



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 : **Bilal Selkhine et Mohammed Boukhari**

Thème

Modélisation de l'intercalation de la kaolinite et la montmorillonite Etude Quantique

Soutenu le, 29/06/2026

Devant le Jury :

Kaas Sidahmed	Président	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
Bakhetaoui Naima	Examineur	M.C.B.	Univ-Tissemsilt
Mostfai Mohamed	Encadreur	M.A.A.	Univ-Tissemsilt

Année universitaire : 2025-2026

Dédicaces

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux,
et louange à Allah grâce à qui les bonnes œuvres s'accomplissent.

Nous dédions ce modeste travail à nos chers parents, en témoignage de notre
profonde reconnaissance pour leurs sacrifices, leur soutien constant et leurs
prières sincères qui nous ont accompagnés tout au long de notre parcours
universitaire.

Nous le dédions également à nos familles, à nos frères et sœurs, ainsi qu'à nos
amis, pour leurs encouragements, leur aide et leur présence précieuse.

Nos sincères remerciements vont aussi à nos enseignants, qui nous ont transmis
leur savoir et guidés sur le chemin de la connaissance.

Enfin, nous dédions ce travail à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou
de loin, à la réalisation de ce mémoire, ainsi qu'à tous les étudiants en quête de
savoir et de réussite.

Avec toute notre gratitude et notre respect.

Remerciements

Avant tout, nous remercions Allah, le Tout-Puissant, de nous avoir accordé la santé, la patience et la force nécessaires pour mener à bien ce travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadrant, Mr; **Mostfai Mohamed** pour son accompagnement, ses conseils précieux, sa disponibilité et ses orientations tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons également nos sincères remerciements à l'ensemble des enseignants du département de chimie, pour la qualité de leur enseignement et les connaissances qu'ils nous ont transmises durant notre parcours universitaire.

Nous remercions les membres du jury le Docteur **Kaas Sidahmed** et le Docteur **Bakhetaoui Naima** qui ont accepté d'évaluer ce travail et de consacrer leur temps à sa lecture.

Nos remerciements vont aussi à nos familles, à nos amis et à toutes les personnes qui nous ont soutenus, encouragés ou aidés, directement ou indirectement, dans l'aboutissement de ce mémoire.

Enfin, nous remercions toute personne ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail.

Merci à tous.

Introduction generale

Chapitre I : Concepts théoriques

I.1.INTRODUCTION 1

I.2.CHIMIE THEORIQUE : DETERMINATION DE LA STRUCTURE PAR CALCUL THEORIQUE 1

I.2.1.METHODES QUANTIQUES 1

I.2.2. SCHRÖDINGER, LA FAMEUSE EQUATION 3

I.2.3. APPROXIMATION DE BORN OPPENHEIMER..... 4

I.2.4. APPROXIMATION HARTREE-FOCK (HF) 5

I.2.5 APPROXIMATION LCAO 9

I.2.6.APPROXIMATION “POST-HARTREE-FOCK” (POST-HF) 10

I.3.THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITE DFT 11

I.3.1.THEOREMES DE HOHENBERG-KOHN 12

I.3.2.THEOREMES DE KOHN-SHAM 13

I.3.3.FORMULATION DE L’ECHANGE ET DE CORRELATION.....14

I.3.4.APPROXIMATIONS EN DFT 15

I.3.5. BASES UTILISEES DANS LE CALCUL MOLECULAIRE 18

I.3.6. SUCCES ET LIMITES DE LA DFT.....20

REFERENCES:..... 22

Chapitre II : Rappel théorique

LES MINERAUX ARGILEUX 25

INTRODUCTION 25

II.1. GENERALITE SUR ARGILES	25
II.1.1.STRUCTURE DES ARGILES.....	25
.....	25
II.1.2.CLASSIFICATION DES ARGILES	26
II.1.2.1.KAOLINITE	27
II.1.2.2.MONTMORILLONITE	28
II.2.PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DESARGILES	29
II.2.1.CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE	29
II.2.2. SURFACE SPECIFIQUE	29
II.2.3.GONFLEMENT	30
II.3.ADSORPTION	30
II.3.1.TYPE D'ADSORPTION	30
II.3.2.MODELISATION DE L'ADSORPTION	31
II.4.COMPLEXES ORGANO-ARGILEUX	32
II.4.1.COMPLEXE D'INTERCALATION DE LA KAOLINITE :	32
II.4.2.COMPLEXE D'INTERCALATION DE LA MONTMORILLONITE	33
REFERENCES	34

Chapitre III : Modélisation et optimisation du Dinitrophenol

III :1. INTRODUCTION	37
III :2. STRUCTURE ET IDENTIFICATION CHIMIQUE	37
III :3. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES.....	37
III :4. PROPRIETES CHIMIQUES	37

III :5. SYNTHESE.....	37
III :6. APPLICATIONS.....	38
III :7. TOXICITE ET EFFETS SUR LA SANTE	38
III :8. IMPACT ENVIRONNEMENTAL.....	38
III :9. INTERACTION AVEC LES ARGILES (KAOLINITE ET MONTMORILLONITE).....	39
III.10. OPTIMISATION DU DINITROPHENOL	39
III.10.1. PARAMETRES STRUCTURAUX	40
11. CONCLUSION	41
REFERENCES	42

Chapitre IV: simulation d'intercalation de Dinitrophénol dans la Kaolinite et de la Montmorillonite

IV.1.INTRODUCTION	43
IV.2.DETAILS DE CALCUL	43
IV.3. LA STRUCTURE DU CLUSTER DE KAOLINITE ET DE MONTMORILLONITE.....	44
IV.3.1. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	45
IV.3.2. L'INTERCALATION D'UNE MOLECULE DE DINITROPHENOL DANS LA KAOLINITE	46
IV.3.2.1. LES LIAISONS D'HYDROGENE	48
IV.3.2.2. LES PARAMETRES STRUCTURAUX	46

Sommaire

IV.3.2.3. L'ENERGIE D'INTERCALATION.....	47
IV.4. L'INTERCALATION DE TCP DANS LA MONTMORILLONITE	50
IV.4.1. LA STRUCTURE DE LA MONTMORILLONITE	50
IV.4.2. L'INTERCALATION D'UNE MOLECULE DE DINITROPHENOL DANS LA MONTMORILLONITE	52
IV.4.2.1. LES LIAISONS D'HYDROGENE	54
IV.4.2.2. LES PARAMETRES STRUCTURAUX	52
IV.4.2.3. L'ENERGIE D'INTERCALATION.....	53
IV.5.CONCLUSION	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
REFERENCES	55

Liste des Figures

Figure I.1: Comparaison entre une STO et une GTO.....	(19)
Figure II.1: Structure de la Kaolinite et les principaux éléments entrant dans sa composition.....	(25)
Figure II.2: Schéma du feuillet 1/1.....	(26)
Figure II.3: Schéma du feuillet 2/1.....	(26)
Figure II.4: Classification générale des minéraux argileux (Caillière et al; 1982).....	(27)
Figure II.5: La structure de la montmorillonite.....	(28)
Figure III.1: La structure de la molécule dinitrophénol optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G	(39)
Figure IV.1: Fragment du Cludter de kaolinite.....	(44)
Figure IV.2: Structure du Cludter de montmorillonite montmorillonite.....	(45)
Figure IV.3: Schema de deux feuillets de la kaolinite.....	(45)
Figure IV.4: Le cluster de deux feuillets elementaire de montmorillonite.....	(51)

Liste des Tableaux

Tableau II.1: Capacité d'échange cationique (CEC) et surface spécifique de quelques argiles [7]

Tableau III.2: Longueurs de liaison du DNP optimisé avec B3LYP/6-31G

Tableau III.3: Angles de valence du DNP optimisé avec B3LYP/6-31G

Tableau III.4: Angles dièdres du DNP optimisé avec B3LYP/6-31G

Tableau.IV.1: Energie d'optimisation de la molécule kaolinite

Tableau. IV.2: Le nombre de liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation de l'intercalation du DNP dans la kaolinite

Tableau. IV.3:Longueurs des liaisons hydrogène formées lors de l'intercalation d'une molécule de DNP dans kaolinite.

Tableau. IV.4: Longueurs de liaison du DNP/kaolinite optimisé avec B3LYP/6-31G

Tableau.IV.5: Angles de valence du DNP/kaolinite optimisé avec B3LYP/6-31G

Tableau. IV.6: Angles dièdres du DNP/kaolinite optimisé avec B3LYP/6-31G

Tableau. IV.7: L'énergie d'intercalation du complexe DNP/kaolinite

Tableau.IV.8: Energie d'optimisation de la molécule montmorillonite

Tableau. IV.9: Le nombre de liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation de l'intercalation du DNP dans la montmorillonite

Tableau. IV.10: Longueurs des liaisons hydrogène formées lors de l'intercalation d'une molécule de DNP dans montmorillonite

Tableau. IV.11: Longueurs de liaison du DNP/ montmorillonite optimisé avec B3LYP/6-31G

Tableau.IV.12: Angles de valence du DNP/ montmorillonite optimisé avec B3LYP/6-31G ()

Tableau. IV.13. : Angles dièdres du DNP/ montmorillonite optimisé avec B3LYP/6-31G ()

Tableau. IV.14: L'énergie d'intercalation du complexe DNP/ montmorillonite

Introduction générale

Les minéraux d'arcilla sont d'une grande importance dans de nombreux domaines de la science et de la technologie. Son structurel, physico-chimique et son absorption excellent sont très pertinents et existent dans de grandes proportions de formes naturelles dans les sols et les sédiments. Il est largement utilisé dans le milieu ambiant, l'agriculture, l'industrie pharmaceutique, la catalyse, le traitement de l'eau, la conception de matériaux nanocomposites, etc.

La science a vu avec la structure chimique des cristaux d'arcille, ses hauts matériaux surfaces spécifiques, leur capacité d'interactions de différentes autres molécules à se lier à sa surface, y compris de nombreuses molécules nocives. La kaolinite et la montmorillonite figurent parmi les argiles les plus étudiées. Bien qu'appartenant au même groupe des silicates, elles présentent des propriétés structurales et chimiques distinctes, et leurs effets sur les molécules organiques adsorbées varient.

Kaolinite : Ce minéral de type 1:1 est composé d'une couche octaédrique de silice et d'une couche octaédrique d'aluminium. Compact, il offre une faible capacité d'intercalation entre les couches et ne possède pas de couches interfoliaires extensibles.

Montmorillonite : Ce minéral de type 2:1, dérivé de la smectite, possède une structure lamellaire extensible, une capacité d'échange cationique élevée et une forte capacité d'incorporation de diverses molécules dans ses couches interfoliaires.

L'étude des interactions entre les molécules organiques et la surface des argiles constitue un domaine de recherche très actif pour des applications naturelles et industrielles telles que : la migration des polluants dans les sols ; la rétention et la dépollution ; l'adsorption et le stockage de substances chimiques ; et la fabrication de matériaux composites aux propriétés améliorées. Une meilleure

compréhension de leurs mécanismes d'interaction permettra d'optimiser leurs applications. L'étude de l'adsorption et de l'incorporation du DNP dans les minéraux argileux contribue à une meilleure compréhension du mécanisme de rétention de ce polluant et renseigne sur leur efficacité en tant que matériaux adsorbants. Au cours de la dernière décennie, les progrès majeurs des méthodes de calcul en modélisation moléculaire ont largement contribué à l'évolution des méthodes de recherche pour l'étude de ces systèmes complexes.

La simulation numérique offre aux chercheurs une méthode permettant d'étudier les interactions moléculaires avec une précision atomique, contrairement aux expériences qui peuvent s'avérer coûteuses et parfois limitées par leurs contraintes expérimentales. Elle permet ainsi d'obtenir des informations directes sur les propriétés structurales, énergétiques et électroniques qui régissent ces interactions et comportements. Les calculs de mécanique quantique (méthode DFT) constituent une méthodologie générale permettant d'obtenir des informations sur la géométrie optimale, les énergies d'interaction, la distribution électronique, les orbitales frontières, divers descripteurs électroniques et la réactivité chimique.

Cet article présente une analyse quantitative des interactions DNP-argile dans deux argiles naturelles sélectionnées : la kaolinite et la montmorillonite. Nous nous sommes attachés à caractériser les mécanismes d'adsorption et d'intercalation, et à déterminer comment les propriétés spécifiques de ces deux minéraux influencent la stabilité structurale. L'étude repose sur une approche systématique.

Chapitre I

Méthode Théorique

I.1.Introduction

A la fin du XIX siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de répondre à toutes les questions, quelques expériences comme la radiation des corps noirs ou l'effet photoélectrique (et plus tard, en **1923**, l'effet Compton) étaient encore sources de phénomènes mal expliqués. Les déviations observées par rapport à la physique en place s'avérèrent fatales pour les tenants de la *fin de la physique* puisque un champ totalement novateur de la compréhension de la nature en a émergé: Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique, qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide de calculs de dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante. Alors que la physique dite *classique* observe une continuité des grandeurs d'espace ou d'énergie, la mécanique quantique reflète le comportement discontinu de la nature à l'échelle des atomes. Une nouvelle physique a ainsi dû être développée pour tenir compte d'un monde où les électrons sont à la fois des ondes et des particules, où la position d'un atome en mouvement ne peut pas être parfaitement connue ou encore où les chats sont à la fois morts et vivants.

Ce chapitre présente, nous présenterons tout d'abord des généralités quant au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules puis nous aborderons les deux grandes familles de calculs quantiques : l'approximation de Hartree-Fock (HF) et le traitement de la corrélation électronique d'une part, et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) d'autre part.

I.2.Chimie Théorique : Détermination de la structure par calcul théorique

I.2.1.Méthodes quantiques

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

de calcul souvent élevés qui limitent leur usage à des petites molécules ou nécessitent le recours à de nombreuses approximations. Elles sont particulièrement adaptées au calcul des charges et des potentiels électrostatiques, à l'approche des mécanismes réactionnels ou à la polarisabilité. L'objectif de la mécanique quantique est principalement de déterminer l'énergie et la distribution électronique.

Pour rationaliser les phénomènes chimiques, il existe trois grandes familles de modèles théoriques:

Méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici. Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) contient la corrélation dynamique des électrons. Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes.

Méthodes semi-empiriques où un traitement quantique est effectué, mais un Hamiltonien approché est utilisé, qui est paramétré de façon à reproduire des données expérimentales ou des résultats théoriques. Alors que les méthodes quantiques conduisent à une description quantitative de la chimie des systèmes étudiés, les méthodes semi-empiriques fournissent une approche de caractère plus qualitatif.

Les méthodes de mécanique moléculaire, qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons) et qui utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Cette technique offre l'avantage de pouvoir modéliser de grands systèmes tels que les protéines, mais le désagrément de n'être applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. En outre ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

I.2.2. Schrödinger, la fameuse équation

La description la plus complète d'un système physique par l'équation de Schrödinger [1] qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système dans le temps. Cette dernière porte le nom de son père, Erwin Schrödinger, qui l'a découverte en 1926.

