argiles qui appartiennent à la famille des phyllo silicates, peuvent être classées en trois groupes : type 1:1, type 2:1 et type 2:1:1. [4]

Types Des Phyllosilicates

- **Type 1:1** : Décrit un empilement où un feuillet tétraédrique est juxtaposé sur un autre feuillet octaédrique par la base.
- **Type 2:1** : Décrit un empilement où un feuillet octaédrique (couche d'ions aluminium) est pris en sandwich entre deux feuillets tétraédriques.

- **Type2 :1:1:** Ce type d'empilement décrit un cas particulier de la structure 2:1, lorsqu'elle implique une couche additionnelle (soit de bruche soit de gibbsite).

Niveaux d'organisation Des Phyllosilicates

On distingue 4 niveaux d'organisation :

- Les plans sont constitués par les atomes ;
 - Les couches tétraédriques ou octaédriques ,sont formées par une combinaison de plans ;
 - Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches ;
 - Le cristal résulte de l'empilement de plusieurs couches (**FigureII.1**).
2. quartz : micro quartz d'origine éolienne jusqu'à 30% de la roche ;
 3. calcédoine, opale forme mal cristallisée et hydratées de la silice origine organique (plante, plancton) ;
 4. oxydes et hydroxydes de fer : hématite, goethite ;
 5. sulfure de fer (pyrite) en milieu réducteur ;
 6. gibbsite (oxyde d'aluminium) sous climat chaud et humide ;
 7. carbonates (calcite, dolomite) ;
 8. matière organique.

II.1.3.STRUCTURE DES ARGILES

La plupart des minéraux argileux sont des phyllosilicates présentant une structure lamellaire formée par la superposition de feuillets. Ces derniers sont constitués d'un arrangement ordonné d'atomes et d'ions.

La figure II.1 présente l'organisation générale des feuillets dans les phyllosilicates [5].

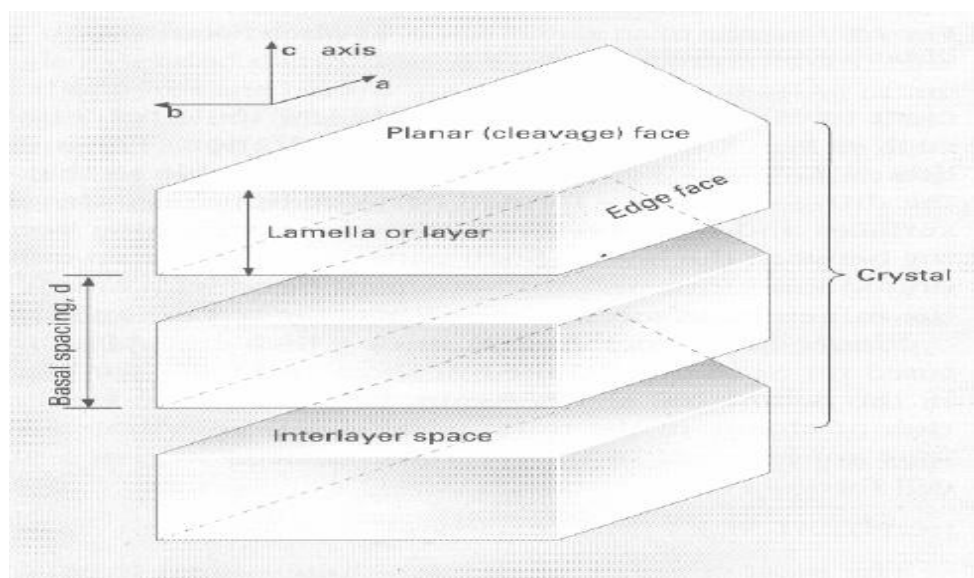


Figure II.1 : Structure générale des phyllo silicates [5].

L'organisation structurale des phyllosilicates repose sur un réseau d'anions oxygène (O^{2-}) et hydroxyle (OH^-), organisés en unités tétraédriques et octaédriques. La figure II.1 illustre la disposition de ces unités ainsi que la présence de cations interfoliaires tels que K^+ , Na^+ et Ca^{2+} [34]. Les cavités de ces unités structurales sont occupées par différents cations, notamment Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} et Mg^{2+} . L'agencement de ces éléments conduit à la formation de couches tétraédriques et octaédriques dont l'association détermine la structure des feuillets argileux [6].

L'espace situé entre deux feuillets parallèles est appelé espace interfoliaire. Selon le degré d'occupation des sites octaédriques, les phyllosilicates peuvent être classés en structures dioctaédriques ou trioctaédriques [6]. Par ailleurs, des substitutions isomorphes peuvent se produire au niveau des couches tétraédriques et/ou octaédriques, entraînant l'apparition d'un déficit de charge compensé par la présence de cations échangeables à l'extérieur du feuillet [7].

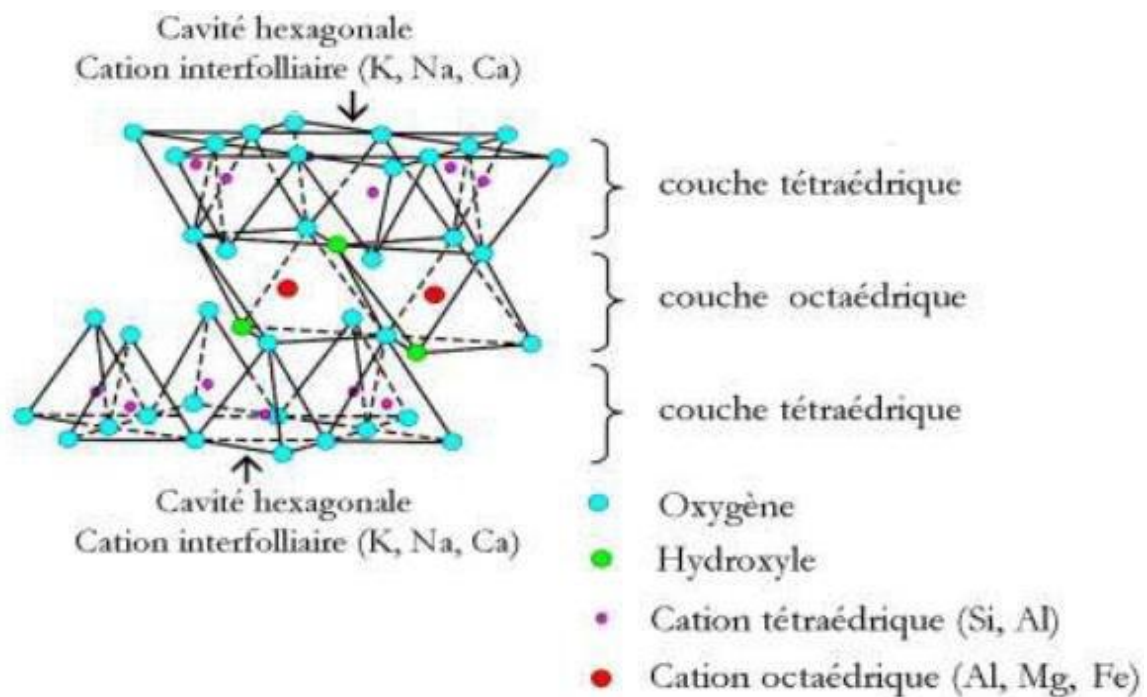


Figure II.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [8]

II.1.4. Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro, 1994, ont permis d'aboutir à une classification (Tableau II .1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- ✓ Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- ✓ Charge globale du feuillet;
- ✓ Nature des cations inter foliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes (Jozja, 2003) : [7]

Minéraux à 7 Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1; Son épaisseur est d'environ 7Å.

- ✓ **Minéraux à 10 Å**: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1 ; Son épaisseur est d'environ 10Å.
- ✓ **Minéraux à 14 Å**: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques inter foliaires.
- ✓ **Minéraux inter stratifiés**: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Tableau II.1 : Classification des phyllo silicates 2:1 [6] (Pédro, 1994)

Feuillet	Charge par maille	Dioctaédriques	Trioctaédriques
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2: 1		SMECTITES	
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺ Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺
	1.2 à 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x+y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}
		MICAS	
	2	Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺
	4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau II.1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

- **Kaolinite** : Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition Al₂Si₂O₅(OH)₄ par demi-maille [6](Pédro, 1994) Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [7](Jozja, 2003).

- **Smectites** : La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont tétraédriques (beidellite).
- Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation principalement substituées dans les couches
- des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées [9] (Viallis-Terrisse, 2000).
- **Illite** : Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [7] (Jozja, 2003, M'bodj et al. 2004).

II.1.5. Les smectites

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, ce type de phyllo silicates est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [6] (Pédro, 1994). Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

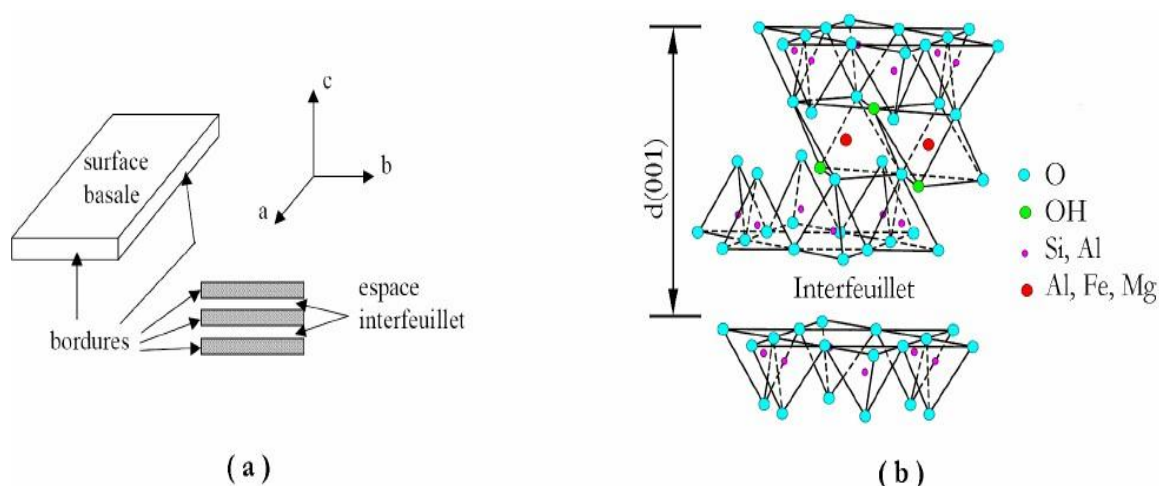


Figure II.3 : (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets [9] (Viallis-Terrisse, 2000)

(b) Représentation schématique (LuckhametRossi,1999) de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite. [8]

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" (figure II.3.a). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace inter feuillet associé est d'environ 14Å [9] (Viallis-Terrisse, 2000). Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter foliaire (figure II.3. b). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "*gonflement*" des espaces inter foliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'"*argiles gonflantes*", comme nous le verrons plus loin.

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de $7.10^{-3} \text{ e}/\text{\AA}^2$. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface : certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface [9] (Viallis-Terrisse, 2000).

Pour les phyllo silicates, les espaces qui se trouvent entre les feuillets (figure II .4) peuvent être vides ou remplis .Ils sont vides dans le cas où les feuillets sont neutres et occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [7](Jozja, 2003).

