

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté des sciences et de la technologie
Département de génie de procédés
Laboratoire de rattachement : Laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des
Matériaux (LAIGM)

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTORAT EN 3^{ème} CYCLE

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

Spécialité : Génie des Matériaux

Présentée par

Brahimi Nawal

Intitulé

**Etude théorique des surfaces à base de carbone : Adsorption des
biomolécules et fonctionnalisation**

Soutenue le : 18/05/2025

Devant le Jury composé de :

M ^r Benhamza M ^{ed} El Hocine	professeur	Univ : 8 mai 1945 Guelma	Président
M ^{me} Moumeni Hayet	professeur	Univ : 8 mai 1945 Guelma	Encadrante
M ^r Nemamcha Abderrafik	professeur	Univ : 8 mai 1945 Guelma	Co-encadrant
M ^r Chettibi Mouhamed	professeur	Univ : Badji moukhtar Annaba	Examineur
M ^r Hessainia Abdelghani	MCA	Univ : 8 mai 1945 Guelma	Examineur

Année Universitaire : 2024/2025

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à **mes parents** à qui je dois tout. Votre amour inconditionnel, vos encouragements constants et vos sacrifices m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Ce travail est un hommage à tout ce que vous avez fait pour moi.

Que dieu les garde et les protège

À mon cher époux, Pr Hamza Guebbai, mon compagnon de route et mon plus fervent admirateur. Je te suis infiniment reconnaissante pour ton soutien indéfectible, ta patience à toute épreuve et ton amour sans faille. Grâce à tes encouragements, j'ai pu voir mes rêves se concrétiser

À ma fille unique Nadine, le plus beau cadeau de la vie, ma meilleure amie. Que cette dédicace soit le reflet de tout l'amour que je porte en toi. Tu es ma fierté, ma joie et mon rayon de soleil

À mon frère walid et mes petites sœurs Ismahene et Hala, avec qui je partage tant de souvenirs, merci d'avoir toujours cru en moi. Votre encouragement a été précieux tout au long de ce parcours.

À ma belle-famille, qui a toujours été fière de mes réussites et m'a poussée à atteindre mes objectifs

À mes amis de parcours Ines et Chaima avec qui j'ai partagé tant de fous rires et de moments d'étude intense, votre amitié a été le moteur de ma réussite. Merci d'avoir été là à chaque étape

À la mémoire de ma grand-mère, qui m'a appris que « le plus grand bonheur est de savoir que l'on est aimé »

Remerciement

Je suis reconnaissante au Tout-Puissant *Allah* de m'avoir donné la force et la capacité d'accomplir cet objectif.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans les instructions patientes et le soutien constant de ma directrice de thèse, Pr. Moumeni Hayet, et de mon co-directeur de thèse, Pr. Nemamcha Abderrafik, qui sont non seulement deux excellents conseillers académiques mais aussi des mentors professionnels attentionnés. Leurs esprits, leurs perspicacités et leurs commentaires ont énormément enrichi cette dernière étape de mon parcours universitaire.

Je voudrais également remercier les membres du jury : Monsieur, Benhamza Mohamed El Hocine professeur à l'Université 8 Mai 1945 - Guelma - pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de cette thèse. Monsieur Chettibi Mouhamed professeur à l'Université Badji Moukhtar -Annaba -, Monsieur Hessainia Abdelghani Docteur à l'université 8 Mai 1945- Guelma- pour avoir accepté d'examiner et juger mon travail et de faire partie du jury. Je les remercie également d'avoir accepté d'assister à la présentation de ce travail.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à tous mes enseignants, chercheurs et personnels administratifs du département de génie des procédés qui m'ont accompagné tout au long de ce projet. Votre soutien a été inestimable

Cette thèse est basée sur un travail de recherche mené au sein du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, Université 8 mai 1945 – Guelma.

Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	iii
Liste d'abréviations.....	v
Abstract.....	v
Résumé.....	vii
ملخص.....	viii
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Généralités sur le Carbone type Diamant

I.1. Introduction.....	5
I.2. Le Carbone.....	5
I.3. Les formes allotropiques du carbone.....	7
I.3.1. Le diamant.....	8
I.3.2. Le graphite.....	8
I.3.3. Le fullerène.....	9
I.3.4. Le nanotube de carbone.....	9
I.4. Carbone type diamant (DLC).....	10
I.4.1. Historique.....	10
I.4.2. La structure atomique et liaison dans le DLC.....	12
I.4.3. Classification.....	12
I.4.4. Les mécanismes de croissance.....	15
I.4.5. Les techniques de dépôt du DLC.....	16
I.4.6. Les propriétés du DLC.....	18
I.4.6.1. Les propriétés tribologiques.....	18
I.4.6.2. Les propriétés électriques.....	19
I.4.6.3. Les propriétés optiques.....	20
I.4.6.4. Les propriétés chimiques.....	20
I.4.6.5. Les propriétés biologiques.....	21
I.4.7. Paramètres influençant les propriétés du DLC.....	22
I.4.7.1. Les techniques et les conditions de dépôt.....	22
I.4.7.2. Composition du DLC.....	22
I.4.7.3. L'architecture du DCL.....	24

I.4.8. Les applications de film DLC	25
I.4.8.1. Les applications mécaniques.....	25
I.4.8.2. Les applications électriques	26
I.4.8.3. Les applications optiques	26
I.4.8.4. Les applications biomédicales	28
I.5. Phénomène d'adsorption.....	29
I.5.1. Les forces intermoléculaires stabilisantes la physisorption	30
I.5.1.1. Forces de van der Waals	30
I.5.1.2. Liaisons hydrogène	31
I.5.1.3. Interactions ioniques	32
I.5.2. Facteurs influençant l'adsorption.....	33
I.5.3. Conséquences de l'adsorption	34
I.6. Conclusion	34

Chapitre II

Les méthodes quantiques de la modélisation moléculaire

II.1. Introduction	36
II.2. Fondements théoriques	38
II.2.1. Principes de la mécanique quantique.....	38
II.2.2. Postulats de la mécanique quantique	39
II.2.3. Équation de Schrödinger et son rôle dans la modélisation des molécules	40
II.2.4. Approximations en chimie quantique.....	43
II.2.4.1. Méthode de Hartree-Fock	43
II.2.4.1.1. Description de base.....	43
II.2.4.1.2. La corrélation électronique	44
II.2.4.2. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	45
II.2.4.2.1. Le principe de la DFT.....	45
II.2.4.2.2. Le calcul de la densité électronique $\rho(r)$ pour la méthode de DFT	47
II.2.4.2.3. Les fonctionnelles d'échange-corrélation	48
II.2.4.2.4. Concepts pour la prise en compte des effets de dispersion	54
II.2.4.2.5. Les bases d'orbitales atomiques.....	55
II.3. Concepts théoriques de l'analyse de la densité électronique.....	59
II.3.1. Les orbitales frontières FMO.....	59
II.3.2. Descripteurs de réactivité en DFT	60
II.3.2.1. Descripteurs globaux	61

II.3.2.2. Descripteurs locaux	64
II.3.3. Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	66
II.3.4. Analyse de population Mulliken.....	68
II.3.5. L'analyse NBO	69
II.3.6. L'analyse topologique AIM.....	71
II.3.6.1. La théorie de base	71
II.3.6.2. Détermination des points critiques	72
II.3.6.3. Caractérisation des interactions interatomiques	73
II.3.7. L'analyse RDG-NCI.....	74
II.3.8. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)	77
II.3.9. Modélisation de la solvatation par DFT	78
II.3.9.1. Modèles explicites	79
II.3.9.2. Modèles implicites.....	79

Chapitre III Etude computationnelle de l'adsorption des acides aminée sur le DLC

III.1. Méthodologie de calcul	82
III.2. Résultats et discussion.....	84
III.2.1. Analyse de potentiel électrostatique moléculaire (MEP)	84
III.2.2. Calcul des orbitales frontières et des descripteurs de réactivités globales.....	86
III.2.3. Calcul des descripteurs quantiques	89
III.2.4. Etude de l'adsorption des acides aminés sur les surfaces DLC	91
III.2.4.1. Analyse géométrique.....	91
III.2.4.2. Calcul des énergies d'adsorption.....	93
III.2.4.3. Calcul de l'énergie de solvatation	98
III.2.4.4. Calcul des paramètres thermodynamiques.....	99
III.2.4.5. L'analyse de la densité d'état (DOS)	100
III.2.4.6. L'analyse IR	102
III.2.4.7. Analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO)	103
III.2.4.8. Analyse des atomes dans les molécules (AIM).....	105
III.4. Conclusion.....	110

Chapitre IV Fonctionnalisation de la surface de DLC

IV.1. Objectifs de l'étude	112
----------------------------------	-----

IV.2. Méthodologie de calcul	112
IV.3. Résultats et discussions	113
IV.3.1. Analyse géométrique.....	113
IV.3.2. Les propriétés électroniques.....	116
IV.3.2.1. Les charges de Mulliken	116
IV.3.2.2. Les descripteurs de réactivité globaux	118
IV.3.2.3. Les descripteurs quantiques	120
IV.3.2.4. Le potentiel moléculaire électrostatique (MEP)	121
IV.3.2.5. Les descripteurs de réactivité locaux (Fonction de Fukui)	122
IV.3.2.6. L'analyse de la densité des états électroniques (DOS)	128
IV.3.3. Les propriétés spectroscopiques.....	129
IV.3.3.1. L'analyse infrarouge (IR).....	129
IV.3.3.2. L'analyse UV-Visible	131
IV.3.4. L'analyse des orbitales de liaison naturelles (NBO).....	135
IV.3.5. Les propriétés optiques non linéaires (NLO).....	136
IV.3.6. Les propriétés thermodynamiques	138
IV.3.7. Investigation des interactions intramoléculaires	140
IV.3.7.1. L'analyse des atomes dans les molécules (AIM).....	140
IV.3.7.2. L'analyse des interactions non covalentes (NCI-RDG).....	141
IV.4. Conclusion	144
Conclusion générale	146
Références Bibliographiques.....	148
<i>Annexe</i>	162