Pour une seule particule, un électron par exemple, elle s'écrit de la façon suivante

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.1})$$

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

$\Psi(\vec{r}, t)$: est la fonction d'onde de la particule à la position $\vec{r}$ et au temps t .

$\hat{H}$: est l'opérateur Hamiltonien

V : est l'énergie potentielle dans lequel la particule à la position $\vec{r}$ et au temps t .

i : est l'unité imaginaire.

$\hbar$: est la constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

∇^2 : est l'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Dans le cas de plusieurs particules, comme dans un atome ou une molécule, Ψ sera fonction de leurs positions ($\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots$) et du temps t . Si V ne dépend pas du temps, l'équation de Schrödinger peut être simplifiée en séparant la variable de position de la variable de temps. On peut décrire alors la fonction d'onde comme étant le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction temporelle.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r})\tau(t) \quad (\text{I.3})$$

.En remplaçant cette écriture dans l'équation (1) après avoir négligé la fonction temporelle, on aboutit à la très familière équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}) \quad (\text{I.4})$$

Où E c'est la valeur propre de $\hat{H}$ [2] (l'énergie totale du système).

Cette forme est souvent suffisante en chimie théorique et elle sera utilisée dans le cadre de notre étude. La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

Rappelons maintenant quelques notions sur les opérateurs en chimie quantique, à chaque observable physique O correspond un opérateur $\hat{O}$, l'opérateur $\hat{H}$ Hamiltonien par exemple est l'opérateur énergie. La seule valeur possible qui peut correspondre aux mesures physiques de

l'observable $\mathbf{H}$ sera la valeur propre $\mathbf{E}$ (eq. (I.4)). Mais pour l'obtenir numériquement, la connaissance de la fonction d'onde (appelée fonction propre) Ψ requise. En général, pour retrouver un opérateur, il suffit simplement d'écrire l'expression de l'observable sous la forme “ mécanique classique” et de remplacer la coordonnée position $\mathbf{x}$ par l'opérateur position

I.2.3. Approximation de Born Oppenheimer

De nombreux calculs en physique de la matière sont basés sur cette approximation [3]. Cette dernière est largement utilisée dans de nombreux calculs en physique de la matière condensée de tels sortes permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique. L'équation de Schrödinger à n électrons de positions $\mathbf{r}$ et à N noyaux de positions $\mathbf{R}$ peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires.

La fonction d'onde totale se réduira au produit d'une fonction d'onde électronique par une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi_{tot}(\vec{r}, \vec{R}) = \chi(\vec{R})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (I.5)$$

χ : est une amplitude qui dépend des positions $\mathbf{R}$ des noyaux, et Ψ est une solution de l'équation suivante :

$$\{T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} - E\}\Psi(\vec{r}) = 0 \quad (I.6)$$

Dans ce cas, Hamiltonien peut donc se réduire à un Hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} \quad (I.7)$$

$\hat{T}_e$: L'énergie cinétique des n électrons.

$\hat{V}_{e-n}$: L'énergie de répulsion électron- électron.

$\hat{V}_{e-e}$: L'énergie d'attraction électrons- noyaux.

V_{n-n} : L'énergie de répulsion noyau- noyau.

On note que l'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'Hamiltonien.

La résolution exacte de l'équation (I.5) n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly électroniques, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- ❖ Structures et énergies moléculaires
- ❖ Energies et structures des états de transition
- ❖ Fréquences de vibration
- ❖ Spectres IR et Raman
- ❖ Propriétés thermochimiques
- ❖ Energies de liaison
- ❖ Chemins réactionnels
- ❖ Orbitales moléculaires
- ❖ Charges atomiques
- ❖ Moments multipolaires
- ❖ Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- ❖ Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- ❖ Polarisabilités et hyperpolarisabilités
- ❖ Potentiels électrostatiques et densités électroniques
- ❖ etc.

I.2.4. Approximation Hartree-Fock (HF)

Aujourd'hui, la méthode Hartree-Fock (HF) peut paraître grossière voire obsolète. Néanmoins, comme elle introduit des concepts importants en chimie quantique, nous trouvons nécessaire de la présenter dans le but d'introduire d'autres méthodes plus évoluées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Cette approximation est à la base de presque toutes les méthodes ab initio. On note qu'une solution exacte de l'équation (I.7) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène à cause de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes poly électroniques [4].

A partir de l'Hamiltonien électronique, donné par l'équation (I.7) et de la forme de la fonction d'onde équation (I.1), on peut trouver l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui

est maintenant bien connu comme les équations de Hartree-Fock. Alors une première approximation, l'idée de Hartree qui consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (mono-électroniques) Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs mono-électroniques appelés opérateurs de Fock. La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme [5, 6] :

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_N) = \Psi(x_1)\Psi(x_2) \dots \Psi(x_N) \quad (\text{I.8})$$

La fonction d'onde est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen et le nom de cette approximation : principe du champ moyen. Donc l'équation (I.4) s'écrit sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_e(r) + j(r) - K(x) \right] \Psi_i(x) = \varepsilon_i \Psi(x) \quad (\text{I.9})$$

où les termes sont :

$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$: Énergie cinétique.

$V_e(r)$: Interaction coulombienne électron-noyau.

$j(r)$: Répulsion coulombienne électron-électron.

$K(x)$: Échange.

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

$$\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = -\Psi(\dots, x_k, \dots, x_i, \dots) \quad (\text{I.10})$$

Il est à noter que la fonction d'onde change de signe au cours de la permutation de deux électrons i et k .

Cette égalité n'est possible que si $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots) = 0$. L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle du

Où $\Psi(\dots, x_i, \dots, x_k, \dots)$ est une combinaison linéaire de fonctions mono-électroniques, les électrons (des fermions), obéissent au principe d'exclusion de Pauli [7] celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i .

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [8, 9]. on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater »

Une approximation consiste à utiliser un déterminant dit de Slater :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_{2n}) & \phi_2(x_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \quad (\text{I.11})$$

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

D'une part on constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons puisque l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. D'autre part les spin-orbitales ϕ_i doivent être différentes les unes des autres car dans le cas contraire, le déterminant (I.11) s'annule. Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock. Ce dernier est constitué de fonctions mono-électroniques appelées spin-orbitales pour les systèmes à couches fermées où les électrons sont tous appariés. Une fonction bi-électronique écrite sous la forme :

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{[\Psi_1(x_1)\Psi_2(x_2) - \Psi_1(x_2)\Psi_2(x_1)]}{\sqrt{2}} \quad (\text{I.12})$$

En outre, on peut générer une fonction générale à N particules de la forme suivante :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\det[\Psi_i(x_k)]}{\sqrt{n!}} \quad (\text{I.13})$$

Ce déterminant de Slater conduit à une fonction d'onde multiélectronique et antisymétrique, respectant le principe d'exclusion de Pauli. La fonction d'onde entre les électrons de même spin est illustrée par un espace entourant l'électron dans la distribution de spins parallèles qualifié de trou d'échange appelé aussi « trou de Fermi ». Ce trou est représenté par une sphère de densité électronique constante et équivalente à la charge d'un électron. Il suit l'électron dans ses déplacements et, par conséquent, tient compte de l'échange : c'est là toute la différence entre la méthode HF et celle de Hartree.

En outre, la résolution de l'équation HF appliquée à une fonction de départ ψ^0 donne une nouvelle fonction ψ^1 et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente à l'ordre n , lorsque $\psi^n \equiv \psi^{n-1}$ [10, 11]. Après convergence, l'énergie est à son minimum

et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le nom de cette méthode. Celle-ci est également variationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte

$$\psi_0: E(\psi) \geq E_0(\psi)$$

L'énergie totale est la somme de l'énergie cinétique et de trois termes d'énergie potentielle.

$$E_{tot} = E_{cin} + E_{ne} + E_{coul} - E_x \quad (I.12)$$

Avec $E_{cin} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \Delta^2 \psi_i(r) dr$

$$E_{ne} = \int v(r) \rho(r) dr \quad (I.13)$$

$$E_{coul} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} dr' dr \quad (I.14)$$

$$E_x = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k}^N \iint \frac{\psi_i^*(r)\psi_k^*(r')\psi_i(r')\psi_k(r)}{|r'-r|} dr' dr \quad (I.15)$$

E_{ne} c'est l'énergie potentielle classique d'une densité de charge $\rho(r)$ dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$. E_{coul} est une énergie potentielle due à la répulsion électronique entre deux électrons occupant les positions r et r' . La dernière contribution à l'énergie potentielle est un terme d'échange E_x inexistant en mécanique classique. Dans cette méthode, la « self-interaction » désignant l'interaction de l'électron avec lui-même s'annule du fait de son inclusion dans le potentiel $j(r)$ et dans l'opérateur d'échange k . Les méthodes HF considèrent que l'électron est dans un champ moyen des N électrons [12, 13]. Le fait d'annuler cette « self-interaction » est un avantage de la méthode Hartree-Fock par rapport à la DFT. Par ailleurs, l'échange entre deux électrons de même spin est bien décrit par une séparation spatiale (répulsion coulombienne). De plus, deux électrons voisins peuvent être de spins opposés (up $\uparrow$ et down $\downarrow$). La méthode Hartree-Fock ne schématise pas la répulsion entre ces deux, par conséquent, il s'agit de la même interprétation pour les paires d'électrons de même spin et de spin différents. L'énergie se trouve généralement supérieure à la valeur exacte. De ce fait l'énergie de corrélation E_{corr} représentant la différence entre l'énergie exacte $E_{exactes}$ et celle d'HF E_{HF} , est une quantité négative :

$$E_{corr} = E_{exactes} - E_{HF} \quad (I.16)$$

E_{corr} sera considérée comme une mesure de l'erreur introduite par l'approximation HF. Comme il y a un trou d'échange excluant les électrons de même spin dans la même région d'espace, un autre trou peut aussi exister pour les électrons de spins opposés, et vu l'application

du principe d'exclusion de Pauli, le trou de corrélation (« trou de Coulomb ») sera plus petit que celui d'échange.

Cependant, il existe deux types de corrélation, suivant la manière de séparer les électrons :

- Une corrélation dynamique à courte distance, due à la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs.
- Une corrélation non dynamique, dite statistique, liée à l'existence de déterminants de Slater relativement dégénérés en énergie. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut pas être décrit par un seul déterminant de Slater.

I.2.5 Approximation LCAO

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduit à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

D'une façon générale, la méthode L.C.A.O. (Linear Combinaison of Atomic Orbitals) proposée par Mulliken en 1941 [14] montre que chaque orbitale moléculaire peut se développer en une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (A.O.). L et k orbitales moléculaires doublement occupées sont de la forme :

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad i = 1, 2, \dots, K \quad (\text{I.17})$$

Il s'agira de déterminer les coefficients $C_{\mu i}$. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à N électrons, est construit à partir des $N/2$ orbitales de plus basses énergies.

La méthode HF possède deux variantes : l'approche Hartree-Fock restreint ou RHF de l'anglais (« Restricted Hartree-Fock ») et l'approche Hartree-Fock non restreint ou UHF de l'anglais Unrestricted Hartree-Fock [15, 16]. Le premier formalisme qui concerne les systèmes à couches dites *fermées* contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale. Le second formalisme concerne les systèmes à couches dites *ouvertes* et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin et . Cette approche est plus coûteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales α (spin up) et β (spin down). Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et

demande plus de temps de calcul. Concernant la méthode HF, les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen créé par l'ensemble des électrons. L'électron se trouve sans interaction avec l'électron voisin, ce qui est un inconvénient de cette méthode. D'autres méthodes viennent remédier à ce problème de manque de corrélation.

I.2.6.Approximation “Post-Hartree-Fock” (Post-HF)

Le problème principal de la méthode Hartree-Fock est qu'elle ne tient pas compte de la corrélation instantanée de deux électrons. Chaque électron est traité individuellement dans le potentiel moyen des autres électrons. Donc quoi que l'on fasse, l'énergie HF aura une limite inférieure qu'elle ne passera jamais et sera strictement supérieure à l'énergie exacte E_0 . La différence d'énergie $E_{HF} - E_0$ est appelée énergie de corrélation E_{corr} L'objet des méthodes post-HF est de réduire cette lacune d'Hartree-Fock en estimant au mieux E_{corr} et le but de prendre en compte les effets de corrélation absents dans l'approche de type HF. Cette approximation fait appel à des fonctions d'ondes corrélées, solution du problème à N électrons sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater.

Il existe un grand nombre de solutions post-HF [17] . On distingue essentiellement deux catégories :

- les méthodes perturbatives dont on citera la méthode Møller-Plesset (MP) ; au second ordre (MP2) ; puis les méthodes MP3 et MP4 plus sophistiquées et par suite plus gourmandes.
- les méthodes dites **multi-configurationnelles** dont on citera la méthode d'interaction de configurations (CI) et les méthodes MSCF « Multi Configuration Self Consistent Field ». Elles sont présentées ici à titre informatif afin de donner au lecteur une vue d'ensemble des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger basées sur la fonction d'onde.

Il est à noter, que ces dernières ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires comme les complexes à transition de spin. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité nanoélectronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [13, 18, 19].

➤ Interaction de configurations (CI)

Cette méthode corrige celle de Hartree-Fock en introduisant la fonction d'onde totale de façon plus étendue, plus précise. L'idée est d'introduire l'interaction électronique en définissant de nouvelles orbitales fictives *virtuelles* et de les ajouter aux orbitales réelles occupées telles qu'elles sont définies dans la méthode HF. Ceci est la signification du terme *configuration*. Ensuite, On autorisera les électrons qui se trouvaient dans les orbitales réelles à occuper ces orbitales virtuelles. Ce qui veut dire, en fait, qu'on introduit des excitations. D'où le terme *interaction*. Tout comme la fonction d'onde d'HF, ces nouveaux états seront eux aussi décrits par des déterminants de Slater. La nouvelle fonction d'onde sera alors la combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater.

➤ Méthode des perturbations Møller-Plesset (MP)

Le principe de la méthode des perturbations est relativement simple. Il consiste à séparer un problème particulier en une partie connue que l'on sait exactement résoudre et une petite perturbation. Christian Møller et Milton Spinoza Plesset [20], en 1934, ont adapté ce principe à l'équation de Schrödinger. La partie connue du problème est l'Hamiltonien de Hartree-Fock qu'on sait maintenant résoudre, et que l'on notera.

I.3. Théorie de la fonctionnelle de densité DFT

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT « Density Functional Theory », est une méthode de la chimie quantique où ces bases ont été posées en 1927 par Thomas [21] et Fermi [22] qui calculent l'énergie d'un atome en exprimant son énergie cinétique en fonction de la densité. Cette théorie venant compléter les méthodes HF et Post HF et elle présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, sur tout en chimie et science des matériaux.