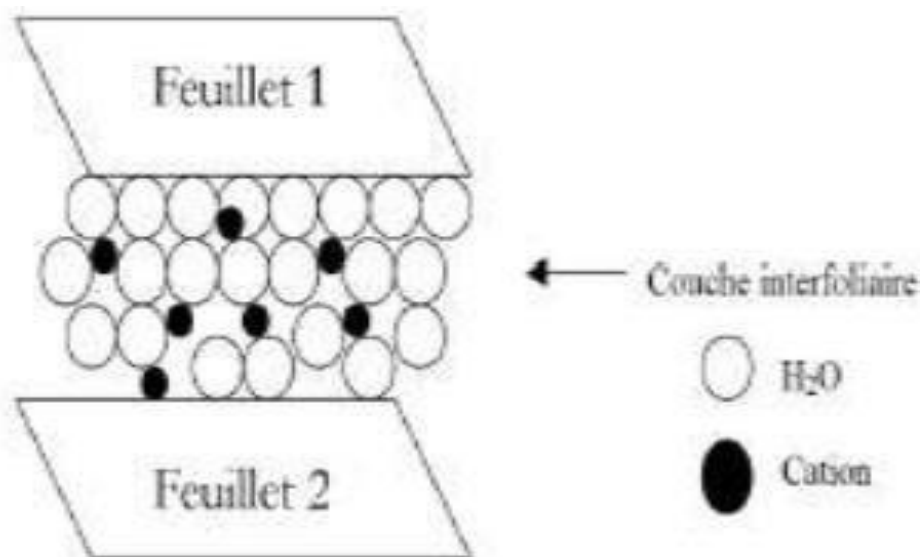


Figure II.4 : Représentation schématique de la couche inter foliaire dans le cas de cations inter foliaires.

Ces cations peuvent être soit secs soit hydratés. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Dans le cas des smectites où les cations compensateurs sont hydratés avec la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourant à leur écartement, on parle de *minéraux expansibles*. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations inter foliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllo silicate (Figure II.4).

II.1.6.Micro structure de la montmorillonite

La montmorillonite à l'échelle microscopique est faite de différents « objets » qui la caractérisent (figure II.5).

- **Le feuillet**

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (TOT). Entre deux feuillets il existe un espace appelé espace inter foliaire, celui-ci contient à sa surface les ions compensateurs échangeables avec d'autre

cations, ces ions sont généralement des ions lithium, calcium, sodium, magnésium.

- **La particule primaire**

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs.

- **L'agrégat**

Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30 μm) appelés agrégats. L'épaisseur du feuillet est de l'ordre du nanomètre, avec des dimensions latérales variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

Par définition des phyllo silicates, la structure de base de la montmorillonite (TOT) est formée par des tétraèdres de SiO_4 , leur assemblage forme la couche tétraédrique (T), et des octaèdres de AlO_6 et leur assemblage forme la couche octaédrique (O). Les couches TOT forment le feuillet. Entre deux feuillets se logent les cations compensateurs (figure II.5). Les substitutions ont principalement lieu dans les couches octaédriques par un remplacement des ions Al^{3+} par Mg^{2+} . Quant aux cations compensateurs, leur position dépend de leur taille : les sites favorables pour les cations interfoliaires dépendent de la nature du cation et sont fonction de la charge du feuillet. Généralement les cations compensateurs vont se retrouver au sein d'une cavité hexagonale.

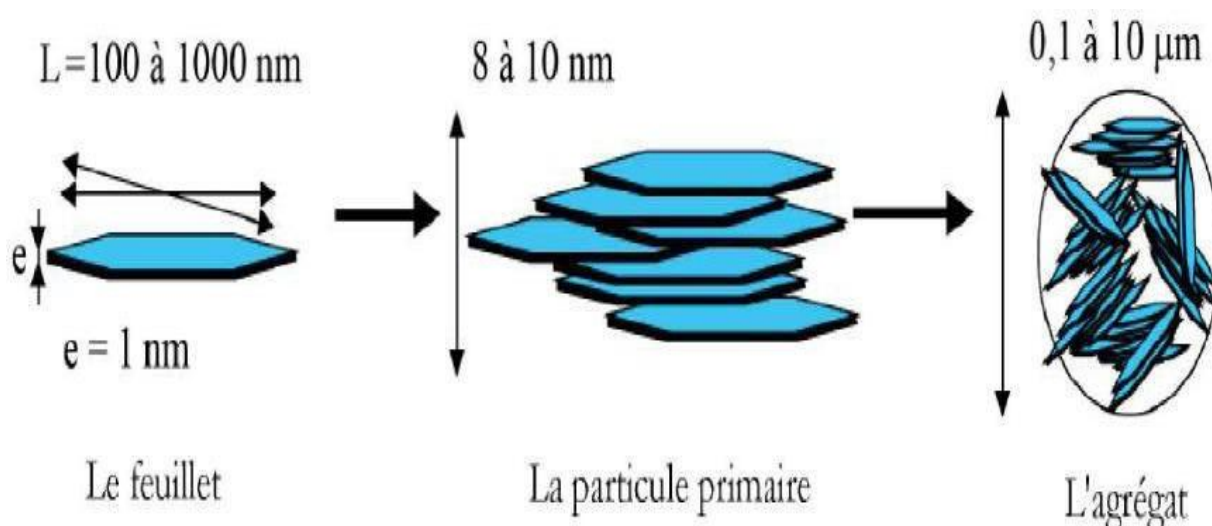


Figure II.5 :Micro structure de la montmorillonite [10].grim

II.1.7.Méthodes de modification des phyllo silicates

II.1.7.1.L'échange cationique

Les réactions d'échange ionique peuvent être réalisées avec les agents tensio- actifs cationiques comprenant les cations primaires, secondaires, tertiaires et quaternaires d'alkylammonium ou d'alkylphosphonium.

Les cations les plus fréquemment utilisés sont les ions alkylammonium. Les sels de phosphonium sont également des ions modifiants intéressants pour leur stabilité thermique plus élevée (Wilkieetal.2001) mais ils n'ont été que peu utilisés jusqu'à présent.

La substitution est réalisée en milieu aqueux ,car le gonflement de la montmorillonite facilite l'insertion des ions alkyl ammonium au sein des galeries inter foliaires. Après filtration de la suspension et séchage de la montmorillonite, la présence des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets, des particules primaires, et des agrégats confère à la montmorillonite un caractère organophile.

a. Influence du cation compensateur

Le cation compensateur inorganique de la montmorillonite que l'on veut remplacer a également une influence. Ceci est lié à son rôle lors de la dispersion de la montmorillonite en solution aqueuse. Les cations les plus gros et les plus fortement chargés limitent l'ouverture des galerieset sont moins facilement échangeables.Plus le cationestmobileet facilement hydratable,plusl'échangeestfacilité.Ainsi,lescationsdetype K^+ , NH_4^+ ou Cs^+ qui sont gros ou peu hydratés, induisent une forte attraction entre les feuillets et conduisent à des distances inter foliaires de l'ordre du nanomètre (feuillets collapsés) alors qu'avec les cations Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} ou Mg^{2+} , les distances interfoliaires correspondent à une ou plusieurs couches d'eau (12.5, 15 ou 20 Angströms) et même parfois à une dissociation complète des feuillets (absence de réflexion [001] en diffraction des rayons X) ce qui favorise l'échange cationique. L'effet de la charge portée par le cation a également été observé par Mac Atee, 1959. Il a prouvé que pour un même ion alkylammonium, un échange total se fait avec une montmorillonite sodique alors qu'il rest limité à 70 ou 80% avec des montmorillonites contenant des ions calcium ou magnésium. En résumé, plus le cation compensateur est petit et mobile, plus l'échange cationique est facilité. Les cations compensateurs les plus fréquemment présents dans les argiles peuvent donc être classés par ordre croissant d'aide à l'échange cationique : $Cs^+ < Rb^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Na^+ < Li^+$.

b. Influence du type d'ion alkyl ammonium

Le type d'ion alkyl ammonium joue un rôle considérable sur l'échange cationique. En effet, la longueur de la chaîne carbonée ,la taille et la forme de la tête polaire ,ainsi que les Groupements organiques portés par l'ion ont des influences non négligeables sur l'efficacité de

l'échange.

L'augmentation de l'espace inter foliaire est liée à la longueur de la chaîne carbonée de l'ion alkylammonium (Pinnavaia et al. 1996 – Zilg et al. 1999). Ainsi, en augmentant la longueur de la chaîne carbonée des ions, on augmente la contribution entropique de l'énergie d'adsorption et on développe plus d'interactions de Van der Waals. Cependant, d'après Grim et al. 1947, Jordan, 1949 et Cowan et White, 1958, l'adsorption se poursuit au-delà de la CEC de l'argile par l'intermédiaire d'interactions de Van der Waals entre chaînes carbonées pour des ions possédant plus de 10 atomes de carbone. Cette adsorption excédentaire conduit, d'après les travaux de Patzko et Dekany, 1993 [11], à la formation de nouvelles couches à la surface des feuillets rendant partiellement son caractère hydrophile à l'argile, ou à l'adsorption de contre ions négatifs et de molécules peu ou pas dissociées, et l'augmentation de la longueur de chaîne entraîne la diminution de la concentration micellaire critique. Il est alors nécessaire d'augmenter la température pour bien disperser les ions alkylammonium et réussir un échange cationique optimal.

La fixation des cations organiques dépend également de la taille et de la forme de la tête polaire, d'après [12] Rowland et Weiss, 1963. Les petits cations NH_4^+ et ceux comportant un ou deux groupements méthyle peuvent se loger dans les cavités hexagonales de l'argile et accroître ainsi la force de leur liaison avec la structure hôte.

De plus, ce renforcement de l'interaction ion/argile diminue la réversibilité de l'échange cationique. Les résultats des travaux de Mc Atee, 1959 ont montré que les ions issus d'amines primaires ne s'adsorbaient pas en quantité suffisante pour atteindre la CEC contrairement aux ammoniums quaternaires. Il a également été démontré que la force des liaisons des dérivés aminés décroît fortement des composés primaires aux secondaires et aux tertiaires. Le cas des amines quaternaires est particulier puisque selon leur conformation, symétrique ou asymétrique, leur comportement se rapproche respectivement de celui des secondaires ou de celui des primaires.

Enfin, les groupements portés par la chaîne carbonée de l'ion jouent également sur la qualité du greffage. En effet, l'échange cationique est favorisé lorsque l'ammonium présente un groupement capable d'interagir avec les oxygènes de surface des feuillets par le biais de liaisons hydrogène. L'échange est également facilité si l'ion possède des cycles aromatiques capables d'échanger des électrons π avec la surface. C'est pour cette raison par exemple que le bleu de méthylène s'adsorbe particulièrement facilement sur les feuillets d'argile.

c. Organisation des ions alkylammonium à la surface des feuillets

Il n'est pas aisé de maîtriser la structure obtenue après la modification organophile, car les chaînes peuvent adopter différentes conformations au sein des galeries [13] (Lagaly, 1986, Hackett et al. 1998). Le type d'arrangement obtenu dans les galeries est fortement dépendant

de la concentration initiale en alkyl ammonium par rapport à la CEC de la montmorillonite II. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est liée au processus d'échange cationique, mais les couches adsorbées par la suite sont liées à la première par des interactions chaîne/chaîne de type Van der Waals. Lagaly, 1986 décrit les conformations probables des ions alkyl ammonium à la surface des feuillets [13]. Selon la longueur de la chaîne carbonée et le déficit de charges du feuillet, ils peuvent s'organiser en monocouche (Figure II.6a), en bicouche (Figure II.8b), suivant un arrangement pseudo tri moléculaire (Figure II.6c) ou de type paraffinique (Figure II.6d).

