



Année Universitaire : 2012-2013

Master Sciences et Techniques : CMBA

Chimie des Molécules Bio Actives



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Titre

Etude quantique des complexes $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$

Présenté par:

Anass El khanfousse

Encadré par:

-Pr : S. Sabir, FST

-Pr : M.Benzakour, FSDM

-Pr : M.Mcharfi, FSDM

Soutenu Le 19 juin 2014 devant le jury composé de:

-Pr : S. Sabir, FST

-Pr : M.Benzakour, FSDM

-Pr. A.Haoudi, , FST

-Pr : M.Mcharfi, FSDM

-Pr. O.Squali, , FST

-Pr : A.T.Benjelloun, FSDM

Stage effectué au : Laboratoire d'ingénierie des matériaux, de modélisation et d'environnement
'LIMME' équipe de chimie informatique et modélisation FSDM.



Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques



Nom et prénom: Anass El khanfousse

Année Universitaire : 2013/2014

Titre: Etude quantique des complexes $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$

Résumé

Cette étude quantique préliminaire des complexes $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ a permis de montrer que :

- Le complexe le plus stable est le Mg^{2+} hexa hydraté $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
- Les valeurs énergétiques ainsi que les grandeurs thermodynamique sont en excellent accord avec des études antérieures du même système.

En perspective de ce travail nous projetons d'étudier les autres couches d'hydratation du Mg^{2+} et ce pour entamer les études théorique des polypeptides complexées par les métaux alcalin et alcalino terreux.

Mots clés: Péptide, acide aminé, hydratation, solvation, Hamiltonien, Fonctionn d'onde, Hartree Fock, DFT, optimisation, liaison, angle de valence, angle dièdre...



TABLE DES MATIERES :

Introduction générale.....	1
Partie I. Acides aminés, peptides et protéines.....	4
I.1. Protéines.....	5
I.1.1. Structures générales.....	5
I.1.2. Acides aminés.....	5
I.2. Hiérarchies dans la description d'une structure protéique.....	11
I.2.1. Structure primaire.....	11
I.2.2. Structure secondaire.....	11
I.2.3. Structure tertiaire.....	12
I.2.4. Structure quaternaire.....	13
I.3. Grands types d'interaction présentes dans les protéines.....	13
I.3.1. Liaison hydrophobe.....	13
I.3.2. Liaison électrostatique.....	13
I.3.3. Liaison hydrogène.....	13
I.3.4. Ponts disulfur.....	14
Références.....	15
Partie II. Méthodologie quantique.....	16
II.1. Introduction.....	17
II.2. Equation de Schrödinger.....	17
II.2.1. Les termes de l'hamiltonien moléculaire.....	18
II.2.2. Approximation de Born Oppenheimer.....	19
II.2.3. Approximation orbitalaire.....	20
II.2.4. Déterminant de Slater.....	21
II.2.5. Energies associés au déterminant de Slater.....	22
II.2.6. Bases d'orbitales atomique.....	22
II.3. Méthode Hartree Fock.....	25
II.4. Méthode post-Hartree Fock.....	28
II.4.1. Méthode d'interaction de configuration.....	29
II.4.2. Méthode (Coupled Clusters).....	30
II.4.3. Méthode perturbative de type Mollet-Plesset.....	30
II.4.4. Méthode multiconfigurationnelle MCSCF/MRCI.....	31
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	33
II.5.1. Principe des calculs DFT.....	33
II.5.2. Principales méthodes de la DFT.....	35
Références.....	39
Partie.III. Résultats et discussion.....	40
III.1. Introduction.....	41
III.2. But de travail.....	41
III.3. Méthodologie de travail.....	41
III.4. Logiciels.....	42
III.5. Résultats et discussion.....	44
III.5.1. Etudes des conformations des complexes $[Mg(H_2O)_n]^{2+}$	44
III.5.2. Grandeurs thermodynamiques.....	49
Conclusion.....	52
Références.....	53



Introduction générale :

Les protéines font partie des molécules organiques les plus abondantes chez les êtres vivants. Elles ont été découvertes par le chimiste néerlandais Gerhard Mulder (1802-1880). Le terme protéine vient du grec (proteios) qui signifie (premier en importance) [1]. Ce terme reflète l'omniprésence de ces molécules dans les êtres vivants. Que ce soient les bactéries, les plantes ou les animaux, tous sont essentiellement constitués d'eau et de protéines. Ces dernières interviennent à tous les stades du fonctionnement de notre organisme : L'hémoglobine transporte l'oxygène, l'insuline régule le taux de sucre, les anticorps combattent les infections, la myosine permet à nos muscles de se contracter et le collagène constitue nos tendons et nos ligaments [2].

L'intérêt pour les protéines est lié au grand nombre de fonctions qu'elles réalisent. Elles se révèlent être des sujets d'étude passionnants au confluent de plusieurs recherches.

Les interactions protéine-ligand jouent un rôle clé dans l'organisation des systèmes biologiques. Et puisque les protéines sont des séquences d'acides aminés, leur modélisation est fondamentale. Et puisque la majorité des réactions biologiques ont lieu en solution dans l'eau (cellules), une étude quantique des effets de l'eau s'avère primordiale.

Pour mieux comprendre les conformations stables des acides aminés et des peptides, qui entrent dans la formation des protéines, et avant de commencer les études théoriques sur les complexes [(Acide aminé –Métal) hydraté] nous avons choisi d'étudier l'hydratation d'un métal alcalin Mg^{2+} . Ceci, afin de mieux comprendre l'effet des molécules d'eau sur la stabilité des conformations adoptées par les complexes et de déterminer le nombre de molécules d'eau constituant les couches d'hydratation du métal alcalin Mg^{2+} .

Un grand nombre d'études ont été consacrées à l'hydratation du dication de magnésium Mg^{2+} par exemple l'étude de Bock [3].

La structure générale de Mg^{2+} est octaédrique hexa hydraté, ainsi il joue un rôle très important lorsqu'il est associé à des protéines.

Les études théoriques les plus récentes pour élucider les interactions des cations métallique avec l'eau, concernent essentiellement la méthode ab initio de type Hartree Fock, et la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [3,4,5,6,7].

Ce travail est présenté en trois parties :



-
- La première partie regroupe les données bibliographiques concernant les acides aminés, les peptides et les protéines.
 - La deuxième partie est consacrée à l'étude des méthodes quantiques.
 - La troisième partie est consacrée à la présentation et à la discussion des résultats des calculs quantiques d'optimisation des conformations stables du complexe $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ (avec $n=1,2,\dots,6$).

Référence :

[1]. T. Schlick, Molecular Modeling and Simulation: an interdisciplinary guide. Springer Verlag, New-York, USA, 2002.



-
- [2]. W.A.B. Thomasson. Unraveling the Mystery of Protein Folding,. Breakthroughs in Bioscience, Office of Public Affairs from the Federation of American Societies for Experimental Biology, 2003.
- [3]. C. W. Bock, A. K. Katz, and J. P. Glusker, Hydration of Zinc ions: a comparison with Magnesium and Beryllium ions, *J. Phys.Chem A*, p117, 3754–3765. 1995.
- [4]. G. D. Markham, J. P. Glusker, C. L. Bock, M. Trachtman, and C. W. Bock, Hydration energies of divalent Beryllium and Magnesium ions: an ab initio molecular orbital study, *J. Phys.Chem A* , p100, 3488–3497, 1996.
- [5]. M. Hartmann, T. Clark, and R. van Eldik, Hydration and water exchange of Zinc(II) ions. Application of Density Functional, *J. Phys.Chem S* , p119, 7843–7850, 1997.
- [6]. M. Pavlov, P. E. M. Siegbahn, and M. Sandstrom, Hydration of Beryllium, Magnesium, Calcium, and Zinc ions using Density Functional Theory ,*J. Phys.Chem A*, p102, 219–228, 1998.
- [7]. E. S. Marcos, R. R. Pappalardo, and D. Rinaldi, Effects of the solvent reaction field on the geometrical structures of hexahydrate metallic cations, *J. Phys.Chem A.*, p95, 8928–8932, 1991.



Partie I

Acides aminés, Peptides et Protéines

I.1. Protéines

I.1.1. Structure générale

Une protéine est un polymère dont les unités monomériques (appelés aussi résidus) sont les acides aminés unis par des liaisons peptidiques (figure 1). La conformation (c'est-à-dire le repliement) qu'adopte une protéine au sein de la cellule est appelée conformation native. C'est cette conformation unique qui lui assure ses propriétés spécifiques : fonctions enzymatiques et mécaniques, stabilité thermique... [1].

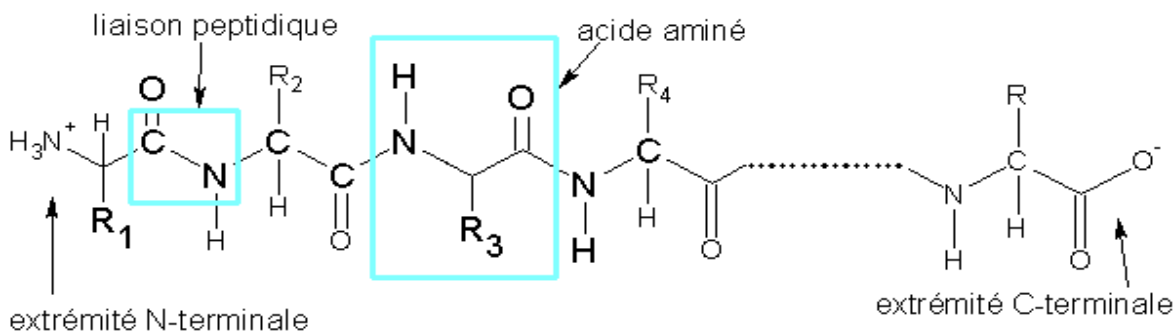




Figure.1: Formule développée d'une protéine de n acides aminés. Les R_i désignent les différentes chaînes latérales des résidus.

I.1.2. Acides aminés

Les acides aminés sont les constituants fondamentaux de toutes les protéines. Ce sont les briques fondamentales à partir desquelles sont élaborés tous les êtres vivants. C'est donc à partir des acides aminés, certains extraits de l'alimentation, que le corps édifie les diverses protéines qui constituent l'essentiel de l'assemblage de tissus que nous sommes : sang, lymphe, peau, muscles, tendons, hormones, neurotransmetteurs, os, nerfs...

On connaît 150 acides aminés qui ont été isolés à partir des différentes cellules et organismes ; toutefois, seuls 20 acides aminés naturels rentrent dans la constitution des protéines.

i. Formule générale

Un acide aminé est un composé organique contenant une fonction amine $-NH_2$ (basique), une fonction acide carboxylique $-COOH$ (acide), une chaîne latérale (notée R) et un atome d'hydrogène articulés autour d'un atome de carbone asymétrique (C alpha) (fig.2).