- D'abord, elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.
- L'aspect mono-électronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde.

Aussi, cette méthode utilise la fonctionnelle de densité électronique ρ du système comme variable fondamentale définissant l'énergie [23], tandis que dans le cas des méthodes HF, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde Ψ .

➤ Densité électronique

Nous avons considérés précédemment les électrons comme étant des particules indissociables. Or, en tant que particule isolée, l'électron ne peut pas être localisé : nous devons parler plutôt de sa probabilité de présence dans un élément de volume, définissant ainsi la densité électronique. Les électrons sont considérés dans leur ensemble (nuage électronique) et la densité électronique localisera les régions de l'espace où les électrons sont les plus probables. Cette probabilité de présence sera définie comme étant l'intégrale multiple du carré de la fonction d'onde. Il s'agit d'une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x, y, z). Cette quantité Par ailleurs, la densité électronique est riche d'informations et d'après E. Bright Wilson (1965) : « *La connaissance de la densité électronique est tout ce dont nous avons besoin pour une détermination complète des propriétés moléculaires* ». D'après l'importance de la densité électronique, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Citons l'approche de Thomas-Fermi, la DFT a été développée en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, Kohn et Shan [24] consistant à exprimer toutes les contributions à l'énergie électronique totale en termes de densité électronique s'annule à l'infini ; intégrée sur tout l'espace, elle est égale au nombre total d'électrons. $N: (r \rightarrow \infty) = 0$ et $\int \rho(r) dr = N$

I.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

➤ Premier théorème de Hohenberg-Kohn

« *Toute quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la seule densité électronique de l'état fondamental* ». Ce théorème consiste à justifier théoriquement la relation entre le potentiel et la densité électronique. A une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique $V_{ext}(r)$. Pour un système à N électrons (positions R_α , charges nucléaires Z_α), l'Hamiltonien pourra être construit à partir de la densité électronique $\rho(r)$, permettant ainsi de connaître la fonction d'onde ψ_{fond} et l'énergie fondamentale E_{fond} propre du système. Alors, l'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ sera donc une fonctionnelle de la densité électronique.

➤ Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn

« *La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système dans un potentiel externe donné peut être obtenue par la minimisation de la fonctionnelle d'énergie* ».

Ce dernier se base sur le principe variationnel, **Hohenberg** et **Kohn** ont montré que toute énergie $E(\Psi)$, satisfaisant les limites nécessaires $\rho(r) \geq 0$ et $\int \rho(r) dr = N(r)$ et qui est associée à un

potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, est toujours supérieure ou égale à celle de l'état fondamental $[\rho(r)]$. Dans ce cas, l'énergie de l'état fondamental s'écrit sous la forme :

$$E[\rho(r)] = T'[\rho(r)] + E'_{xc}[\rho(r)] + \int V_{ne}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j \quad (I.18)$$

$\int V_{ne}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction électrostatique électron-noyau

$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}} dr_i dr_j$ correspond à la répulsion électrostatique électron-électron.

$T'[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction répartie en :

- Échange dû à l'anti-symétrisation de la fonction d'onde,
- Corrélation « statistique » qui se définit comme étant l'échange des électrons de niveaux d'énergie quasi dégénérées,
- Corrélation « dynamique » qui consiste à minimiser l'énergie des électrons,
- Auto-interaction dépendant du terme de répulsion électron-électron.

I.3.2. Théorèmes de Kohn-Sham

« La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction ». L'idée de Kohn et de Sham est d'utiliser un système fictif de N électrons non interagissant, de même densité électronique que le système en interaction, et de remplacer ainsi le terme $T'[\rho(r)]$ par le terme $T[\rho(r)]$ représentant l'énergie cinétique du gaz d'électron sans interaction. Cette correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système sans interaction a en fait plusieurs conséquences, parmi les quelles le passage d'une description, basée sur la fonction d'onde à N électrons, à une autre avec N fonctions d'ondes mono-électroniques. Pour décrire l'état fondamental électronique, Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron [24]. La résolution de ces dernières, appelées équations de Kohn-Sham, permet par conséquent de minimiser l'énergie $E[\rho(r)]$. Elles sont couplées par la densité électronique $\rho(r) = \sum_i \Psi_i(r)\Psi_i^*(r)$ incluse dans la solution obtenue d'une façon itérative.

Afin d'augmenter les orbitales en terme de base de fonction d'onde, différentes bases peuvent être utilisées. Une fois ces dernières choisies, les orbitales sont utilisées pour déterminer la meilleure densité ρ au travers du cycle auto-cohérent.

I.3.3. Formulation de l'échange et de corrélation

La densité de spin $\rho_2(r_1, r_2)$ représente la probabilité de trouver deux électrons avec des spins σ_1 et σ_2 quelconques dans deux éléments de volume dr_1 et dr_2 .

$$\rho(r_1, r_2) = N(N-1) \int |\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{I.19})$$

Concernant les fermions chargés tels que les électrons, la probabilité de trouver l'électron 1 en r_1 est largement dépendante de la position de l'électron 2 : nous dirons que leurs mouvements sont corrélés, mais la nature des fermions fait que les électrons se repoussent à cause de la répulsion Coulombienne. Le principe de Pauli ainsi que la corrélation inter électronique interdisent la présence des électrons de spin $\sigma = \pm 1/2$ dans la même région de l'espace au moyen du trou d'échange-corrélation (XC). Le terme « trou » représente la diminution de la densité électronique en r_2 liée aux interactions électron-électron non classiques. La probabilité d'occupation spatiale s'écrit alors

$$\rho(r_1, r_2) = \rho(r_1) \rho(r_2) + \rho(r_1) \rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2) \quad (\text{I.20})$$

Où le premier terme correspond à l'interaction coulombienne entre deux densités électroniques comme celle décrite dans l'approximation de Thomas-Fermi, alors que le deuxième terme représente l'interaction d'une densité électronique avec celle d'un trou d'échange-corrélation. La matrice densité est ainsi définie et normalisée pour les paires d'électrons r_1 et r_2 de spins respectifs σ_1 et σ_2 .

$$\sum_{\sigma_1 \sigma_2} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \rho(r_1, r_2) = N(N-1) \quad (\text{I.21})$$

Par la suite, la densité du trou d'échange-corrélation peut s'exprimer sous la forme

$\rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)$:

$$\begin{aligned} V_{ee} &= \frac{1}{2} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} \\ &= \frac{1}{2} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} + \frac{1}{2} \int \int d^3r_1 d^3r_2 \frac{\rho(r_1) \rho_{xc}^{trou}(r_1, r_2)}{|r_1 - r_2|} \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

$$V_{ee} = U + E_{xc}$$

On note, U c'est le terme d'énergie électrostatique et E_{xc} celui d'échange corrélation qui est définie comme étant l'interaction d'une densité électronique avec celle probabiliste d'un trou d'échange-corrélation. Ainsi, un autre paramètre peut également être introduit qui permet de définir l'amplitude de la corrélation λ .

En outre, Pour $\lambda = 0$, la corrélation est nulle et il n'y a pas d'interaction sur le système, alors que pour $\lambda = 1$, le système sera entièrement corrélé. La densité de probabilité s'écrit alors :

$$\rho_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) = \rho_\sigma(r_1) n_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2) \quad (\text{I.23})$$

$n_\lambda(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2)$ est la probabilité de trouver un électron de spin σ_2 dans le volume élémentaire d^3r_2 en r_2 pourvu qu'un électron de spin σ_1 soit dans le volume d^3r_1 en r_1 .

I.3.4.Approximations en DFT

Les fonctionnelles les plus utilisées en DFT sont choisies parmi trois types :

➤ Approximation locale de la densité (LDA)

La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc. Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques physiques du trou d'échange-corrélation. Elle se base sur les idées de Bloch et sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc}[\rho(R)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(r) d^3r \quad (\text{I.24})$$

où ε_{xc} représente la densité d'énergie d'échange-corrélation par quasi-particule. Elle se répartit en deux termes E_x et E_c pour l'échange et la corrélation respectivement. Cette répartition permet d'utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [25] pour le gaz homogène d'électrons :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = -\frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{4/3} \quad (\text{I.25})$$

A partir de concept de LDA (local density approximation), il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale d'un système inhomogène. On note aussi, que cette énergie concernant un gaz uniforme d'électrons n'est pas déterminée exactement. Cependant, certaines expressions approchées permettent de décrire les densités électroniques faibles ou élevées. Cette approximation considérée localement permet de décrire correctement les systèmes ayant une densité électronique variant faiblement dans l'espace. Par ailleurs, LDA présente des inconvénients : certaines grandeurs sont surestimées comme les énergies de cohésion et d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons. La LDA traite

l'échange localement, alors que la méthode HF traite sur tout le système rendant cette dernière mieux adaptée à ce genre de problème. D'un autre côté, Pour un système à spin polarisé, on utilise les mêmes hypothèses en se servant de la densité de l'énergie d'échange-corrélation du gaz à spin polarisé.

$$\epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \int dx \rho \epsilon_{xc}^{HEG}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \quad (I.26)$$

On appelle cette approximation l'Approximation de densité à spin local **LSDA** (Local Spin Density Approximation) et l'implémentation de cette méthode à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local **LSDFT**. Cette approximation donne de bons résultats sur les systèmes ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace. Par contre, elle possède un mauvais comportement asymptotique qui entraîne une mauvaise description des systèmes ioniques et une description erronée des dissociations.

La fonctionnelle LDA donne de bons résultats pour les géométries, toutefois les distances des liaisons impliquées dans des liaisons hydrogènes sont généralement trop courtes. Il se peut que, dans certains cas, que la fonctionnelle LDA donne un état de transition comme un minimum. De plus, au contraire de la méthode Hartree-Fock, la LDA surestime les énergies de liaison, par contre, les fréquences de vibrations sont généralement assez bonnes [18].

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité ρ varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock. Mais, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self-interaction. Il a été également noté que :

- ❖ Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent,
- ❖ Les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la **LDA** sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour des électrons de spin opposé.

Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent des propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

➤ L'approximation non-locale du gradient généralisé GGA

Afin d'améliorer des fonctionnelles d'échange-corrélation, une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles dites non-locales prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient d'où le nom « *Generalized Gradient Approximation* ». L'extension de cette méthode est alors de permettre que ce terme dépend de dérivées de la densité électronique de plus haut ordre.

On écrit en général sous la forme :

$$E_{xc}[(\rho(r))] = \int \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (I.27)$$

Où E_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de E_{xc} . Les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + E_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (I.28)$$

Le problème de la LDA était l'échange ; une attention particulière sera donnée au développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA} - \int F(s(r)) \rho^{4/3}(r) dr \quad (I.29)$$

où F étant la fonction du gradient réduite :

$$s(r) = \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho^{4/3}(r)} \quad (I.30)$$

De nombreuses fonctionnelles GGA ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Les fonctionnelles d'échange les plus connues et les plus utilisées on peut citer celle Becke (B88) [26] et de Perdew et Wang (PW91) [27] .. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [28, 29] , de Lee, Yang et Parr (LYP) [30] et de

Perdew et Wang (PW91) [31] . Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

➤ Fonctionnelles hybrides pour le calcul moléculaire

Les fonctionnelles les plus utilisées de nos jours ce qu'on appelle les fonctionnels hybrides : on ajoute un certain pourcentage de l'énergie d'échange Hartree-Fock à EXGGA , EXHF étant calculable de manière exacte et le pourcentage étant empirique. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF; c'est la fonctionnelle « half and half» .Parmi ces méthodes mixtes, la méthode B3LYP est très utilisée par les chimistes, B3LYP signifie que l'énergie d'échange est calculée par la méthode de Becke à trois paramètres et les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient par la méthode de Lee, Yang et Parr , mais on rencontre aussi B3PW91, B3LYP ou encore PBE. L'énergie totale d'échange corrélation de B3LYP peut être représentée par l'équation suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha)E_X^{LSDA} + \alpha E_{XC} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1 - C)E_C^{LSDA} \quad (I.31)$$

avec $a=0.2$, $b=0.72$ et $c=0.81$. Les paramètres a , b et c sont des quantités semi empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules. Cette fonctionnelle donne des résultats remarquablement précis sur un grand nombre de systèmes [32] .

I.3.5. Bases utilisées dans le calcul moléculaire

Dans cette partie, nous allons décrire les fonctions de base ou orbitales atomiques les plus utilisées qui sont :

- Les orbitales de type Slater ou STO « Slater Type Orbitals » [33] .
- Les orbitales de type Gaussienne ou GTO « Gaussian Type Orbitals » [34] .
- Les fonctions de base numérique.
- Les ondes planes.

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

$$\chi^{STO} = (r, \theta, \phi) = N Y_{l,m} r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (I.32)$$

Où N étant le facteur de normalisation. n , l et m sont les nombres quantiques. Y_l^m sont les fonctions harmoniques usuelles décrivant la partie angulaire de la fonction. Ces fonctions présentent une décroissance correcte avec r de type exponentiel. Pour les orbitales de type gaussienne, chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position $\mathbf{R}_A$. Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques (OA) correspondant aux solutions des équations HF pour les atomes isolés.

$$\chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = P(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \sum_p d_{p\mu} g_p(\alpha_{p\mu}, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|) \quad (\text{I.33})$$

avec g_p et $P(r)$ définis par : $g_p(\alpha, r) = e^{-\alpha r^2}$ $P(r) = e^{-\alpha r}$

$$P(r) = cx^n y^m z^l$$

Les gaussiennes de type s, p, d, etc. ... ne sont que les solutions du polynôme de degré 0, 1, 2, etc. La partie angulaire de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable et la partie radiale est une combinaison linéaire de gaussiennes primitives, notées g_p . Selon que les différents paramètres nécessaires à l'expression des GTO, les coefficients $d_{p\mu}$ et les exposants $\alpha_{p\mu}$ de la contraction, ainsi que ceux du polynôme sont fixés, ils définiront la base du travail.

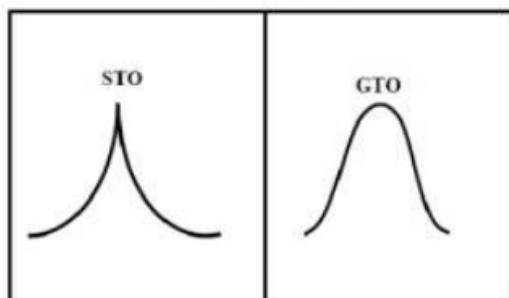


Figure I.1: Comparaison entre une STO et une GTO

Même si la base est qualifiée de minimale, elle permet de décrire tous les électrons dans un atome. Nous pouvons définir les bases suivantes selon les fonctions harmoniques ξ :

- La base simple- ζ ou SZ lorsqu'il s'agit d'une seule contraction,
- La base double- ζ ou DZ lorsqu'il s'agit de deux contractions,
- La base triple- ζ ou TZ dans le cas de trois contractions,

La DZ est en fait construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision. Encore, il existe aussi les orbitales de valences « *Split-Valence* » (SV) construites en augmentant le nombre de fonctions de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur. Des fonctions de polarisations peuvent être ajoutées

permettant d'accroître la qualité des résultats. Elles serviront à décrire la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

Les bases désignées par Pople sont de type SV, caractérisées par :

- n -ijG pour les bases DZ,
- n -ijkG pour les bases TZ.

n étant le nombre de primitives pour les orbitales internes alors que i , j et k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence. Une fonction de polarisation ajoutée donnera une notation n -ijG**.