La distance entre feuillets varie alors selon la longueur de la chaîne carbonée et l'angle d'inclinaison des chaînes par rapport à la surface du feuillet. Cet arrangement est stabilisé par des interactions chaîne/chaîne de type Vander Waals. Concernant les arrangements en mono-, bi-, ou tri-couche, les interactions ioniques (entre la tête polaire et la surface du feuillet) et les interactions spécifiques, entre les groupements fonctionnels de la chaîne (groupements polaires, noyaux aromatiques) et la surface du feuillet, sont prépondérantes. Ces différentes conformations dépendent de la structure chimique des ions alkyl ammonium mais également de leur concentration lors de l'échange cationique par rapport à la CEC de la montmorillonite.

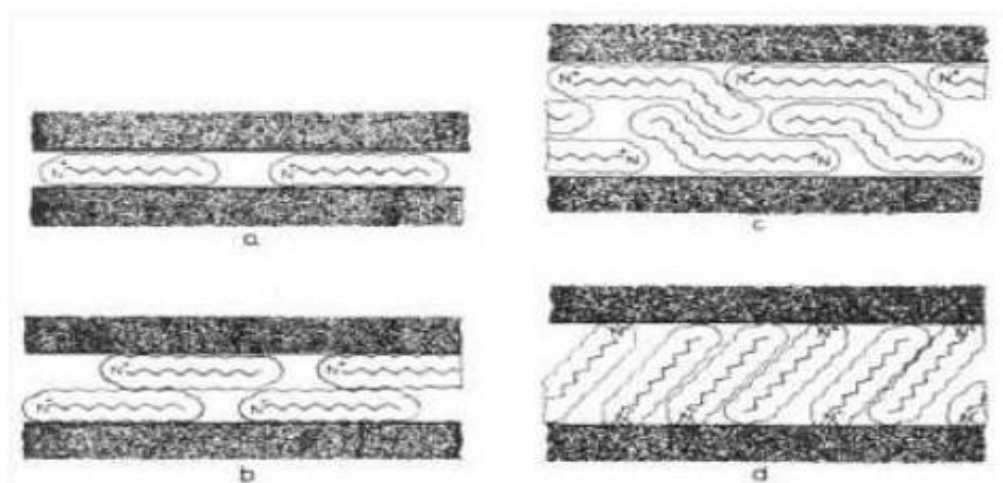


Figure II.6 : Représentation des différentes conformations des ions alkyl ammonium au sein de la galerie inter foliaire : a) monocouche, b) bicouche, c) arrangement pseudo tri moléculaire et d) arrangement paraffinique [13] Lagaly, 1986.

L'utilisation de la modélisation par dynamique moléculaire permet désormais de confirmer que l'organisation des chaînes dans les galeries est plus complexe que celle décrite par La galy dans les années 80. Les travaux de modélisation de Hackett et al. 1998 ont montré que les chaînes alkyl ammonium présentaient dans les galeries une forte tendance à se coucher sur la surface des feuillets tant que la densité de matière dans la galerie reste faible. Les chaînes sont alors dans un état de mobilité proche de l'état liquide. L'augmentation de la longueur de

chaîne et/ou de la densité de matière dans la galerie augmente le degré d'ordre jusqu'à ce que la distance inter foliaire augmente, afin obtenir une structure plus stable énergétiquement.

Le passage d'une monocouche à une bicouche puis à un arrangement pseudo tri moléculaire se fait pas à pas en fonction de la densité de matière dans la galerie.

Pospisil et al. 2001 ont récemment mis en évidence que l'augmentation de la concentration en ions alkylammonium lors de l'échange cationique permettait d'obtenir des distances interfoliaires plus importantes dues à l'obtention de structures paraffiniques dans les galeries. Ils calculent également l'énergie nécessaire à l'exfoliation de la montmorillonite en fonction de la structure de la galerie et concluent que les montmorillonites modifiées en grande quantité par des ions à longue chaîne carbonée peuvent être exfoliées plus facilement.

II.1.8. Structure de la kaolinite

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1. Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele (Bish et Von Dreele, 1989) sont les suivants :

$$A \approx 5,16 \text{ Å} \quad b \approx 8,95 \text{ Å} \quad c \approx 7,41 \text{ Å} \quad \alpha \approx 91,7^\circ \quad \beta \approx 104,9^\circ \quad \gamma \approx 89,9^\circ$$

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace inter foliaire ne comprend donc pas de cation. Plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin.

La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène inter feuillet. Il en résulte un clivage (001) très facile, produisant des lamelles inélastiques. A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+} , Mg, Fe^{3+} , Na, K et Ti [15] (Sayed Hassan, 2005).

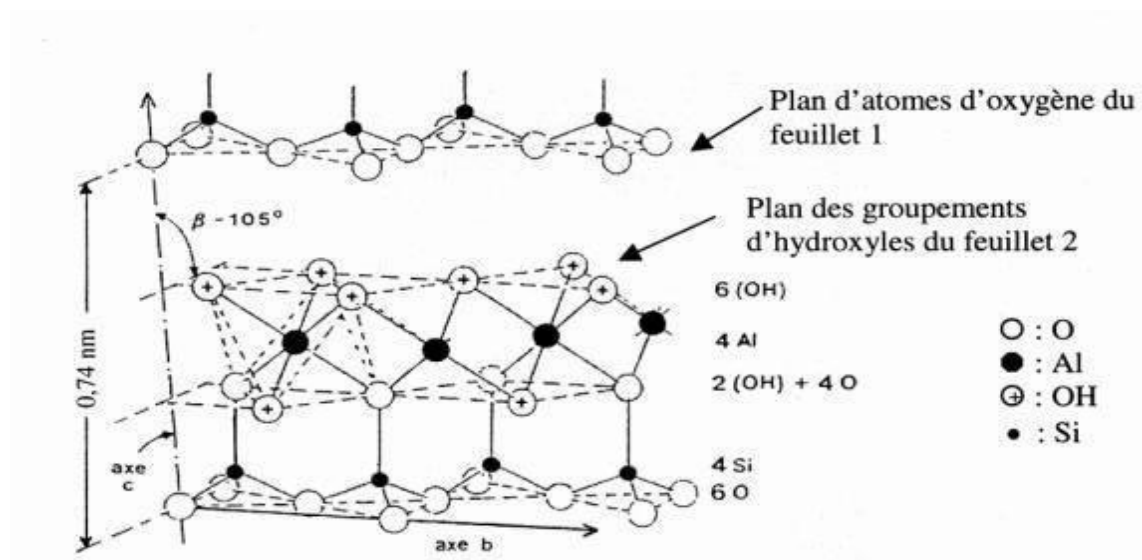


Figure II.7 : Structure cristallographique de la kaolinite [16] (Bariand et al. 1977).

II.1.9. Morphologie de la kaolinite

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (figure II.8), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes – SiOH ou – AlOH, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu.

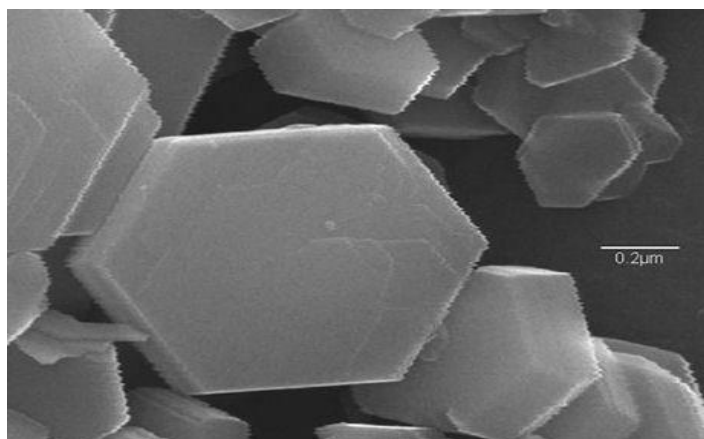


Figure II.8 : Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée [16] (Bariand et al. 1977).

II.2. Les argiles modifiées

Les rejets issus de nombreuses activités industrielles contiennent des concentrations élevées de substances toxiques, constituant ainsi une source de pollution chimique et visuelle qui nécessite un traitement préalable avant le déversement des effluents dans le milieu récepteur. Cette problématique concerne plusieurs secteurs industriels, notamment les industries textiles, papetières, plastiques, du cuir, agroalimentaires ainsi que celles de la chimie minérale (Gulnaz et al, 2004). Bien que les procédés industriels modernes permettent de répondre aux besoins croissants de la société en produits de consommation, ils génèrent également des effluents susceptibles de dégrader la qualité des ressources hydriques. Afin de réduire la charge polluante de ces rejets, des procédés de traitement combinant des approches biologiques et chimiques sont traditionnellement mis en œuvre (Swaminathan et al, 2003) [17]. Actuellement, les recherches s'orientent vers le développement de procédés plus économiques reposant sur l'utilisation de matériaux adsorbants tels que les argiles et les charbons actifs (Bakhti et Saïd Ouali, 2005) [18].

Par ailleurs, les argiles et les minéraux argileux peuvent subir différentes modifications en fonction de l'application recherchée. Parmi les principales méthodes employées figurent l'adsorption, l'échange ionique avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation acide, le pontage par des cations polyhydroxymétalliques, la polymérisation ainsi que la calcination (Bergaya et Lagaly, 2001) [13,19]. Le choix de la méthode de modification dépend essentiellement de l'utilisation envisagée et des propriétés recherchées pour le matériau argileux.