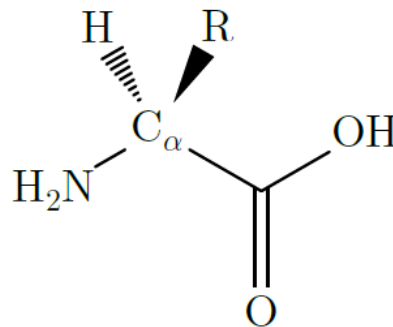


Figure.2 : Représentation générique des acides aminés

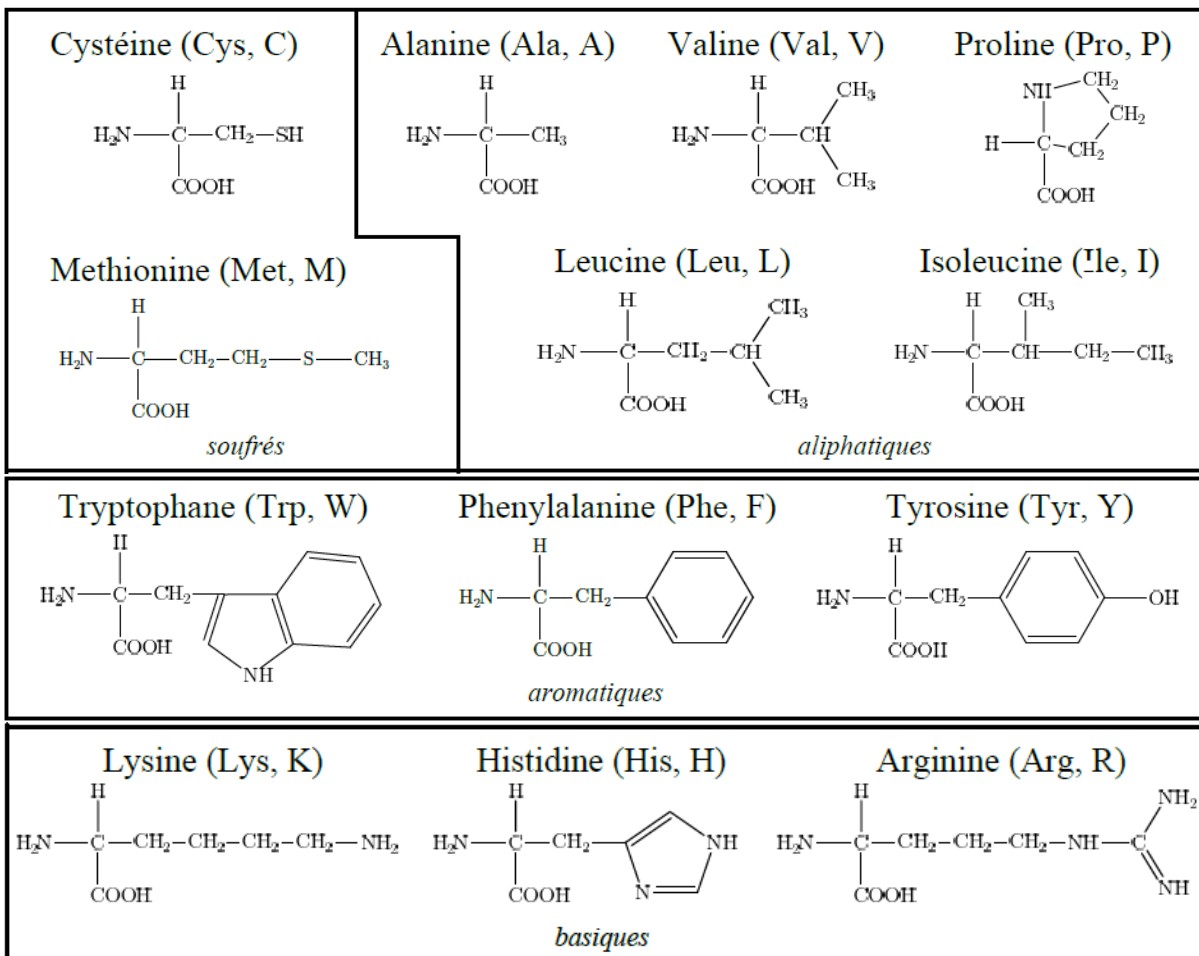
La conformation (c'est-à-dire le repliement) qu'adopte une protéine au sein de la cellule est appelée conformation native.



La nature du groupement latéral R différencie les acides aminés et est responsable des propriétés associées (acidité, basicité, aromaticité...).

ii. Classification suivant la nature des chaînes latérales

Il existe 20 acides aminés naturels (20 chaînes latérales (R) différentes) qui composent les protéines. Un code de trois lettres et un code d'une lettre permettent de les nommer de façon synthétique (figure 3). [2]



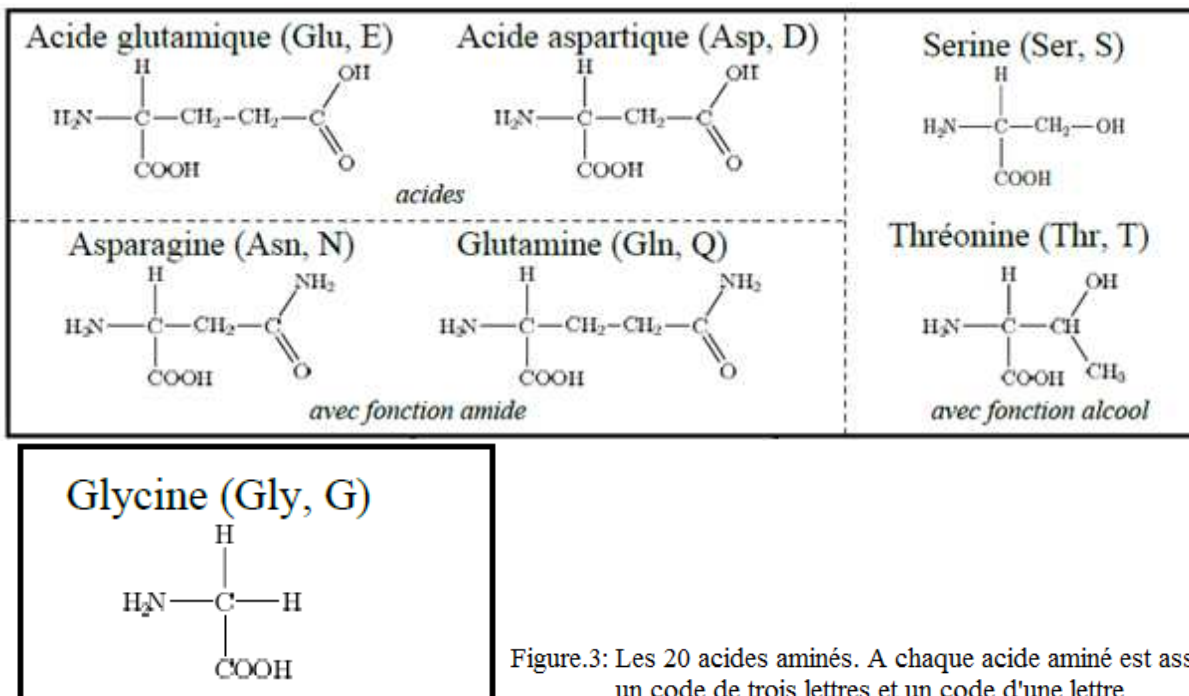


Figure.3: Les 20 acides aminés. A chaque acide aminé est associé un code de trois lettres et un code d'une lettre

On peut répertorier ces acides aminés en trois groupes selon leur réactivité chimique : polaires, chargés, hydrophobes.

- Acides aminés hydrophobes

Les acides aminés hydrophobes ont des chaînes latérales non chargées et non polaires. Ce sont la glycine, l'alanine, la valine, la leucine, l'isoleucine, la proline, la phénylalanine, le tryptophane et la méthionine. Parmi ces acides aminés, la proline a la particularité d'avoir une fonction amine secondaire et un cycle qui impose des contraintes de conformation à la chaîne principale. Les chaînes latérales de la phénylalanine et de la tyrosine possèdent des groupements aromatiques dont l'encombrement stérique est important.

- Acides aminés polaires

Les acides aminés polaires mais non chargés sont la sérine, la thréonine, la cystéine, la tyrosine, l'asparagine et la glutamine. Leurs chaînes latérales possèdent un groupement hydroxyle, phénol, amide ou thiol. Le groupement thiol de la cystéine forme souvent un pont disulfure avec un autre résidu cystéine après oxydation (figure 4). Les ponts disulfure jouent un rôle important dans la

structure des protéines en créant une liaison covalente entre deux régions distinctes de la chaîne ou entre deux chaînes protéiques différentes.

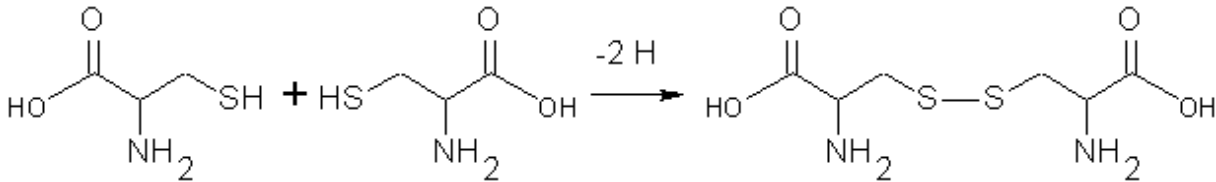


Figure.4 : Pont disulfure

- Acides aminés chargés

Les acides aminés chargés sont l'acide aspartique, l'acide glutamique, la lysine, l'arginine et dans certains cas l'histidine. L'arginine et la lysine sont chargées positivement alors que l'acide aspartique et la glutamine sont chargés négativement à pH physiologique. La charge positive de l'histidine dépend de son environnement (le pKa de l'acide conjugué de l'histidine, dont le cycle imidazole est protoné, vaut 6,1).

iii. *Propriétés acido-basiques*

Les acides carboxyliques (-COOH) ne peuvent pas coexister avec des bases faibles comme les amines (-NH₂). En milieu aqueux, le groupement acide carboxylique des acides aminés donne son proton au groupement amine. Les acides aminés possèdent donc une structure zwitterionique (un atome porte une charge positive : -NH³⁺ et un autre porte une charge négative -COO⁻) (figure 5).

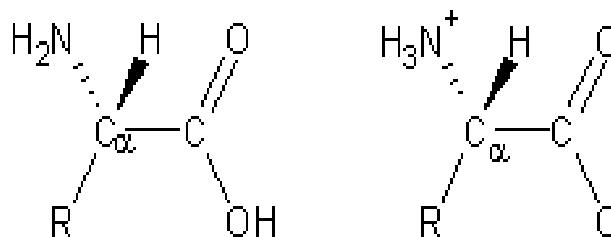
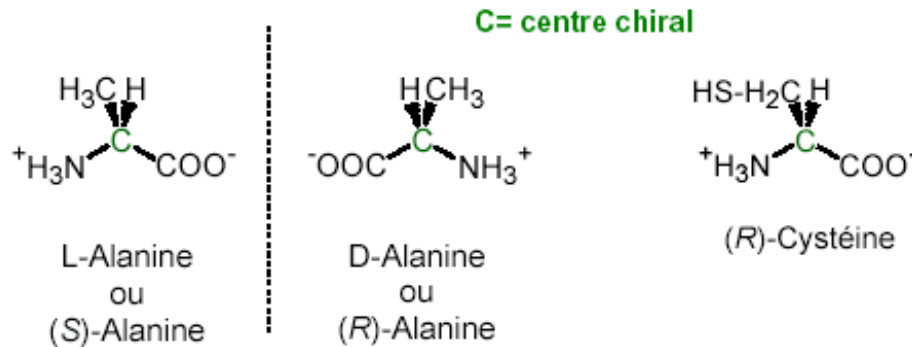


Figure.5: Structure des acides L- α -aminés. A gauche, la forme neutre, à droite, la forme zwitterionique. Cette dernière est présente aux valeurs de pH physiologique. R correspond aux différentes chaînes latérales. [1]



iv. Stéréochimie des acides α -aminés

Les acides α -aminés naturels: sont tous chiraux (et donc optiquement actifs), à l'exception de la glycine pour laquelle le substituant latéral est un atome d'hydrogène sont tous de configuration "L" selon la convention de Fischer ou "S" selon la notation de Cahn-Ingold-Prelog, à l'exception de la cystéine qui est de configuration "R".



Pour chaque acide aminé, il existe une valeur spécifique du pH où la charge globale de la molécule est nulle. Cette valeur de pH représente le point isoélectrique où la concentration du zwitterion de l'acide aminé est maximale. Au point isoélectrique, il n'y a pas de migration de l'acide aminé dans un champ électrique appliqué.