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation des différentes hybridations des orbitales de l'atome de carbone	6
Figure I.2 : La structure atomique du diamant (cubique à faces centrées CFC).....	8
Figure I.3 : La structure atomique du graphite.....	9
Figure I.4 : La structure atomique du fullerène.....	9
Figure I.5 : La structure atomique de carbone nanotube :(a) parois simple, (b) double parois....	10
Figure I.6 : Schéma de structure du carbone amorphe de type diamant.....	12
Figure I.7 : Diagramme de phase ternaire du system C, H.....	14
Figure I.8 : Évolution du nombre de publications sur les revêtements en carbone de type diamant (DLC) déposés par CVD et PVD.....	18
Figure I.9 : Schéma des éléments de dopage des DLC et les propriétés améliorées Correspondantes.....	23
Figure I.10 : Prothèses articulaires revêtues de DLC.....	29
Figure I.11 : Le mécanisme général du processus d'adsorption	30
Figure II.1 : Dérivées de l'énergie au second d'ordre.....	61
Figure II.2 : L'interaction stabilisante entre orbitale donneur et accepteur (NBO).....	71
Figure II.3 : Détermination des points critiques de la molécule de Cubane.....	73
Figure II.4 : L'évolution du RDGr en fonction de la densité électronique dans deux situations différentes.....	75
Figure III.1 : Structures optimisées de trois types de carbone type diamant.....	83
Figure III.2 : Structures optimisées (a) leucine et (b) acide aspartique.....	84
Figure III.3 : Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de : (a) DLC ₁ , (b) DLC ₂ , (c) DLC ₃ , (d) Asp, (e) Leu.....	85
Figure III.4 : Les Orbitales moléculaires frontières de trois substrats (a) DLC ₁ , (b) DLC ₂ , (c) DLC ₃	87
Figure III.5 : Les Orbitales moléculaires frontières des acides aminées (a) acide aspartique (b) leucine.....	88

Figure III.6 : Les Géométries optimisées des molécules d'acides aminés adsorbées sur les surfaces de DLC : (a) Asp/DLC ₁ , (b) Leu/DLC ₁ , (c) Asp/DLC ₂ , (d) Leu/DLC ₂ , (e) Asp/DLC ₃ , (f) Leu/DLC ₃	92
Figure III.7 : La variation de l'énergie d'adsorption des systèmes acides aminés/DLC dans le vide et en phase solvant.....	95
Figure III.8 : Les variations des charges de Mulliken des surfaces DLC _S avant et après adsorption.....	96
Figure III.9 : Courbes de densité d'états (DOS) des DLC purs et des DLC après adsorption...	101
Figure III.10 : Les spectres IR pour les molécules libres et des complexes après adsorption...	103
Figure III.11 : Les graphes moléculaires d'acides aminés adsorbés sur des surfaces de DLC en phase solvant : (a) Asp/DLC ₁ , (b) Leu /DLC ₁ , (c) Asp/DLC ₂ , (d) Leu /DLC ₂ , (e) Asp/DLC ₃ , (f) Leu/DLC ₃	109
Figure IV.1 : Structures optimisées (a) DLC pur, (b) COOH-DLC, (c) OH-DLC, et (d) NH ₂ -DLC.....	115
Figure IV.2 : Les charges Mulliken pour DLC et <i>f</i> -DLC (<i>f</i> =COOH, OH, NH ₂) (Avec les hydrogènes sommés dans les atomes lourds.....	118
Figure IV.3 : Les orbitales moléculaires frontières : (a) DLC, (b) COOH-DLC, (c) OH-DLC et (d) NH ₂ -DLC.....	119
Figure IV.4 : Le Potentiel électrostatique moléculaire de (a) DLC, (b) COOH-DLC, (c) OH-DLC et (d) NH ₂ -DLC (composés calculés en phase solvant au niveau de théorie B3LYP/631G(d).....	122
Figure IV.5 : La variation des fonctions de Fukui condensée et du descripteur dual pour DLC et <i>f</i> -DLC.....	127
Figure IV.6 : Les spectres DOS du DLC et du <i>f</i> -DLC.....	129
Figure IV.7 : Les spectres IR du DLC et du <i>f</i> -DLC.....	130
Figure IV.8 : Les spectres UV-Visible du DLC et du DLC fonctionnalisé.....	131
Figure IV.9 : Les spectres de dichroïsme circulaire électronique (ECD) du DLC pur et du <i>f</i> -DLC.....	134
Figure IV.10 : Les graphes moléculaires des différents <i>f</i> -DLC : (a) COOH-DLC, (b) OH-DLC, (c) NH ₂ -DLC.....	141
Figure IV.11 : Diagrammes de dispersion RDG (2D) et isosurfaces NCI (3D) de tous les composés étudiés : (a) DLC, (b) COOH-DLC, (c) OH-DLC, (d) NH ₂ -DLC.....	143

Liste des tableaux

Tableau I.1 : comparaison des propriétés des différents types de carbone amorphe hydrogéné avec des matériaux de références (Diamond, Graphite, C ₆₀ , Polyéthylène).....	14
Tableau III.1 : Valeurs des énergies électroniques de DLC ₁ , DLC ₂ , DLC ₃ , Asp et Leu.....	88
Tableau III.2 : Descripteurs de chimie quantique de DLC ₁ , DLC ₂ , DLC ₃ , Asp et Leu dans le vide et en solution.....	90
Tableau III.3 : Les énergies d'adsorption (ΔE_{ads}), énergies libre de Gibbs (ΔG), enthalpies (ΔH) et les énergies de solvation (ΔE_{sol}) des acides aminés adsorbés sur des surfaces DLC dans le vide et en phase Solvant (kcal/mol)	94
Tableau III.4 : Les distances intermoléculaires calculées entre les surfaces de DLC et les acides aminés dans le vide et dans le solvant (Å).....	97
Tableau III.5 : Évolution des énergies HOMO, LUMO et bande interdite (ΔE_g) des surfaces de DLC après adsorption dans lsolvant.....	101
Tableau III.6 : Énergies de stabilisation des interactions donneur-accepteur les plus importantes entre les DLC et les acides aminés en phase gazeuse et en solution.....	105
Tableau III.7 : Paramètres topologiques pour les systèmes étudiés.....	107
Tableau IV.1 : Les longueurs de liaison et les angles de liaison optimisés entre le groupe attaché et l'atome de bord : pour le DLC et <i>f</i> -DLC.....	116
Tableau IV.2 : Charges de Mulliken des atomes de carbone les plus proches des groupes fonctionnels.....	117
Tableau IV.3 : Les valeurs d'énergies électroniques du DLC et du <i>f</i> -DLC.....	120
Tableau IV.4 : Descripteurs de chimie quantique du DLC et du <i>f</i> -DLC.....	121
Tableau IV.5 : le calcul des fonctions de Fukui et le descripteur dual pour <i>f</i> -DLC.....	125
Tableau IV.6 : Le calcul des paramètres UV-VIS.....	133
Tableau IV.7 : La contribution donneur-accepteur la plus importante et les énergies de stabilisation E ⁽²⁾ pour le DLC fonctionnalisé.....	135
Tableau IV.8 : L'occupation des orbitales de liaison et l'hybridation dans les composés fonctionnalisés.....	136

Tableau IV.9: Le moment dipolaire statique total (μ), la polarisabilité moyenne (α), anisotropie de polarisabilité ($\Delta\alpha$) et l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β) ont été déterminés pour le DLC pur et le DLC fonctionnalisé.....137

Tableau IV.10: Les paramètres thermodynamiques : l'enthalpie (ΔH) et de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) pour DLC et *f*-DLC.....140

Tableau IV.11: Les paramètres topologiques des DLC fonctionnalisé.....140

Liste d'abréviations

DLC : Carbone de type diamant

ta-C : Carbone amorphe tétraédrique

a-C:H : Carbone amorphe hydrogéné

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

PVD : Dépôt physique en phase vapeur

Asp : Acide aspartique

Leu : Leucine

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

DFT-D : Théorie de la fonctionnelle de la densité corrigée de la dispersion

LDA : Approximation de la densité locale

GGA : Approximation du gradient généralisé

B3LYP : Fonctionnelle B3LYP (Becke à trois paramètres avec Lee-Yang-Parr)

PBE : Fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof

HF : Méthode de Hartree-Fock

HOMO : Orbital moléculaire occupée la plus haute

LUMO : Orbital moléculaire vacante la plus basse

BSSE : Erreur de superposition des bases

IEFPCM : Modèle continu polarisable selon la formalisation des équations intégrales

FMO : Orbitales moléculaires frontières

FF : Fonction de Fukui

NPA : Analyse de population naturelle

TD-DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

NBO : Orbitales de liaison naturelles

PCM : Modèle de continuum polarisable

MEP : Potentiel électrostatique moléculaire

AIM : Atomes dans la molécule

BCP : Point critique de liaison

DOS : Densité d'états

RDG : Gradient de densité réduit

NCI : Interactions non covalentes / **NLO** : Optique non linéaire

Abstract

This research explores the interactions between amino acid molecules and diamond-like carbon (DLC) surfaces. Using density functional theory calculations with dispersion corrections (DFT-D), we investigated the influence of the nature of DLC, characterized by its sp^3/sp^2 ratio, on the adsorption process. Our results demonstrate that the adsorption is physical in nature, primarily due to non-covalent interactions. Furthermore, we observed that DLC surfaces with a low sp^3/sp^2 ratio exhibit a higher affinity for amino acids, suggesting potential applications in the biomedical field. In the second part of this work, we explored the impact of functionalizing DLC with polar functional groups (carboxyl, hydroxyl, and amine) on its structural, electronic, and nonlinear optical properties. DFT-D calculations revealed that functionalization significantly modifies the electronic properties of DLC, notably by reducing the bandgap and increasing the surface polarity. These results indicate that the functionalization of DLC opens up new avenues for the development of materials with improved optical and electronic properties, with potential applications in optoelectronics and biomedicine.

Keywords: *Diamond like carbon, density functional theory, sp^3/sp^2 ratio, Functionalization.*

Résumé

Cette étude explore les interactions entre les molécules d'acides aminés et les surfaces de carbone de type diamant (DLC). En utilisant des calculs de théorie fonctionnelle de la densité avec corrections de dispersion (DFT-D), nous avons étudié l'influence de la nature du DLC, caractérisée par son rapport sp^3/sp^2 , sur le processus d'adsorption. Nos résultats démontrent que l'adsorption est de nature physique, principalement due à des interactions non covalentes. De plus, nous avons observé que les surfaces de DLC avec un faible rapport sp^3/sp^2 présentent une affinité plus élevée pour les acides aminés, suggérant des applications potentielles dans le domaine biomédical. Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons exploré l'impact de la fonctionnalisation du DLC avec des groupes fonctionnels polaires (carboxyle, hydroxyle et amine) sur ses propriétés structurales, électroniques et optiques non linéaires. Les calculs DFT-D ont révélé que la fonctionnalisation modifie significativement les propriétés électroniques du DLC, notamment en réduisant la bande interdite et en augmentant la polarité de surface. Ces résultats indiquent que la fonctionnalisation du DLC ouvre de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux aux propriétés optiques et électroniques améliorées, avec des applications potentielles dans l'optoélectronique et la biomédecine.

Mots-clés : Carbone type diamant, théorie fonctionnelle de la densité, rapport sp^3/sp^2 , Fonctionnalisation.

ملخص

يهدف هذا البحث إلى استكشاف التفاعلات بين جزيئات الأحماض الأمينية وسطوح الكربون الشبيهة بالماس. باستخدام حسابات نظرية كثافة الوظيفة مع تصحيحات التشتت (DFT-D)، قمنا بدراسة تأثير طبيعة الكربون الشبيهة بالماس، المميزة بنسبة sp^3/sp^2 ، على عملية الامتزاز. تُظهر نتائجنا أن الامتزاز هو من النوع الفيزيائي، ويرجع ذلك بشكل أساسي إلى التفاعلات غير التساهمية. علاوة على ذلك، لاحظنا أن أسطح الكربون الشبيهة بالماس ذات نسبة sp^3/sp^2 منخفضة تظهر تقارباً أعلى للأحماض الأمينية، مما يشير إلى تطبيقات محتملة في المجال الطبي الحيوي.