Références

- [1] S. Caillere. S, Henin, M Rautureau, « Minéralogie des argiles » 2^{ème} Ed.
Masson, (1982).
- [2] Tarek A.T.Aboul-kassim et Bernd R.T.Simoneit, “Pollutant-Solid Phase Interactions”, Ed. Springer, (2001).
- [3] Nuclear Energy Agency, “Fluid Flow, Through faults and Faults and Fractures in Argillaceous formation”, Ed. Organisation for Economic Co-operation and Development (1998).
- [4] Andrew Pelter, Ram T.Pardasani ,Pushpa Pardasani,Tetrahedron.56 ,7339-7369 (2000).
- [5] R. E White, « Principals and Practice of Soil Science », Ed. Blackweel Publishing, (2005).
- [6] PEDROG.,1994.Les minéraux argileux,47-64,dans pédologie.2-Constituants et propriétés du sol.
Eds. Du chaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.
- [7] JOZJA N., 2003. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation ”multi-échelle” d’une bentonite magnésienne. Thèse de Doctorat de l’université d’Orléans- France.
- [8] LUCKHAM, P. F., ROSSI S., 1999. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Adv. Colloid Interf. Sci., 82, 43-92.
- [9] VIALIS-TERRISSE H., 2000. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de Doctorat de l’université de Bourgogne- France.
- [10] GRIM R.E., 1968. Clay mineralogy, Mc graw-Hill, 2nd .Ed. New York, 596p.
- [11] PATZKO A.,DEKANY I.,1993. Ionexchangeandmolecularadsorptionofacationic surfactant on clay minerals. Colloid Surface A., 71, 299-307.
- [12] ROWLAND R.A., WEISS E.J., 1963. Bentonite-methylamine complexes. Clay Clay Miner., 10, 460-468.
- [13] LAGALYG.,1986.Interactionofalkylamineswithdifferenttypesoflayeredcompounds. Solid State Ionics 22, 43–51.
- [14] BICH D. L., VON DREELE R., 1989. Rietveld refinement of non hydrogen atomic positions in kaolinite. Clays and Clay Minerals, 37, 289-296.
- [15] SAYED HASSAN M., 2005. Etude des hétérogénéités morphologiques eténergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz. Thèse de Doctorat de l’institut national polytechnique de Lorraine-France.
- [16] BARIAND P.,CESBRONF.,GEFFROYJ.,1977.Les minéraux: leurs gisements, leurs associations. Minéraux et Fossiles, 77-78 et 123.
- [17] SWAMINATHAN K.,SANDHYA S., SOPHIA A.C., PACHHADE K.
SUBRAHMANYAM Y. V., 2003. De colorization and Degradation of H-Acide and other Dyes using Ferrous-hydrogen Peroxide System. Chemosphere., 50, 619 -625.
- [18] BAKHTIA.,SAID OUALI M.,2005.SorptionofChromateIonsonaCalcined Synthetic Hydrotalcite. Water Qual Res J Can. 40, 177 – 183.
- [19] BERGAYAF.,LAGALYG.,2001.Surfacemodificationsofclayminerals.,Appl,ClaySci. 19,1–

CHAPTER III

Le 2,4-Dinitrophénol (2,4-DNP)

Le 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP)

Dans ce chapitre, l'intérêt est porté sur le 2,4-dinitrophénol (DNP), considéré comme la molécule étudiée dans le cadre de son interaction avec la kaolinite. L'objectif est de présenter les éléments essentiels nécessaires à la compréhension de son comportement dans les processus d'adsorption, en préparation à l'analyse détaillée de ses propriétés et de sa structure dans les sections suivantes.

III.1.Définition

Le 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP) est un composé aromatique nitré appartenant à la famille des phénols substitués. Il a suscité un intérêt particulier en raison de ses applications industrielles ainsi que de ses implications en matière de santé publique. Initialement synthétisé pour des usages tels que les insecticides et les herbicides, il a également été utilisé dans des contextes liés à la régulation du métabolisme et à la perte de poids, malgré les risques sanitaires importants associés à son emploi [1].

Il est constitué d'un noyau benzénique portant deux groupements nitro en positions 2 et 4 ainsi qu'un groupement hydroxyle en position 1, ce qui lui confère une réactivité chimique particulière et des propriétés acides modérées [2].

À l'état solide, ce composé se présente sous forme cristalline jaune à température ambiante. Il possède une faible volatilité et une solubilité limitée dans l'eau, tandis qu'il est plus soluble dans certains solvants organiques, ce qui traduit un comportement partiellement hydrophobe [2].

Le 2,4-DNP est obtenu par synthèse chimique, notamment par nitration du phénol. Il est utilisé comme intermédiaire dans la fabrication de colorants et de pesticides [3].

Sur le plan biologique, cette molécule agit comme un découplant de la phosphorylation oxydative mitochondriale, entraînant une perturbation de la production d'ATP et une dissipation de l'énergie cellulaire sous forme de chaleur. Comme le souligne un rapport toxicologique :

“2,4-dinitrophenol is a toxic compound that uncouples oxidative phosphorylation, leading to disruption of cellular energy production.” [4]

III.2.Structure chimique

Le 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP) présente une structure aromatique basée sur un noyau benzénique substitué par deux groupements nitro ($-\text{NO}_2$) en positions 2 et 4 ainsi qu'un groupement hydroxyle ($-\text{OH}$) en position 1, caractéristique des composés phénoliques [2].

Sa formule développée peut être représentée sous la forme $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$, où les substituants nitro occupent les positions ortho et para par rapport au groupe hydroxyle [5].

La molécule comporte deux types de fonctions principales : un groupement hydroxyle responsable de la faible acidité du composé, et deux groupements nitro fortement électron-attracteurs. Ces derniers exercent un effet inductif négatif ainsi qu'un effet mésomère attracteur, ce qui entraîne une diminution de la densité électronique du cycle aromatique [6].

Cette redistribution électronique stabilise la base conjuguée formée après déprotonation, ce qui explique l'augmentation de l'acidité du 2,4-DNP par rapport au phénol non substitué [6,7].

Par ailleurs, la présence des groupes nitro influence fortement la réactivité du noyau benzénique. En effet, le noyau devient **désactivé vis-à-vis des substitutions électrophiles aromatiques**, rendant ces réactions plus difficiles. Toutefois, cette structure confère au DNP une propriété particulière : sa capacité à exister sous forme neutre et ionisée, facilitant ainsi le transport des protons à travers les membranes biologiques, ce qui explique son rôle dans le découplage de la **phosphorylation oxydative** [8]

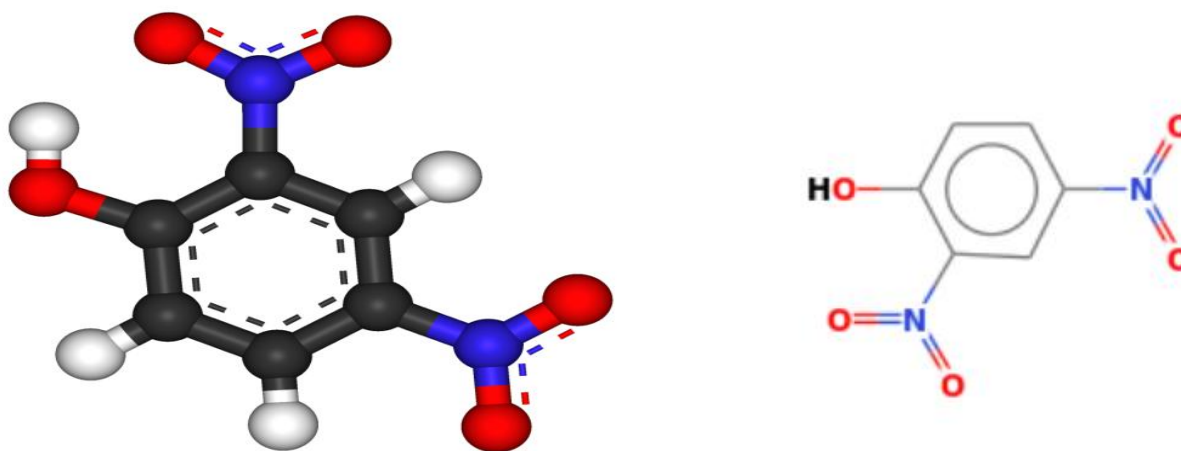


Figure III. 1 La structure de la molécule Le 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP) [2]

III.3. Propriétés physico-chimiques

Le 2,4-dinitrophénol (DNP) présente plusieurs paramètres physico-chimiques qui influencent son comportement dans les milieux naturels et biologiques. À température ambiante, il se présente sous forme d'un solide cristallin de couleur jaune, caractérisé par un point de fusion compris entre 111 et 114 °C [2].

Du point de vue de la solubilité, le composé montre une affinité plus importante pour les solvants organiques tels que l'éthanol, l'acétone et l'éther, tandis que sa solubilité dans l'eau reste limitée. Ce contraste traduit un comportement de type partiellement amphiphile [2].

Concernant la stabilité, le DNP reste globalement stable dans les conditions usuelles de température et de pression. Toutefois, son intégrité chimique peut être altérée sous l'effet de températures élevées ou en présence d'agents oxydants puissants, pouvant conduire à des phénomènes de dégradation [9].

Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques du 2,4-DNP

Propriété	Valeur	Unité
Masse molaire	184,11	g/mol
Température de fusion	111 – 114	°C
Température d'ébullition	≈ 300 (décomp.)	°C
Solubilité dans l'eau	≈ 500 – 1000	mg/L (25 °C)
Log Kow	~1,5 – 2,1	–
pKa	≈ 4,0	–

III.4. Méthodes de synthèse du 2,4-dinitrophénol (DNP)

Plusieurs voies de synthèse du 2,4-dinitrophénol (DNP) ont été rapportées dans la littérature. Les principales méthodes sont les suivantes :

- **Nitration oxydante du benzène en présence de composés mercuriels** : cette méthode repose sur l'action de l'acide nitrique sur le benzène en présence de composés du mercure utilisés dans certains procédés anciens. Bien qu'elle permette d'obtenir le DNP, elle présente plusieurs inconvénients, notamment la toxicité élevée des sels de mercure et la multiplicité des étapes réactionnelles [10].
- **Méthode impliquant plusieurs étapes de synthèse organique et de purification** : cette approche fait intervenir différentes transformations chimiques successives, nécessitant plusieurs opérations de purification. Elle est généralement caractérisée par une durée de réaction importante et des rendements modérés [10].
- **Synthèse via le nitrosophénol** : dans cette voie, le nitrosophénol est d'abord préparé puis soumis à une nitration conduisant à la formation du DNP. Cette méthode reste relativement complexe en raison de son caractère multistade et du dégagement de gaz nitreux au cours de la réaction [10].
- **Synthèse à partir du 2,4-dinitrochlorobenzène** : le DNP est obtenu par hydrolyse alcaline du 2,4-dinitrochlorobenzène. Cette méthode est efficace mais nécessite des temps de réaction relativement longs [10].

- **Procédé classique de nitration du phénol :** cette méthode fait intervenir un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique. Le phénol est soumis à une nitration conduisant à la formation du DNP. Toutefois, ce procédé nécessite un contrôle strict de la température et pose des contraintes liées à l'utilisation et à l'élimination de l'acide sulfurique [10].

Enfin, une méthode plus récente a été proposée, basée sur la nitration directe du phénol à l'aide d'acide nitrique concentré dans un milieu hydroalcoolique (eau-éthanol) sous reflux pendant une à deux heures. Après évaporation du solvant et purification, le 2,4-DNP est obtenu sous forme de cristaux jaunes avec un rendement élevé, pouvant atteindre environ 80 % après recristallisation [10].

III.5. Applications

Le DNP possède plusieurs applications industrielles et scientifiques :

- **Industrie des colorants :**

Le DNP est utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication de colorants organiques, notamment les colorants soufrés et certains dérivés azoïques. Il joue un rôle important dans la modification des structures aromatiques permettant l'obtention de composés colorés stables [11].

- **Synthèse organique :**

Il constitue un intermédiaire chimique important pour la préparation de plusieurs dérivés aromatiques tels que le 2,4-diaminophénol et le 2-amino-4-nitrophénol, utilisés en chimie fine et en industrie chimique [6].