Le point isoélectrique (pI) peut être estimé à partir de l'équation de Henderson-Hasselbalch :

$$pI = \frac{1}{2}(pK_i + pK_j)$$
 où pK_i et pK_j sont les constantes de dissociation des étapes impliquées [3].

v. Liaison peptidique

Les acides aminés peuvent se lier les uns aux autres par une liaison peptidique. La liaison peptidique se fait entre le groupement acide (COOH) d'un acide aminé et le groupement amine (NH₂) de l'autre. Au cours de la réaction, une molécule d'eau est éliminée. Il s'agit donc encore une fois d'une réaction de condensation [3] (figure 6)

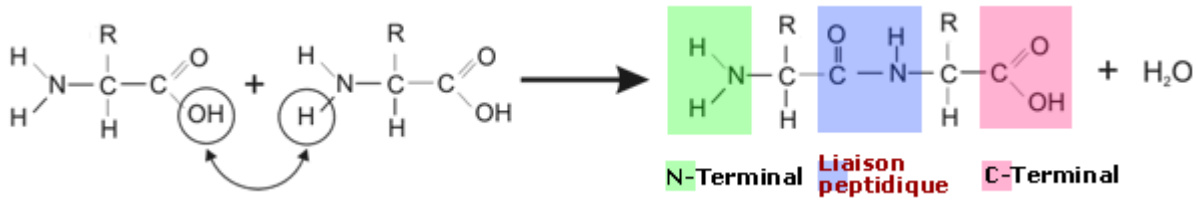


Figure.6 : Formation d'une liaison peptidique entre deux acides aminés.

I.2. Hiérarchie dans la description d'une structure protéique

I.2.1. Structure primaire

Le groupe α -carboxyl d'un acide aminé est susceptible de se lier avec le groupe α -aminé d'un second acide aminé pour former un amide CO-NH, formant un dipeptide, relié par ce qu'on appelle une liaison peptidique.

Ce dipeptide peut à son tour former des liaisons peptidiques avec d'autres acides aminés, conduisant à des tripeptides, tétrapéptides, etc. jusqu'à une longue chaîne d'acides aminés, ce qui définit un polypeptide. La succession linéaire des acides aminés dans ce polypeptide constitue ce qu'on appelle la structure primaire de la protéine. [4]

I.2.2. Structure secondaire

On reconnaît deux grands types de structure secondaire :

i. Hélice α

Cette forme hélicoïdale résulte de la formation de ponts hydrogène entre le groupement C=O du $n^{\text{ième}}$ résidu d'acide aminé et le groupement N-H de $(n+4)^{\text{ième}}$ résidu. Chaque tour complet de la spirale est constitué d'environ 3.6 résidus d'acide aminé pour assurer l'alignement des groupements C=O (pointant vers le bas) et N-H (pointant vers le haut). Les groupements latéraux «R» sont orientés vers l'extérieur, perpendiculairement à l'axe de la spirale. (Figure.7)

ii. Feuillet β

Dans un feuillet β , il se forme des liaisons hydrogène entre certains segments de chaînes disposés parallèlement les uns par rapport aux autres. L'ensemble prend la forme d'une membrane plissée.

Dans un feuillet plissé β , deux chaînes peptidiques sont pliées et alignées l'une à côté de l'autre. Le repliement β des chaînes peptidiques est favorisé en présence d'acides aminés portant des petits groupements latéraux «R» non-chargés.

Les chaînes peptidiques sont maintenues par des ponts hydrogène. Les groupements latéraux «R» sont orientés vers l'extérieur, pointant vers le haut et le bas de chaque feuillet. Les chaînes adjacentes peuvent être alignées, soient dans la même direction (plis parallèle β) ou dans des directions opposées (plis anti-parallèle β). (Figure.7)

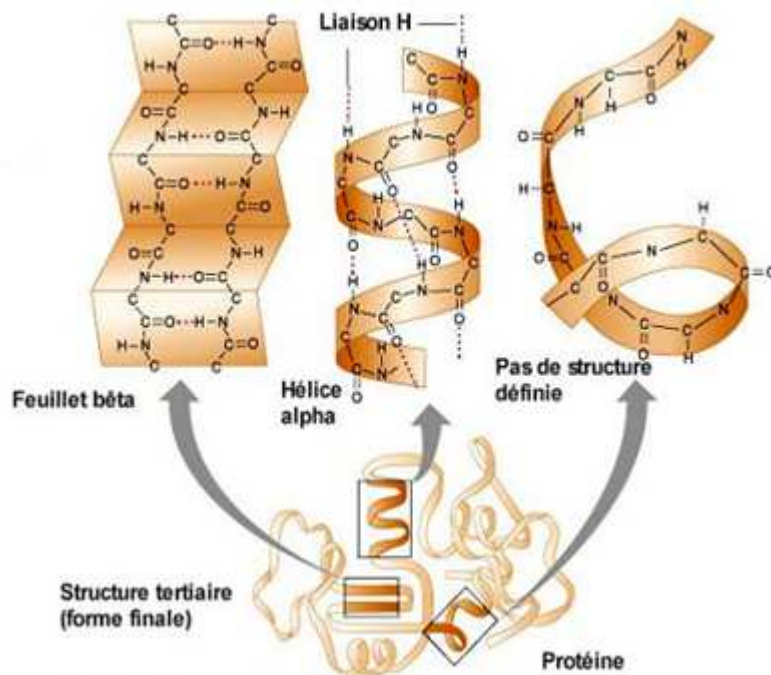


Figure.7 : les différentes structures de protéine.

I.2.3. Structure tertiaire

Elle résulte des relations entre les acides aminés éloignés dans la structure linéaire. En effet des acides aminés très éloignés les uns des autres dans la séquence peuvent se trouver très proches. En raison des repliements et former des régions indispensables au fonctionnement de la protéine comme le site actif.

Les chaînes latérales polaires sont groupées en surface. Les radicaux hydrophobes sont rejetés vers l'intérieur de la protéine. Ces radicaux sont unis par des liaisons hydrophobes (interactions de type de van der waals) .

I.2.4. Structure quaternaire

Plusieurs chaînes polypeptidiques peuvent s'associer grâce à des interactions. Ce qui confère une activité biologique au niveau de la protomère qu'on ne retrouve pas au niveau de l'oligomère. [3]

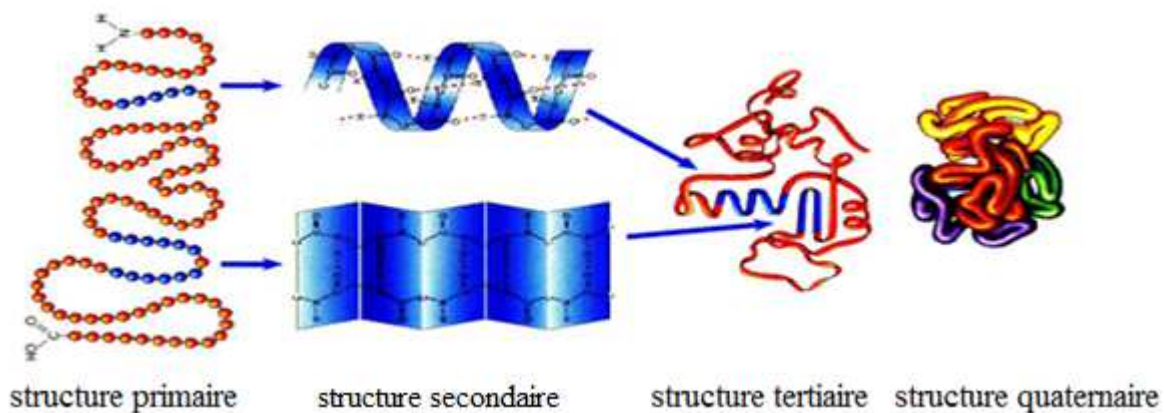


Figure.8 : Structure primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire de protéines.



I.3. Grands types d'interactions présentes dans les protéines

I.3.1. Liaisons hydrophobes

Les acides aminés dont les radicaux sont hydrophobes ont plus d'affinité entre eux qu'avec les molécules d'eau entourant la protéine. La chaîne a donc tendance à se replier de façon à les regrouper entre eux au centre de la molécule, sans contact direct avec l'eau. Inversement, les acides aminés hydrophiles ont tendance à se disposer à la périphérie de façon à être en contact avec l'eau.

I.3.2. Liaisons électrostatiques

Ce sont des liaisons non covalentes qui s'établissent entre un radical chargé positivement et un radical chargé négativement.

I.3.3. liaisons hydrogène

C'est une liaison non covalente qui se forme quand sont à proximité un atome d'hydrogène lié à l'azote ou à l'oxygène et d'autre part un doublet électronique non partagé d'un autre azote ou d'oxygène. Le tryptophane et l'arginine servent de donneurs de liaisons hydrogène. L'asparagine, la glutamine, la sérine et la thréonine servent de donneurs et d'accepteurs de liaisons hydrogène. La lysine, les acides aspartique et glutamique, la tyrosine et l'histidine ont des capacités à former des liaisons hydrogène en fonction du pH.

I.3.4. Ponts disulfure

Deux des 20 acides aminés ont des radicaux contenant un atome de soufre. C'est le cas de la cystéine. Deux cystéines peuvent former une liaison covalente entre elles par l'intermédiaire de l'atome de soufre de leur radical. Cette liaison covalente peut relier deux cystéines éloignées l'une de l'autre sur la chaîne. [5]

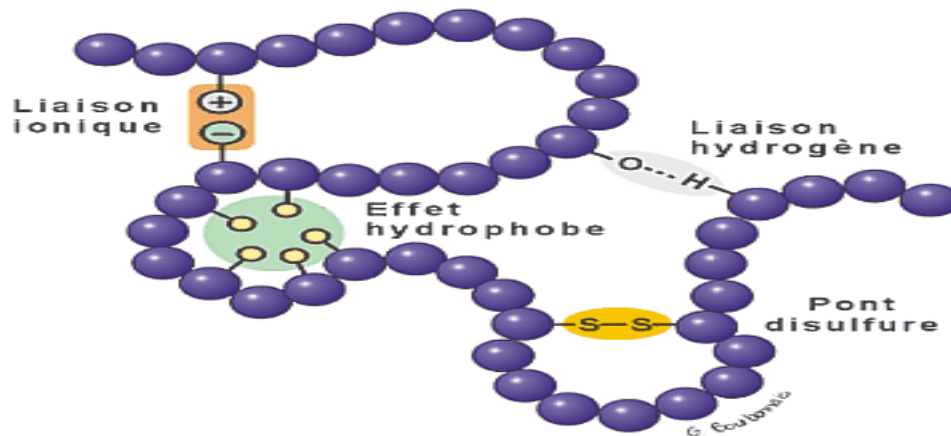


Figure.9 : Représentation d'un pont disulfure, liaison hydrogène, liaison ionique et de l'effet hydrophobe.

Références :

[1]. I.S. Navizet, modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines, thèse de doctorat, p 222 ,2004.

Références webographies :

- [2]. <http://fr.dzpharm.com/cours/Structure%20des%20acides%20amin%C3%A9s.pdf>
- [3]. biologie.univ-mrs.fr/upload/p261/Les_acides_amin_s.doc (consulté le 20 /04 /2011)
- [4]. <http://www.imprimerie.polytechnique.fr/Theses/Files/Daubenfeld.pdf>
- [5]. <http://www.cegepstefoy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/notesmolecules/>



Partie II

Méthodologie

II.1. Introduction

Les méthodes de la chimie quantique permettent le calcul de la structure électronique des systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, etc. Des



algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électriques, magnétiques et thermodynamiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité et d'autres caractéristiques.

Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et de n électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

II.2. Equation de Schrödinger

Le principe directeur de la mécanique quantique est basé sur le fait que la fonction d'onde qui contient toutes les informations sur un système de particules n'évolue pas dans le temps. En effet, en mécanique quantique, l'électron n'est pas considéré comme une particule ponctuelle à laquelle on associe une trajectoire, mais est décrit par une fonction d'onde $\Psi(r,R)$ solution de l'équation de Schrödinger non relativiste :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Où

- \hat{H} est l'hamiltonien du système.
- E est son énergie, valeur propre de l'hamiltonien.
- $\Psi(r,R)$ est la fonction d'onde du système, vecteur propre de l'hamiltonien, dépend des coordonnées des électrons (r) et des coordonnées des noyaux (R).