في الجزء الثاني من هذا العمل، قمنا باستكشاف تأثير وظيفة الكربون الشبيهة بالماس بمجموعات وظيفية قطبية (كربوكسيل، هيدروكسيل، وأمين) على خصائصه الهيكلية والإلكترونية والبصرية غير الخطية. كشفت حسابات DFT-D أن الوظيفة تغير بشكل كبير الخصائص الإلكترونية للكربون الشبيهة بالماس، لا سيما من خلال تقليل فجوة النطاق وزيادة قطبية السطح. تشير هذه النتائج إلى أن وظيفة الكربون الشبيهة بالماس تفتح آفاقاً جديدة لتطوير مواد ذات خصائص بصرية وإلكترونية محسنة، مع تطبيقات محتملة في الإلكترونيات الضوئية والطب الحيوي.

الكلمات المفتاحية: الكربون الشبيهة بالماس، نظرية الوظيفة الكثافة، نسبة sp^3/sp^2 ، الوظائفية.

Introduction générale

Les nanomatériaux à base de carbone, en particulier les films de carbone type diamant (DLC) (Grill 1999b), suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés exceptionnelles telles que leur dureté et leur inertie chimique (Ohtake et al. 2021) conduisant à un large spectre d'applications (Kapsiz et al. 2023; Kolawole et al. 2023; Shabbir and Khan 2024; Kara, Aslan, and Kurt 2023). Parmi ces applications, la biomédecine occupe une place de choix, notamment dans le domaine des implants et des biocapteurs (Malisz, Świczko-Żurek, and Sionkowska 2023; Birkett et al. 2023; Triroj et al. 2020).

La nature de la liaison carbone-carbone (sp^3 , sp^2 ou sp) au sein du réseau du DLC joue un rôle crucial dans ses propriétés électroniques, mécaniques et chimiques. L'hybridation sp^3 confère au matériau un caractère plus tétraédrique, tandis que l'hybridation sp^2 favorise la formation de liaisons π et confère au matériau un caractère plus graphitique.

La proportion relative d'hybridation sp^3 et sp^2 dans les couches minces de carbone amorphe (DLC) exerce une influence déterminante sur leurs propriétés de surface. Des travaux antérieurs ont mis en évidence que la densité de liaisons sp^3 , attribuée au DLC des propriétés mécaniques supérieures, telles qu'une dureté accrue et une meilleure résistance à l'usure (Gershman et al. 2022; Li, Huang, and Yuan 2020). À l'inverse, une prédominance de liaisons sp^2 , favorise une meilleure conductivité électrique et thermique (Dwivedi et al. 2011), ainsi qu'une plus grande réactivité chimique. Cette corrélation entre l'hybridation et les propriétés de surface a des implications directes sur l'interaction du DLC avec les molécules adsorbées, ce qui est particulièrement pertinent pour ses applications biomédicales.

Cependant, malgré l'intérêt croissant pour les DLC dans les domaines biomédicaux, de nombreuses questions restent ouvertes quant aux mécanismes d'interaction entre ces surfaces carbonées et les biomolécules. La complexité des systèmes à l'interface solide/biomolécule,

combinée à la variabilité des compositions sp^3/sp^2 , rend difficile la prédiction et l'optimisation des propriétés d'adsorption. Il est donc essentiel de mieux comprendre comment la structure atomique de la surface influence la reconnaissance moléculaire, la stabilité des interactions, et au final la biocompatibilité du matériau. Cette problématique constitue un enjeu majeur pour le développement rationnel de surfaces fonctionnelles adaptées à des usages biomédicaux spécifiques

Par ailleurs, la fonctionnalisation des films de DLC par l'introduction de groupes fonctionnels spécifiques à leur surface, permet de modifier leurs propriétés de manière ciblée. Cette approche offre de nouvelles perspectives pour adapter les DLC à des applications spécifiques, en contrôlant par exemple leur hydrophilie (Nakamura and Ohana 2013), leur biocompatibilité ou leur capacité à adsorber des molécules biologiques.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cette dynamique en explorant l'influence de l'hybridation sp^3/sp^2 , avec un focus particulier sur leur interaction avec des biomolécules, plus spécifiquement les acides aminés ainsi que l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés des films de DLC. Pour cela, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (Hohenberg and Kohn) implémentée dans le logiciel Gaussian pour étudier de manière approfondie les mécanismes d'adsorption des acides aminés sur des surfaces de DLC présentant différentes compositions en hybridation sp^3/sp^2 et l'effet des différentes fonctionnalisations sur la surface de DLC. L'objectif visé par ce travail est de mieux comprendre les interactions moléculaires à l'interface DLC/biomolécule, de consolider et compléter les données expérimentales obtenues sur les géométries structurales et les différentes propriétés lors de l'introduction de nouvelles fonctions chimiques, et d'employer les résultats de la modélisation moléculaires issues des méthodes d'approximations: NBO, AIM et RDG-NCI pour mieux caractériser, quantifier et interpréter les interactions intermoléculaires entre les molécules étudiés.

Ce manuscrit de thèse est structuré en quatre chapitres :

1. Le premier chapitre fournit un cadre théorique solide en explorant l'historique des DLC, leurs propriétés fondamentales, les différentes techniques de dépôt utilisées pour leur élaboration ainsi que leurs applications variées.

2. Le deuxième chapitre se concentre sur l'outil théorique principal de cette étude : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les principes fondamentaux de cette méthode seront

présentés. Par ailleurs, nous présenterons les outils d'analyse post-DFT qui nous ont permis d'interpréter les résultats de nos simulations, notamment l'analyse des densités électroniques, le calcul des énergies d'interaction et l'étude des propriétés vibrationnelles.

3. Le troisième chapitre est dédié à l'étude approfondie des phénomènes d'adsorption à la surface des DLC. Nous nous intéresserons plus particulièrement à l'influence du rapport sp^3/sp^2 sur les propriétés d'adsorption, en étudiant notamment la nature des interactions entre les adsorbats et la surface des DLC.

4. Le quatrième chapitre est consacré à l'analyse approfondie des résultats théoriques obtenus lors de l'étude de la fonctionnalisation des DLC.

Nous concluons ce manuscrit par une synthèse générale des résultats, en soulignant les perspectives prometteuses qu'ouvrent nos recherches. En annexe, nous joignons l'article scientifique publié sur une partie de ces résultats.

Chapitre I

Généralités sur le Carbone type Diamant

Les revêtements en carbone de type diamant (DLC) se distinguent par leurs caractéristiques uniques, combinant la dureté du diamant avec la flexibilité d'autres formes de carbone. Grâce à leur résistance à l'usure, leur biocompatibilité et leurs propriétés tribologiques, les DLC trouvent des applications de plus en plus nombreuses dans des secteurs exigeants, comme les implants biomédicaux, les dispositifs médicaux et les matériaux de friction. Ce chapitre s'inscrit dans une analyse approfondie des DLC, en abordant successivement la structure du carbone, les différents types de DLC, ainsi que leurs méthodes de synthèse, propriétés et applications. Une attention particulière sera accordée à l'adsorption, phénomène clé pour comprendre les interactions entre ces matériaux et leur environnement, notamment dans un contexte biomédical.

I.1. Introduction

Les couches minces, dans le contexte de la science des matériaux et de la nanotechnologie, font référence à des films minces de matériaux qui sont déposés sur des substrats solides, généralement sous forme de couches nanométriques à micrométriques d'épaisseur (Eckertova 2012). Ces matériaux, composés d'une ou de plusieurs couches atomiques ou moléculaires, présentent des propriétés physiques et chimiques uniques qui les distinguent des matériaux massifs. En effet, la réduction de la dimensionnalité à l'échelle nanométrique induit des effets de taille quantique qui modifient profondément le comportement des électrons et des photons. Ces propriétés spécifiques ouvrent la voie à de nombreuses applications innovantes, allant de l'électronique à l'optique, en passant par la catalyse et le stockage d'énergie.

Le concept fondamental des couches minces réside dans le contrôle précis de l'épaisseur et de la composition d'une couche de matériau sur un substrat. Cette maîtrise permet de manipuler les interactions entre les atomes et les électrons à l'interface matériau-substrat, offrant la possibilité de régler ces interfaces de manière à améliorer la conductivité électrique, la réactivité chimique et d'autres caractéristiques essentielles. Ce niveau de contrôle est crucial pour concevoir des matériaux hautement performants répondant à des exigences spécifiques dans divers domaines (Yang et al. 2020; Gayathri et al. 2012; Vazimali and Fathpour 2022) . Parmi les différentes couches minces, celles à base de carbone constituent l'objet central de notre étude. Ces revêtements présentent des propriétés uniques qui les rendent extrêmement attrayants, tout autant pour l'industrie que pour le monde de la recherche.

I.2. Le Carbone

Le carbone est indubitablement l'un des éléments les plus polyvalents connus de l'homme, Cette assertion est amplement justifiée par son omniprésence dans le monde du vivant. Il est le premier élément de la sixième colonne de la classification périodique de Mendeleïev. Dans sa forme la plus stable C_{12} , il contient 6 protons et 6 neutrons. Le carbone est le bloc de construction fondamental de pratiquement toute la chimie organique et, sur les 20 millions de molécules connues, environ 79% sont classées comme organiques. Dans son état fondamental, le carbone possède une structure électronique $1s^2 2s^2 2p^2$, mais les orbitales 2s et 2p sont normalement hybridées pour former 4 orbitales dégénérées dans un atome désormais hybridé sp^3 . Cela permet à

l'atome de carbone de former 4 liaisons covalentes identiques avec d'autres atomes et donne à l'atome une géométrie tétraédrique.

Les raisons pour lesquelles le carbone est un élément si diversifié sont qu'il peut former des liaisons avec un grand nombre d'autres composés, tels que N, S, O, Cl, Br et P, qui sont crucialement tous stables d'un point de vue thermodynamique. De plus, le carbone peut former des liaisons simples, doubles ou triples avec d'autres atomes et, surtout, peut également former ces liaisons avec d'autres atomes de carbone. Ces liaisons carbone-carbone présentent une très haute résistance intrinsèque par rapport à des liaisons similaires entre d'autres éléments, par exemple, la force de liaison d'une liaison simple C-C à une valeur de 356 kJmol^{-1} contre une valeur de 226 kJmol^{-1} pour la liaison équivalente Si-Si. En conséquence, il est possible de former des chaînes carbonées de longueur phénoménale, propriété qui permet la production de matériaux tels que les fibres de carbone (Lavin 2001). Les trois différentes configurations de liaisons chimiques possibles pour l'atome de carbone sont représentées sur la Figure I.1.