On note que la DFT permet d'obtenir le résultat à plus faible coût. Elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines, de telle sorte que cette méthode est très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Il est à remarquer au cours ces dernières années, que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (semi-conducteurs, métalliques, ioniques, organométalliques, organique, hybrides, métaux de transition...), pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, densité électronique, potentiel électrostatique, analyse topologique ...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

I.3.6. Succès et limites de la DFT

Historiquement, la description de système chimique par la mécanique quantique a commencé par un formalisme très peu intuitif au début du XXème siècle. En effet, la fonction d'onde est un concept difficile à concevoir pour le cerveau humain habitué à des espaces à trois, voir quatre dimensions (la fonction d'onde en possède 4N). Pourtant, c'est dans ce cadre à priori peu propice que s'est développée une théorie puissante: le formalisme Hartree-Fock. Les équations de Hartree-Fock, ou *ab initio*, négligent l'énergie de corrélation mais peuvent être résolue d'une manière exacte au prix d'une coûteuse méthode de calcul de l'énergie d'échange inter-électronique. Des variantes utilisant des paramètres expérimentaux, les méthodes semi-empiriques, permettent d'améliorer les résultats et d'alléger les calculs, mais malgré tout le concept de fonction d'onde reste difficile d'accès et les systèmes étudiés de taille moyenne voire petite (molécules organiques, complexes peu importants ou systèmes très symétriques). D'un autre côté, et malgré des tentatives infructueuses dans les années 20, une approche conceptuellement simple basée sur la densité électronique a été plus longue à émerger. En effet, il a fallu les théorèmes de Hohenberg et Kohn, en 1964, pour que la DFT prenne son essor. A

titre de comparaison, les premières méthodes semi-empiriques ont été mises au point à partir des années 60.

La DFT stipule que la connaissance de la densité électronique de l'état fondamental d'un système chimique revient à connaître l'équivalent de sa fonction d'onde et du potentiel de ses noyaux. Les équations de Kohn-Sham fournissent un outil de travail exact pour évaluer l'énergie d'un tel système chimique, mais l'exactitude en question est confrontée à un problème majeur : aucune expression exacte pour évaluer le potentiel d'échange-corrélation n'a été trouvée à ce jour. Néanmoins, des approximations satisfaisantes ont été proposées et permettent déjà d'obtenir des résultats satisfaisants pour de nombreux systèmes chimiques. L'approche locale ou "semi-locale" (le gradient de densité est techniquement estimé par l'exploration de la densité autour du point considéré) utilisée pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation permet de simplifier considérablement l'effort numérique par rapport au formalisme *ab initio*. Grâce à cette simplification dans la méthode de calcul, des systèmes bien plus importants peuvent être étudiés, et ce avec une précision parfois meilleure qu'avec les méthodes semi-empirique. Bien sûr, la DFT comporte encore des lacunes, notamment dans le cadre des états excités, mais elle a apporté une approche un champ très dynamique de la recherche actuelle en chimie théorique.

References:

- [1] Schrödinger, E. The Schrödinger equation. *Phys Rev.* 1926, 28, 1049-70.
- [2] Atkins, P. The kinetic theory of gases. *Physical chemistry*, 4th edition. Oxford University Press, Oxford. 1990, 730.
- [3] Born, M., Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik.* 1927, 389, 457-84.
- [4] Hartree, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press, 1928, Vol. 24, pp. 89-110.
- [5] Slater, J.C. Cohesion in monovalent metals. *Physical Review.* 1930, 35, 509.
- [6] Slater, J.C. Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. In: *Advances in quantum chemistry*, Elsevier, 1972, Vol. 6, pp. 1-92.
- [7] Pauli, W. The connection between spin and statistics. *Physical Review.* 1940, 58, 716.
- [8] Levy, M. Electron densities in search of Hamiltonians. *Physical Review A.* 1982, 26, 1200.
- [9] Slater, J.C. *Quantum Theory of Molecular and Solids. The self-Consistent Field for Molecular and solids.* 1974, 4.
- [10] Rivail, J. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, inter-Editions. Editions du CNRS: Paris. 1989.
- [11] Szabo, A., Ostlund, N.S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Courier Corporation, 2012.
- [12] Dreizler, R.M., Gross, E.K. *Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [13] Paulsen, H., Trautwein, A.X. Density functional theory calculations for spin crossover complexes. In: *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, Springer, 2004, pp. 197-219.
- [14] Mulliken, R.S. Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I. *The Journal of chemical physics.* 1955, 23, 1833-40.
- [15] Slater, J.C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review.* 1951, 81, 385.
- [16] Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *CANADIAN JOURNAL OF PHYSICS.* 1980, 58, 1200-11.

- [17] Baer, T., Ng, C.-Y., Powis, I. structure, energetics, and dynamics of organic ions, Wiley, 1996.
- [18] Chermette, H. Density functional theory: a powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry. *Coordination chemistry reviews*. 1998, 178, 699-721.
- [19] Yi, S.S., Reichert, E.L., Holthausen, M.C., Koch, W., Weisshaar, J.C. Crossed-beam study of Co^+ (3F_4) $^+$ propane: Experiment and density functional theory. *Chemistry—A European Journal*. 2000, 6, 2232-45.
- [20] Møller, C., Plesset, M.S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*. 1934, 46, 618.
- [21] Thomas, L.H. The calculation of atomic fields. In: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1927, Vol. 23, pp. 542-8.
- [22] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*. 1928, 48, 73-9.
- [23] Kohn, W. Density functional theory: fundamentals and applications. *Highlights of condensed matter theory*. 1985, 2, 1-15.
- [24] Kohn, W., Sham, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 1965, 140, A1133.
- [25] Dirac, P.A. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1930, Vol. 26, pp. 376-85.
- [26] Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. 1988, 38, 3098.
- [27] Perdew, J.P. Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. *Electronic structure of solids' 91*. 1991, 11.
- [28] Perdew, J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical review B*. 1986, 33, 8822.
- [29] Perdew, J.P. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical review B*. 1986, 34, 7406.
- [30] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*. 1988, 37, 785.
- [31] Becke, A.D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics*. 1993, 98, 1372-7.

- [32] Barone, V. Inclusion of Hartree-Fock exchange in the density functional approach. Benchmark computations for diatomic molecules containing H, B, C, N, O, and F atoms. Chemical physics letters. 1994, 226, 392-8.
- [33] Ceperley, D.M., Alder, B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters. 1980, 45, 566.
- [34] Ditchfield, R., Hehre, W.J., Pople, J.A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. The Journal of chemical physics. 1971, 54, 724-8.

Chapitre II :

Aperçu général sur l'argile

Les minéraux argileux

Introduction

Le terme « argile » définit avant tout une classe granulométrique dont les particules présentent un diamètre inférieur à 2 μm . Ces matériaux naturels sont essentiellement composés de phyllosilicates, des minéraux structurés en feuillets qui leur confèrent des propriétés physico-chimiques uniques. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons particulièrement à l'interaction entre deux minéraux contrastés : la kaolinite, stable et peu réactive, et la montmorillonite, caractérisée par sa grande capacité d'hydratation et de gonflement.

L'objectif de cette étude est de passer d'une description qualitative à une modélisation quantitative des interactions entre ces deux phases minérales. Il s'agit d'analyser comment leurs structures respectives influencent le comportement global du mélange, afin de proposer un modèle capable de prédire les propriétés macroscopiques à partir de données microscopiques précises [1].

II.1. Généralité sur argiles

II.1.1. Structure des argiles

Les minéraux argileux sont des silicates d'alumine hydraté, dont les éléments structuraux sont le tétraèdre de silicium, (ion silicium tétra-coordonné, les atomes d'oxygène occupant les quatre sommets du tétraèdre) et l'octaèdre d'aluminium [2].

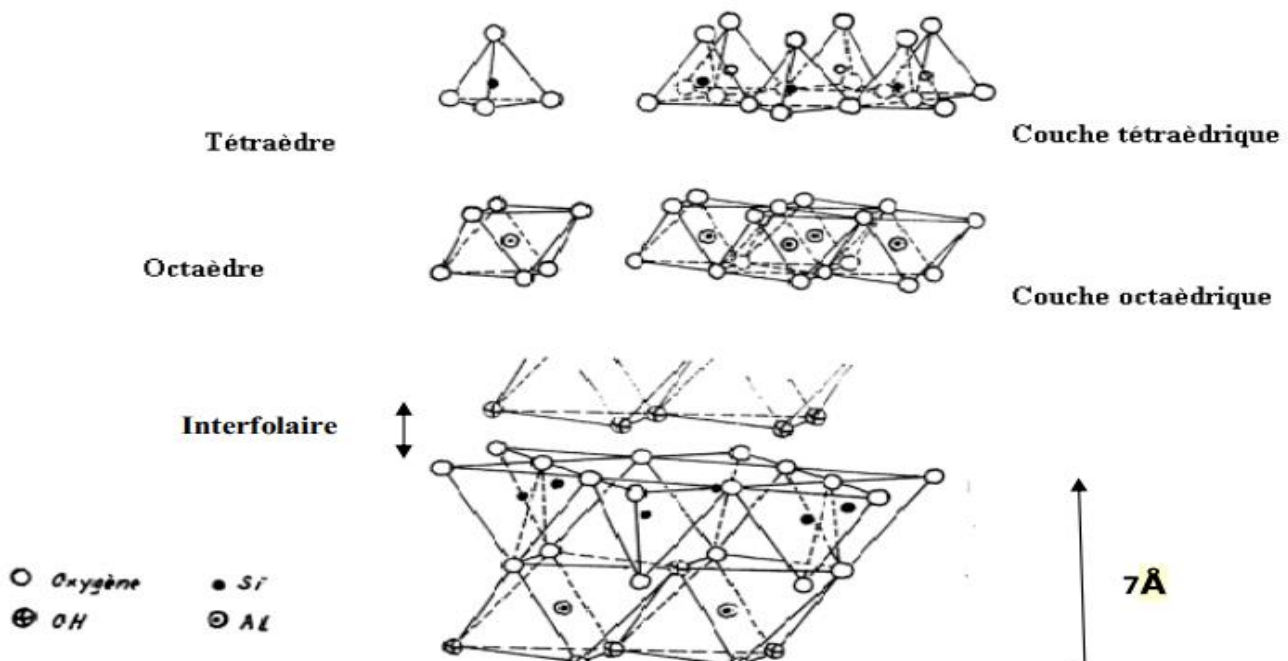


Figure II.1: Structure de la Kaolinite et les principaux éléments entrant dans sa composition

II.1.2. Classification des argiles

La classification des argiles est basée essentiellement sur la structure des feuillets, leur épaisseur (comprise entre 7,10-14 Å), la substitution des couches << octaédrique et tétraédrique >>, et les charges électriques [3].

On distingue trois types, selon l'empilement des couches.:

- Une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T): phyllosilicate 1/1 ou T.O, appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.

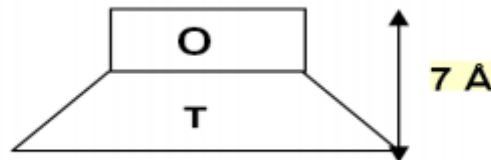


Figure II.2: Schéma du feuillet 1/1

- Une couche d'octaèdres, insérée entre deux couches de tétraèdres: phyllosilicate 2/1 ou T.O.T. appelés aussi série à 10 Å, ce groupe contient les smectites (groupe de montmorillonite).

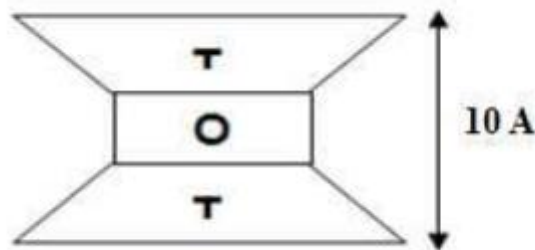


Figure II.3: Schéma du feuillet 2/1

- Un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaires, isolée dans l'espace inter foliaire: phyllithes 2/1/1 ou T.O.T.O. Les feuilles épaisses de 14 Å sont assez fortement liées entre elles.

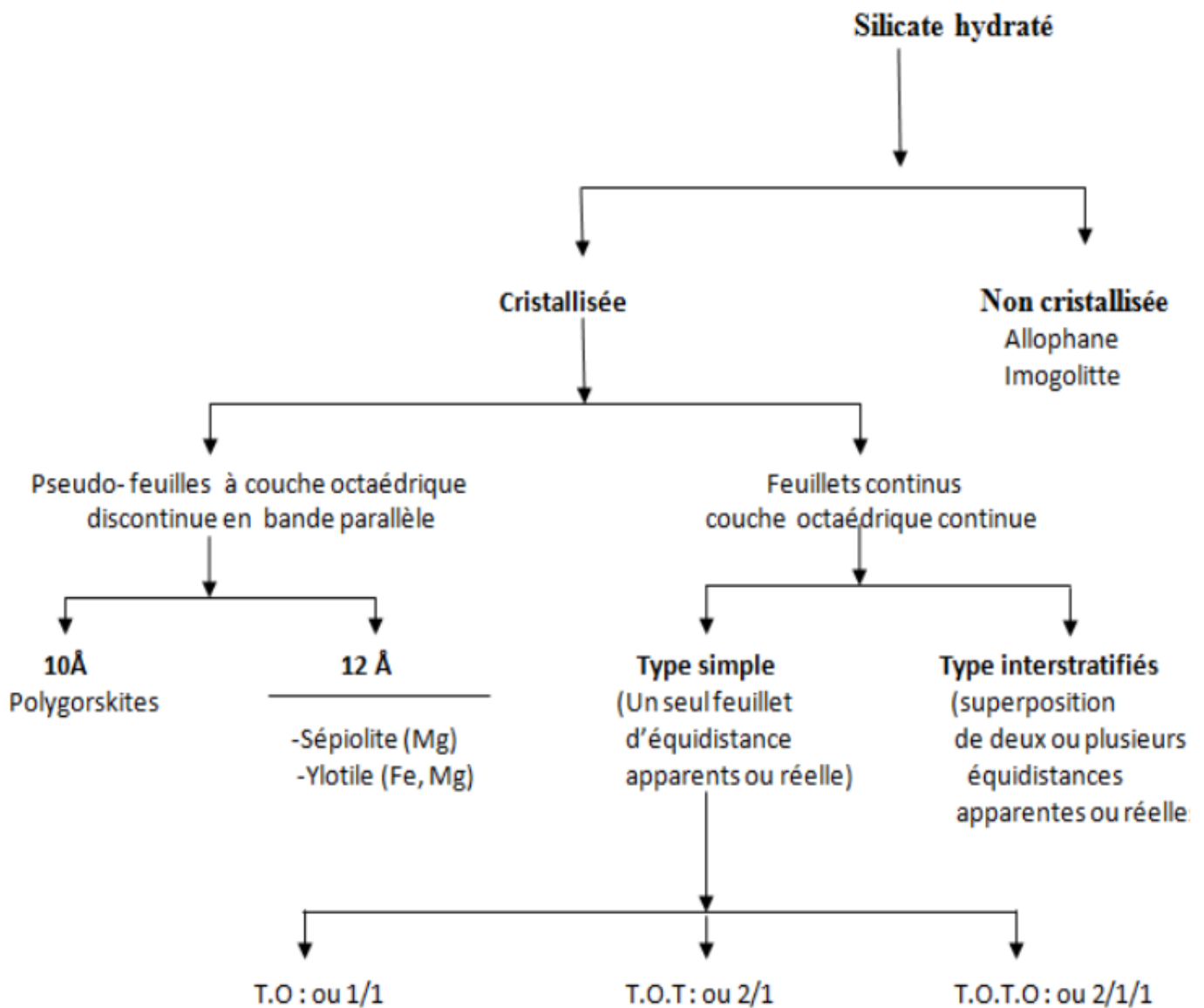


Figure II.4: Classification générale des minéraux argileux (Caillière et al; 1982)