En résolvant l'équation de Schrödinger, il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié. [2]

II.2.1. Les termes de l'hamiltonien moléculaire

Soit un système moléculaire constitués de N noyaux de masse M_A , de charge Z_A séparés par les vecteurs position R_A , et de m électrons de masse m_e et de charge $-e$ séparés par les vecteurs position r_i (figure 1) :

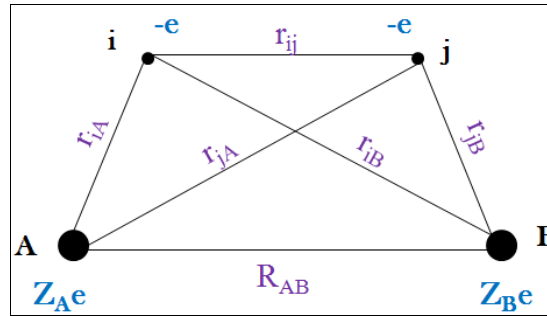


Figure.1

L'hamiltonien de ce système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + V_{Ne} + V_{NN} + V_{ee}$$

$$\hat{H} = \sum_i^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_A^N \frac{-\hbar^2}{2M_A} \Delta_A - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} e^2 + \sum_{A<B}^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} e^2 + \sum_{i<j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Avec

- $\hat{T}_e = \sum_i^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i$ est l'énergie cinétique des électrons.
- $\hat{T}_N = \sum_A^N \frac{-\hbar^2}{2M_A} \Delta_A$ est énergie cinétique des noyaux.
- $V_{Ne} = - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}$ est le potentiel d'attraction électron-noyau.
- $V_{NN} = \sum_{A<B}^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}$ est le potentiel de répulsion noyau-noyau.
- $V_{ee} = \sum_{i<j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}$ est le potentiel de répulsion électron-électron. [3]



II.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer, (1927) permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux ($M_p=1836.m_e$) et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux (C'est-à-dire que $M_N \gg \gg m_e$).

Or, les énergies cinétiques sont inversement proportionnelles avec les masses, de ce fait l'énergie cinétique des noyaux est négligeable.

$$\text{Donc } \hat{T}_N \ll \hat{T}_e$$

Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles. L'équation de Schrödinger à n électrons et à N noyaux peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique.

- $\hat{H}_N \Psi_N = E_N \Psi_N$: équation de Schrödinger nucléaire.
- $\hat{H}_e \Psi_e = U \Psi_e$: équation de Schrödinger électronique (U est l'énergie électronique totale).

Avec

$$\left\{ \begin{array}{l} \circ \\ \circ \end{array} \right. \quad \hat{H}_e = \sum_i^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{A < B}^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} + \sum_{i < j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

$$\hat{H}_N = \sum_A^N \frac{-\hbar^2}{2M_A} \Delta_A$$

Une conséquence de l'approximation de Born-Oppenheimer est que la géométrie de la molécule est figée, (les noyaux sont immobiles).

$$\text{Donc } V_{NN} = \text{Constante}$$

L'équation de Schrödinger électronique devient donc :



$$\left[\sum_i^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{A<B}^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} + \sum_{i<j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi_e = U \Psi_e$$

Le terme V_{NN} est constant, on peut donc le tirer du produit, ce qui donne :

$$\left[\sum_i^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} + \sum_{i<j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi_e = \left[U + \sum_{A<B}^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e$$

E_e est l'énergie électronique.

Le nouveau hamiltonien électronique s'écrit :

$$\hat{H}_e = \left(\sum_i^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right) + \sum_{i<j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} = \hat{h}^c(i) + \sum_{i<j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Où $\hat{h}^c(i)$ est l'hamiltonien de cœur.

On remarque cependant que le dernier terme de l'hamiltonien électronique est un opérateur biélectronique, alors que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction d'onde Ψ_e , il empêche la séparation des variables. [2]

II.2.3. Approximation orbitalaire

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree, consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) en un produit de $2n$ fonctions mono électroniques, de sorte que :

$$\Psi(1, 2, 3, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \Phi_i(i)$$

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons.



La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin χ doit donc être introduite.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale φ , et d'une partie de spin χ . La fonction ϕ est appelée spin-orbitale :

$$\Phi(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi(\mathbf{r})\chi(\sigma)$$

Où \mathbf{r} et σ sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

II.2.4. Déterminant de Slater

Cependant, la fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus est incomplète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons (même masse, même charge et même spin) ni le principe d'exclusion de Pauli : « la fonction d'onde d'un système multiélectronique doit être antisymétrique lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques ». Ce problème est résolu en écrivant la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant (appelé déterminant de Slater) construit à partir de n spin-orbitales.

$$\Psi(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\mathbf{r}_1) & \Phi_2(\mathbf{r}_1) & \Phi_3(\mathbf{r}_1) & \dots & \Phi_n(\mathbf{r}_1) \\ \Phi_1(\mathbf{r}_2) & \Phi_2(\mathbf{r}_2) & \Phi_3(\mathbf{r}_2) & \dots & \Phi_n(\mathbf{r}_2) \\ \Phi_1(\mathbf{r}_3) & \Phi_2(\mathbf{r}_3) & \Phi_3(\mathbf{r}_3) & \dots & \Phi_n(\mathbf{r}_3) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(\mathbf{r}_n) & \Phi_2(\mathbf{r}_n) & \Phi_3(\mathbf{r}_n) & \dots & \Phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix}$$

Avec

- Les variables \mathbf{r}_i représentent les coordonnées d'espace et de spin,
- $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ est le facteur de normalisation,
- Et n étant le nombre d'électrons.



II.2.5. Énergie associée au déterminant de Slater

L'énergie électronique associée au déterminant de Slater s'écrit :

$$E_e = \langle \Psi(1,2,\dots,n) | \hat{H}_e | \Psi(1,2,\dots,n) \rangle$$

Après développement de telle équation, on obtient:

$$E_e = \sum_i^n I_i + \sum_{i<j}^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij})$$

Où

- $I_i = \langle \Phi_i(\mu) | \hat{h}^c(i) | \Phi_i(\mu) \rangle$ est l'intégrale de cœur,
- $J_{ij} = \langle \Phi_i(\mu)\Phi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \Phi_i(\mu)\Phi_j(\nu) \rangle$ est l'intégrale de coulomb,
- $K_{ij} = \langle \Phi_i(\mu)\Phi_j(\nu) | \frac{e^2}{r_{ij}} | \Phi_j(\mu)\Phi_i(\nu) \rangle$ est l'intégrale d'échange, elle n'a pas d'équivalent classique : elle provient de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde. Elle mesure l'énergie due à l'échange de deux électrons entre les orbitales.

II.2.6. Bases d'orbitales atomiques

Avant de décrire les méthodes de calcul, on doit évoquer la forme des fonctions utilisées pour le calcul.

Une orbitale atomique s'exprime comme combinaison linéaire d'un ensemble de fonctions de base $\{\chi_p\}$:

$$\varphi = \sum_p^m C_p \chi_p$$

Ou χ_p est formée de deux parties, une partie radiale $R(r)$ et une autre angulaire $Y(\theta,\varphi)$, appelée harmoniques sphériques, son expression est parfaitement connue, par contre les fonctions radiales sont approchées à partir des formes analytiques de type STO ou de type GTO.



i. *Fonctions de type Slater STO (Slater type orbitals)*

Les orbitales de type Slater STO, en coordonnées sphériques, s'écrivant sous la forme :

$$\chi_{n,l,m}^{\text{STO}}(\mathbf{r},\theta,\varphi)=R_n^{\text{STO}}(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi)=Nr^{n-1}e^{-\xi r}Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

Où

- n, l et m sont le nombre quantique principal, orbital (appelé aussi azimutal) et magnétique, respectivement ;
- r, θ et φ sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron ;
- N est le facteur de normalisation ;
- ξ est l'exposant de la STO ;
- $Y_{l,m}$ est une fonction harmonique sphérique usuelle.

Ce type de fonction permet de décrire correctement le comportement de l'orbitale atomique, en particulier dans les régions externe, mais par contre il ne permet pas le calcul des intégrales de façon aisée à cause de l'exponentielle.

ii. *Fonctions de type Gaussien GTO (Gaussienn type orbitals)*

En coordonnées sphériques, les orbitales de type gaussienne GTO, s'écrivant sous la forme :

$$\chi_{n,l,m}^{\text{GTO}}(\mathbf{r},\theta,\varphi)=R_n^{\text{GTO}}(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi)=Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y_{l,m}(\theta,\varphi)$$

Où α , est l'exposant de la GTO.

L'avantage d'utiliser les fonctions GTO, est qu'ils rendent les intégrales biélectroniques plus simple à calculer analytiquement grâce à la dépendance de leur exponentiel en r^2 . Ils ont par contre le désavantage d'être moins adaptées à la description de la forme d'une orbitale atomique.

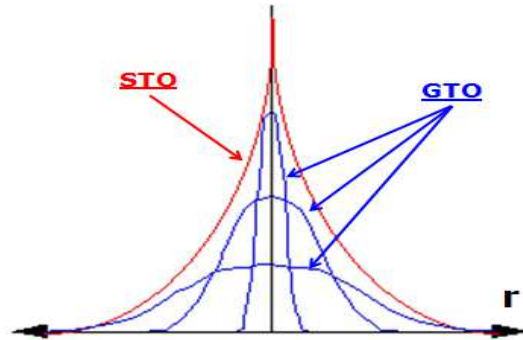
Une seule fonction GTO n'a pas le bon comportement ni à l'origine ni aux grandes distances. Pour compenser cette déficience, on utilise une combinaison linéaire de plusieurs gaussiennes pour simuler une orbitale atomique. Ces fonctions sont appelées « fonctions gaussiennes contractées ».

$$\chi^{\text{GTO}} = \sum_t^N a_t g_t$$



Où a_t sont appelés « coefficients de contraction » de l'orbitale atomique X , et les g_t impliqués sont appelés « primitives ».

La quantité d'une base d'orbitales atomiques dépend du nombre de primitives N et du choix des paramètres a_t et g_t , on distingue :



Comparaison de STO avec GTO

Le calcul des intégrales biélectroniques en ressort ainsi considérablement simplifié.

- **Bases simple zeta (SZ)**

Notées STO-nG, c'est une base minimale, dans laquelle les orbitales atomiques de cœur ou de valence sont représentées par le même nombre de primitives contractées. C'est-à-dire un seul groupe de gaussiennes par orbitales atomique, parmi les bases minimales les plus populaires, on cite la base STO-3G.

- **Bases double-zeta (DZ)**

Notées n-ijG, c'est une base étendue, dans laquelle chaque orbitale atomique de cœur est représentée par n gaussiennes contractées, et chaque orbitale atomique de valence par i, et j groupes de gaussiennes, les bases les plus populaires sont : 3-21G, 4-31G et 6-31G.

- **Bases triple-zeta (TZ)**

Notées n-ijkG, c'est une base étendue, dans laquelle chaque orbitale atomique de cœur est représentée par n gaussiennes contractées, et chaque orbitale atomique de valence par i, j et k groupes de gaussiennes, la base la plus populaire est : 6-311G.



iii. Fonctions de polarisation et fonctions diffuses

▪ **Fonctions de polarisation**

Les fonctions de polarisation sont des fonctions ayant un nombre quantique orbital $l+1$ plus élevé que celui de l'orbitale de valence la plus externe (l) :

Ces bases sont indiquées par des astérisques « * »

Ces fonctions permettent de mieux décrire les parties d'espace des orbitales voisinant la valence; elles ont pour rôle de diriger les orbitales d'un atome dans les bonnes directions de liaisons.

Les fonctions de polarisation sont nécessaires pour bien décrire les structures géométriques des molécules et toutes autres propriétés qui s'y attachent (moment dipolaire, fréquence de vibration,...) et sont également nécessaires pour traiter correctement la corrélation électronique.

▪ **Fonctions diffuses**

Les fonctions diffuses sont des fonctions ayant un nombre quantique principal $n+1$ plus élevé que celui de la couche de valence (n).