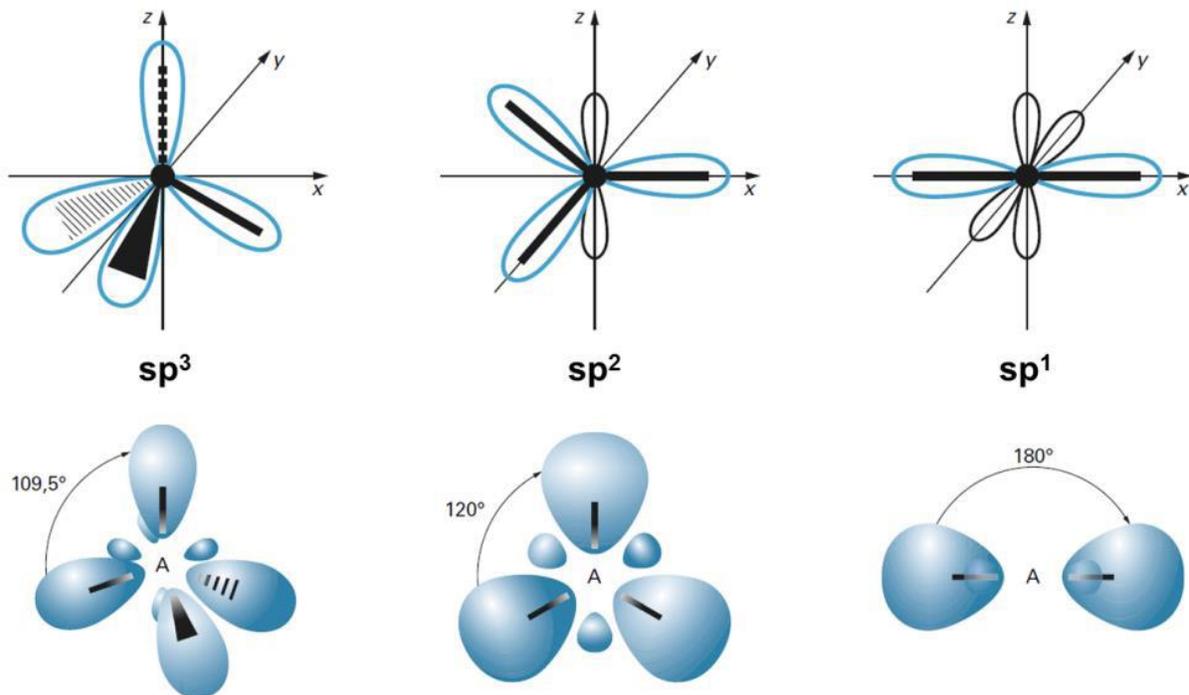


Figure I.1 : Représentation des différentes hybridations des orbitales de l'atome de carbone (Cardey 2014).

- L'hybridation sp^3 : une structure tétraédrique

L'hybridation sp^3 est le type d'hybridation le plus courant pour le carbone. Elle résulte de la combinaison d'une orbitale s et de trois orbitales p de l'atome de carbone. Cette hybridation donne naissance à quatre orbitales hybrides sp^3 identiques, orientées vers les sommets d'un tétraèdre régulier. Cette géométrie tétraédrique est caractéristique des alcanes, où tous les atomes de carbone sont liés par des liaisons simples. Les angles de liaison entre les orbitales hybrides sp^3 sont de $109,5^\circ$.

- L'hybridation sp^2 : une structure plane trigonale

L'hybridation sp^2 implique la combinaison d'une orbitale s et de deux orbitales p de l'atome de carbone. Cela donne lieu à trois orbitales hybrides sp^2 situées dans un même plan et formant des angles de 120° entre elles. L'orbitale p non hybridée est perpendiculaire à ce plan. Cette géométrie plane trigonale est typique des alcènes, où les atomes de carbone liés par une double liaison sont sp^2 hybridés. La double liaison résulte du recouvrement latéral de deux orbitales p non hybridées.

- L'hybridation sp^1 : une structure linéaire

L'hybridation sp^1 est la forme d'hybridation la moins courante pour le carbone. Elle résulte de la combinaison d'une orbitale s et d'une orbitale p de l'atome de carbone, formant deux orbitales hybrides sp^1 linéaires. Les deux orbitales p non hybridées sont perpendiculaires entre elles et à l'axe des orbitales hybrides sp^1 . Cette géométrie linéaire est caractéristique des alcynes, où les atomes de carbone liés par une triple liaison sont sp^1 hybridés. La triple liaison résulte du recouvrement latéral de deux paires d'orbitales p non hybridées.

I.3. Les formes allotropiques du carbone

Les hybridations des atomes de carbone incluent sp^1 , sp^2 et sp^3 , ce qui crée la versatilité de divers matériaux carbonés et de nouveaux allotropes de carbone, notamment le diamant, le graphite, le fullerène, le nanotube de carbone, le carbone type diamant ... etc (Boopalan, Revathi Ganesh, and Arumugam 2024).

I.3.1. Le diamant

Il présente une hybridation de liaison carbone sp^3 à 100 %, dans laquelle les quatre électrons de valence d'un atome de carbone sont assignés de manière tétraédrique pour former une forte liaison σ avec l'atome adjacent. La symétrie parfaite de la structure de l'hybridation de liaison sp^3 confère au diamant une dureté extrêmement élevée (100 GPa), une excellente conductivité thermique, une résistivité électrique élevée, une inertie chimique, une transparence optique, une large bande interdite (5.5 eV) et un faible taux d'usure dans divers systèmes tribologiques (Peng et al. 2022). La figure I.2 illustre clairement la structure cristalline du diamant, caractérisée par un réseau cubique à faces centrées (CFC) où chaque atome de carbone est lié à quatre autres atomes de carbone situés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

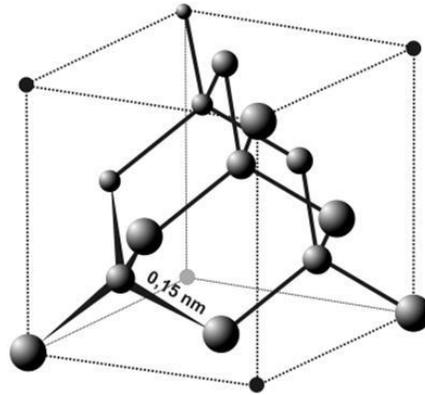


Figure I.2 : la structure atomique du diamant (cubique à faces centrées CFC) (Nshingabigwi 2006).

I.3.2. Le graphite

Le graphite, allotrope le plus stable du carbone, présente une structure en couches. Ces couches, appelées graphène, sont constituées d'atomes de carbone organisés en hexagones réguliers. Il présente des propriétés anisotropes fortes, car dans l'hybridation sp^2 à trois coordonnées, trois électrons de valence forment des liaisons σ avec trois atomes dans un plan, tandis que le quatrième électron en orbite normale forme une liaison π avec l'atome voisin. Dans la direction perpendiculaire seule une faible force de van der Waals agit (Figure I.3). L'hybridation sp^2 entraîne une faible dureté, une faible résistivité électrique, un taux d'usure élevé et un faible frottement (Peng et al. 2022).

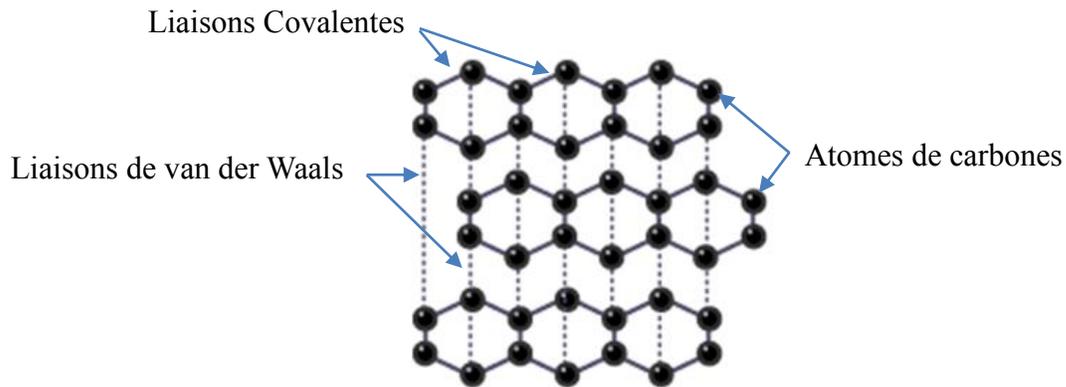


Figure I.3 : la structure atomique du graphite.

I.3.3. Le fullerène

Les fullerènes sont des molécules de carbone aux formes uniques, souvent comparées à des cages ou à des ballons de football (Figure I.4). Ces structures sphériques ou tubulaires sont composées d'atomes de carbone liés entre eux de manière à former un réseau hexagonal. Les fullerènes présentent des propriétés remarquables, telles que leur stabilité chimique, leur conductivité électrique et leur capacité à former des composés avec d'autres éléments (Bhakta and Barthunia 2020).

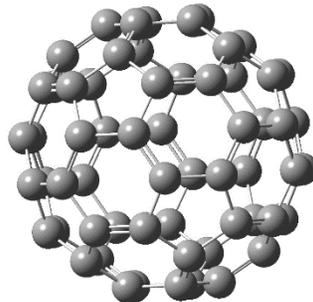


Figure I.4 : Structure atomique du fullerène.

I.3.4. Le nanotube de carbone

Il est bien connu que le graphène est planaire et implique une hybridation sp^2 . Si une seule couche de graphène est enroulée de manière à former un tube cylindrique unidimensionnel, on obtient un nanotube de carbone à paroi simple (SWCNTs) ; par contre, si plus de deux couches de

graphène sont enroulées de manière à former un tube cylindrique unidimensionnel, on obtient un nanotube de carbone à parois multiples (MWCNTs) (Tiwari et al. 2016) (Figure I.5). Cette structure tubulaire confère aux nanotubes des propriétés mécaniques exceptionnelles, telles qu'une résistance à la traction très élevée et un module d'Young supérieur à celui de l'acier (1Tpa à 1.8 Tpa). De plus, leur structure électronique particulière les rend conducteurs ou semi-conducteurs, en fonction de leur diamètre et de leur chiralité (Rathinavel, Priyadharshini, and Panda 2021).