- **Industrie des pesticides :**

Le DNP intervient dans la synthèse de certains produits phytosanitaires utilisés pour la protection des cultures agricoles contre divers agents pathogènes [2,11].

- **Applications dans les explosifs (usage historique) :**

Il a été utilisé dans le passé comme intermédiaire dans la fabrication de composés explosifs. Cet usage est aujourd'hui fortement limité en raison de sa toxicité élevée et de ses risques environnementaux [2].

- **Recherche scientifique :**

Le DNP est utilisé comme outil expérimental pour l'étude du métabolisme énergétique cellulaire, notamment le mécanisme de la phosphorylation oxydative mitochondriale et le transfert d'énergie dans les cellules [2].

- **Usage médical historique (abandonné) :**

Il a été utilisé comme agent amaigrissant en raison de son effet sur l'augmentation de la dépense énergétique. Toutefois, cet usage a été interdit en raison de sa forte toxicité et des effets secondaires graves sur la santé humaine [2].

III.6. Toxicité et effets biologiques

Le 2,4-dinitrophénol (DNP) est reconnu comme une substance présentant une toxicité élevée en raison de ses effets profonds sur le métabolisme énergétique cellulaire. Une exposition au DNP peut provoquer des manifestations cliniques sévères, notamment une hyperthermie, une tachycardie, une déshydratation, des troubles respiratoires et, dans les cas les plus graves, une défaillance multi-organique [8,12].

Sur le plan biologique, le DNP agit principalement comme un découplant de la phosphorylation oxydative mitochondriale. En transportant les protons à travers la membrane interne de la mitochondrie, il dissipe le gradient électrochimique nécessaire à la synthèse de l'ATP. Par conséquent, l'énergie issue de l'oxydation des substrats n'est plus stockée sous forme d'ATP mais est libérée sous forme de chaleur [8].

Au niveau moléculaire, l'action du DNP se traduit par :

- une augmentation de la consommation d'oxygène ;
- une diminution de la production d'ATP ;
- une production excessive de chaleur ;
- une augmentation du stress oxydatif ;
- une perturbation du métabolisme énergétique cellulaire [8,12].

III.7. Comportement environnemental

Le 2,4-dinitrophénol (DNP) présente un comportement environnemental dépendant fortement des conditions du milieu. Dans les systèmes aquatiques, ce composé peut subir des processus de photodégradation sous l'effet du rayonnement ultraviolet, ce qui contribue à une diminution partielle de sa concentration. En revanche, dans les sols, sa dégradation est généralement plus lente et repose essentiellement sur des mécanismes de biodégradation microbienne, dont l'efficacité dépend de paramètres tels que le pH, l'humidité et l'activité biologique du milieu [8,13].

La mobilité du DNP dans l'environnement est influencée par son état d'ionisation, lui-même dépendant du pH, ce qui conditionne ses interactions avec les particules du sol et sa capacité de migration dans les eaux souterraines. Bien que son potentiel de bioaccumulation soit considéré comme relativement limité, une exposition prolongée peut néanmoins entraîner des effets toxiques sur les organismes aquatiques et perturber les équilibres écologiques [8,12].

Ainsi, la présence du DNP dans l'environnement peut contribuer à des effets écotoxiques tels que la toxicité pour la faune aquatique, la perturbation des chaînes trophiques et une diminution progressive de la biodiversité. En raison de ces caractéristiques, ce composé est classé parmi les polluants organiques préoccupants dans la littérature scientifique spécialisée en chimie environnementale [12].

Références

- [1] WHO, 2021. *Toxicological and public health information on 2,4-Dinitrophenol*.
- [2] National Library of Medicine, PubChem Database: 2,4-Dinitrophenol (CID: 1493), National Center for Biotechnology Information (NCBI), Bethesda, USA.
- [3] UNEP (United Nations Environment Programme), Global Chemicals Outlook II, United Nations, 2019.
- [4] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), *Toxicological Profile for Nitrophenols*, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, USA.
- [5] Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2012.
- [6] March, J., *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, Wiley, 2007.
- [7] IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology (Gold Book)*, International Union of Pure and Applied Chemistry.
- [8] Timbrell, J. A., *Principles of Biochemical Toxicology*, 4th ed., CRC Press, 2009..
- [9] Lewis, R. J., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 15th ed., John Wiley & Sons, New York, 2007.
- [10] Russian Patent RU2488575C1, *Method of Producing 2,4-Dinitrophénol*, Russian Federation, 27 July 2013.
- [11] Zollinger, H., *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley-VCH, 2003.
- [12] Klaassen, C. D., *Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons*, 8th Edition, McGraw-Hill Education, 2013.
- [13] Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., Imboden, D. M., *Environmental Organic Chemistry*, 3rd ed., Wiley, 2016.

CHAPITRE IV

Résultats et Discussion

Ce chapitre présente les résultats de l'étude théorique de l'adsorption du 2,4-dinitrophénol (2,4-DNP) sur la kaolinite. L'analyse est basée sur des calculs de chimie quantique réalisés avec les méthodes DFT/B3LYP et PM3 afin d'étudier les propriétés structurales et énergétiques des systèmes considérés.

L'objectif principal est d'évaluer l'influence des surfaces tétraédrique et octaédrique de la kaolinite sur la stabilité du complexe DNP–kaolinite, ainsi que sur les interactions mises en jeu, notamment les liaisons hydrogène. Les résultats obtenus portent sur les énergies d'optimisation, les paramètres géométriques et les caractéristiques d'adsorption du polluant sur les deux surfaces étudiées.

IV.1. Détails de calcul

La géométrie initiale de la molécule a été obtenue à partir de données cristallographiques issues de la diffraction des rayons X (RX). Les structures étudiées ont ensuite été optimisées à l'aide des méthodes de calcul B3LYP/6-31G et semi-empirique PM3, en utilisant le logiciel Gaussian 09. Le choix de la méthode **B3LYP/6-31G** est justifié par sa capacité à fournir un bon compromis entre la précision des résultats et le coût de calcul, ce qui en fait une méthode largement utilisée pour l'étude des propriétés structurales et électroniques des molécules. La méthode **PM3**, quant à elle, a été retenue en raison de son faible coût computationnel, permettant d'effectuer rapidement les optimisations géométriques et de comparer les résultats obtenus avec ceux issus de la méthode DFT.

Les résultats obtenus ont été visualisés et analysés à l'aide du programme GaussView (version 05). Ce chapitre présente également une comparaison des propriétés du système étudié à travers des calculs de type single-point (SP) appliqués aux complexes DNP–kaolinite.

IV.2 La structure du cluster de kaolinite

La kaolinite est un phyllosilicate de type 1:1, constitué de l'alternance d'une couche tétraédrique de silice (SiO_4) et d'une couche octaédrique d'hydroxydes d'aluminium $[\text{Al}(\text{OH})_6]$. Cette organisation en feuillets constitue la structure de base de ce minéral argileux.

La cohésion entre ces couches est assurée par un réseau de liaisons hydrogène. Ces interactions se forment entre les groupes hydroxyles situés à la surface de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène basaux de la couche tétraédrique, ce qui permet de stabiliser la structure lamellaire du minéral, comme illustré dans la figure (IV.1).

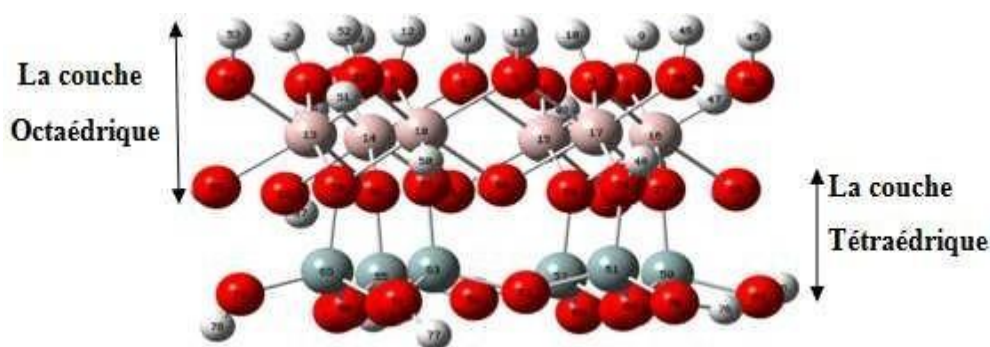


Figure IV.1 : Structure en feuillets de la kaolinite (couches tétraédrique et octaédrique)

IV.3.Optimisation du 2,4-Dinitrophénol

La molécule de DNP a été optimisée à l'aide des méthodes **B3LYP/6-31G** et **PM3** afin de déterminer la conformation la plus stable, correspondant au minimum d'énergie potentielle. L'optimisation géométrique consiste à ajuster progressivement les paramètres géométriques de la molécule, notamment les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres, jusqu'à l'obtention d'une structure de plus faible énergie. La géométrie optimisée a ensuite servi de base pour le calcul et l'analyse des propriétés structurales et électroniques de la molécule.

Tableau IV.1 Energie d'optimisation de la molécule DNP.

Méthode	B3LYP /6-31G	Semi empirique /PM3
Energie (Hartree)	-716.67622723 au	-0.07881273 au

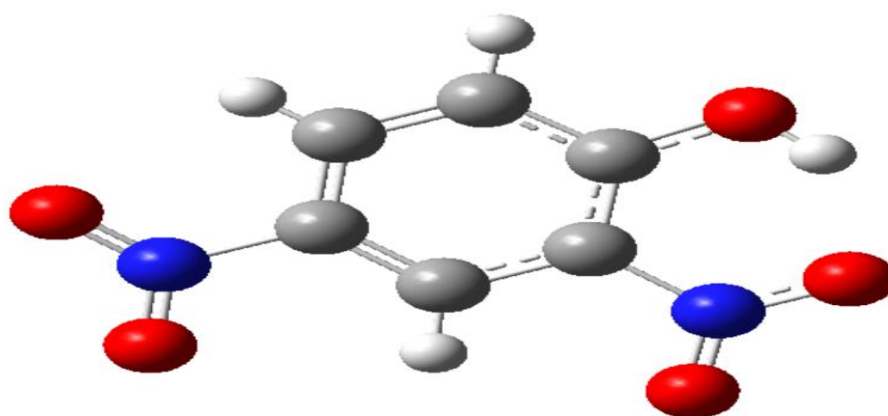


Figure IV.2 : La structure de la molécule DNP optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G.

IV.4 Paramètres structuraux

Le tableau suivant présente les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres de la molécule de 2,4-DNP calculés par les méthodes B3LYP/6-31G et PM3, ainsi que leur comparaison avec les données expérimentales RX.

Tableau IV.2 longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres de la molécule de DNP calculés par les méthodes B3LYP/6-31G et Semi empirique PM3.