Ces bases sont indiquées par des signes plus « + »

Ces fonctions permettent de mieux décrire les parties d'espace des orbitales éloignées des noyaux, et sont nécessaires pour l'étude :

- Des liaisons faibles, liaisons hydrogène et liaison de van der Waals (interactions à longue portée);
- Des espèces anioniques et états excités (densité de charge étendue);
- Des propriétés liées aux charges comme le moment dipolaire et la polarisabilité (densité de charge étendue).

II.3. Méthode Hartree Fock

Si l'on veut bien décrire la structure électronique, les répulsions électron-électron ne doivent pas être négligées. La méthode Hartree-Fock en tient compte : chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons et des noyaux d'où son appellation « méthode de champ moyen ».

Dans le cadre de la méthode Hartree-Fock, l'hamiltonien électronique s'écrit :



$$\hat{H}_e = \left(\sum_i^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A e^2}{r_{iA}} \right) + \sum_{i < j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}} = \hat{h}^c(i) + \sum_{i < j}^n \sum_j^n \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Où le terme mono électronique $\hat{h}^c(i)$, appelé hamiltonien de cœur, regroupe le terme d'énergie cinétique et d'attraction des noyaux et de l'électron i . Le dernier terme de l'équation étant, quant à lui, un opérateur bielelectronique représentant la répulsion entre électrons. Dans la suite de ce chapitre, on se placera dans le cas où le jeu de spinorbitales forme une base orthonormée, c'est-à-dire :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Où δ_{ij} est le symbole de Kronecker

D'après le principe variationnel, l'énergie électronique associée à la fonction d'onde Ψ , développée sur un seul déterminant de Slater s'écrit :

$$E_e = \langle \Psi(1, 2, \dots, n) | \hat{H}_e | \Psi(1, 2, \dots, n) \rangle$$

Qui après développement donne :

$$E_e = \sum_i^n \langle \Phi_i(\mu) | \hat{h}^c(\mu) | \Phi_i(\mu) \rangle + \sum_{i < j}^n \sum_j^n \left[\langle \Phi_i(\mu) \Phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \Phi_i(\mu) \Phi_j(\nu) \rangle - \langle \Phi_i(\mu) \Phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \Phi_j(\mu) \Phi_i(\nu) \rangle \right]$$

On définit alors l'opérateur de Fock \hat{F} , tel que :

$$\hat{F}\Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i$$

$$\hat{F} = \hat{h}^c + \sum_j^{\text{occ}} (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

Où \hat{J}_j et \hat{K}_j sont respectivement les opérateurs de Coulomb et d'échange :

- $\hat{J}_j(\mu)\Phi_i(\mu) = \langle \Phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \Phi_j(\nu) \rangle \Phi_i(\mu)$
- $\hat{K}_j(\mu)\Phi_i(\mu) = \langle \Phi_j(\nu) | \frac{1}{r_{\mu\nu}} | \Phi_i(\nu) \rangle \Phi_i(\mu)$



L'équation de Hartree Fock est une équation aux valeurs propres particulières, car les opérateurs de Coulomb et d'échange sont eux-mêmes dépendantes des orbitales φ_i recherchées. La résolution de telle équation se fait de manière itérative par la méthode du champ auto-cohérent SCF (Self-Consistent field).

A la première itération (0), l'opérateur de Fock $F^{(0)}$ est construit à partir d'un jeu d'essai d'orbitales $\varphi^{(0)}$. La résolution de l'équation de Hartree Fock fournit un nouveau jeu d'orbitales $\varphi^{(1)}$.

Ces dernières seront utilisées pour construire l'opérateur $F^{(1)}$ qui donnera à son tour le jeu $\varphi^{(2)}$ et ainsi de suite.

Le processus est répété autant de fois jusqu'à stabilisation numérique des orbitales φ entre deux itérations successives :

<i>Itération (0)</i>	$\varphi^{(0)}$	→	$\hat{h}^{(0)}$	→	$\hat{h}^{(0)} \varphi^{(1)} = \varepsilon^{(1)} \varphi^{(1)}$
<i>Itération (1)</i>	$\varphi^{(1)}$	→	$\hat{h}^{(1)}$	→	$\hat{h}^{(1)} \varphi^{(2)} = \varepsilon^{(2)} \varphi^{(2)}$
" "	" "		" "		" "
<i>Itération (n)</i>	$\varphi^{(n-1)}$	→	$\hat{h}^{(n-1)}$	→	$\hat{h}^{(n-1)} \varphi^{(n)} = \varepsilon^{(n)} \varphi^{(n)}$

La résolution des équations de Hartree Fock n'est possible que dans le cas des systèmes simples. Dans le cas des systèmes complexes, il faut faire appel à une approximation qui consiste à exprimer les orbitales φ_i dans une base finie et connue $\{\chi_i\}$ appelée base de fonction atomique (équivalent au développement LCAO des orbitales moléculaires) :

$$\varphi_i = \sum_p^m c_{ip} \chi_p$$

La solution analytique de φ_i ne peut atteindre la solution numérique exacte que si la base est infinie, ce qui est impossible en pratique. Ainsi, les solutions de Roothaan sont en fait des solutions approchées du problème et on parle alors de l'approximation LCAO.



Dans cette approximation, l'équation de Hartree Fock devient celle de Roothaan que l'on peut exprimer sous forme matricielle :

$$(F)(C) = (\varepsilon)(S)(C)$$

Ou (F) est la matrice de Fock, (S) est la matrice de recouvrement, (ε) est la valeur énergétique et (C) le coefficient orbitalaire . [4]

II.4. Méthode post-Hartree Fock

Dans la méthode Hartree-Fock, la fonction d'onde électronique est construite comme un seul déterminant de Slater de spin-orbitales monoélectroniques. Cette approximation qui respecte le principe d'antisymétrie de Pauli ne tient pas compte de la répulsion instantanée de deux électrons. Par conséquent, l'énergie Hartree-Fock, même dans la limite d'une base d'orbitales atomiques de taille infinie, est toujours supérieure à l'énergie exacte (non relativiste) du système, que l'on notera E_{exact} . La différence entre les deux termes est appelée énergie de corrélation électronique définie selon Lowdin par :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} < 0$$

La corrélation électronique peut être décomposée en deux termes : la corrélation dynamique et la corrélation statique (ou encore non-dynamique). La première, qui constitue souvent la plus grande part de la corrélation, est due à la répulsion instantanée entre deux électrons très proches spatialement, ce qui engendre un mouvement corrélé de ces deux électrons. La seconde est rencontrée dans le cas de systèmes possédant des niveaux d'énergie quasi-dégénérés, qu'il est alors nécessaire de décrire par plusieurs déterminants de Slater.

Cette énergie est toujours négative puisque le principe variationnel assure que l'énergie E_{HF} est toujours supérieure à E_{exact} . [4]



II.4.1. Méthode d'Interaction de Configuration (I.C)

L'état d'un système peut être décrit exactement à l'aide d'une combinaison linéaire de tous les déterminants construits sur une base infinie d'orbitales. L'expression la plus générale de l'énergie, développée sur une base de déterminants, s'écrit :

$$\Psi_{IC} = \sum_{i=0} C_i \Psi_i = C_0 \Psi_0 + \sum_{i=1} C_i \Psi_i$$

Où, C_0 est le coefficient de participation du déterminant HF, et C_i sont les coefficients de participation des déterminants correspondants aux configurations excitées.

Lorsque l'ensemble des excitations est pris en compte, cette méthode est appelée Interaction de configuration complète (Full CI). Cependant, cette solution, bien que très élégante, est très coûteuse à cause du nombre important d'excitations prises en compte.

Lorsque que l'on ne considère que les mono et les di-excitations, ce qui est généralement le cas à cause de leur part importante à l'énergie de corrélation, cette méthodologie est appelée CISD (Configuration Interaction Single Double). Cette dernière permet de récupérer une part importante de la corrélation dynamique du système. Cependant, le désavantage principal de celle-ci est qu'elle n'est pas size-consistent. C'est-à-dire, l'énergie obtenue pour deux fragments A et B séparés suffisamment à une grande distance n'est pas égale à la somme des énergies de ces fragments calculés séparément ($E_{A...B} = E_A + E_B$).



II.4.2. Méthode (Coupled clusters)

Un moyen d'obtenir une méthode « size-consistent » est proposé par l'approche Coupled Cluster (CC) qui consiste à inclure toutes les corrections d'un type donné à l'ordre infini. Ceci s'effectue grâce à la fonction d'onde CC :

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0$$

Avec :

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2} \hat{T}^2 + \frac{1}{6} \hat{T}^3 + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \hat{T}^k$$

Où l'opérateur cluster \hat{T} pour un système à N électrons est donné par :

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N \quad \text{Où, les } \hat{T}_i \text{ sont les opérateurs d'excitations.}$$

L'opérateur \hat{T}_i a pour effet de générer tous les déterminants de Slater correspondant à l' $i^{\text{ème}}$ excitation. Cependant, cette méthode a pour défaut de ne pas être variationnelle : une énergie inférieure à l'énergie exacte du système peut être obtenue. Ceci est aussi le cas des approches perturbatives que nous allons voir dans la section suivante. [5]

II.4.3. Les méthodes perturbatives de type Moller-Plesset

La théorie de perturbations de Rayleigh-Schrödinger consiste à développer en série de Taylor l'énergie du système. On définit alors l'hamiltonien du système \hat{H} comme étant la somme d'un hamiltonien de référence $\hat{H}^{(0)}$ et d'un opérateur de perturbation \hat{P} pondéré par un paramètre arbitraire λ :

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{P}$$

Avec $\hat{H}^{(0)}$ est l'hamiltonien de référence, dans le cas de la théorie des perturbations de Moller-Plesset à l'ordre n (MPn), il est donné par la relation :

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_i^n \hat{F}(i)$$



Alors :

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{P})\Psi = E\Psi$$

Que l'on peut aussi écrire :

$$(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{P})(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} \dots)(\Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} \dots)$$

Où La fonction d'onde et l'énergie du $n^{\text{ème}}$ état du système ont la forme :

$$\triangleright E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots$$

$$\triangleright \Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots$$

$H^{(0)}$, représente l'hamiltonien d'ordre zéro, pris comme une somme d'opérateurs monoélectroniques de Fock.

$$\hat{H}^{(0)} = \sum_{i=1}^n \hat{F}(i)$$

Où $E_1^{(0)}$, $E_1^{(1)}$ et $E_1^{(2)}$ sont respectivement les corrections énergétiques au premier, second et troisième ordre. [5]

II.4.4. Méthodes multiconfigurationnelles MCSCF/MRCI.

C'est une catégorie de méthodes post-Hartree-Fock, construites sur le principe de l'interaction de configurations, et qui peuvent être « size-consistent ». Il s'agit des méthodes MCSCF (Multiconfiguration Self-Consistent Field) couplées aux calculs MRCI (Multireference Configuration Interaction).

Dans les méthodes MCSCF, la fonction d'onde du système est une combinaison de déterminants comme en IC.

$$\Psi_{\text{MCSCF}} = \sum_i C_i \Psi_i$$



L'énergie est optimisée sur l'ensemble des coefficients C_i des différents déterminants mais les fonctions monoélectroniques qui composent ces derniers sont également prises en compte. L'optimisation des Ψ_i et des C_i se fait généralement par boucles imbriquées.

Le choix des configurations excitées se fait souvent sur un espace limité de déterminants appelé espace actif. Cet espace contient toutes les configurations, qui respectent la symétrie et le spin de l'état recherché. On parle de CASSCF (Complete Active Space SCF) dans le cas où l'on utilise tout l'espace actif.

Les développements de fonctions d'ondes sur l'espace actif complet permettent des calculs « size-consistent » sans aller jusqu'à l'IC complète. Cette approche intègre les situations de fortes dégénérescences, et permet d'estimer la corrélation statique.

Pour tenir compte de toute la corrélation, on peut effectuer une IC tronquée en prenant comme référence la fonction MCSCF. On parle alors IC multi-référence (MRCI). Le terme « référence » désigne une fonction multi-déterminantale. Les calculs MCSCF/MRCI permettent d'avoir une bonne précision sur les corrélations statiques et dynamiques.