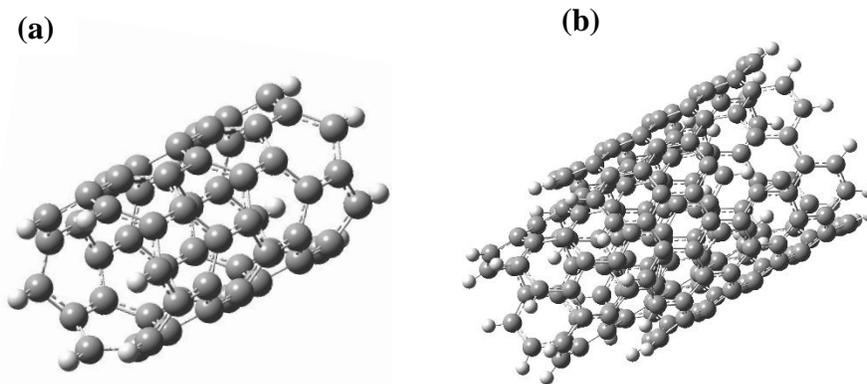


Figure I.5 : La structure atomique de carbone nanotube : (a) paroi simple, (b) doubles parois.

Après avoir exploré les différentes formes cristallines du carbone, nous nous intéresserons maintenant à des structures moins ordonnées. Le carbone amorphe (a-C), caractérisé par un arrangement atomique désordonné, offre une grande variété de propriétés. Parmi ces matériaux amorphes, les revêtements DLC (Diamond-Like Carbon ou carbone type diamant) présentent un intérêt particulier en raison de leur structure intermédiaire entre le graphite et le diamant. Leur étude approfondie fera l'objet de la suite de ce chapitre.

I.4. Carbone type diamant (DLC)

I.4.1. Historique

La découverte du DLC a eu lieu de manière fortuite pendant des travaux de recherche portant sur la synthèse en phase vapeur du diamant (Moriguchi, Ohara, and Tsujioka 2016). Dans les années 1950, la synthèse de diamants cristallins sous haute pression avait été mise au point, mais elle nécessitait un équipement spécialisé et coûteux, limitant ainsi son accessibilité. C'est

pourquoi de nombreuses recherches ont été entreprises pour explorer la synthèse en phase vapeur, une méthode visant à faire croître des cristaux de diamant à partir de gaz hydrocarbonés ou de vapeur de carbone en phase gazeuse, ce qui était plus économique et plus pratique (Moriguchi, Ohara, and Tsujioka 2016). En 1953 les films DLC ont été mentionnés pour la première fois par Schmellenmeier dans un article sur l'influence d'une atmosphère d'acétylène (C_2H_2) ionisé sur les surfaces d'alliages tungstène-cobalt. L'objectif principal de son étude était de déterminer si, à des températures relativement basses, des couches superficielles de carbure de tungstène dur (appelées "Widia") pouvaient être générées via une décharge lumineuse dans des atmosphères d'hydrocarbures. En observation complémentaire, l'auteur a constaté que des films noirs et très durs amorphes se déposaient sur la cathode de la décharge lumineuse continue si le courant de décharge n'était pas trop élevé (Schmellenmeier 1953). Dans un deuxième article publié en 1956, Schmellenmeier a rapporté que ces films durs d'une épaisseur de quelques micromètres se composent de régions "sans structure" et, dans des conditions de processus spécifiques, de cristallites identifiés par diffraction des rayons X comme étant du diamant (Schmellenmeier 1956). Mais cette découverte n'a pas suscité beaucoup d'attention jusqu'aux travaux d'Aisenberg et Chabot en 1971 (Aisenberg and Chabot 1971). Les couches de carbone ont été formées à température ambiante en utilisant la technique de dépôt par faisceau d'ions, avec des particules de carbone, d'argon (Ar) et une électrode en graphite. Après analyse, il a été déterminé que les films présentaient une transparence optique, une résistance à l'usure, ainsi qu'une conductivité électrique et une stabilité chimique. La structure des films a été décrite comme partiellement cristalline, avec des paramètres de réseau identiques à ceux du diamant comme le démontre l'analyse DRX. Aussi, ils ont signalé une amélioration des performances de coupe de lames de découpe de papier grâce à l'utilisation de revêtements DLC. Lors des tests d'usure des lames, ils ont constaté une diminution du coefficient de frottement (Aisenberg and Chabot 1973).

Au cours de ce processus de recherche, Aisenberg et ses collaborateurs ont rédigé un article scientifique qui décrivait un matériau sous forme d'un film amorphe dur principalement composé de carbone et présentant des propriétés exceptionnelles (Rajak et al. 2021). Ce matériau a été ultérieurement nommé Diamond-Like Carbon (DLC) en raison de sa structure amorphe qui présente des similitudes avec le diamant.

I.4.2. La structure atomique et liaison dans le DLC

La structure atomique du Carbone de type Diamant (DLC) est amorphe, ce qui signifie qu'elle ne présente pas de structure cristalline ordonnée comme le diamant. Au lieu de cela, la structure du DLC est caractérisée par une distribution aléatoire d'atomes de carbone (C) et d'atomes d'hydrogène (H) dans un réseau tridimensionnel désordonné (Chattopadhyay and Banerjee 2019). Cette structure amorphe se distingue par les liaisons covalentes C-C et C-H. De plus, le DLC résulte de la combinaison de deux types de liaisons. Certains atomes de carbone adoptent une configuration sp^2 , créant des zones planes et graphitiques, tandis que d'autres adoptent une configuration sp^3 , formant des zones tétraédriques semblables au diamant. Cette combinaison crée une structure amorphe, car il n'y a pas de motif cristallin ordonné à grande échelle. Cependant, la présence de ces deux types de liaisons confère au DLC des propriétés exceptionnelles, combinant la dureté du diamant avec la flexibilité du graphène (Figure I.6).

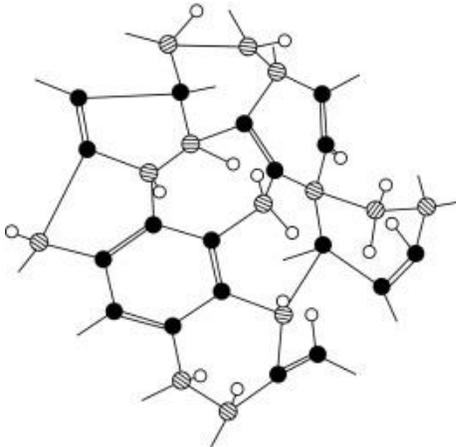


Figure I.6 : Schéma de la structure du carbone amorphe de type diamant (Points noirs : atomes de carbone coordonnés sp^2 , Points gris : atomes de carbone coordonnés sp^3 Cercles ouverts : atomes d'hydrogène) (Staryga and Bąk 2005).

I.4.3. Classification

Le DLC est un matériau amorphe, métastable, dans lequel les atomes de carbone existent principalement sous les formes sp^2 et sp^3 pour former des liaisons carbone-carbone par des liaisons σ et π . On peut distinguer quatre grandes familles de carbone amorphe, selon qu'ils contiennent de l'hydrogène ou non, et selon la proportion d'hybridation sp^3 (Robertson 2008):

- Les carbone amorphe, noté a-C (hybridation sp^2 majoritaire) ou ta-C pour les carbones amorphes tétraédriques (prépondérance sp^3 supérieure à 70 %).
- Les carbones amorphes hydrogénés, noté a-C:H (hybridation sp^2 majoritaire) et une teneur intermédiaire en H (20 - 40 % at.) ou ta-C:H pour carbones amorphes tétraédrique hydrogénés (prépondérance sp^3 majoritaire) et avec une teneur entre 25 et 30 % at d'hydrogène.

La Figure I.7 représentant un pseudo diagramme de phases ternaire (sp^3 , sp^2 et H).a été initialement formulée par Jacob et Moller (Jacob and Möller 1993) puis revisité et étendu par Robertson (Robertson 2008). Ce schéma offre une méthode de classification des compositions dans divers alliages de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H), avec pour sommets le carbone sp^3 (diamant), le carbone sp^2 (graphite) et l'hydrogène et sur lequel sont représentés les différents matériaux.

Près du sommet d'hydrogène, les matériaux sont riches en hydrogène et forment des chaînes courtes (hydrocarbures). En s'éloignant de ce sommet, la proportion de carbone augmente, conduisant à des chaînes plus longues (polymères). Enfin, aux alentours des sommets carbones, on trouve les matériaux amorphes, notamment les DLC, obtenus par dépôt en couche mince.

Il permet de noter spécifiquement que les a-C:H les plus riches en hydrogène présentent des compositions similaires à certains polymères. C'est cette similitude qui justifie parfois l'appellation de ces composés en tant que « Carbone de Type Polymérique ».

Le tableau I.1 expose également la largeur de la bande interdite et la dureté de divers allotropes du carbone, dont différents carbones amorphes. Ces derniers sont classés en fonction de leur pourcentage de carbone hybridé en sp^3 et d'hydrogène.

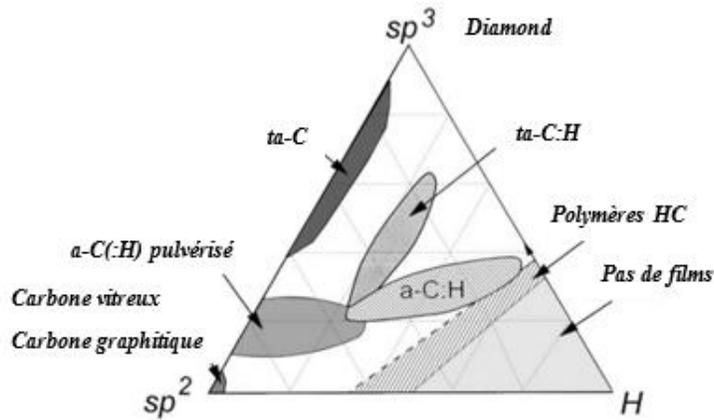


Figure I.7: Diagramme de phase ternaire du system C, H (Robertson 2008).

Tableau I.1 : comparaison des propriétés des différents types de carbone amorphe hydrogéné avec des matériaux de références (Diamant, Graphite, C₆₀, Polyéthylène). (Chattopadhyay and Banerjee 2019).

Composés	sp ³ (%)	H (%)	Densité (g cm ⁻³)	Gap (eV)	Dureté
Diamant	100	0	3.51	5.5	100
Graphite	0	0	2.26	0	
C ₆₀	0	0		1.6	
Carbone vitreux	0	0	1.3-1.55	0.01	3
Carbone évaporé	0	0	1.9	0.4-0.7	3
Carbone pulvérisé	5	0	2.2	0.5	
ta-C	80-88	0	3.1	2.5	80
a-C:H dur	60	30-40	1.6-2.2	1.1-1.7	10-20
a-C:H souple	40	40-50	1.2-1.6	1.7-4	<10
ta-C:H	70	30	2.4	2-2.5	50
Polyéthylène	100	67	0.92	6	0.01

I.4.4. Les mécanismes de croissance

Lifshitz a montré que la croissance se produisait à un niveau sub-superficiel en utilisant le profilage Auger en profondeur sur des DLC déposés sur des substrats de nickel, et a qualifié le mécanisme de croissance du DLC de "sub-plantation" (Lifshitz et al. 1990). Le mécanisme de sub-plantation a ensuite été proposé comme modèle général pour décrire la croissance de films par des espèces énergétiques incidentes avec des énergies comprises entre 1 et 1000 eV (Lifshitz et al. 1990). Cette plage d'énergie ionique est observée dans de nombreux processus de dépôt de couches minces, notamment dans les techniques de dépôt par plasma et par faisceau d'ions.