Longueur de liaison (Å)	B3LYP/6-31G	Semi empirique/PM3	R X°
O ₉ -H ₁₄	0.98314	0.96413	0.88145
C ₁ -O ₉	1.32677	1.33934	1.34321
C ₆ -H ₁₇	1.08204	1.09851	0.99823
C ₅ -H ₁₆	1.08077	1.09999	0.94559
C ₄ -N ₈	1.46811	1.48694	1.48380
C ₂ -N ₇	1.45619	1.47686	1.44894
O ₁₀ -N ₇	1.24415	1.22982	1.23732
Angle de valence (deg)			
O ₉ -C ₁ -H ₁₄	30.011	28.305	27.130
O ₉ -C ₁ -C ₆	117.805	115.545	115.794
C ₄ -N ₈ -O ₁₃	117.562	120.047	117.998
N ₈ -O ₁₃ -O ₁₂	27.748	30.084	27.805
C ₄ -N ₈ -C ₃	29.454	28.747	29.344
C ₂ -N ₇ -O ₁₀	117.756	117.850	117.857
C ₂ -C ₃ -H ₁₅	120.169	119.361	117.606
Angle dièdre (deg)			
H ₁₄ -O ₉ -C ₁ -C ₂	-0.007	-0.019	-11.525
O ₉ -C ₁ -C ₂ -H ₁₇	0.004	0.021	-6.653
O ₁₀ -N ₇ -C ₂ -C ₁	0.020	0.033	1.950
O ₁₁ -N ₇ -C ₂ -C ₃	0.020	0.040	3.188
C ₃ -C ₄ -N ₈ -O ₁₂	0.020	-1.554	-4.413
H ₁₆ -C ₅ -C ₆ -H ₁₇	-0.004	-0.006	-12.861
N ₇ -C ₂ -C ₃ -H ₁₅	0.004	-0.031	1.005

La comparaison des paramètres géométriques calculés avec les données expérimentales RX montre que la méthode DFT/B3LYP-6-31G reproduit de manière plus fidèle les résultats expérimentaux, RX, contrairement à la méthode semi-empirique PM3 qui présente des écarts plus importants.. Par exemple, pour la liaison C2–N7, la valeur obtenue par B3LYP (1,44020 Å) est plus proche de la valeur expérimentale RX (1,44894 Å) que celle obtenue par PM3 (1,48302 Å). De même, pour la liaison N8–O12, la valeur calculée par B3LYP (1,23327 Å) est en meilleur accord avec RX (1,22117 Å) que celle donnée par PM3 (1,21441 Å).

Concernant les angles de valence, les deux méthodes donnent des résultats satisfaisants, mais B3LYP reste généralement plus proche des données expérimentales. Par exemple, l'angle C1–O9–H14 est de 109,10° avec B3LYP contre 110,07° avec PM3, alors que la valeur RX est de 108,85°.

Pour les angles dièdres, les écarts sont plus importants. Cependant, les valeurs obtenues par B3LYP reproduisent mieux la conformation expérimentale de la molécule que celles calculées par PM3. Ces résultats confirment que la méthode DFT/B3LYP-6-31G est la plus adaptée pour décrire avec précision la géométrie du 2,4-DNP.

IV.5 L'adsorption de la molécule du 2,4-Dinitrophénol sur les surfaces de la kaolinite

Le présent travail a pour objectif de modéliser l'adsorption du 2,4-dinitrophénol (DNP) sur un fragment de kaolinite. Dans ce cadre, des modèles représentatifs des surfaces tétraédrique et octaédrique du phyllosilicate de type 1:1 ont été construits à partir de la formule structurale $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Les calculs quantiques ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP, ainsi que la méthode semi-empirique PM3. Les bases 6-31G ont été utilisées pour les calculs DFT, à l'aide du logiciel Gaussian 09.

La géométrie des complexes formés a été réalisée par l'étude :

- **Les liaisons hydrogène** : comparaison du nombre et des longueurs des liaisons hydrogène formées lors de l'adsorption sur les surfaces octaédrique et tétraédrique ;
- **les paramètres structuraux du DNP** : analyse des longueurs de liaison, des angles de valence et des angles dièdres, avec comparaison aux données expérimentales RX ;
- **les énergies d'optimisation** : calcul des énergies des différents systèmes afin d'évaluer la stabilité des complexes formés.

IV.5.1. L'adsorption de la molécule du 2,4-Dinitrophénol sur la surface octaédrique de la kaolinite

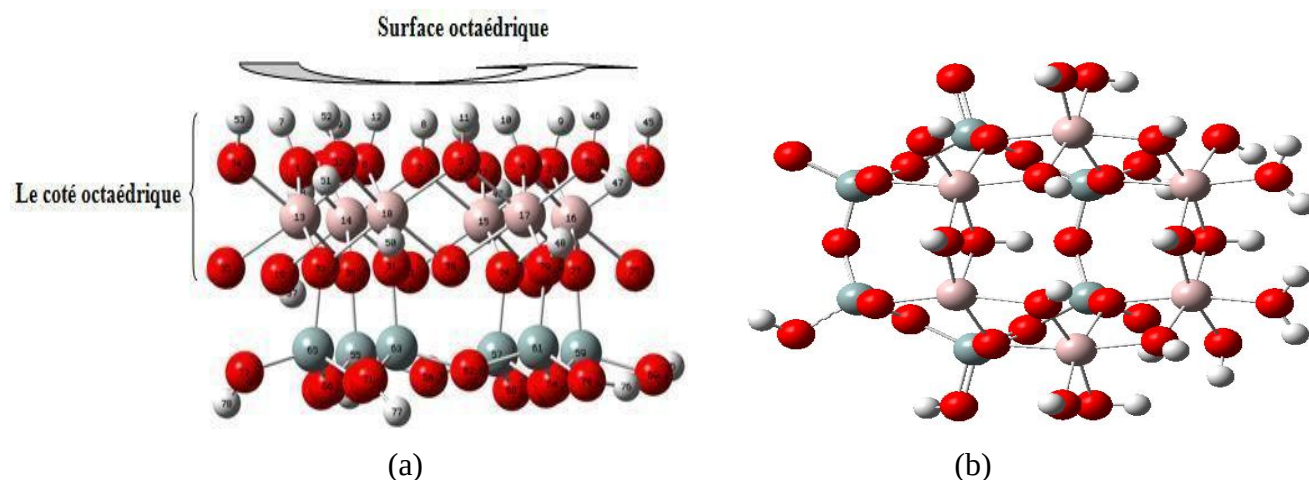


Figure IV.3: Deux vues de la surface octaédrique de la kaolinite **(a)** vue latéral, **(b)** vue de haut.

IV.5.1 .1. L'énergie d'optimisation

L'énergie d'optimisation pour le complexe DNP-kaolinite sur la surface tétraédrique est représentée dans le tableau IV. 3.

Tableau IV.3 : L'énergie d'optimisation du complexe DNP-kaolinite sur la surface octaédrique.

Méthodes	B3LYP/6-31G	Semi empirique /PM3
Energie (Hartree)	-6634.97892754	-4.54250552

IV.5.1 .2. Les liaisons hydrogène

L'adsorption du 2,4-dinitrophénol (DNP) sur la surface octaédrique de la kaolinite a été simulée, puis la géométrie du complexe DNP–kaolinite a été visualisée à l'aide du logiciel Molden. Par ailleurs, le nombre ainsi que la longueur des liaisons hydrogène formées entre les deux fragments ont été déterminés. Le tableau IV.4 présente le nombre de liaisons hydrogène obtenues pour chaque méthode de calcul utilisée.

Tableau IV.4 : Le nombre de liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe DNP-kaolinite avec les différentes méthodes de calcul quantique sur la surface octaédrique.

Méthodes	B3LYP/6-31G	Semi empirique /PM3
Nombre de liaisons hydrogène	5	3

Le tableau IV.4 montre que l'optimisation du complexe DNP-kaolinite sur la surface octaédrique conduit à la formation de cinq liaisons hydrogène avec la méthode B3LYP/6-31G contre seulement trois avec la méthode PM3. Ce résultat indique que la méthode DFT décrit mieux les interactions intermoléculaires entre le DNP et la surface octaédrique. Le nombre plus élevé de liaisons hydrogène suggère une adsorption plus favorable et une meilleure stabilité du complexe.

Tableau IV.5: Longueur des liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe DNP-kaolinite avec différentes bases de calcul sur la surface octaédrique.

Méthode	Liaison hydrogène	Longueur de liaison(Å)
B3LYP /6-31G	O ₁₁ ---H ₈₆	2.08935
	O ₁₀ ---H ₈₇	2.05112
	O ₉ ---H ₇₁	2.93800
	O ₁₃ ---H ₅₄	2.028356
	O ₁₂ ---H ₈₅	2.01141
Semi empirique /PM3	O ₄₂ ---H ₁₅	2.55490
	O ₁₂ ---H ₄₃	3.04788
	O ₁₃ ---H ₉₄	2.84544

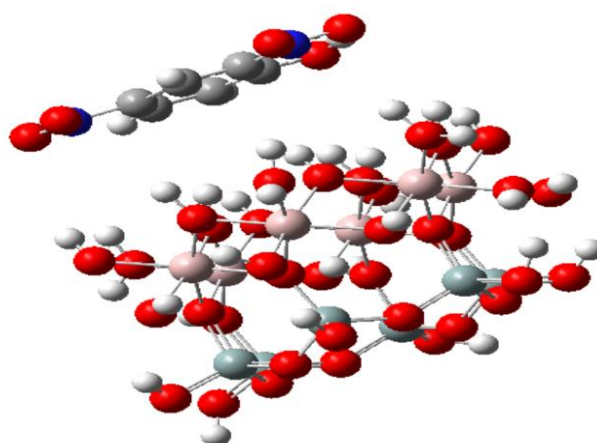


Figure IV.4 : La géométrie du complexe DNP-kaolinite sur la surface octaédrique avant l'optimisation.

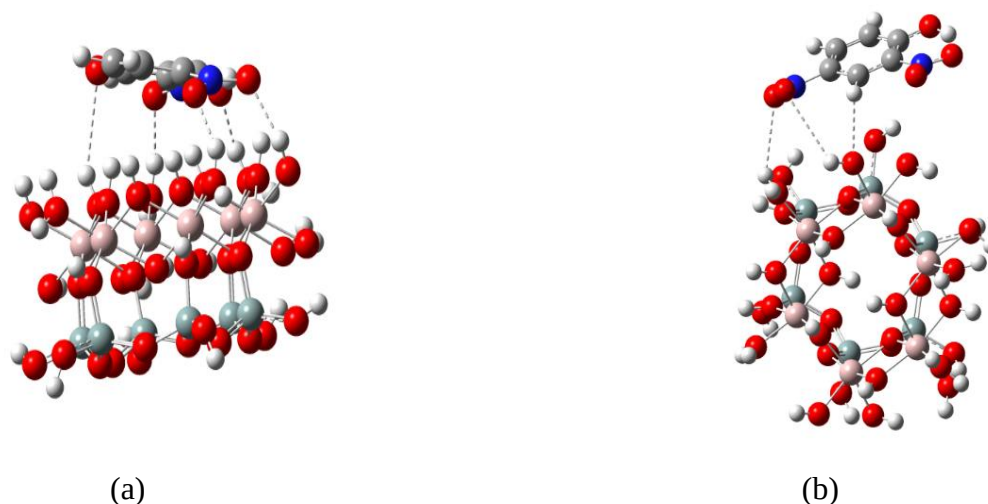


Figure IV.5 : Les géométries optimisées du complexe DNP-kaolinite sur la surface octaédrique : (a) B3LYP/6-31G, (b) Semi empirique /PM3

D'après les géométries optimisées présentées dans la Figure IV.5 et les résultats du tableau IV.5, on observe la formation de plusieurs liaisons hydrogène entre la molécule de DNP et la surface octaédrique de la kaolinite. Ces interactions résultent de l'attraction entre les groupes hydroxyles ($-OH$) présents à la surface de la kaolinite, qui jouent le rôle de donneurs de protons, et les atomes d'oxygène du groupe hydroxyle ainsi que des groupes nitro ($-NO_2$) du DNP, qui agissent comme accepteurs. Les distances obtenues avec la méthode B3LYP/6-31G sont globalement compatibles avec la formation de liaisons hydrogène stabilisantes, tandis que celles calculées par la méthode PM3 sont généralement plus élevées. Associées au nombre plus important de liaisons hydrogène observé avec la méthode B3LYP/6-31G, ce résultat montre que la méthode DFT décrit plus fidèlement les interactions entre le DNP et la surface octaédrique de la kaolinite et met en évidence une adsorption plus favorable ainsi qu'une meilleure stabilité du complexe.