Conclusion :

Dans les méthodes décrites précédemment (HF, CI et MP2), un système à n électrons est décrit par une fonction d'onde qui dépend de $4n$ variables ($3n$ variables d'espace et n variables de spin). De plus, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul et en mémoire CPU, en particulier pour des systèmes de grandes tailles. L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est de réduire le nombre de variables en remplaçant la fonction d'onde par une fonctionnelle qui est (la densité électronique) $\rho(x,y,z)$ qui ne dépend que de 3 variables.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Historiquement, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) sur le modèle du gaz uniforme d'électrons non interagissant. Le but des méthodes DFT est de déterminer des fonctionnelles qui permettent de relier la densité électronique à l'énergie [6]. Cependant, la DFT a véritablement débute avec les



théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [7] qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

II.5.1. Principe des calculs DFT

i. L'énergie, fonctionnelle de la fonction d'onde et de la densité

Une fonction f d'une variable x associe un scalaire $y = f(x)$ à tout scalaire x . Une fonctionnelle associe un scalaire $x = F[f]$ à toute fonction f . Une intégrale définie de $f(x)$, par exemple, est une fonctionnelle de f .

Dans les chapitres précédents, l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la fonction d'onde ϕ normalisée selon :

$$E[\phi] = \langle \phi | \widehat{H} | \phi \rangle$$

Des théorèmes dus à Kohn, Sham et Hohenberg établissent les faits suivants.

- Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = F[\rho]$$

- Cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie.

C'est l'équivalent pour la densité du théorème des variations pour les fonctions d'onde. Calculer l'énergie à partir de la densité est a priori tentant, puisqu'on passe d'une fonction ϕ à $3n$ variables d'espace à une fonction r à 3 variables. Le problème est qu'on ne connaît à peu près rien de F , hormis le fait qu'elle doit exister ... [8]

ii. Méthode de Kohn-Sham

L'énergie est décomposée comme suit en termes d'énergie cinétique T , d'énergie potentielle noyaux-électrons V_{NE} et électrons-électrons V_{ee} , tous fonctionnelles de ρ .

$$E = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho]$$



Seul, le deuxième terme s'exprime aisément : la charge d'un volume élémentaire de coordonnée r_1 étant $\rho(r_1)dv_1$, on a :

$$V_{Ne}[\rho] = \int \sum_{i,k} \frac{Z_k \rho(\vec{r}_1) d\vec{v}_1}{R_{iK}}$$

Les deux autres fonctionnelles sont inconnues. Une partie de l'énergie électron-électron peut s'exprimer sous la forme de la répulsion de deux charges ρdv placées en deux points distants de r_{12} , soit :

$$J[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{v}_1 d\vec{v}_2$$

Mais ce terme, entre autres inconvénients, n'est pas corrélé, puisque le produit des densités de probabilité devrait être modulé en fonction de r_{12} . L'énergie d'échange (trou de Fermi) n'y est pas non plus incluse. En outre, tous les électrons participant à la densité totale, un même électron a une certaine densité en r_1 et en r_2 , de sorte que cette relation le fait interagir avec lui-même (self interaction).

Suivant la méthode de Kohn-Sham, la densité est exprimée le plus souvent en fonction d'un déterminant de Slater d'orbitales moléculaires (monoélectroniques). Ces orbitales de Kohn-Sham φ_i ne sont pas identiques aux orbitales HF : ce sont celles d'un système fictif d'électrons sans interaction, mais possédant la même densité que le système réel. Ceci permet d'exprimer sans approximation les termes V_{Ne} et J . L'énergie cinétique de ce système, puisque l'opérateur associé est monoélectronique est :

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \Delta | \varphi_i \rangle$$

Mais elle n'est pas égale à l'énergie cinétique du système réel. Tout « le reste » de l'énergie est regroupé dans un terme E_{xc} d'échange-corrélation, soit finalement, en exprimant les densités en fonction des OM de Kohn-Sham (KS) :



$$E = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \varphi_i | \hat{H} | \varphi_i \rangle + \sum_i \int \sum_{i,K} \frac{Z_K |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2}{R_{iK}} dv_1 + \sum_{i,j>i} \iint |\varphi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\varphi_j(\vec{r}_2)|^2 dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

Le terme d'échange-corrélation doit dépendre explicitement de r_1 et r_2 . Son expression représente la principale difficulté de la méthode, et de nombreuses solutions ont été proposées. Ensuite, on est dans une situation assez semblable à celle du SCF. Une énergie à minimiser est exprimée en fonction des orbitales KS, également inconnues a priori. Une méthode itérative est donc utilisée, à partir de fonctions d'essai fournit directement l'énergie corrélée.

II.5.2. Les principales méthodes de la DFT

Comme nous l'avons dit, il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle

d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans Gaussian par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième celle de la corrélation.

i. L'approximation de la densité locale

Dans un seul cas modèle, celui du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), on connaît les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. Dans cette approximation LDA (Local Density Approximation), la densité électronique est supposée localement uniforme et la fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dv$$

Son extension aux systèmes sans contrainte de spin (unrestricted) prend le nom de LSD (Local Spin Density).

La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β sous la forme :



$$E_{XC}^{LSD} [\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r})) d\mathbf{v}$$

Les mots-clés correspondant dans Gaussian est SVWN (échange : Slater ; corrélation : Vosko, Wilk, Nusair) et SVWN5. Ces méthodes fournissent souvent d'assez bonnes propriétés moléculaires (géométrie, fréquences) mais conduisent généralement à de très mauvaises données énergétiques telles que : énergies de liaison etc...

ii. Approximation du gradient généralisé (GGA) et fonctionnelles hybrides

Pour pallier les défauts des méthodes LDA et LSD, l'approximation du gradient généralisé considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, de la forme générale :

$$E_{XC}^{GGA} [\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla \rho_\alpha, \nabla \rho_\beta) d\mathbf{v}$$

La partie d'échange est en général la fonctionnelle de Becke (B), la partie de corrélation celle de Lee, Yang et Parr (LYP) ou celle de Perdew-Wang (PW) avec les variantes 86 et 91, d'où finalement les mots-clés BLYP, BPW86 et BPW91.

Enfin, il s'est avéré que dans les méthodes LDA, il y avait du bon à prendre, que d'autre part, comme on l'a vu, la méthode HF traitait correctement l'énergie d'échange, d'où des méthodes hybrides basées sur une combinaison empirique de ces énergies avec l'énergie GGA. La plus répandue est la méthode de « Becke à trois paramètres » (B3) ; ainsi, la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP pour la partie GGA. Les paramètres ont été ajustés pour reproduire les valeurs des énergies d'atomisation. La partie GGA peut être également les fonctionnelles PW91 et PW86.

iii. Méthodes DFT et méthodes SCF-CI



Les méthodes DFT ont connu un succès foudroyant. On estime généralement que leur qualité équivaut à MP2, pour un coût un peu supérieur au HF. En particulier, la méthode B3LYP s'est avérée très efficace pour un grand nombre de systèmes organiques et inorganiques. Elles souffrent cependant d'un certain nombre de faiblesses par rapport aux méthodes HF et « post HF ».

a) On sait – du moins en théorie – ce qu'il faut faire pour tendre vers l'énergie exacte en HF-SCF-CI : augmenter la base et le nombre de configurations pour améliorer la fonction d'onde, puisqu'on opère avec un hamiltonien exact. Il n'en est pas de même avec les méthodes DFT limitées par l'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Si les performances augmentent (généralement, mais pas toujours) avec la taille de la base, leur limite est atteinte plus rapidement qu'avec les méthodes HF-CI.

b) L'énergie « absolue » n'a plus en DFT le caractère de critère qu'elle a avec les méthodes variationnelles classiques, toujours en raison de l'approximation sur la fonctionnelle E_{XC} et, pour les méthodes hybrides, le choix des paramètres empiriques. Cette énergie « absolue » peut varier dans de très larges limites selon la fonctionnelle utilisée. Ainsi, l'énergie de l'atome de l'hydrogène peut-elle même être inférieure à sa valeur exacte de -0.5 ua.

c) Le fait que des paramètres empiriques soient ajustés en fonction d'une grandeur physique particulière ne garantit pas des performances équivalentes lors du calcul d'autres grandeurs. Le vaste choix des fonctionnelles avec les possibilités de combinaison qui sont offertes par les programmes comme Gaussian peuvent désorienter l'utilisateur. Si B3LYP est rarement totalement décevante, il faut souvent se reporter à la littérature ou se résoudre à des tâtonnements pour déterminer le meilleur choix dans un type de problème donné.

d) Les systèmes non mono-déterminantaux sont mal traités par la DFT bien que la corrélation soit censée être prise en compte, toujours en raison des approximations sur la fonctionnelle et parce que la fonction d'essai est un unique déterminant provenant d'un calcul HF.

[8]



Conclusion :

La méthode DFT présente deux avantages notables sur les méthodes corrélées ab initio :

- Dans les méthodes corrélées ab initio, la précision des paramètres spectroscopiques calculés dépend de la taille des bases atomiques utilisées. Pour atteindre des précisions comparables aux données expérimentales, il faudrait au moins utiliser des bases atomiques de qualité triple ζ . Alors qu'avec la méthode DFT (fonctionnelles non-locales), une base triple ζ permet d'atteindre le maximum de précision, de telle sorte que l'imprécision résiduelle devrait être considérée comme une conséquence de l'imperfection de la fonctionnelle d'échange-corrélation mais non celle de la base atomique utilisée. En effet, la fonction d'onde n'est qu'un intermédiaire de calcul pour obtenir la densité électronique. Si celle-ci est bien décrite à l'aide d'une base de taille moyenne, il n'est pas indispensable de travailler avec des bases encore plus étendues.
- La deuxième caractéristique importante de la méthode DFT, qui l'a d'ailleurs rendue si populaire, est son coût de calcul qui est seulement de l'ordre de N^3 , comparable au coût de calcul de la méthode Hartree-Fock.



Références :

- [1]. D.A.VITO, Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique : Adsorption du méthanol sur une surface de l'alumine ; Échange de molécules d'eau dans des complexes hexaaquo de rhodium(III) et iridium(III). Thèse de doctorat, p196, 2003.
- [2]. P. le Floch, introduction à la chimie moléculaire par la théorie des orbitales frontières, cours, p11, 2006.
- [3]. A. Daoudi, Théorie de la structure moléculaire, cours, Département de chimie, faculté des sciences Fès Maroc, p81, 2011.
- [4]. B. SILVI, Méthode Hartree-Fock. Thèse de doctorat, Paris, p32, 2009.
- [5]. P .F.Loos , Développement d'une Méthode de Chimie Quantique Mêlant Plusieurs Niveaux de Théorie, Applications à l'Etude des Etats Electroniques de Macromolécules p15-226 , thèse de doctorat, 2008.
- [6]. T. Kametani, S.D.Chu, T. Honda, Thermal Isomerization of 1,3-Dipolar Cycloadducts of 3,4-Dihydro- β -carboline 2-Oxide, European Journal of Organic Chemistry, p1598, 1988.
- [7]. R. Annuziata, M.Chinquini, F. Cozzi, L.Raimondi, Synthesis of configurationally stable allylic sulphoxides via diastereoselective oxidation, Elsevier, p43, 1987.
- [8]. P. Chaquin (LCT-UPMC) Pratique à la chimie quantique, cours, p50,1986.



Partie III

Résultats et discussion



III.1. Introduction

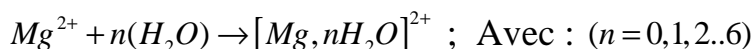
Les interactions protéine-ligand jouent un rôle très important dans l'organisation des systèmes biologiques. Elles permettent la régulation de certains processus biologiques, la transmission des signaux, ou encore la catalyse de divers réactions biochimiques.

La modélisation théorique d'un système complexe est fondamentale pour la compréhension des modes de complexation des métaux avec les protéines et l'estimation des énergies mises en jeu lors de ces processus. Puisque ces processus biologiques ont lieu en solution dans l'eau, nous avons choisi une étude quantique du système : $[Mg(H_2O)_n]^{2+}$

III.2. But de travail

Le but de ce travail est l'étude des conformations les plus stables des complexes $[Mg(H_2O)_n]^{2+}$ et la discussion des calculs des grandeurs énergétiques : (l'énergie d'hydratation), aussi que thermodynamiques : (l'enthalpie de réaction ΔH , l'enthalpie libre ΔG ainsi que l'entropie ΔS).