La difficulté d'expliquer la croissance du DLC réside dans la compréhension microscopique de la formation de la phase métastable sp^3 . La théorie dominante utilisant la sub-plantation pour décrire la croissance des films a-C repose sur les hypothèses suivantes (Lifshitz et al. 1990; Robertson 2002):

1. Les ions carbone qui impactent un volume restreint existant et interagissent à un niveau sub-superficiel provoquent une augmentation métastable de la densité locale. Cela entraîne un changement des liaisons locales en faveur de la phase sp^3 pour la particule incidente.
2. Ce phénomène continue d'augmenter en probabilité lorsque l'énergie ionique augmente jusqu'à atteindre un seuil (~ 100 eV) (Martinu et al. 1994).
3. Au-delà de cette énergie seuil, l'excès d'énergie est dissipé sous forme de chaleur et le volume métastable relaxe de sp^3 vers sp^2 .

Des preuves récentes obtenues par Caro et al, ont réfuté la sub-plantation en faveur d'un mécanisme de "martelage" (peening) grâce à l'utilisation de la dynamique moléculaire ab initio avec un potentiel appris par machine entraîné sur des données DFT (Caro et al. 2020; Caro et al. 2018). Le modèle de martelage n'exclut pas que la croissance du film se produise au niveau sub-superficiel, mais il clarifie que les atomes incidents sont déposés dans une configuration sp^2 plutôt que sp^3 , comme le proposait la sub-plantation. Au lieu d'une perspective de volume restreint, il a été démontré que les ions incidents induisent une onde de pression qui se propage radialement à partir du site d'impact. La croissance sp^2 se produit pour les atomes incidents au site d'impact, mais l'onde de pression induit la transition métastable de sp^2 à sp^3 à des niveaux sub-superficiels plus

profonds. Une fois que les ions incidents possèdent suffisamment d'énergie, la croissance sp^3 se produit à un rythme plus rapide. Au-delà d'une énergie ionique critique, la portée de la croissance sp^2 s'étend et la configuration sp^2 devient dominante au fur et à mesure de la croissance du film. Le nouveau modèle montre également que si les particules incidentes étaient responsables de la croissance sp^3 , des films avec seulement 40 % de sp^3 maximum pourraient être réalisés. Ceci contredit intrinsèquement l'existence des films ta-C et ta-C:H (Caro et al. 2020).

En ce qui concerne l'énergie ionique, les deux modèles partagent les mêmes conclusions pour décrire l'évolution qualitative des liaisons sp^2 et sp^3 lors de la croissance du a-C. La littérature montre que pour les films a-C:H, l'évolution des fractions de liaisons sp^2 et sp^3 en fonction de l'énergie ionique évolue comme expliqué par l'un ou l'autre modèle de croissance (Martinu et al. 1994; Reinke, Jacob, and Möller 1993). Cela permet d'établir un lien entre l'explication des propriétés du DLC par le modèle d'agrégats et l'évolution structurelle des films DLC en fonction de l'énergie ionique, qui peut être contrôlée en tant que paramètre de procédé. Ceci facilite la compréhension complète de la manière dont les films DLC peuvent être conçus pour présenter des propriétés spécifiques principalement en ajustant le rapport sp^3/sp^2 .

I.4.5. Les techniques de dépôt du DLC

La découverte du DLC a stimulé une intense activité de recherche (Figure I.8), aboutissant à la mise au point de diverses techniques de dépôt de DLC et à une multitude d'applications dans des domaines aussi variés que l'industrie et la technologie. La réalisation d'un dépôt du DLC requiert la présence d'une source de carbone ainsi que d'une source d'énergie pour les espèces carbonées. Le contrôle précis des paramètres de dépôt, tels que le type d'espèces et la distribution d'énergie, impose l'intégration d'une étape de filtrage supplémentaire (Wei and Narayan 2000). La source de carbone peut consister en un gaz contenant du carbone ionisé, nécessitant alors une filtration de masse d'un composant carbone pur, ou en une cible de carbone pur évaporée thermiquement, ionisée par pulvérisation, ou ablatée par laser. Pour la source d'énergie, elle peut être obtenue par une accélération électrostatique ou un transfert de quantité de mouvement résultant d'une collision avec des espèces énergétiques, que ce soit avant le dépôt (pulvérisation) ou simultanément au dépôt (bombardement de la cible). En général, il existe deux principaux types de revêtements DLC :

- Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD) utilisé pour déposer des revêtements DLC en utilisant du carbone solide comme matériau de départ. Le carbone est vaporisé et déposé sur un substrat pour former un film DLC (Oohira 2009).

- Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD) utilisé pour déposer des revêtements DLC en utilisant un gaz hydrocarboné comme matériau de départ. Le gaz est décomposé dans une chambre à vide, et la vapeur de carbone résultante est déposée sur un substrat pour former un film DLC (Oohira 2009).

Ces principales méthodes de dépôt peuvent être divisées en catégories suivantes :

i. Dépôt Physique en Phase Vapeur (PVD) qui inclut des méthodes telles que la pulvérisation cathodique magnétron (Coşkun and Zerrin 2015), le dépôt par arc électrique (Vetter 2014) et le dépôt par faisceau d'ions (Liu et al. 2022).

ii. Dépôt Chimique en Phase Vapeur (CVD) qui inclut des méthodes telles que le CVD à plasma (PECVD), le CVD à filament chaud et le CVD à plasma micro-ondes (Hainsworth and Uhure 2007).

iii. Méthodes hybrides qui combinent les techniques PVD et CVD pour produire des films DLC avec des propriétés améliorées et un meilleur contrôle de l'épaisseur du film (Zhu et al. 2024).

iv. Dépôt Laser qui implique l'utilisation d'un laser de haute puissance pour vaporiser une cible et déposer un film DLC sur un substrat (Y. Perera 2001).

D'autres méthodes de dépôt pour les films DLC peuvent inclure le dépôt électrochimique (électrodéposition) (Namba 1992).

Les paramètres de dépôt tel que le domaine de températures des dépôts est étendu, allant de sous-zéro à 400 °C. Ainsi, la pression de dépôt, la tension de polarisation... etc, peuvent s'étendre sur des intervalles significatifs, selon la méthode de dépôt utilisée (Robertson 2002). Une telle flexibilité élevée dans les paramètres de dépôt n'est pas toujours réalisable avec d'autres types de revêtements, y compris les films de diamant cristallin ou de nitrure et de carbure de métaux de transition, qui nécessitent des conditions de dépôt très spécifiques pour obtenir une microstructure et une stœchiométrie optimales. Une autre caractéristique qui rend les films DLC uniques est qu'ils

peuvent être déposés sur tous types de matériaux de substrat, une adhérence interfaciale solide peut être aisément obtenue entre les DLC et les substrats formant des carbures et des siliciures (comme Si, Ti, W et Cr) (Erdemir and Donnet 2006).

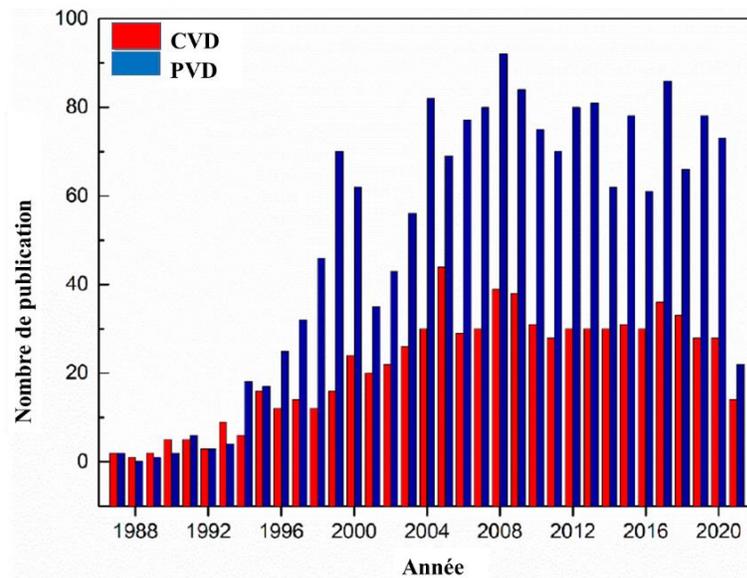


Figure I.8 : Évolution du nombre de publications sur les revêtements en carbone de type diamant (DLC) déposés par CVD et PVD (Carvalho et al. 2021).

I.4.6. Les propriétés du DLC

Les propriétés du carbone de type diamant (DLC) sont diverses, parmi ces propriétés nous citons les suivantes :

I.4.6.1. Les propriétés tribologiques

Les propriétés tribologiques des films de carbone de type diamant (DLC) révèlent une diversité extraordinaire, avec des variations significatives d'un type à un autre. Le domaine étendu des valeurs de frottement, allant de 0.001 à 0.7, positionne probablement les DLC comme présentant l'une des gammes de frottement les plus vastes parmi tous les matériaux et revêtements. Cette diversité s'étend également aux performances d'usure, où certains films de DLC se distinguent par leur souplesse et leur susceptibilité au griffage, tandis que d'autres affichent une

dureté exceptionnelle et une résistance remarquable à l'usure, avec des taux d'usure aussi bas que $10^{-11} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ (Erdemir and Donnet 2006).

Cette disparité notable dans les propriétés tribologiques des DLC trouve son origine dans une combinaison complexe de facteurs intrinsèques et extrinsèques. Intrinsèquement, la nature chimique et structurale des films de DLC, telle que la proportion de liaisons sp^2 par rapport à sp^3 et la présence d'hydrogène ou d'autres éléments d'alliage, exerce une influence déterminante sur leurs comportements de frottement et d'usure. Extrinsèquement, les conditions opératoires, comprenant des paramètres tels que la nature du substrat, les matériaux contre face, la pression de contact, la nature du mouvement, la vitesse et la température ambiante pendant le test de glissement. De plus le comportement de frottement de ces films peut être affecté par l'étendue des interactions chimiques, physiques et mécaniques entre les surfaces de frottement des films de carbone de type diamant (DLC) et leur environnement, ainsi que la rugosité physique des surfaces de glissement des films de DLC peut également exercer une influence importante sur le frottement et l'usure (Erdemir and Donnet 2006).

De plus, La dureté des revêtements DLC est fortement influencée par la nature des liaisons carbone. Les liaisons sp^3 , similaires à celles du diamant, confèrent une dureté élevée. Plus la proportion de ces liaisons est importante, plus la dureté se rapproche de celle du diamant, pouvant atteindre 88 GPa pour les couches ta-C très riches en sp^3 (85-90% sp^3). En revanche, Les revêtements a-C et a-C:H présentent une gamme de dureté allant de 5 à 50 GPa (Xu et al. 1997).