IV.5.1.3.les paramètres structuraux du 2 ,4- dinitrophyénole absorbée sur la surface octaédrique de la kaolinite

On met en évidence des modifications de la géométrie du 2,4-dinitrophénol après son adsorption sur la surface octaédrique de la kaolinite.

Tableau IV.6 Les paramètres structuraux de la molécule DNP adsorbée sur la surface octaédrique pour le complexe DNP-kaolinite

Longueur de liaison	B3LYP/6-31G	Semi empirique PM3	RX
C1-O9	1.31846	1.34242	1.34321
O9-H14	0.99308	0.96499	0.88145
C2-N7	1.44020	1.48302	1.44894
N7-O11	1.22903	1.20721	1.22091
C4-N8	1.46103	1.47932	1.48380
N8-O12	1.23206	1.21637	1.21830
N8-O13	1.23262	1.223442	1.21872
Angle de valence			
C ₁ -O ₉ -H ₁₄	109.096	110.07	108.851
C ₂ -N ₇ -O ₁₁	120.054	121.699	118.980
C ₂ -N ₇ -O ₁₀	119.256	117.206	117.857
O ₉ -C ₁ -C ₆	117.738	115.581	115.794
C ₄ -N ₈ -O ₁₂	119.849	120.445	117.623
C ₄ -N ₈ -O ₁₃	117.592	120.552	117.998
O ₁₂ -N ₈ -O ₁₃	122.097	118.968	124.390
Angle diédre			
O ₉ -C ₁ -C ₆ -H ₁₇	-3.987	1.102	-6.653
C ₂ -C ₁ -O ₉ -H ₁₄	-2.904	-4.352	-11.524
C ₁ -C ₂ -N ₇ -O ₁₀	-6.836	-6.287	1.950
O ₁₁ -N ₇ -C ₂ -C ₃	-5.310	-15.346	3.188
O ₁₂ -N ₈ -C ₄ -C ₃	14.344	32.059	-4.413
O ₁₂ -N ₈ -C ₄ -C ₅	-170.117	-151.716	174.888

O ₁₃ -N ₈ -C ₄ -C ₅	17.522	26.090	-5.250
---	--------	--------	--------

Les résultats révèlent que les méthodes B3LYP/6-31G et PM3 présentent des valeurs globalement cohérentes avec les données expérimentales RX.

Cependant, on remarque de légères différences pour certaines longueurs de liaison entre les valeurs calculées et expérimentales. Par exemple, la liaison O₉-H₁₄ présente une longueur de 0,99308 Å avec la méthode B3LYP et de 0,96499 Å avec PM3, comparativement à la valeur expérimentale RX (0,88145 Å). De même, la liaison C₂-N₇ est légèrement plus longue après optimisation (1,44020 Å pour B3LYP et 1,48302 Å pour PM3), en comparaison avec la valeur RX (1,44894 Å).

Pour les angles de liaison et les angles dièdres, les tableaux montrent également une légère déformation de la structure du DNP. Ainsi, l'angle C₁-O₉-H₁₄ passe de 108,851° (RX) à 109,096° avec B3LYP et à 110,07° avec PM3. De même, l'angle dièdre O₁₂-N₈-C₄-C₃ présente des variations importantes : il est de -4,413° pour RX, de 14,344° avec B3LYP et de 32,059° avec PM3. Ces résultats indiquent que l'optimisation géométrique conduit à une légère modification de la conformation moléculaire, la méthode B3LYP/6-31G restant globalement plus proche des données expérimentales que la méthode PM3.

IV.5.2. L'adsorption de la molécule du DNP sur la surface tétraédrique de la kaolinite

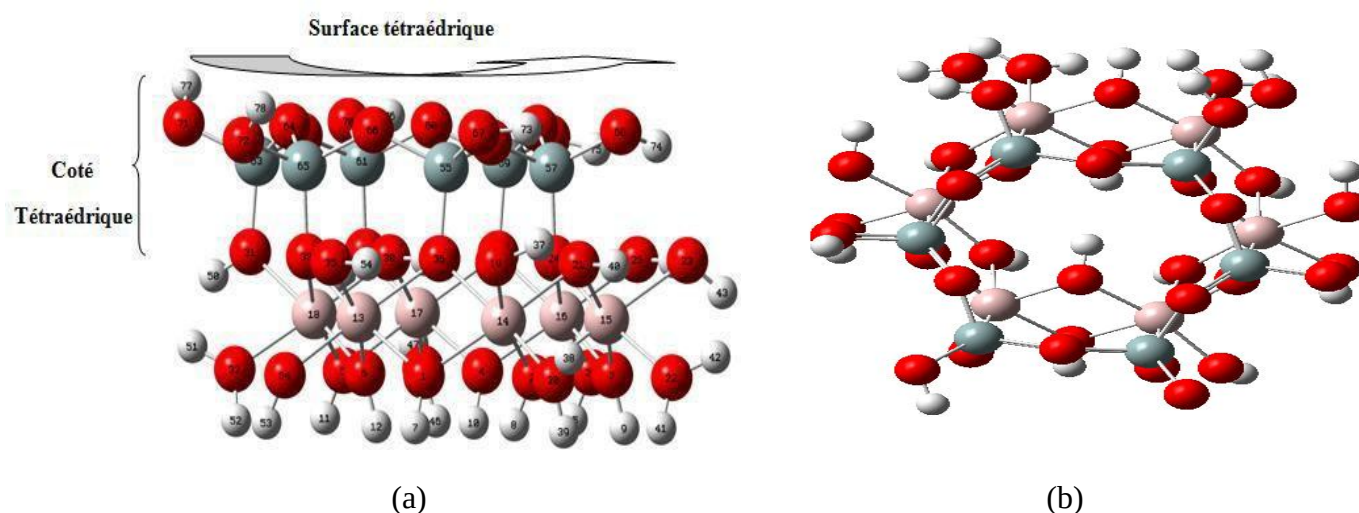


Figure IV.6 : Structure de la surface tétraédrique de la kaolinite **(a)** vue latérale, **(b)** vue de haut.

IV.5.2.1.L'énergie d'optimisation

Les énergies d'optimisation du complexe DNP-kaolinite obtenues selon les différentes approches de calcul sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.7 : L'énergie d'optimisation du complexe DNP-kaolinite sur la surface tétraédrique

Méthodes	B3LYP/6-31.G	Semi empirique /PM3
Energie (Hartree)	-6634.95666126	-4.54411323

La comparaison des énergies d'optimisation obtenues avec la méthode B3LYP/6-31G montre que le complexe adsorbé sur la surface octaédrique présente une énergie plus faible (-6634.9789 Hartree) que celle calculée pour la surface tétraédrique (-6634.9567 Hartree). Cette différence traduit une stabilité plus importante du complexe formé sur la surface octaédrique. Ce résultat est en accord avec le nombre plus élevé de liaisons hydrogène observé sur cette surface et confirme que l'adsorption du DNP est plus favorable sur la surface octaédrique de la kaolinite.

IV.5.2.2. Les liaisons hydrogène

L'adsorption du DNP sur la surface tétraédrique de la kaolinite a été simulée, puis la géométrie du complexe DNP-kaolinite a été visualisée, ainsi que le nombre et la longueur des liaisons hydrogène formées entre les deux fragments. Le tableau IV.9 présente le nombre de liaisons hydrogène obtenu pour chaque méthode de calcul.

Tableau IV.8 : Le nombre de liaisons hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe DNP-kaolinite avec différentes méthodes de calcul quantique sur la surface tétraédrique

Méthodes	B3LYP/6-31G	Semi empirique /PM3
Nombre de liaisons hydrogène	2	1

Le tableau IV.8 confirme la présence de deux liaisons hydrogène avec la méthode B3LYP/6-31G contre une seule liaison avec la méthode PM3. Le nombre de liaisons formées reste toutefois inférieur à celui observé sur la surface octaédrique. Ces résultats montrent que l'adsorption du DNP sur la surface tétraédrique est possible, mais qu'elle demeure moins favorable que sur la surface octaédrique.

Tableau IV.9: Longueur des liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation du complexe DNP-kaolinite avec différentes bases de calcul sur la surface tétraédrique.

Méthode	Liaison hydrogène	Longueur de liaison(Å)
B3LYP/6-31G	O ₁₂ - H ₂₉	2.54003
	O ₁₃ - H ₁₉	2.79680
Semi empirique /PM3	O ₂₂ -H ₁₄	2.17090

Le tableau IV.9 indique que les interactions au sein du système DNP–surface tétraédrique sont principalement assurées par des liaisons hydrogène impliquant le groupe hydroxyle du DNP et les oxygènes basaux de la kaolinite. Bien que la méthode PM3 fournisse une distance plus courte pour une liaison isolée, la méthode B3LYP/6-31G prédit un plus grand nombre d’interactions hydrogène et offre ainsi une description électronique plus fiable du système. Les résultats obtenus par DFT demeurent donc les plus représentatifs de l’adsorption du DNP sur cette surface.

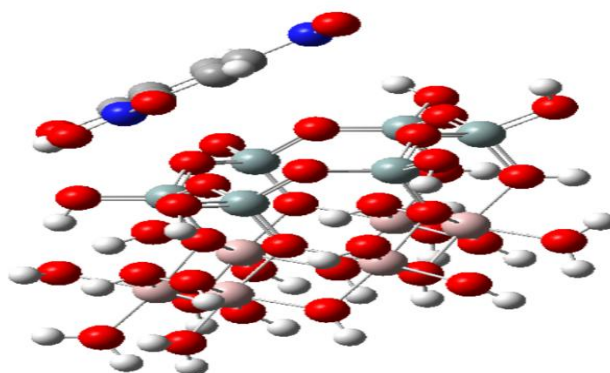
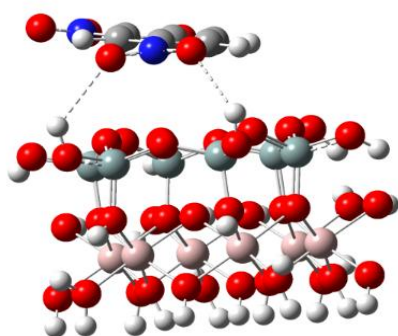
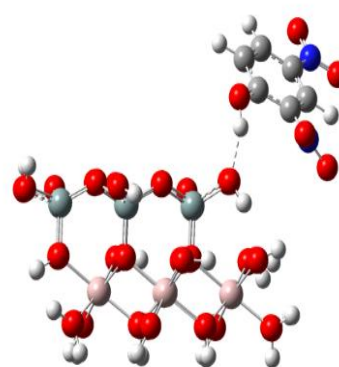


Figure IV.7 : La géométrie du complexe DNP-kaolinite sur la surface tétraédrique avant l’optimisation.