La réaction à partir de laquelle ces grandeurs sont calculées est :



III.3. Méthodologie de travail

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude, des conformations les plus stables des complexes $[Mg(H_2O)_n]^{2+}$ avec $(n = 0, 1, 2, \dots, 6)$, par la méthode quantique DFT (théorie de la fonctionnelle densité) en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et la méthode Hartree Fock, et en utilisant la base d'orbitales 6-311+g(d,p). Les fonctions diffuses sur les atomes lourds sont nécessaires pour la description appropriée des liaisons hydrogène et les interactions avec le cation alcalino-terreux. Toutes les géométries sont obtenues sans contraintes de symétrie. Les fréquences de vibration calculées sont réelles. Les structures ainsi optimisées sont tous des minima. Ces calculs ont été menés à l'aide du code Gaussian03.

III.4. Logiciels



Il existe plusieurs logiciels de calculs dans le domaine de la chimie quantique. Pour le travail présenté dans ce manuscrit, nous avons utilisé le programme gaussian03 et son interface graphique GaussView. [1]

i. Gaussian03

La série de programmes gaussian a été créée au début des années 70 par John Pople et ses collègues de l'université de Carnegie Mellon. La compagnie Gaussian, Inc. a été installée dans les années 80 pour distribuer le programme. Avant dernière version, car il y a (G09), Gaussian03 (G03), qui reflète des contributions de plus de 60 scientifiques, est un outil extrêmement puissant se composant plus de 106, lignes de code de Fortran. Actuellement c'est le programme qui connaît la plus grande diffusion pour les calculs de la structure électronique des molécules. [2]

Gaussian est un logiciel utilisé par des chimistes, des ingénieurs chimistes, des biochimistes, des physiciens et autres, pour effectuer des calculs de modélisation moléculaire basés sur les principes de la chimie quantique.

A partir de la base des lois de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, les structures moléculaires, les fréquences vibration, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires provenant de ces types de base de calcul. Il peut être utilisé pour l'étude des molécules et des réactions dans le cadre d'un large éventail de conditions, y compris les espèces et les composés stables qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement comme la courte durée de vie des structures intermédiaires et de transition.

Les fonctionnalités de Gaussian03 permettent l'évaluation des points suivants:

- Examen de la réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM).
- Détermination des conformations via constantes de couplage spin-spin.
- Etude de systèmes périodiques (méthodes PCB).
- Prédiction de spectres.
- Modélisation des effets de solvant sur les réactions et les propriétés moléculaires (PCM).



Aussi pour modéliser un grand nombre de propriétés:

- Energies en utilisant un grand nombre de méthodes, incluant Hartree-Fock, la théorie Fonctionnelle de la Densité.
- Géométries d'équilibres ou d'états de transition (optimisée en coordonnées internes redondantes pour la vitesse).
- Propriétés magnétiques, incluant déplacements chimiques et constantes de couplage RMN...

Gaussian 03 permet aussi d'étudier les composés et les réactions dans une grande gamme de conditions:

- En phase gazeuse et en solution.
- A l'état solide, en utilisant la fonction de conditions limités périodiques (PCB).
- Les états excités peuvent être étudiés avec plusieurs méthodes : CASSCF et RASSCF, DFT dépendante du temps (TDDFT) et SAC-CI.
- La méthode Atom Centered Density Matrix Propagation (ADMP) peut être utilisée pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire, dans le but d'étudier les chemins réactionnels et les distributions des états des produits.

ii. GaussView

GaussView est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian plus intuitive et visualiser les résultats. [3]

Avec GaussView on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer les calculs Gaussian, et pour visualiser les divers résultats.

GaussView comprend un constructeur moléculaire, permettant une construction rapide, même pour des grosses molécules :

- Construction de molécules par atomes, cycle, groupe et acide aminé.
- Importation de molécules d'autres sources.
- Manipulation tridimensionnelle des molécules.



GaussView peut visualiser un large panel de résultats de Gaussian, y compris les :

- Structures optimisées.
- Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.
- Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.
- Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés.
- Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire. [1]

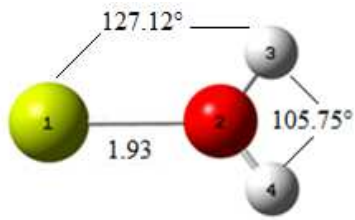
III.5. Résultats et discussion

III.5.1. Etudes des conformations des complexes $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$

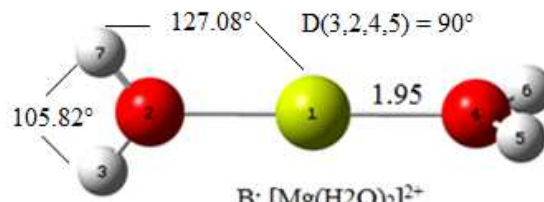
i. Calculs des géométries moléculaires

Les optimisations des géométries ont été effectuées avec le programme GAUSSIAN G03, et visualisées à l'aide du programme GaussView03.

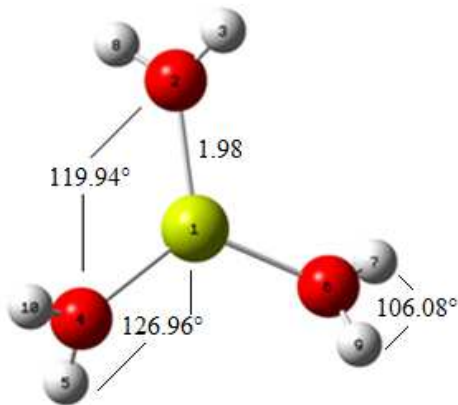
Les paramètres d'optimisation de la géométrie moléculaire (liaisons, angles) au niveau de HF/6-311g+(d, p), et au niveau B3LYP 6-311g+(d, p), des 6 conformations (A, B, C, D, E et F) sont représentés dans les figures 1 et 2.



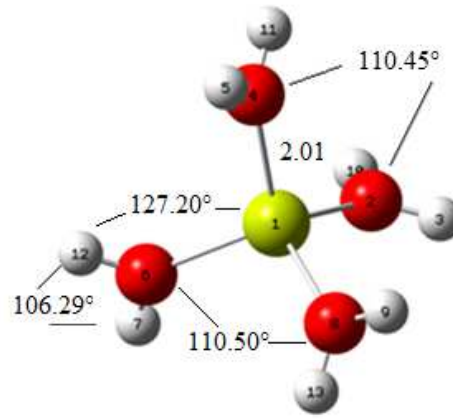
A: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$



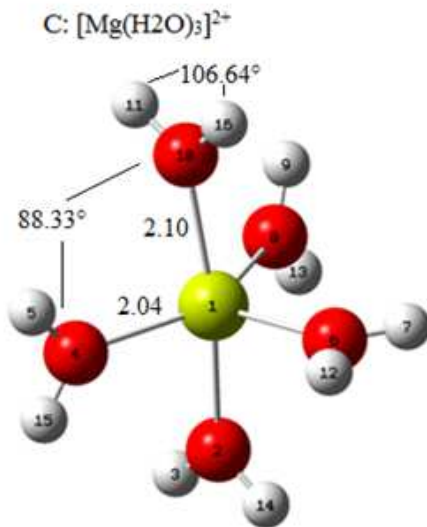
B: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$



$D(3,2,4,5)=D(8,2,6,9)=D(9,6,4,10) = -124.30^\circ$
 $D(3,2,4,10)=D(8,2,6,7)=D(9,6,4,10)= 88.50^\circ$

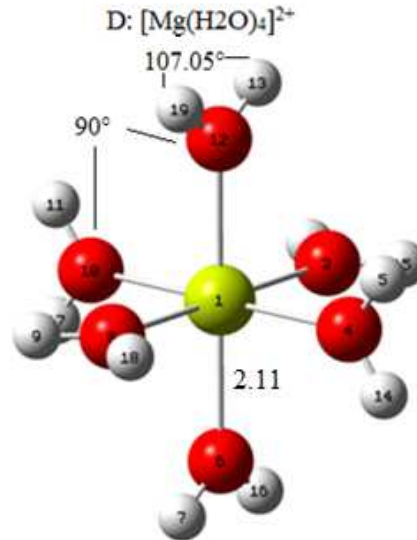


$D(5,4,6,7) = -160.15^\circ$; $D(5,4,2,10) = 160.29^\circ$
 $D(5,4,6,12) = 45.80^\circ$; $D(5,4,2,3) = -65^\circ \dots\dots$



$D(11,10,4,5) = -54.61^\circ$; $D(11,10,8,9) = 54^\circ$
 $D(11,10,4,15) = 102.41^\circ$; $D(11,10,8,13) = -102.60^\circ$
 $D(11,10,6,7) = 116.88^\circ$; $D(11,10,6,12) = -116.90^\circ$

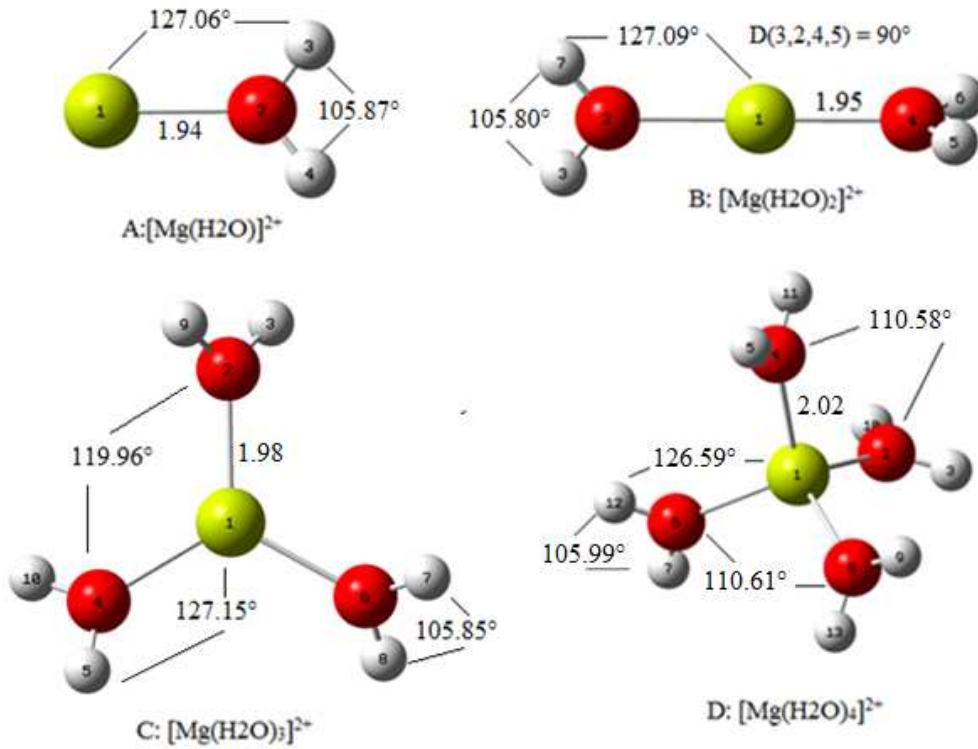
E: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$



F: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$



Figure.1 : Structures optimisées par la méthode HF, des complexes $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ en utilisant la base 6-311g+ (d,p). Avec $n=1,2..6$. Les longueurs de liaison sont en Angström et les angles sont en degré.