II.1.2.1. Kaolinite

Kaolinite : C'est une phyllosilicate 1/1 sans substitution, le feuillet est neutre. La distance de la surface d'un feuillet à celle du feuillet suivant est de 0,7 nm (7 Å), sa formule est : $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. La première structure Fig.1 de la kaolinite a été donnée par L. Pauling puis de nombreux travaux ont complété sa connaissance. La structure du feuillet de kaolinite est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique qui partagent des anions O_2 . Le feuillet possède deux surfaces basales. L'une est constituée par les ions O_2 des tétraèdres et forment un réseau hexagonal plan avec des cavités situées au-dessus d'un groupe OH appartenant à la couche octaédrique l'autre, correspond à

une face de la couche octaédrique et est constitué par des groupes OH[4].

II.1.2.2.Montmorillonite

La montmorillonite de formule brute $(\text{Na}, \text{Ca})_3(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sa structure a été établie par Hofmann, Endel et Wilm en 1933; elle se compose de deux couches tétraédrique enserrant une couche octaédrique. Les tétraèdres pointent vers la couche octaédrique avec laquelle ils partagent un anion O^{2-} .

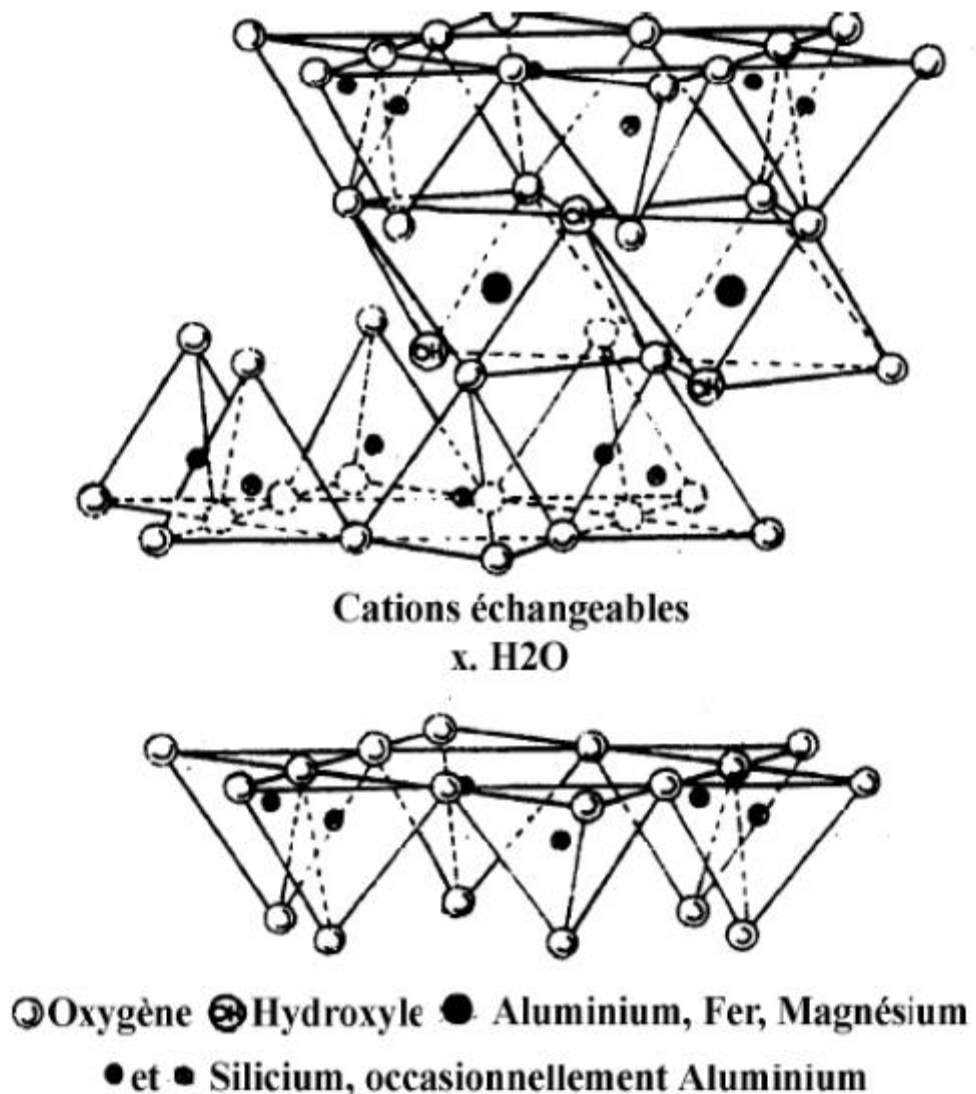


Figure II.5: La structure de la montmorillonite

II.2. Propriétés physicochimiques des argiles

II.2.1. Capacité d'échange cationique

On appelle capacité d'échange cationique (CEC)[5], la quantité totale de cations que celle-ci peut retenir sur son complexe adsorbant, à un pH donné. La CEC est traditionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 g d'argile: mé/100 g.

II.2.2. Surface spécifique

La surface spécifique [6], permet de mesurer le degré de finesse des particules. Lorsque le diamètre diminue, la surface spécifique augmente. C'est une donnée essentielle permettant de caractériser les solides finement divisés et les matériaux poreux. Pour obtenir un critère de comparaison, Les surfaces sont apportées soit à l'unité de volume (rarement utilisé) soit l'unité de masse.

❖ La surface spécifique massique,

Appelée aussi << Aire massique >> représente la surface totale par unité de masse, et on l'exprime généralement en m²/g.

❖ Mesure de surface spécifique

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer la surface spécifique la plus importante, est la méthode d'adsorption de gaz, qui consiste à mesurer à une température donnée la quantité de gaz adsorbé sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connu. La courbe obtenue est appelée l'isotherme d'adsorption.

La méthode la plus connue est la méthode de BET (Brunauer, Emmert et Teller), qui consiste à mesurer la quantité d'azote nécessaire pour disposer une monocouche de molécules d'azote sur cette surface voir Tableau.

Tableau II.2: Capacité d'échange cationique (CEC) et surface spécifique de quelques argiles [7]

Argiles	CEC(Meq/100g)	Surface spécifique totale (m ² /g)
Montmorillonite		
Ca ⁺⁺	80	300
Na ⁺	150	800
Illite	10-40	40-60
Kaolinite	3-15	5-20

II.2.3. Gonflement

Certaines minéraux argileux ont la capacité d'incorporer des molécules d'eau dans leur structure à l'aide de charge des surface argileuse qui peut fixer les molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes, l'incorporation de l'eau est réversible, et dépend de la pression et de la température [8]

II.3. Adsorption

L'adsorption est la fixation de certaines molécules en phase liquide ou gazeuse qui constituent l'adsorbat, sur la surface d'un solide appelée l'adsorbant. Ce phénomène est utilisé pour récupérer des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une diversité de composés toxiques. L'adsorption est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [9].

II.3.1. Type d'adsorption

On distingue deux types [10] d'adsorption:

a- Physisorption :

Ce phénomène est dû à la faible force, du type de Van Der Waals, entre les espèces adsorbées et la surface. Phénomène réversible, elle n'implique aucune énergie d'activation. La chaleur d'adsorption ne dépasse pas 50 KJ/mol.

b- Chimisorption:

L'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grande intensité (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement

à l'adsorption physique), avec une énergie d'interaction entre 100-500 kJ/mol, ce qui rend en général le processus irréversible.

II.3.2. Modélisation de l'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent le tracé de la capacité de fixation (mg/g ou mmol/g), ces isothermes se caractérisent par deux critères [11]:

- ❖ La formation éventuelle d'un plateau de saturation (représente la capacité maximale de saturation).
- ❖ Le point de l'origine de la courbe (représente le critère d'affinité de l'adsorbant pour le soluté), la courbe peut être modélisée par :

a-Modèle de Freundlich

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

q_e : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g ou mmol/g);

C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l);

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

L'équation de Freundlich (1926), ce modèle présente une adsorption de monocouche avec la possibilité d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

b-Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir [12], élaborée en 1918, le modèle le plus simple et basé sur quatre hypothèses:

- l'adsorption est réversible, donc forcément physique.
- tous les sites d'adsorption sont équivalents.
- l'aptitude d'une molécule à s'adsorber sur un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.
- la surface du solide est uniforme, c'est à-dire parfaitement plate à l'échelle microscopique.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir exprime la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration, s'écrit

$$q_e = \frac{K \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

q_m =capacité maximale d'adsorption monocouche

q_e =capacité d'adsorption à l'équilibre,

C_e = concentration en soluté à l'équilibre dans la phase liquide,

K = constante d'équilibre adsorption/desorption (constante d'affinité), le coefficient K dépend de la nature du couple adsorbant-adsorbât.

II.4.Complexes organo-argileux

II.4.1.complexe d'intercalation de la kaolinite :

La kaolinite est toujours considérée comme un minéral inchangeable (Wada, 1961) [13], cependant les études qui ont suivi cette période ont montré que cette argile de type 1/1, peut être intercalé avec K-acétate pour former un complexe d'intercalation de Kaolinite, plus tard, il y a eu plusieurs Travaux sur l'intercalation de différentes molécules organiques, Rausel-Colom et Serratos (1987)[14], ces travaux sont résumés comme suit:

- Les sels des acides organiques de petite masse moléculaire (acétates).
- Les composés qui forment de fortes liaisons d'hydrogène (hydrazine, urée, formamide, acetamide).
- Les molécules de grand moment dipolaire comme Diméthylsulphoxyde (DMSO) et pyridine-N-oxide.
- Les molécules à deux ou plusieurs des propriétés précédentes (acétate d'ammonium et N-methylacetamide)
-

D'autre molécule peuvent être intercalées indirectement, par la substitution avec une molécule intercalée directement (les molécules ci-dessous):

- Composés polaires comme le glycol, acétone, acétone-nitrile et nitrobenzene (Sanchez-Camazano et Gonzalez-Garcia.1963)[15].

- Les bases organique comme les alkyles et les amines aromatique (Wiess

et al;1969)[16].

- Les aminoacides, peptides et leurs sels (Wiess et al;1963)[17].

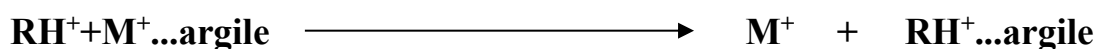
II.4.2.complexe d'intercalation de la montmorillonite

L'importance de la montmorillonite vient de sa capacité d'adsorber une grande variété

de molécules organiques, avec plusieurs mécanismes, l'un de ces mécanismes est basé sur la capacité d'échange cationique (CEC) et la capacité d'adsorption c'est le pontage.

- **Argiles pontée**

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement inter-foliaire. De nombreux travaux sur les argiles pontées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation.



Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organo- argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants [18].

Références

- [1] Interaction solide liquide dans les milieux poreux, Colloque-Bilan Nancy 6-4 Février 1984 Editions Technip .Paris, 1985; 03.
- [2] C.Mathieu,JLozet, Dictionnaire encyclopédique de science du sol, Lavoisier
- [3] André .V, Manuel de sédimentologie, Editions Technip Paris, 1967; 151-152.
- [4] R.Calvet, Le sol: propriétés et fonctions. Constitution et structure phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole, 2003;1:121.
- [5] Jean. S.M, Caractérisation et mise en œuvre des sols argileux destinés aux matériaux de construction cuits, 2002; 30.
- [6] Denis .B, Guide des analyses en pédologie: choix, expression, présentation, interprétation, INRA Paris, 2000 :2; 101.
- [7] B. Velde, Introduction to clay minerals, Chapman and hall(1982).
- [8] Henri. F, Mécanique de fluides et des solides appliquée a la chimie, Lavoisier, 2011: 277.
- [9] M.Moureau, G.Brace, Dictionnaire de pétrole et autre sources d'énergie Editions Technip Paris, 2008; 10.
- [10] D.Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presses polytechniques et universitaires de romandes-Lausanne, 2003; 61.
- [11] G.Crini,P-M.Bado, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires,bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de Franche-Comté, Universitaire de Franche-Comté, 2007; 155.
- [12] C.Friedl, Chimie générale pour ingénieur, Presses polytechniques et universitaires de romandes-Lausanne, 2005; 574.
- [13] S. Yariv,H. Cross, Organo-Clay Complexes and Interactions, Marcel Dekker, 2002:90.

- [14]M.J. Wilson, Rock-forming Minerals: Sheet silicates: clay minerals (second edition), 2012; 21-22.
- [15]H.Abdelwahab A. El-Attar, Chemical and Mineralogical Analysis of Some Soils in the Nile River Basin, University of Wisconsin--Madison, 1970:50.
- [16]F. Bergaya,B.K.G. Theng,Handbook of Clay Science, Elsevier, 2006;313.
- [17]T. Sudo,S. Shimoda,Clays and Clay Minerals of Japan,, Elsevier, 1978;236.
- [18]O.BOURAS, thèse de Doctorat Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation(2003).
- [19]Exon, J.H, A review of chlorinated phenols, Vet. Hum. Toxicol,1984; 26(6): 508.
- [20]A. PICHARD, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS-DRC-01-25590 01DR034.doc, Version1-2 juin 2005:5

Chapitre III :

Polluant Dinitrophenol

III :1. Introduction

Le dinitrophénol (DNP) est un composé organique aromatique dérivé du phénol, caractérisé par la présence de deux groupes nitro ($-\text{NO}_2$). Il est largement étudié en chimie et en biochimie en raison de ses propriétés réactives et de son influence sur le métabolisme cellulaire. Cependant, sa toxicité élevée limite fortement son utilisation et impose des précautions strictes [1].