(a)



(b)

Figure IV.8 : Les géométries optimisées du complexe DNP-kaolinite sur la surface tétraédrique : (a) B3LYP/6-31G, (b) Semi empirique /PM3.

D’après les résultats obtenus, les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres du DNP présentent de légères modifications après adsorption sur la surface tétraédrique de la kaolinite. Ces variations traduisent une déformation limitée de la structure moléculaire sous l’effet des interactions établies avec la surface adsorbante. Toutefois, l’ampleur de ces changements reste modérée, ce qui indique que la molécule conserve globalement sa géométrie initiale après adsorption.

IV.5.2.3. les paramètres structuraux du 2,4- dinitrophénole absorbée sur la surface tétraédrique de la kaolinite

On observe des modifications de la géométrie du 2,4-Dinitrophénol après son adsorption sur la surface tétraédrique de kaolinite

Tableau IV.10 Les paramètres structuraux de la molécule DNP adsorbée sur la surface tétraédrique pour le complexe DNP-kaolinite

Longueur de liaison	B3LYP/6-31G	Semi empirique PM3	RX
C ₁ -O ₉	1.34190	1.33213	1.34321
O ₁₁ -N ₇	1.25894	1.21800	1.22091
H ₁₅ -C ₃	1.07998	1.10348	1.01286
N ₈ -O ₁₂	1.27783	1.21772	1.21830
C ₂ -N ₇	1.44735	1.48725	1.44894
C ₄ -N ₈	1.43516	1.48500	1.48380
C ₅ -H ₁₆	1.07988	1.09889	0.94559
Angle de valance			
C ₁ -O ₉ -H ₁₄	111.742	112.813	108.851
C ₂ -N ₇ -O ₁₁	119.108	120.017	118.980
C ₂ -N ₇ -O ₁₀	118.203	119.497	117.857
O ₁₂ -N ₈ -O ₁₃	122.023	120.311	124.390
C ₄ -N ₈ -O ₁₃	119.044	119.846	117.998
C ₄ -N ₈ -O ₁₂	118.880	119.815	117.623
C ₅ -C ₄ -N ₈	119.817	119.876	118.244
Angle diédre			
H ₁₄ -O ₉ -C ₁ -C ₂	-10.070	-37.253	-11.524
C ₁ -C ₂ -N ₇ -O ₁₁	-175.402	150.704	-117.399
C ₁ -C ₂ -N ₇ -O ₁₀	3.227	-33.046	1.950
O ₁₁ -N ₇ -C ₂ -C ₃	5.525	-29.920	3.118
O ₁₀ -N ₇ -C ₂ -C ₃	-175.846	146.331	-117.464
O ₁₂ -N ₈ -C ₄ -C ₃	7.075	-1.941	-4.413
O ₁₂ -N ₈ -C ₄ -C ₅	-168.613	178.795	174.888

A partir le tableau, on remarque des différences entre les paramètres géométriques calculés et les données expérimentales RX. Pour les longueurs de liaison, certaines valeurs sont surestimées, notamment les liaisons impliquant les atomes d'oxygène des groupes nitro $O_{11}-N_7$ et N_8-O_{12} , ainsi que les liaisons C_2-N_7 et C_5-H_{16} . En revanche, la liaison C_1-O_9 reste très proche de la valeur expérimentale.

Pour les angles de valence, les résultats montrent une légère augmentation par rapport aux données RX, particulièrement pour l'angle $C_1-O_9-H_{14}$ qui passe de $108,851^\circ$ à $111,742^\circ$ avec la méthode B3LYP et à $112,813^\circ$ avec PM3. Les autres angles présentent des variations moins importantes.

Concernant les angles dièdres, les écarts observés sont plus marqués, notamment pour les angles $C_1-C_2-N_7-O_{11}$ et $O_{10}-N_7-C_2-C_3$, ce qui traduit une modification de l'orientation des groupes nitro après optimisation. Ces résultats traduisent une déformation géométrique de la molécule de DNP, induite par les interactions avec la surface étudiée.

En conclusion, la méthode DFT s'est révélée plus performante que la méthode PM3 pour l'étude du système considéré. De plus, la surface octaédrique de la kaolinite est plus favorable à l'adsorption du DNP que la surface tétraédrique, ce qui est attribué à la présence de groupements hydroxyles (OH) capables de renforcer les interactions avec le polluant.

CONCLUSION

CONCLUSION

Le présent travail s'inscrit dans une démarche visant à élucider le comportement d'adsorption du 2,4-dinitrophénol (DNP) à la surface de la kaolinite par une approche théorique basée sur la chimie quantique. L'étude comparative des faces octaédrique et tétraédrique a permis de caractériser les interactions déterminant la stabilité des systèmes adsorbés.

L'optimisation géométrique de la molécule de DNP a permis de déterminer la configuration la plus stable énergétiquement avant son interaction avec le support minéral. Par la suite, différentes orientations de la molécule ont été étudiées afin de localiser les sites d'adsorption les plus favorables sur la surface de la kaolinite.

L'ensemble des résultats met en évidence une forte dépendance de l'adsorption vis-à-vis de la nature de la surface considérée. La face octaédrique présente une affinité plus importante envers la molécule de DNP en raison de la formation de plusieurs liaisons hydrogène, tandis que la face tétraédrique manifeste des interactions plus faibles, traduisant une stabilité moindre du complexe adsorbé.

L'analyse des paramètres structuraux, notamment les longueurs de liaison, les angles de valence et les angles dièdres, met en évidence certaines modifications géométriques induites par le processus d'adsorption. Malgré ces variations, la géométrie globale de la molécule reste globalement préservée après interaction avec la surface.

La comparaison entre les différentes méthodes de calcul utilisées révèle que l'approche DFT fournit des résultats plus cohérents avec les données expérimentales disponibles que les méthodes semi-empiriques. Les écarts observés peuvent être attribués aux conditions différentes entre les calculs théoriques réalisés sur des systèmes isolés et les mesures expérimentales effectuées en phase condensée.

Enfin, l'étude énergétique confirme que les configurations optimisées obtenues par la méthode B3LYP/6-31G sont les plus stables parmi les modèles examinés. Ces résultats soulignent l'importance de la prise en compte de la corrélation électronique dans la description des phénomènes d'adsorption et contribuent à une meilleure compréhension des interactions entre les polluants organiques et les matériaux argileux.

Cette étude a démontré que la surface octaédrique de la kaolinite constitue le site d'adsorption le plus favorable pour le 2,4-dinitrophénol, grâce à la formation de liaisons hydrogène plus nombreuses et plus stables. Ces résultats mettent en évidence le potentiel de la kaolinite comme matériau adsorbant pour l'élimination des polluants organiques et constituent une base pour de futurs travaux sur la dépollution des eaux..

CONCLUSION

Les résultats obtenus dans cette étude ouvrent plusieurs perspectives de recherche. Il serait intéressant d'étendre les calculs en prenant en compte l'effet du solvant afin de se rapprocher davantage des conditions réelles. L'utilisation de simulations de dynamique moléculaire permettrait également d'étudier le comportement du système au cours du temps et d'évaluer la stabilité des complexes formés. Par ailleurs, cette approche pourrait être appliquée à d'autres polluants organiques ainsi qu'à différents types d'argiles afin de comparer leur capacité d'adsorption et d'identifier les matériaux les plus performants pour les applications de dépollution.

Résumé

Cette étude porte sur l'adsorption du 2,4-dinitrophénol (DNP) à la surface de la kaolinite à l'aide des méthodes de chimie théorique. L'analyse a concerné les deux faces caractéristiques de la kaolinite, octaédrique et tétraédrique, afin d'identifier les interactions responsables de la stabilité du phénomène d'adsorption. Les calculs ont été réalisés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les méthodes semi-empiriques, suivis d'une optimisation géométrique des systèmes étudiés. Les résultats montrent que la face octaédrique présente une adsorption plus favorable grâce à la formation de plusieurs liaisons hydrogène, contrairement à la face tétraédrique où les interactions sont moins importantes. L'étude met également en évidence la meilleure précision de la méthode DFT dans la description des propriétés structurales et énergétiques du système. Ces travaux contribuent à une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption des polluants organiques sur les matériaux argileux.

Mots-clés : Adsorption, Kaolinite, 2,4-dinitrophénol (DNP), DFT, Méthodes semi-empiriques.

ملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى بحث امتزاز مركب 2,4-ثنائي نيتروفينول (DNP) على سطح الكاولينيت باستعمال طرق الكيمياء النظرية. وقد شملت الدراسة الوجهين المميزين للكاولينيت، وهما الوجه الأوكتاهدري والوجه التتراهيدري، من أجل تحديد طبيعة التفاعلات المسؤولة عن استقرار عملية الامتزاز. تم إجراء الحسابات باستخدام نظرية دالية الكثافة (DFT) والطرق شبه التجريبية، مع تحسين البنية الهندسية للأنظمة المدروسة وتحديد أكثر أوضاع الامتزاز استقراراً. أظهرت النتائج أن الوجه الأوكتاهدري يتميز بتفاعلات أقوى مع جزيء DNP نتيجة تشكل روابط هيدروجينية أكثر، في حين تكون التفاعلات أضعف على الوجه التتراهيدري. كما بينت الدراسة أن طريقة DFT توفر وصفاً أكثر دقة للخصائص البنوية والطاقوية مقارنة بالطرق شبه التجريبية. تسهم هذه النتائج في فهم آلية امتزاز الملوثات العضوية على المواد الطينية.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الكاولينيت، 2,4-ثنائي نيتروفينول، DFT، الطرق شبه التجريبية.

Abstract

This work investigates the adsorption of 2,4-dinitrophenol (DNP) on the kaolinite surface using theoretical chemistry methods. The study focuses on the two characteristic kaolinite surfaces, namely the octahedral and tetrahedral faces, in order to identify the interactions governing the adsorption process. Calculations were performed using Density Functional Theory (DFT) and semi-empirical methods, followed by geometry optimization of the studied systems. The results indicate that the octahedral surface exhibits stronger adsorption due to the formation of multiple hydrogen bonds, whereas weaker interactions are observed on the tetrahedral surface. The study also demonstrates that DFT provides a more accurate description of the structural and energetic properties of the system compared with semi-empirical approaches. These findings contribute to a better understanding of the adsorption mechanism of organic pollutants on clay materials.

Keywords: Adsorption, Kaolinite, 2,4-dinitrophenol (DNP), DFT, Semi-empirical methods.