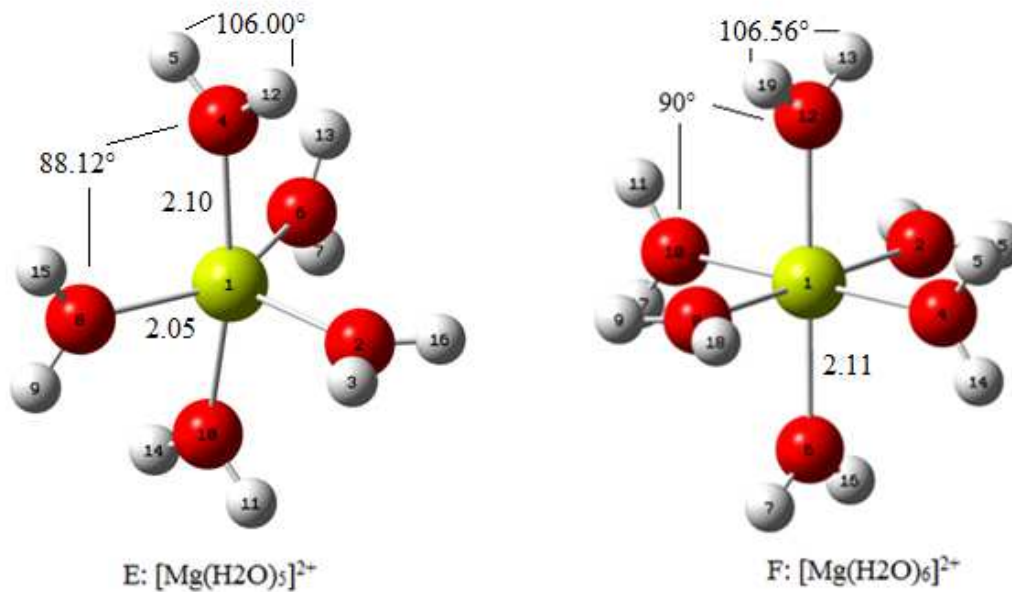


Figure.2 : Structures optimisées par la méthode DFT, des complexes $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$ en utilisant la fonction hybride B3LYP la base 6-311+g (d,p). Avec $n=1,2..6$. Les longueurs de liaison sont en Angström et les angles sont en degré.

Les géométries (angles, liaisons) des complexes étudiés sont représentées sur les deux figures 1 et 2, et les détails de calculs sont rapportés dans l'annexe. Par définition la liaison Mg-O est une liaison covalente dative où le Mg à son état d'oxydation (+II) lui donne un manque d'électrons, alors que l'oxygène est un donneur d'électrons par la participation de ces doublets libre, là où on parle d'un jeu donneur-accepteur d'électrons.

L'optimisation des conformations au niveau de HF/6-311g+(d,p), et B3LYP 6-311g+(d,p) montre une faible variation de la longueur de cette liaison (entre 1,9 et 2,02 Angström).

Les angles de valence (HOH) ne varient que faiblement par rapport à la valeur normal (HOH)= 107° alors qu'après les calculs, ce résultat été trouvé au niveau de HF/6-311g+(d,p), et au niveau de B3LYP 6-311g+(d,p).

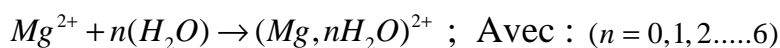
Dans la conformation A (figures 1 et 2) cet angle à une valeur de $105,75^\circ$ et $105,87^\circ$, cette diminution peut être expliquée par l'effet de la participation de la paire libre de l'oxygène pour former la liaison dative Mg-O.



Dans les autres conformations cet angle a augmenté de 105° à $107,5^\circ$, cette augmentation peut être due à l'apparition des liaisons hydrogène entre l'oxygène et l'hydrogène porté par l'atome de l'autre oxygène voisin, même s'ils ont des énergies de liaison très faibles voisine de 4 kcal/mol.

i. Les valeurs énergétiques

Les valeurs des énergies électronique et d'hydratation des conformations optimisées au niveau de HF/6-311g+(d,p), et au niveau de B3LYP 6-311g+(d,p) des complexes $[Mg(H_2O)_n]^{2+}$, sont représentées dans les tableaux 1 et 2. L'énergie d'hydratation est calculée à partir de la réaction principale.



$$E^{hyd} = E_{[Mg(H_2O)_n]^{2+}} - [E_{Mg^{2+}} + nE_{(H_2O)}]$$

Avec :

HF/6-311g+(d,p)	$E_{\text{électronique}} (\text{Hartree})$
$Mg^{2+} ({}^1S)$	-198.82299377
$H_2O (X {}^1A)$	-76.05330512

B3LYP 6-311g+(d,p)	$E_{\text{électronique}} (\text{Hartree})$
$Mg^{2+} ({}^1S)$	-199.24100034
$H_2O (X {}^1A)$	-76.45486272



Complexe	$E_{\text{électronique}} \text{ (Hartree)}$	$E_{\text{hydratation}} \text{ (Kcal/ mol)}$
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	-275.00300582	-79,54491082000
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-351.17148364	-152,0030487000
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	-427.31846666	-210,56537640000
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-503.44838007	-258,63776154238
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-579.55347217	-291,1345576000
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-655.65438064	-321,2681924000

Tableau1. L'énergie d'hydratation et l'énergie électronique et de chaque conformation optimisée au niveau de HF/6-311g+(d,p)

Complexe	$E_{\text{électronique}} \text{ (Hartree)}$	$E_{\text{hydratation}} \text{ (Kcal/ mol)}$
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	-275.83120146	-82,667031645600
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-352.40753509	-156,63011190000
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	-428.95940339	-215,24493060901
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-505.49331138	-263,21310536390
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-582.00313223	-294,815200947047
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-658.50823322	-324,081139509040

Tableau2. L'énergie d'hydratation et l'énergie électronique de chaque conformation optimisée au niveau de B3LYP 6-311g+(d,p)

Par comparaison des valeurs énergétiques obtenues (tableaux 1 et 2), on constate que les énergies d'hydratation calculées par DFT sont plus basses que celle calculées par HF. Ces résultats étant attendus parce que, on sait bien que l'avantage majeur de la DFT prend en compte la corrélation électronique (électrons de cœur et de valence).

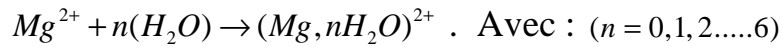
Nos calculs sont en excellent accord avec l'étude de ces mêmes systèmes confirmer aussi par Pavlov et al. [4]

Les méthodes de calcul ont permis de montrer aussi que le cation Mg^{2+} est hexa hydraté $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. [5]



III.5.2. Les grandeurs thermodynamiques

La réaction à partir de laquelle on a déterminé les grandeurs thermodynamiques est la suivante :



- L'enthalpie de réaction ΔH_r^{298}

L'enthalpie de réaction est égale à la somme des enthalpies de formation des produits (état final), diminuée de la somme des enthalpies de formation des réactifs (état initial), en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction (loi de Hess) :

$$\Delta H_r^{298} = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}^{298}$$

- L'enthalpie libre de réaction ΔG_r^{298}

Le calcul de l'enthalpie libre de réaction est été mené en utilisant la relation :

$$\Delta G_r^{298} = \Delta H_r^{298} - T \cdot \Delta S_r^{298}$$

Avec :

ΔH_r^{298} : L'enthalpie de réaction à 298 k, déterminée par la loi de Hess.

ΔS_r^{298} : L'entropie de réaction à 298 k, déterminée par la relation $\Delta_r S_{298}^0 = \sum_i \nu_i S_{i,298}^0$

Les résultats de calcul des enthalpies des réactions ΔH_r^{298} , des enthalpies libres ΔG_r^{298} et des entropies ΔS_r^{298} , au niveau de la base HF/6-311+g(d,p) et B3LYP/6-311+g(d,p) sont représentés dans les tableaux 1,2 :

Avec :

- Au niveau HF/6-311+g(d,p):



$$\Delta H_r^{298}(\text{H}_2\text{O}) = -76.026494(\text{Kcal} / \text{mol}), \text{ et } \Delta S_r^{298}(\text{Mg}^{2+}) = 44,94\text{cal} / \text{mol.k}$$

$$\Delta H_r^{298}(\text{Mg}^{2+}) = -76.026494(\text{Kcal} / \text{mol}), \text{ et } \Delta S_r^{298}(\text{Mg}^{2+}) = 44,94\text{cal} / \text{mol.k}$$

- Au niveau B3LYP /6-311+g(d,p)

$$\Delta H_r^{298}(\text{H}_2\text{O}) = -76.433393(\text{Kcal} / \text{mol}), \text{ et } \Delta S_r^{298}(\text{H}_2\text{O}) = 45.087\text{cal} / \text{mol.k}$$

$$\Delta H_r^{298}(\text{Mg}^{2+}) = -199.238640(\text{Kcal} / \text{mol}), \text{ et } \Delta S_r^{298}(\text{Mg}^{2+}) = 35.462\text{cal} / \text{mol.k}$$

Complexe	ΔH_r^{298} (Kcal/mol)	ΔS_r^{298} (Cal/mol.K)	ΔG_r^{298} (Kcal/mol)
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	-78,5911096870	-24,260	-71,3616296870
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-148,979421726	-52,215	-133,419351726
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	-205,820441964	-79,490	-182,132421964
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-252,000084292	-111,56	-218,755204292
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-282,439290864	-148,852	-238,081394864
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	-310,465097822	-185,415	-255,211427822

Tableau1. Grandeurs thermodynamiques calculées au niveau HF/6-311+g(d,p)

Complexe	ΔH_r^{298} (Kcal/mol)	ΔS_r^{298} (Cal/mol.K)	ΔG_r^{298} (Kcal/mol)
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	-82,3618112680	-24,164	-75,160939268
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-153,830693805	-52,034	-138,324561805
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	-397,696378930	-79,578	-373,98213493
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-255,910092871	-111,096	-222,083484871



$[Mg(H_2O)_5]^{2+}$	-286,196187247	-146,780	-242,455747247
$[Mg(H_2O)_6]^{2+}$	-313,660373650	-138,072	-272,514917650

Tableau2. Grandeurs thermodynamiques calculées au niveau B3LYP /6-311+g(d,p)

Les valeurs des enthalpies et les énergies de Gibbs calculées au niveau de B3LYP /6-311+g(d,p) sont inférieures à celle calculées au niveau de HF/6-311+g(d,p) avec une gamme énergétique de 3-8 kcal/mol. Ceci montre que la DFT est la méthode la plus adéquate pour l'estimation des énergies de ces complexes.

En effet les calculs montre que le système étudié $[Mg(H_2O)_n]^{2+}$ se stabilise en présence d'eau, c'est-à-dire qu'à chaque insertion d'une molécule d'eau le complexe gagne une valeurs énergétique de 60 Kcal/mol .

Les valeurs présentées dans les tableaux 1 et 2 confirment ce résultat, et montrent que les réactions d'hydratation sont exothermiques.

Conclusion :

L'étude théorique de la solvatation par l'eau des molécules biologique (milieu physiologique de tout organisme) est d'une importance cruciale pour les chercheurs dans les secteurs médical, pharmaceutique et biologique.

Cette étude quantique préliminaire de ces coomplexes a permis de montrer que :

- Le complexe le plus stable est le Mg^{2+} hexa hydraté $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$.
- Les valeurs énergétiques ainsi que les grandeurs thermodynamique sont en excellent accord avec des études antérieures du même système.



-
- En perspective de ce travail nous projetons d'étudier les autres couches d'hydratation du Mg^{2+} et ce pour entamer les études théorique des polypeptides complexées par les métaux alcalin et alcalino terreux.

Référence :

[1]. S.Belhouchat , Etude théorique structurale des conformères du 3,3'-dichloro-4,4'-diphenyle dihydrazone éthyle pyruvate, mémoire de fin d'étude p,32,33,34.2001

[2]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman,



J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Cliford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.04, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

[3]. GaussView, Gaussian, Inc. (Carnegie Office Park-Building 6 Pittsburgh PA 151064 USA), Copyright © 2000-2003 Semichem. Inc.

[4]. M. Pavlov, Per E. M. Siegbahn, Magnus Sandström, Hydration of Beryllium, Magnesium, Calcium, and Zinc Ions Using Density Functional Theory, *J. Phys. Chem A*, p219-228, 1998.

[5]. M. Hartmann, T. Clark, and R. van Eldik, Hydration and water exchange of Zinc(II) ions. Application of Density Functional Theory, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 7843–7850, 1997.