III :2. Structure et identification chimique

Le DNP est constitué d'un noyau benzénique portant un groupe hydroxyle ($-\text{OH}$) et deux groupes nitro ($-\text{NO}_2$).

Sa formule chimique est : $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ [2]

Isomères principaux :

2,4-dinitrophénol

2,6-dinitrophénol

3,5-dinitrophénol [3]

Ces isomères diffèrent par la position des groupes nitro, ce qui influence leurs propriétés physico-chimiques.

III :3. Propriétés physico-chimiques

Le dinitrophénol se présente sous forme d'un solide cristallin jaune.

Masse molaire : 184,1 g/mol

Faible solubilité dans l'eau

Bonne solubilité dans les solvants organiques

Température de fusion : 112–114 °C [2]

III :4. Propriétés chimiques

Le DNP est plus acide que le phénol en raison de l'effet attracteur des groupes nitro, qui stabilisent l'ion phénolate [4].

Réactions principales :

formation de sels (phénolates)

réactions de réduction ($\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$)

substitutions électrophiles aromatiques

III :5. Synthèse

Le DNP est généralement obtenu par nitration du phénol à l'aide d'acide nitrique en milieu acide :

$\text{Phénol} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Dinitrophénol} + \text{H}_2\text{O}$ [3]

Cette réaction nécessite un contrôle rigoureux des conditions opératoires afin d'éviter les réactions secondaires.

III :6. Applications

Le DNP a été utilisé dans plusieurs domaines industriels :
fabrication de colorants
production de pesticides
industrie des explosifs
Il a également été utilisé comme agent amaigrissant, mais cette utilisation a été interdite en raison de sa toxicité [5].

III :7. Toxicité et effets sur la santé

Effets aigus :
hyperthermie
tachycardie
transpiration excessive
troubles respiratoires
Effets graves :
défaillance des organes
décès en cas d'intoxication sévère
La dose létale est estimée entre 1 et 3 g chez l'adulte [5].
Voies d'exposition :
cutanée
inhalation
ingestion [1]

III :8. Impact environnemental

Le dinitrophénol est considéré comme un polluant dangereux :
persistant dans l'environnement
toxique pour les organismes aquatiques
contamination des sols [3]

III :9. Interaction avec les argiles (Kaolinite et Montmorillonite)

Le DNP peut être adsorbé par les minéraux argileux tels que la kaolinite et la montmorillonite.

Mécanismes d'interaction :

1. Interactions électrostatiques
entre les formes ionisées du DNP et les surfaces chargées des argiles
2. Liaisons hydrogène
entre les groupes hydroxyles du DNP et les surfaces argileuses
3. Adsorption physique
via les forces de Van der Waals

III.10. Optimisation du dinitrophénol

La molécule **DNP** est optimisée avec plusieurs bases (basis set) pour connaître la conformation la plus stable qui correspond à l'énergie minimale.

Tableau III.1: *Energie d'optimisation de la molécule DNP*

Méthode dpn	B3LYP/6-31G
Energie (Hartee)	-716.24060046
Dipôle Moment (Debye)	4.4301

D'après les résultats du tableau III.1, on constate que l'énergie la plus basse est fournie par la méthode B3LYP/6-31G pour les deux cas étudiés. On a donc choisi la structure du **DNP** optimisée avec la base B3LYP/6-31G dans la suite de nos travaux.

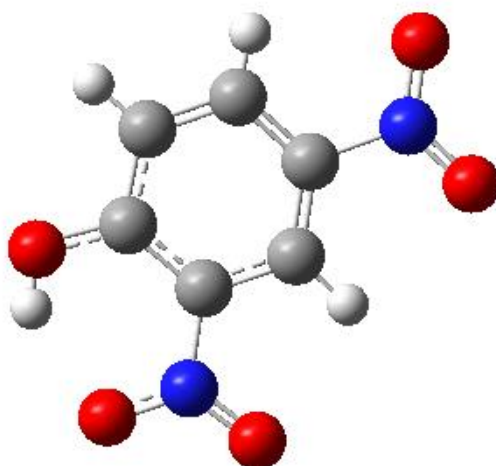


Figure III.1: *La structure de la molécule dinitrophénol optimisée avec la méthode B3LYP/6-31G*

III.10.1. Paramètres structuraux

Tableau III.2: Longueurs de liaison du DNP optimisé avec B3LYP/6-31G

Longueurs de liaison	B3LYP/6-31G		
	DFT	SEMI	RX
O ₁₃ N ₈	1.26628	1.22244	1.21872
O ₁₂ N ₈	1.26605	1.22266	1.21830
O ₁₁ N ₇	1.25779	1.21404	1.22091
O ₁₀ N ₇	1.28685	1.24000	1.23732
O ₉ C ₁	1.35197	1.32754	1.34321
N ₈ C ₄	1.45474	1.46317	1.48380
N ₇ C ₂	1.44223	1.44652	1.44894

Tableau III.3: Angles de valence du DNP optimisé avec B3LYP/6-31G

Angel de Valence	B3LYP/6-31G		
	DFT	SEMI	RX
O ₁₃ N ₈ O ₁₂	123.478	123.865	124.380
O ₁₂ N ₈ C ₄	118.441	118.076	117.623
O ₁₃ N ₈ C ₄	118.081	118.059	117.998
H ₁₄ O ₉ C ₁	110.132	113.846	108.851
O ₉ C ₁ C ₆	117.318	115.628	115.794
O ₁₁ N ₇ C ₂	119.688	119.893	118.980
O ₁₀ N ₇ C ₂	118.342	116.885	117.857
O ₁₀ N ₇ O ₁₁	121.970	123.222	123.160

Tableau III.4: Angles dièdres du DNP optimisé avec B3LYP/6-31G

Angel dièdre (deg)	B3LYP/6-31G		
	DFT	SEMI	RX
O ₁₃ N ₈ C ₄ C ₅	0.014	0.067	-5.250
O ₁₂ N ₈ C ₄ C ₃	0.008	0.060	-4.413
H ₁₅ C ₃ C ₂ N ₇	0.006	0.014	0.005
O ₁₀ N ₇ C ₂ C ₁	-0.003	-0.066	1.950
H ₁₄ O ₉ C ₁ C ₂	0.004	0.134	-11.524
O ₉ C ₁ C ₆ H ₁₇	0.005	0.069	-6.653
O ₁₁ N ₇ C ₂ C ₃	-0.011	-0.053	3.188

L'analyse des paramètres structuraux présentés dans les tableaux III.2, III.3 et III.4 montre que la méthode DFT/B3LYP/6-31G reproduit globalement mieux les données expérimentales (RX) que la méthode semi-empirique (SEMI). En ce qui

concerne les longueurs de liaison, les valeurs obtenues par DFT sont généralement plus proches des résultats expérimentaux, traduisant une description plus précise de la distribution électronique au sein de la molécule. Pour les angles de valence, les écarts observés entre les résultats DFT et les données RX demeurent faibles, ce qui confirme la capacité de cette méthode à représenter correctement l'organisation géométrique des atomes. Les résultats issus de la méthode semi-empirique restent acceptables mais présentent des divergences légèrement plus importantes. Quant aux angles dièdres, les valeurs calculées par DFT sont, pour la plupart, très proches de zéro, indiquant une structure quasi plane du DNP, en accord avec les observations expérimentales. Les différences plus marquées observées pour certaines valeurs expérimentales peuvent être attribuées aux effets cristallins et aux interactions intermoléculaires qui ne sont pas prises en compte lors des calculs effectués sur une molécule isolée. Dans l'ensemble, cette comparaison met en évidence la supériorité de la méthode DFT/B3LYP/6-31G en termes de précision et de fiabilité. Par conséquent, cette méthode constitue le meilleur choix pour la suite de l'étude de la modélisation des interactions entre la kaolinite et la montmorillonite, où une description géométrique précise est indispensable pour l'évaluation correcte des énergies d'interaction et des phénomènes d'adsorption.\

11. Conclusion

Le dinitrophénol est un composé d'un grand intérêt scientifique, notamment pour l'étude des mécanismes bioénergétiques. Toutefois, sa toxicité élevée et ses effets néfastes sur la santé et l'environnement nécessitent une manipulation prudente et une réglementation stricte [1].

Références

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Dinitrophenols, 1995.
- [2] PubChem, 2,4-Dinitrophenol, National Center for Biotechnology Information (NCBI).
- [3] United States Environmental Protection Agency (EPA), Integrated Risk Information System (IRIS), 2007.
- [4] Lewis R.J., Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials, 2004.
- [5] World Health Organization (WHO), International Chemical Safety Cards, 1983.

Chapitre IV:

Résultats et Discussion

IV.1.Introduction

Les argiles minérales sont des matériaux naturels d'un grand intérêt en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques, telles que leur surface spécifique élevée et leur forte affinité pour diverses espèces chimiques. Parmi celles-ci, la kaolinite et la montmorillonite sont les minéraux les plus importants et les plus fréquemment étudiés, présentant des propriétés d'adsorption et de cristallisation intéressantes.

Dans ce travail, nous nous proposons de modéliser l'interaction entre la kaolinite et la montmorillonite par une étude quantitative utilisant le calcul DFT.

Cette méthode permettra de mieux comprendre le mode de liaison entre ces deux minéraux et d'étudier la stabilité structurale.

IV.2.Détails de calcul

La géométrie initiale de la molécule correspond à celle obtenue par l'expérience de diffraction Rx. Les structures sont minimisées par la méthode B3LYP/6-31G à l'aide du logiciel GAUSSIAN 09.

Le résultat final des optimisations géométriques a été visualisé à l'aide des logiciels GaussView (05) et Molden (2). La thèse se compose de trois parties : – L'étude du site d'intercalation correspondant à la position énergétiquement la plus favorable a été réalisée sur deux positions du plan basal à l'aide de la méthode 6-31G. Une optimisation a été effectuée en positions verticale et inclinée pour l'intercalation d'une molécule de DNP. La meilleure structure a été optimisée par le calcul 6-31G. – Nous avons doublé la quantité intercalée en modélisant l'insertion de deux molécules de DNP.

– Après cette modélisation, nous avons étudié l'intercalation d'une molécule de DNP dans deux espèces d'argile, l'kaolinite et la montmorillonite, par un calcul de point unique (SP). Choix du mode de calcul : l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implique deux termes d'énergie : les termes

d'échange et de corrélation, qui rendent compte respectivement de l'interaction électronique et de la corrélation et de l'attraction entre les électrons (cette explication sera justifiée plus loin).

Choix de la base de calcul : ce dernier terme est représenté ici par la base de type 6-31 G. Cette base implique certaines restrictions en termes de calcul du temps d'optimisation.

IV.3. La structure du cluster de kaolinite et de montmorillonite

Constitution de la "panache" Kaolinite et Montmorillonite : La couche de kaolinite se compose d'une couche octaédrique en hydroxydes d'Aluminium (AlOH_3) d'une face d'une couche tétraédrique en silice (SiO_2). Les couches entre elles se stabilisent au travers de liaison à hydrogène entre des Groupes $-\text{OH}$ des facettes octaédriques des Groupes-O basales de la facette tétraédrique [voir figure (IV.1)] .

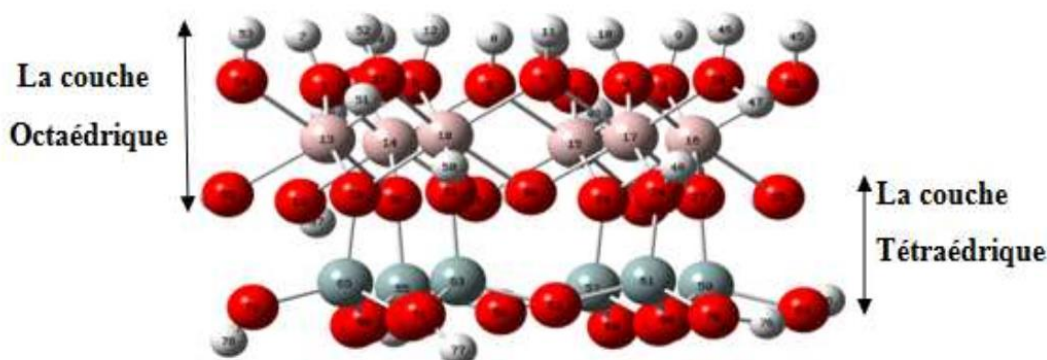


Figure IV.1: Fragment du Cluster de kaolinite

La montmorillonite est constituée de deux couches tétraédriques de silice et d'une couche octaédrique centrale d'alumine. Ces couches sont agencées de telle sorte que les atomes d'oxygène situés au sommet de chaque tétraèdre de silice et ceux du plan OH de la couche octaédrique se trouvent dans le même plan. Les sommets des tétraèdres sont occupés par quatre atomes d'oxygène liés à l'atome de silicium central.

Chapter IV : Résultats et Discussion

Les octaèdres, quant à eux, sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles de la couche octaédrique.

La structure de ce cluster est représentée sur la figure III.2.

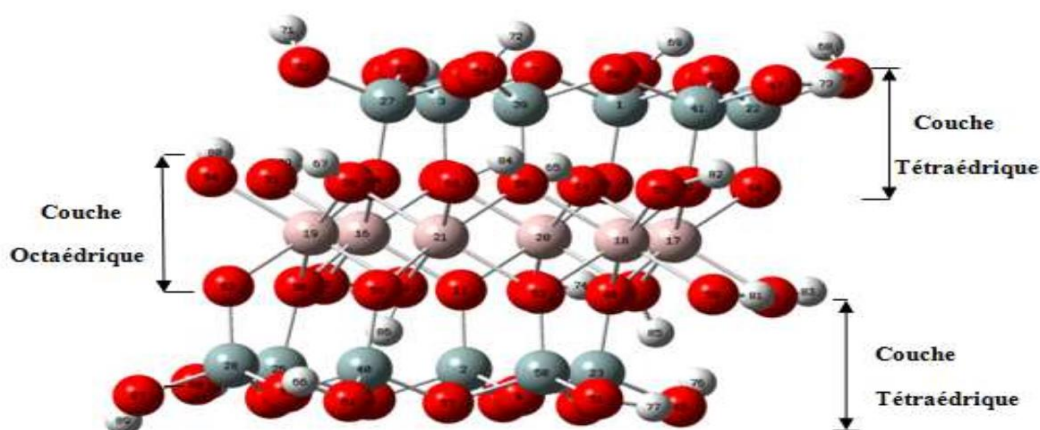


Figure IV.2: Structure du Cludter de montmorillonite montmorillonite

IV.3.1. Résultats et discussions

- La kaolinite : argile du type 1:1 dont la distance basale est $d=7 \text{ \AA}$ (distance inter-feuillets $< 5 \text{ \AA}$) ; on peut augmenter cette distance jusqu'à $10 \text{ \AA}$ par formation d'un complexe intermédiaire d'intercalation [3].