I.4.6.2. Les propriétés électriques

Les propriétés électriques des films du DLC peuvent varier, allant de celles d'un semi-métal (bonne conductivité électrique en particulier celles riches en liaisons sp^2), à celles d'un isolant à large bande interdite (Grill 1999a). De plus En fonction des conditions de dépôt, ces films sont généralement caractérisés par des résistivités électriques élevées, variant de 10^2 à $10^{16} \Omega \text{ cm}$. La résistivité électrique du DLC peut être significativement réduite, de plusieurs ordres de grandeur, par l'incorporation de métaux ou d'azote dans les films (Dimigen, Hübsch, and Memming 1987; Grill, Patel, and Cohen 1994).

I.4.6.3. Les propriétés optiques

Les films de DLC présentent généralement une transparence dans l'infrarouge, à l'exception des bandes d'absorption CH situées autour de 2900 cm^{-1} . Ils affichent une faible absorption dans le spectre visible et une absorption croissante avec la diminution de la longueur d'onde dans l'ultraviolet. Une corrélation a été établie entre le gap d'énergie optique (E_{opt}) et les conditions opératoires, notamment la température de dépôt (T_d). En effet, une diminution significative de E_{opt} , passant de 2,1 à 0,9 eV, a été observée lorsque T_d a été augmentée de 25 à 375 °C. Cette diminution est particulièrement marquée pour des températures de dépôt supérieures à 250 °C (Meyerson and Smith 1980; Grill 1999a).

L'indice de réfraction, composé à la fois de la partie réelle (n) et de la partie imaginaire (k), ainsi que sa variation spectroscopique, se révèlent dépendants des conditions de préparation et de la teneur en hydrogène des films DLC. En ajustant les conditions de dépôt (diminution de la pression de dépôt) sa valeur, à 632,8 nm, peut être modifiée de 1,7 à 2,4 (Grill 1999b). L'indice de réfraction est également influencé par la teneur en hydrogène dans les films de DLC, augmentant généralement à mesure que la concentration en hydrogène lié diminue. Cependant, il est déterminé par la concentration en hydrogène lié plutôt que par la teneur totale en hydrogène dans le film (Grill and Patel 1992). Un indice de réfraction plus élevé est généralement indicatif d'un DLC présentant une réticulation plus prononcée, une dureté accrue, et une meilleure résistance à l'usure (Grill 1999a).

I.4.6.4. Les propriétés chimiques

Le DLC est généralement inerte chimiquement, ce qui lui confère une bonne résistance aux réactions chimiques et à la corrosion. Cependant, la résistance chimique peut varier en fonction de la composition spécifique. Une étude qui porte sur l'utilisation de revêtements de carbone de type diamant (DLC) pour protéger des substrats en aluminium (6061-T6 et 5053) contre les attaques chimiques a été effectuée (Outka et al. 1994). Les chercheurs ont déposé des couches de DLC de différentes épaisseurs sur ces substrats et les ont ensuite exposées à des acides pour évaluer leur résistance à la corrosion. Les résultats montrent que plus le revêtement est épais, meilleure est la protection. L'ajout de couches intermédiaires, notamment de silicium, améliore encore cette protection (Outka et al. 1994). D'autre part il est à noter que ces surfaces n'entrent pas dans des interactions chimiques majeures avec des liquides et/ou des matériaux solides lorsqu'elles sont

mises en contact direct. Cependant, sous l'influence de contacts de glissement dynamiques, ces surfaces peuvent interagir avec les molécules gazeuses (telles que les molécules d'eau, l'oxygène et les hydrocarbures) pour former une couche d'espèces physisorbées (Erdemir and Donnet 2006).

I.4.6.5. Les propriétés biologiques

Les propriétés biologiques des films de carbone de type diamant (DLC) ont suscité un intérêt significatif dans le domaine biomédical, où la recherche de matériaux compatibles avec les tissus vivants est capitale. La biocompatibilité, définie par la capacité d'un matériau à interagir harmonieusement avec les composants biologiques sans induire de réactions immunologiques ou inflammatoires indésirables, est une considération prépondérante. Certains types de DLC ont été identifiés présentant une biocompatibilité élevée, influencée par des paramètres intrinsèques tels que la composition chimique, la structure...etc (Roy and Lee 2007). Il a été constaté qu'un taux élevé en liaisons sp^3 favorise une meilleure biocompatibilité en réduisant les interactions répulsives avec les tissus biologiques. De plus, il augmente la dureté et la résistance à l'usure, des qualités essentielles pour les implants orthopédiques (Li, Huang, and Yuan 2020). Cependant, ce même taux élevé peut rendre le revêtement plus cassant et moins adhérent à la surface de l'implant, ce qui peut nuire à sa performance à long terme (Muguruma et al. 2018). En revanche, une teneur plus élevée en liaisons sp^2 contribue généralement à améliorer la biocompatibilité et favorise une meilleure adhésion ainsi qu'une meilleure croissance cellulaire, comme les ostéoblastes et les fibroblastes (Rao et al. 2020).

Une autre propriété essentielle du DLC pour agir comme un biomatériau approprié est liée à son hémocompatibilité, c'est la capacité d'un matériau à interagir avec le sang sans déclencher de coagulation indésirable. Ces revêtements interagissent initialement avec des protéines comme l'albumine et le fibrinogène, puis avec des facteurs de coagulation comme le facteur XII. En contrôlant ces interactions, on peut prévenir la formation de caillots et assurer la biocompatibilité de l'implant. Des études effectuées révèlent que le rapport sp^2/sp^3 , la teneur en hydrogène et la teneur en oxygène des revêtements DLC, ainsi que les propriétés du substrat, influencent notablement l'adsorption des protéines (Logothetidis et al. 2005). La rugosité de surface joue également un rôle important dans l'hémocompatibilité, car les surfaces plus rugueuses exposent plus de surface au sang, ce qui entraîne une coagulation plus rapide. Par conséquent, la diminution de la rugosité de surface des revêtements DLC peut améliorer l'hémocompatibilité (Yu et al. 2020).

De plus les couches de carbone sont résistantes à la colonisation bactérienne (Bociaga 2010) et constituent une excellente barrière de diffusion aux ions métalliques sensibilisants.

I.4.7. Paramètres influençant les propriétés des DLC

1.4.7.1. Les techniques et les conditions de dépôt

Les propriétés des films DLC, tels que leur dureté, leur résistance à l'usure, leur coefficient de frottement et leur conductivité électrique, sont étroitement liées aux conditions de dépôt. La technique de dépôt choisie, qu'il s'agisse du (PVD) ou du (CVD), influence directement la microstructure du film, c'est-à-dire l'arrangement des atomes de carbone. Par exemple, la méthode PVD favorise généralement des films plus denses avec une forte proportion de liaisons sp^3 , conférant au film une dureté élevée. À l'inverse, la méthode CVD permet l'obtention de films plus riches en hydrogène, avec une microstructure plus ouverte, et donc des propriétés différentes.

Outre la technique de dépôt, les conditions expérimentales jouent un rôle crucial. La pression du dépôt, la température du substrat, la puissance appliquée, la nature des gaz utilisés et le taux de dépôt sont autant de facteurs qui influencent la croissance du film et ses propriétés finales. La vitesse de dépôt des revêtements DLC augmente d'environ 12 fois lorsque la pression de dépôt est modifiée de 0,03 à 2,0 Pa. Aussi, l'augmentation de la pression de dépôt est efficace pour améliorer les propriétés de protection contre la corrosion (Choi et al. 2008), tandis qu'une température plus élevée peut augmenter la mobilité des atomes et ainsi modifier la microstructure. De plus, l'ajout de gaz réactifs, comme l'hydrogène, peut modifier la composition chimique du film et donc ses propriétés (Erdemir 2001). En résumé, la maîtrise des conditions de dépôt est essentielle pour obtenir des films DLC aux propriétés spécifiques, adaptées à une application donnée.

1.4.7.2. Composition du DLC

a. Le dopage

Le dopage dans les films DLC constitue une approche innovante visant à ajuster délibérément les propriétés du matériau pour répondre à des besoins spécifiques. L'introduction contrôlée, des différents éléments (la nature, la teneur et la distribution des dopants), permet de moduler la structure atomique du DLC, influençant ainsi ses propriétés. Les éléments couramment utilisés comme dopants comprennent des éléments légers tels que le bore (B), le silicium (Si)

(Randeniya et al. 2009), l'azote (N) (Yang et al. 2018), l'oxygène (O) (Safaie, Eshaghi, and Bakhshi 2017) ou le fluor (F) (Sharifahmadian et al. 2023), ainsi que des métaux tels que l'argent (Ag), le chrome (Cr) (Travnickova et al. 2020) et le titane (Ti) (Zhang et al. 2020), ou encore, des combinaisons de ces éléments (Bai et al. 2021). Cette stratégie trouve une application significative dans l'optimisation des performances tribologiques, la modification des caractéristiques biomédicales pour améliorer la biocompatibilité, et l'ajustement des propriétés optiques (Figure I.9). Le dopage offre une flexibilité permettant une adaptation précise aux exigences spécifiques de chaque application (Sánchez-López and Fernández 2008).

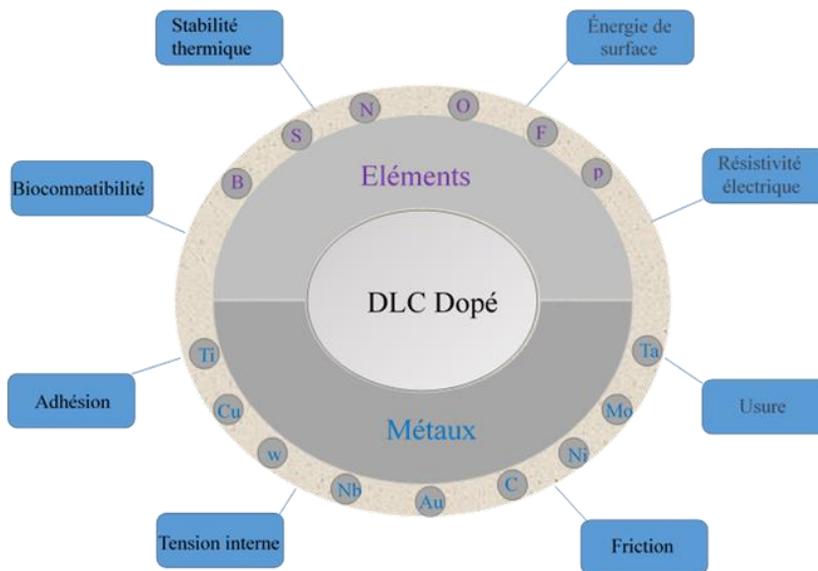


Figure I.9: Schéma des éléments de dopage des DLC et les propriétés améliorées correspondantes (Sánchez-López and Fernández 2008).

b. La fonctionnalisation

Bien que le DLC présente des propriétés mécaniques et chimiques remarquables permettant son utilisation dans des domaines où la résistance à l'usure, la faible friction et la biocompatibilité sont essentielles. Cependant, l'inertie chimique intrinsèque des surfaces DLC limite leur application dans certains domaines, notamment ceux nécessitant des interactions spécifiques avec des molécules ou des espèces chimiques. Pour pallier cette limitation, la fonctionnalisation des surfaces DLC est devenue une stratégie attrayante. Contrairement au dopage, qui consiste à incorporer des hétéroatomes dans le réseau carboné du DLC pendant sa croissance, la fonctionnalisation vise à

modifier chimiquement la surface du matériau après sa fabrication. Cette approche permet d'atteindre plusieurs objectifs tels que :

- Améliorer l'adhérence avec d'autres matériaux, notamment les polymères ou les métaux, modifier les propriétés de mouillage de la surface, en passant d'un caractère hydrophobe à hydrophile.
- Créer des sites actifs pour l'adsorption de molécules spécifiques, comme les biomolécules ou les molécules modificatrices de friction.
- Conférer au matériau de nouvelles propriétés telles que la conductivité électrique ou la biocompatibilité.