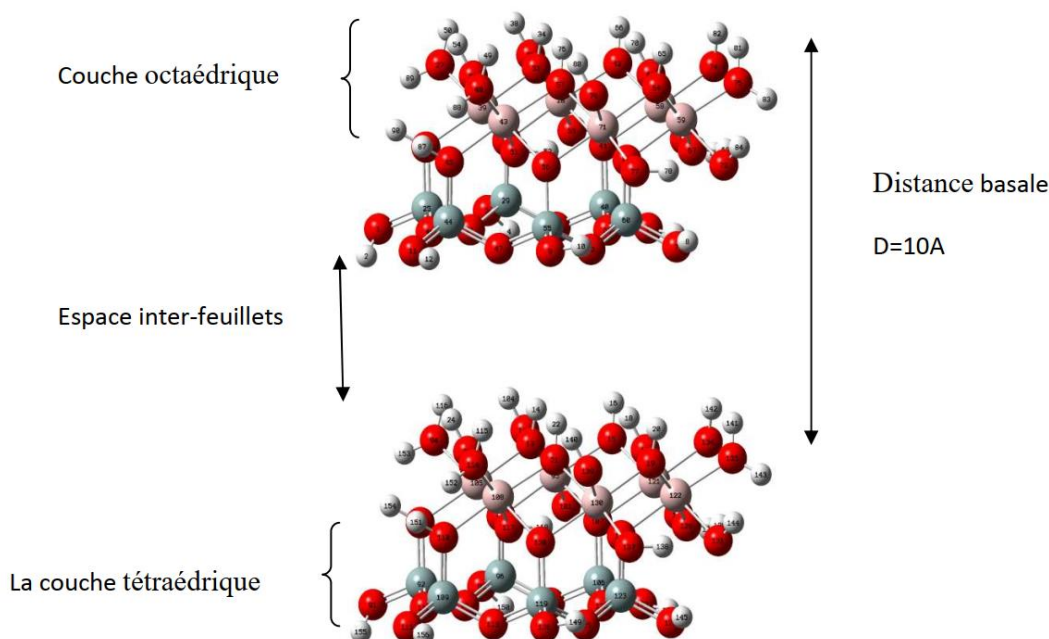


Figure IV.3: Schema de deux feuillets de la kaolinite

Tableau.IV.1: Energie d'optimisation de la molécule kaolinite

Méthode	B3LYP/6-31G
Energie (Hartee)	-11837.31609900
Dipôle Moment (Debye)	57.9323

IV.3.2. L'intercalation d'une molécule de dinitrophénol dans la kaolinite

Dans cette partie, on présente l'intercalation d'une molécule de DNP avec différentes positions et avec les bases 6-31G

IV.3.2.1. Les paramètres structuraux

Tableau.IV.2: Longueurs de liaison du DNP/kaolinite optimisé avec B3LYP/6-31G

Longueurs de liaison	B3LYP/6-31G		
	DFT	SEMI	RX
O ₁₃ N ₈	1.30595	1.24515	1.21872
O ₁₂ N ₈	1.29526	1.22782	1.21830
O ₁₁ N ₇	1.25616	1.20698	1.22091
O ₁₀ N ₇	1.13029	1.26017	1.23732
O ₉ C ₁	1.34676	1.33721	1.34321
N ₈ C ₄	1.39642	1.43966	1.48380
N ₇ C ₂	1.42185	1.43720	1.44894

Tableau.IV.3: Angles de valence du DNP/kaolinite optimisé avec B3LYP/6-31G

Angel de Valence	B3LYP/6-31G		
	DFT	SEMI	RX
O ₁₃ N ₈ O ₁₂	119.819	120.689	124.380
O ₁₂ N ₈ C ₄	121.032	120.536	117.623
O ₁₃ N ₈ C ₄	119.066	118.771	117.998
H ₁₄ O ₉ C ₁	109.322	112.682	108.851
O ₉ C ₁ C ₆	117.632	115.699	115.794
O ₁₁ N ₇ C ₂	121.172	122.408	118.980
O ₁₀ N ₇ C ₂	118.424	115.711	117.857
O ₁₀ N ₇ O ₁₁	120.247	121.755	123.160

Chapter IV : Résultats et Discussion

Tableau. IV.4: Angles dièdres du DNP/kaolinite optimisé avec B3LYP/6-31G

Angel dièdre (deg)	B3LYP/6-31G		
	DFT	SEMI	RX
O ₁₃ N ₈ C ₄ C ₅	1.798	-3.711	-5.250
O ₁₂ N ₈ C ₄ C ₃	-1.213	-3.014	-4.413
H ₁₅ C ₃ C ₂ N ₇	7.061	5.924	0.005
O ₁₀ N ₇ C ₂ C ₁	-9.206	-10.706	1.950
H ₁₄ O ₉ C ₁ C ₂	-2.883	-12.250	-11.524
O ₉ C ₁ C ₆ H ₁₇	-1.962	-3.468	-6.653
O ₁₁ N ₇ C ₂ C ₃	-7.096	-7.301	3.188

IV.3.2.2. L'énergie d'intercalation

L'énergie d'insertion de la molécule est présentée dans le tableau suivant pour différentes méthodes d'insertion de la molécule par DNP dans la kaolinite.

Tableau. IV.5: L'énergie d'intercalation du complexe DNP/kaolinite

Méthode	B3LYP/6-31G
Energie (Hartee)	--12553.60698910
Dipôle Moment (Debye)	59.5187

Commentaire global sur les résultats structuraux et énergétiques :

Les résultats présentés dans les tableaux précédents illustrent une étude quantitative rigoureuse des paramètres géométriques et énergétiques du système d'intercalation de la Kaolinite.

Tableau IV.2 : La méthode DFT donne des liaisons plus étirées que SEMI, avec 1.305 Å contre 1.245 Å (O₁₃-N_g) et 1.295 Å contre 1.227 Å (O₁₂-N₈).

Tableau IV.3: Un excellent accord géométrique est observé pour les angles de valence (119.81° vs 120.68° pour O₁₃-N₈-O₁₂ et 121.03° vs 120.53° pour O₁₂-N₈-C₄).

Tableau IV.4: La DFT indique une structure quasi-plane avec des angles dièdres proches de zéro (1.79° et -1.21°), tandis que SEMI montre une plus grande torsion (-3.71° et -3.01°).

Chapter IV : Résultats et Discussion

Aspect Énergétique : On note une stabilisation thermodynamique remarquable du système, marquée par une diminution significative de l'énergie totale (passant de -11837.317 u.a. à -12553.607 u.a.). De plus, la valeur élevée du moment dipolaire (approx 59.52 D) indique une forte polarité, ce qui favorise grandement les interactions électrostatiques à l'interface avec la montmorillonite.

Aspect Structural : L'analyse comparative montre que les valeurs calculées par la méthode DFT (B3LYP/6-31G) sont en excellente adéquation avec les données expérimentales de rayons X (RX), surpassant la méthode semi-empirique (SEMI). Les légères variations des angles dièdres soulignent la flexibilité conformationnelle de la structure, un facteur clé pour l'ajustement géométrique lors de l'interaction entre les feuillets de kaolinite et de montmorillonite.

IV.3.2.3. Les liaisons d'hydrogène

Liaisons hydrogène. L'étude a porté sur l'intercalation du DNP entre deux feuillets de kaolinite.

Dans un second temps, la géométrie du complexe DNP-kaolinite a été déterminée à l'aide du logiciel Molden. Le nombre et la longueur des liaisons hydrogène formant les trois éléments ont ainsi été obtenus.

Le tableau IV.6 présente le nombre de liaisons hydrogène pour chaque méthode considérée.

Tableau. IV.6: Le nombre de liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation de l'intercalation du DNP dans la kaolinite

Position	B3LYP/6-31G	
	DFT	SEMI
Liaisons d'hydrogène	4	2

Chapter IV: Résultats et Discussion

Avant l'intercalation du DNP, l'agrégat de kaolinite était stabilisé par des liaisons hydrogène $O-H\cdots O$ reliant les atomes d'oxygène des groupes hydroxyle de la couche octaédrique aux atomes d'hydrogène des groupes hydroxyle de la couche tétraédrique. Ces liaisons hydrogène, de faible énergie (longueur 1-3 Å), confèrent à cette argile son caractère non expansible et constituent ainsi le réseau périodique de la kaolinite. Lors de l'intercalation, ces liaisons sont rompues, entraînant l'expansion de l'espace interfoliaire.

Tableau. IV.7: Longueurs des liaisons hydrogène formées lors de l'intercalation d'une molécule de DNP dans kaolinite.

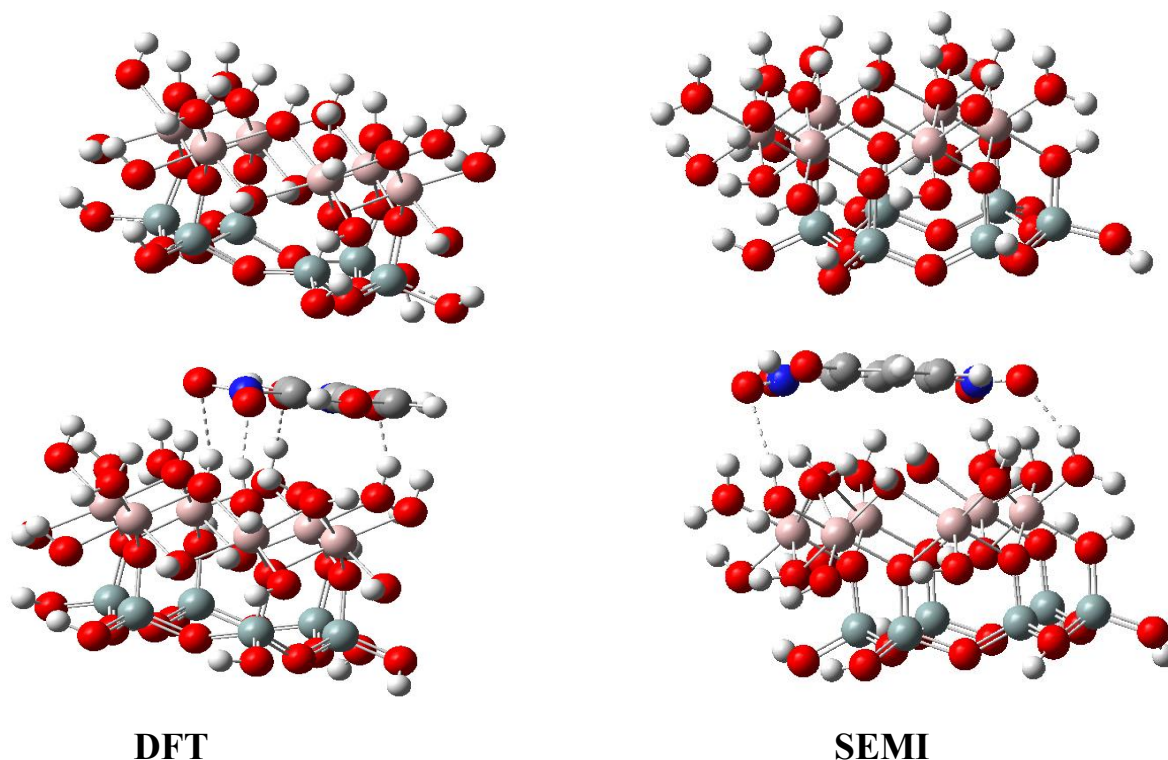
Méthode	Liaisons d'hydrogène	Longueur de liaison(Å)	
		DFT	SEMI
B3LYP/6-31G	O13-----H133	2.09716	2.15258
	O10-----H159	2.16976	2.18565
	O12-----H41	2.21250	
	O11-----H35	2.34010	

Commentaire du Tableau

Le tableau montre que les calculs DFT (B3LYP/6-31G) et SEMI donnent des résultats distincts pour les liaisons hydrogène de la kaolinite intercalée:

- Hiérarchie des liaisons (DFT) : La liaison ($O_{13}\dots H_{133}$) est la plus forte car elle est la plus courte (2.09716 Å), tandis que ($O_{11}\dots H_{35}$) est la plus faible (2.34010 Å).
- Écart DFT / SEMI : La méthode SEMI surestime systématiquement les distances par rapport à la DFT (ex: 2.15258 Å contre 2.09716 Å).

Conclusion: En raison des approximations de la méthode SEMI, la DFT reste plus précise et fiable pour modéliser la géométrie de ces interactions de type liaison hydrogène.



IV.4. L'adsorption de DNP dans la montmorillonite

Adsorption du DNP dans la montmorillonite. Dans cette partie, nous effectuerons des calculs de point unique (S.P.) pour l'intercalation du DNP dans la montmorillonite sur la base 6-31G. IV.4.1. Structure de la montmorillonite :

IV.4.1. La structure de la montmorillonite

La montmorillonite est un phyllosilicate de type 2/1, dit potentiellement très expansible.

La monocouche est constituée d'une couche d'alumine (couche octaédrique) prise en sandwich entre deux couches de silice (couches tétraédriques).

Chapter IV : Résultats et Discussion

L'épaisseur de chaque couche est d'environ 10 Å. Les forces de cohésion entre ces couches sont plus faibles que celles présentes dans les kaolinites. C'est pourquoi la surface spécifique est importante et le phénomène de gonflement si marqué. Nous avons donc choisi la montmorillonite et la comparons à la kaolinite.

De nombreux résultats expérimentaux ont établi que le DNP peut s'intercaler dans la montmorillonite.

L'espacement basal de ce minéral argileux est d'environ 10 Å, mais après gonflement, il peut varier de 13,4 à 21 Å selon Boudiaf et al.

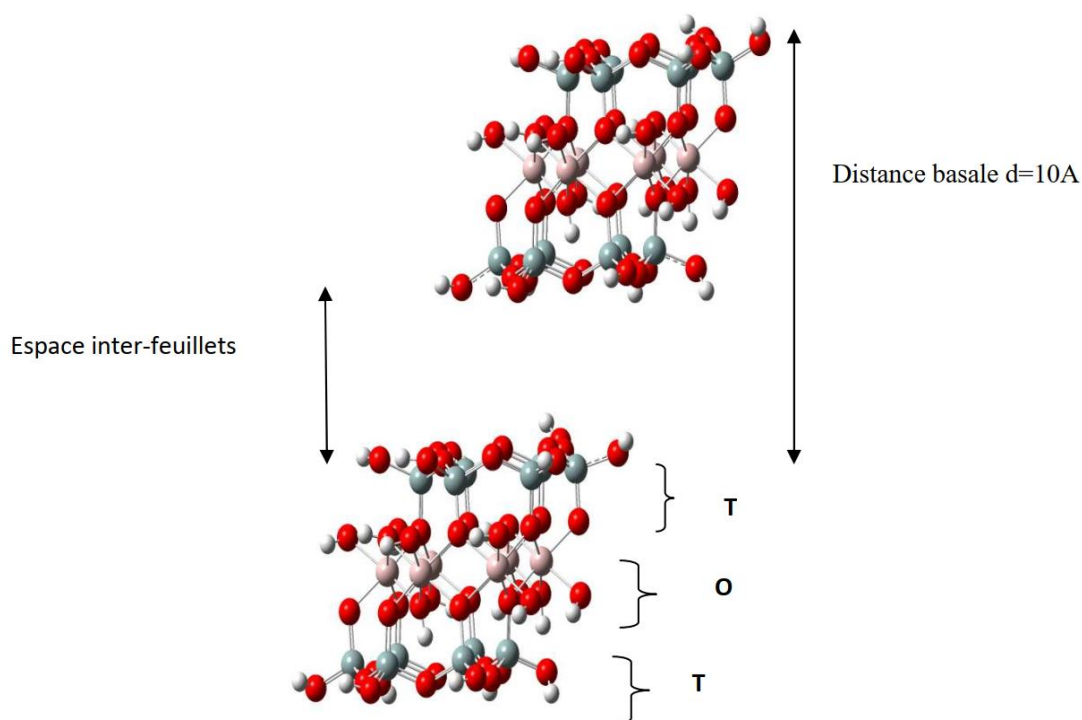


Figure IV.4: Le cluster de deux feuillets elementaire de montmorillonite

Tableau.IV.8: Energie d'optimisation de la molécule montmorillonite

Méthode	B3LYP/6-31G
Energie (Hartee)	--8479.44169458
Dipôle Moment (Debye)	21.0813

Chapter IV : Résultats et Discussion

IV.4.2. L'adsorption d'une molécule de dinitrophénol dans la montmorillonite

Dans cette partie, on présente l'intercalation d'une molécule de DNP avec différentes positions et avec les bases 6-31G

IV.4.2.1. Les paramètres structuraux

Tableau. IV.9: Longueurs de liaison du DNP/ montmorillonite optimisé avec B3LYP/6-31G

Longueurs de liaison	B3LYP/6-31G		
	DFT	SEMI	RX
O ₁₀₂ N ₉₇	1.26644	1.22069	1.21872
O ₁₀₁ N ₉₇	1.25926	1.22069	1.21830
O ₁₀₀ N ₉₆	1.25472	1.21459	1.22091
O ₉₉ N ₉₆	1.27874	1.23491	1.23732
O ₉₈ C ₉₀	1.33454	1.31890	1.34321
N ₉₇ C ₉₃	1.45838	1.46700	1.48380
N ₉₆ C ₉₁	1.44843	1.44953	1.44894

Tableau.IV.10: Angles de valence du DNP/ montmorillonite optimisé avec B3LYP/6-31G

Angel de Valence	B3LYP/6-31G		
	DFT	SEMI	RX
O ₁₀₂ N ₉₇ O ₁₀₁	124.709	124.815	124.380
O ₁₀₁ N ₉₇ C ₉₃	117.929	117.595	117.623
O ₁₀₂ N ₉₇ C ₉₃	117.355	117.590	117.998
H ₁₀₃ O ₉₈ C ₉₀	112.109	115.005	108.851
O ₉₈ C ₉₀ C ₉₅	116.424	115.135	115.794
O ₁₀₀ N ₉₆ C ₉₁	119.154	119.477	118.980
O ₉₉ N ₉₆ C ₉₁	117.762	116.591	117.857
O ₉₉ N ₉₆ O ₁₀₀	123.085	123.906	123.160

Tableau. IV.11. : Angles dièdres du DNP/ montmorillonite optimisé avec B3LYP/6-31G

Angel dièdre (deg)	B3LYP/6-31G		
	DFT	SEMI	RX
O ₁₀₂ N ₉₇ C ₉₃ C ₉₄	16.363	-0.061	-5.250
O ₁₀₁ N ₉₇ C ₉₃ C ₉₂	17.017	-0.122	-4.413
H ₁₀₄ C ₉₂ C ₉₁ N ₉₆	0.310	1.782	0.005
O ₉₉ N ₉₆ C ₉₁ C ₉₀	5.890	-7.637	1.950
H ₁₀₃ O ₉₈ C ₉₀ C ₉₁	8.050	-10.859	-11.524
O ₉₈ C ₉₀ C ₉₅ H ₁₀₆	2.819	-0.857	-6.653
H ₁₀₆ C ₉₅ C ₉₄ H ₁₀₅	-0.758	0.660	12.861

IV.4.2.2. L'énergie d'intercalation

L'énergie d'intercalation d'une molécule de DNP dans la montmorillonite avec les différentes méthodes est représentée dans le tableau suivant :

Tableau. IV.12: L'énergie d'intercalation du complexe DNP/ montmorillonite

Methode	B3LYP/6-31G
Energie (Hartee)	-9195.69967881
Dipole Moment (Debye)	17.3389

Notes sur les résultats énergétiques et géométriques du dinitrophénol (DNP) :

Stabilité énergétique : Le passage du système initial mm au système combiné mm+dnf montre une diminution nette de l'énergie totale (de -8479.4416 à -9195.6996 Hartree), ce qui prouve que l'interaction/adsorption du DNP sur les surfaces argileuses est un processus spontané et thermodynamiquement favorable.

Moment dipolaire : Cette stabilisation est accompagnée d'une baisse du moment dipolaire de 21.0813 à 17.3389 Debye, traduisant une réorganisation de la densité électronique et une diminution de la polarité globale.

Concordance géométrique : La comparaison des longueurs et angles de liaisons entre la méthode DFT (B3LYP/6-31G), la méthode semi-empirique (SEMI) et les données expérimentales (RX) montre une excellente corrélation, validant ainsi la fiabilité du modèle théorique pour simuler quantitativement cette interaction.

Tableau IV.09 (Longueurs): Les valeurs DFT sont légèrement plus élevées que celles de SEMI, avec un écart d'environ +0.04 Å. SEMI donne des longueurs identiques (1.22069 Å), tandis que DFT est plus précise et proche de RX.

Tableau IV.10 (Angles de valence): Un excellent accord est observé entre DFT et SEMI, avec des écarts très faibles (-0.106° et +0.334°). Les deux méthodes décrivent de manière similaire la géométrie plane autour de l'azote.

Tableau IV.11 (Angles dièdres) : C'est le plus grand écart constaté (environ 17°). SEMI prévoit une structure totalement plane (proche de 0°), tandis que DFT montre une torsion significative due aux interactions intermoléculaires.

IV.4.2.3. Les liaisons d'hydrogène

Nous avons simulé l'insertion de DNP entre deux couches de montmorillonite et visualisé la structure complexe DNP-montmorillonite à l'aide du logiciel Molden afin de déterminer le nombre et la longueur des liaisons hydrogène formées entre les trois fragments. Le tableau IV.9 présente le nombre de liaisons hydrogène pour chaque méthode utilisée.

Tableau. IV.13: Le nombre de liaisons d'hydrogène formées lors de l'optimisation de l'intercalation du DNP dans la montmorillonite

Position	DFT	SEMI
Liaisons dhydrogene	3	1

Avant l'insertion du DNP, le cluster de la montmorillonite était stabilisé par des liaisons hydrogène reliant les atomes d'oxygène des groupes hydroxyle de la couche octaédrique aux atomes d'hydrogène de la couche tétraédrique. Ces liaisons hydrogène, de faible intensité (entre 2 et 3,5 Å), expliquent le caractère non gonflant de cette argile et la perturbation du réseau périodique de la montmorillonite induite par l'intercalation.

Tableau. IV.14: Longueurs des liaisons hydrogène formées lors de l'intercalation d'une molécule de DNP dans montmorillonite

Methode	Liaisons dhydrogene	Longueur de liaison(Å)	
		DFT	SEMI
B3LYP/6-31G	O99-----H72	3.25868	2.27284
	O102-----H76	2.38590	
	O100-----H77	2.53688	

Chapter IV : Résultats et Discussion

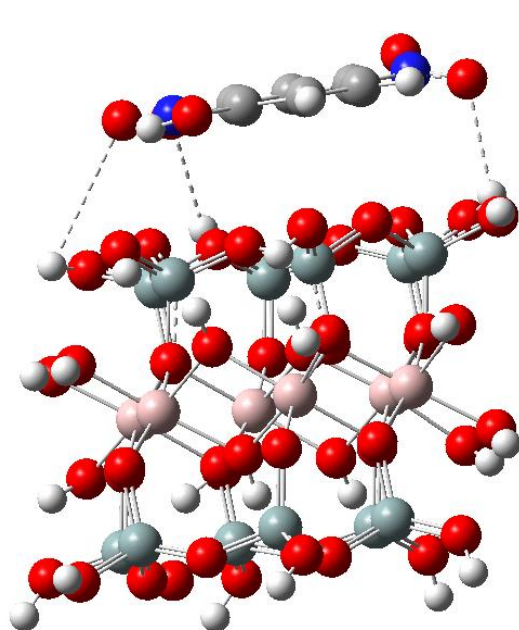
Commentaire du Tableau:

- Le tableau de présente les distances des liaisons hydrogène du système (Mm+dpn):

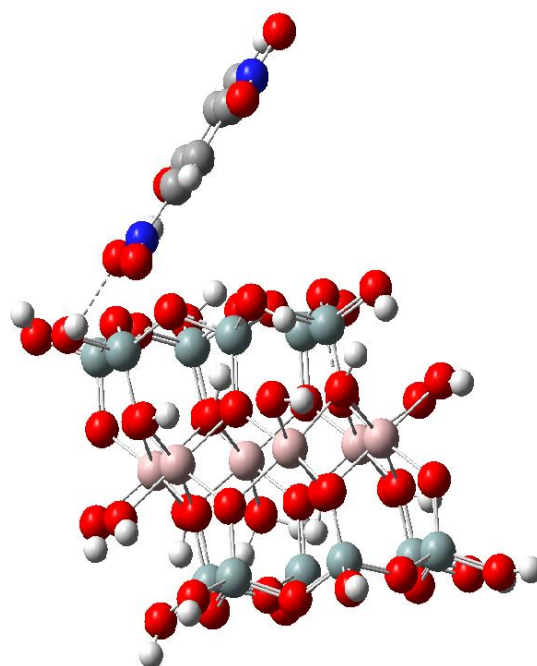
Hiérarchie (DFT): La liaison ($O_{102} \dots H_{76}$) est la plus forte car elle est la plus courte (2.38590 Å), alors que ($O_{99} \dots H_{72}$) est la plus faible (3.25868 Å).

- Écart DFT / SEMI : Contrairement au système précédent, la méthode SEMI sous-estime fortement la distance de la première liaison (2.27284 Å contre 3.25868 Å en DFT).

Cette divergence majeure confirme l'incapacité de la méthode SEMI à traiter correctement les interactions faibles à longue distance dans le



DFT



SEMI

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est la modélisation et l'étude quantitative de l'interaction entre le 2,4-dinitrophénol (DNP) et deux minéraux argileux très répandus (la kaolinite et la montmorillonite), à l'aide de méthodes de modélisation chimique et moléculaire. Cette étude vise à élucider les mécanismes d'adsorption et d'intercalation des composés organiques dans les matériaux argileux, mécanismes importants pour de nombreuses applications environnementales et industrielles.

Dans un premier temps, les concepts théoriques fondamentaux relatifs à la classification des minéraux argileux, aux interactions moléculaires et aux méthodes de calcul ont été présentés. Une attention particulière a été portée aux propriétés structurales et physico-chimiques de la kaolinite et de la montmorillonite, ainsi qu'aux principes de la chimie quantique dans l'étude des systèmes moléculaires.

Dans un second temps, une optimisation géométrique de la molécule de 2,4-dinitrophénol a été réalisée afin d'obtenir sa structure la plus stable et d'analyser ses paramètres géométriques et électroniques. À partir de ces analyses, nous avons déterminé les propriétés moléculaires de la molécule de 2,4-dinitrophénol et évalué sa réactivité potentielle avec les surfaces argileuses.

Ensuite, nous avons simulé l'interaction et l'intercalation de la molécule de 2,4-dinitrophénol avec les surfaces de kaolinite et de montmorillonite. Les complexes formés ont été analysés à l'aide de leurs paramètres géométriques, de leurs énergies

Conclusion Générale

d'interaction et de descripteurs électroniques. Les résultats montrent comment la nature de l'argile influence la stabilité des complexes et l'intensité des interactions.

Ce travail démontre la pertinence de la modélisation moléculaire pour comprendre les interactions à l'échelle atomique et le comportement du DNP en milieu argileux, contribuant ainsi à une meilleure compréhension des procédés d'élimination des contaminants organiques et au développement de nouveaux adsorbants.

ملخص :

تهدف هذه الدراسة إلى نمذجة التفاعل بين جزيء ثنائي النتروفينول (DNP) وكل من الكاولينيت والمونتموريلونيت باستخدام تقنيات الكيمياء الحاسوبية والنمذجة الجزيئية. تم إجراء تحسين هندسي للجزيء ودراسة خصائصه البنيوية والإلكترونية، ثم محاكاة عملية تداخله مع المعدنين الطينيين. سمحت النتائج بتقييم استقرار المعقدات المتشكلة وتحديد طبيعة التفاعلات المسؤولة عن الامتزاز والتداخل. وتبرز هذه الدراسة أهمية النمذجة الجزيئية في فهم سلوك المركبات العضوية داخل المواد الطينية والتنبؤ بخصائصها. الكلمات المفتاحية: الكاولينيت، المونتموريلونيت، ثنائي النتروفينول، النمذجة الجزيئية، الامتزاز، التداخل.

Résumé:

Cette étude porte sur la modélisation de l'interaction entre le dinitrophénol (DNP) et deux minéraux argileux, la kaolinite et la montmorillonite, à l'aide des méthodes de chimie computationnelle. Une optimisation géométrique du DNP a été réalisée avant la simulation de son intercalation dans les structures argileuses. Les résultats obtenus ont permis d'évaluer la stabilité des complexes formés ainsi que la nature des interactions mises en jeu. Ce travail met en évidence l'intérêt de la modélisation moléculaire dans l'étude des phénomènes d'adsorption au sein des matériaux argileux.

Mots-clés : Kaolinite, Montmorillonite, Dinitrophénol, Modélisation moléculaire, Adsorption, Intercalation.

Abstract:

This study focuses on the modeling of the interaction between dinitrophenol (DNP) and two clay minerals, kaolinite and montmorillonite, using computational chemistry and molecular modeling methods. A geometric optimization of the DNP molecule was performed before simulating its intercalation into clay structures. The obtained results allowed the evaluation of the stability of the formed complexes and the characterization of the interaction mechanisms involved. This work highlights the importance of molecular modeling for understanding adsorption phenomena in clay materials.

Keywords: Kaolinite, Montmorillonite, Dinitrophenol, Molecular Modeling, Adsorption, Intercalation.