De nombreuses recherches ont été menées dans ce domaine. Des traitements acides sur des surfaces de DLC ont été effectués pour améliorer l'adsorption des modificateurs de friction et les performances de frottement (Khan et al. 2018). Les mesures de l'angle de contact de l'eau montrent qu'un tel traitement augmente l'hydrophilie du DLC. L'analyse XPS révèle une augmentation de 50 % de l'adsorption de l'Armeen T, un modificateur de friction organique, sur le DLC après traitement acide. Des groupes OH se forment également à la surface du DLC, entraînant une terminaison OH qui joue un rôle significatif dans la réduction du frottement et de l'usure des contacts DLC en empêchant la formation de fortes liaisons adhésives entre les surfaces non passivées en contact (Simic and Kalin 2013). Aussi le dépôt d'un film mince de DLC hydrogéné sur du silicium, suivi d'un traitement plasma à l'ammoniac pour introduire des groupes amines à la surface, a montré une amélioration significative de la cytocompatibilité du matériau. Les ostéoblastes cultivés sur cette surface ont présenté une adhésion accrue et une prolifération plus rapide par rapport à un substrat non traité (Wang et al. 2013). Ces résultats suggèrent que la fonctionnalisation par des groupes amines rend le DLC plus compatible avec les cellules vivantes, ce qui est une caractéristique essentielle pour les applications biomédicales, notamment dans le domaine de l'ingénierie tissulaire.

1.4.7.3. L'architecture du DCL

L'architecture du DLC joue un rôle déterminant dans la définition de ses propriétés. Divers procédés ont été explorés pour optimiser cette structure :

- *Les systèmes multicouches* : constitués d'empilements de couches DLC (Carbone Amorphe Dur) alternant avec des couches métalliques (Zhang et al. 2024), céramiques (Cruz et al. 2006) lubrifiant solide (MoS₂, WS₂, PbO largement utilisés comme couche supérieure)(Khadem et al. 2017) ou des couches DLC dopées ou alliées (Sánchez-López and Fernández 2008), offrent une stratégie prometteuse pour améliorer les propriétés des revêtements. Cette approche permet de combiner les avantages de chaque couche, tels que la dureté, la flexibilité, la résistance à l'usure et la biocompatibilité (Vitu et al. 2008).
- *Les couches à gradient* : le principe des couches à gradient repose sur la création de structures dont les propriétés évoluent de manière progressive le long de leur épaisseur. Cette conception vise à optimiser les performances du matériau en permettant des transitions graduelles de caractéristiques (Deng and Braun 1995).

I.4.8. Les applications des films DLC

I.4.8.1. Les applications mécaniques

La dureté exceptionnelle et l'excellente résistance chimique du DLC en font un revêtement de protection idéal pour les métaux, les préservant de l'abrasion et de la corrosion. Des objets métalliques variés, allant de grandes feuilles à des clous, des forets et des inserts d'outils de machine, ont été revêtus de DLC. Certains d'entre eux sont restés exposés à l'atmosphère pendant sept années sans montrer aucun signe de détérioration (Lettington 1991). Un insert d'outil de machine revêtu utilisé pour couper de l'aluminium à grande vitesse a duré plus longtemps que les inserts non revêtus (Lettington 1991). Grâce à l'hydrophobicité et le faible coefficient de frottement du DLC, un certain nombre de pièces mobiles (pistons, bielles de transmission) à l'intérieur des moteurs automobiles ont été revêtues et les taux d'usure ont été réduits avec succès. L'application des revêtements DLC offre la possibilité d'accroître la capacité de charge maximale des engrenages de 10 à 40 % (Balzers). De plus, ces revêtements peuvent entraîner une réduction du coefficient de friction, ce qui se traduit par une diminution de la consommation d'essence pouvant atteindre 1 % (Hauert 2004). Des études sur le coefficient de frottement et l'usure des films DLC ont été rapportées par Schlatter, Manfred (Schlatter 2002). Il a envisagé l'application des films de DLC en tant que revêtements de protection sur les disques d'enregistrement magnétiques à films minces. Ainsi, la possibilité d'améliorer les propriétés mécaniques des biomatériaux conventionnels a été

démontrée par des essais mécaniques sur des spécimens revêtus et non revêtus, conduisant à une plus grande élasticité, une résistance à la traction et une meilleure micro-dureté (Comşa et al. 2010).

I.4.8.2. Les applications électriques

Les films de carbone amorphe tétraédrique (DLC) ont été étudiés en tant qu'éléments actifs et passifs dans différents dispositifs. Kim et al (Kim, Wager, and Morton 1990) ont rapporté leur utilisation dans un dispositif électroluminescent à courant alternatif en couche mince. L'émission lumineuse produite lors de la rupture de la couche DLC était à large spectre et semblait blanche. Dans une autre application, Kapoor et al (Kapoor, Mirtich, and Banks 1986) ont exploré l'utilisation de films DLC comme protecteur dans des dispositifs métal-isolant-semiconducteur (MIS). Rothschild et al. (Rothschild, Arnone, and Ehrlich 1986) ont démontré l'utilisation de films DLC comme méthode pour obtenir des résolutions élevées à la surface des semiconducteurs. Ces films peuvent être utilisés dans l'industrie de la microélectronique comme couche isolante dans les dispositifs. Leur faible constante diélectrique, leur haute résistivité et leur haute valeur de claquage du champ électrique contribuent au fait que ces films peuvent être utilisés comme isolation électrique entre les connexions (Grill.A 2001). De plus, dans l'industrie de la microélectronique, les films DLC trouvent une application dans la fabrication des capteurs. Ils servent de masque de protection pour le silicium lors de la corrosion par l'hydroxyde de potassium (KOH) et constituent des couches de sélection d'ions dans les capteurs à effet de champ pour ions (ISFET). Ces utilisations sont rendues possibles grâce à la haute tension nécessaire à la détection des ions hydrogène (Voigt et al. 1997). Les films DLC peuvent également être employés comme couches de passivation dans les dispositifs électroniques, ce qui permet de réduire leur dégradation en limitant l'incorporation de contaminants (Lettington 1998). Ces travaux soulignent la versatilité des films DLC et leur importance croissante dans le développement de nouvelles technologies électroniques.

1.4.8.3. Les applications optiques

Les films DLC optiques sont optimisés pour offrir une clarté optique tout en assurant une résistance significative aux rayures, à l'usure et une stabilité environnementale (Demtchouk et al. 2017). Par conséquent, les films DLC peuvent être utilisés comme revêtement protecteur dans divers domaines optiques tels que les cellules solaires, les dispositifs à fibres optiques et les fenêtres, couvrant ainsi une gamme variée de bandes optiques.

Les films DLC jouent un rôle crucial dans la préservation des performances des cellules solaires en silicium. En assurant une transmission lumineuse élevée de l'ordre de 80 à 90%, ce revêtement agit comme une barrière efficace contre les éraflures potentielles causées par des particules de sable, préservant ainsi l'intégrité des cellules solaires et prolongeant leur durée de vie (Klyui et al. 2011). De plus, le DLC agit comme un bouclier protecteur contre la corrosion due à l'exposition à la pluie, assurant la stabilité des composants internes des cellules solaires en silicium même dans des conditions météorologiques difficiles (Banerjee and Das 2014). Aussi, il a été observé que le film DLC déposé par PECVD offre la possibilité d'ajuster son indice de réfraction à 1,89, se rapprochant ainsi de la racine carrée de l'indice de réfraction du silicium. Cette adaptation précise conduit à une réduction significative de la réflexion du silicium revêtu de DLC, atteignant environ 0,75% à une longueur d'onde de 630 nm (Benchikh 2005). Cette correspondance entre les indices de réfraction contribue à une amélioration absolue notable de 4% de l'efficacité des cellules solaires par rapport au silicium non revêtu (Jana et al. 2018). En raison de son indice de réfraction largement ajustable, le film DLC trouve une autre application dans le domaine des fibres optiques externes (Śmietana et al. 2012). Le revêtement DLC sur une grille de fibre à longue période (LPFG) montre une sensibilité à l'indice de réfraction presque 12 fois supérieure par rapport à une LPFG non revêtue, ce qui se révèle prometteur pour des applications de bio-détection sans étiquette (Krogulski et al. 2014). De plus, grâce à un spectre de transmittance infrarouge adapté, le revêtement DLC dur et résistant à la corrosion peut également servir de couche protectrice pour le guide d'ondes dans le domaine de l'infrarouge moyen (MIR) (Janotta et al. 2004).

Les films DLC sont aussi utilisés pour protéger les plastiques optiques facilement rayés, tels que le polycarbonate (PC), en augmentant leur dureté et en réduisant leur friction superficielle (Lin et al. 2013). Le film DLC déposé sur un substrat PC présente des performances hautement transparentes et résistantes à l'abrasion pour une application potentielle dans les écrans et les disques durs (Lin et al. 2013). Il protège également le substrat PC dans un environnement alcalin et après une exposition aux rayons UV en raison de son excellente stabilité chimique. De plus, la performance de barrière aux gaz du PC revêtu de DLC est trois fois supérieure à celle du substrat PC non revêtu (Eshaghi and Salehi 2018).

I.4.8.4. Les applications biomédicales

Le carbone de type diamant (DLC) s'est révélé être un matériau d'une grande importance dans le domaine biomédical en raison de ses propriétés exceptionnelles. En tant que revêtement protecteur, le DLC est fréquemment utilisé pour améliorer la performance des dispositifs médicaux. Par exemple, dans le cas des implants orthopédiques (Allen, Myer, and Rushton 2001) (Figure I.10) et des stents vasculaires (Gutensohn et al. 2000; Kim et al. 2011), le DLC offre une biocompatibilité élevée, réduisant les risques de réactions indésirables du corps (la libération d'ions métalliques et la thrombogénicité). De plus, sa dureté exceptionnelle et sa résistance à la corrosion en font un choix idéal pour les instruments chirurgicaux, où la durabilité et la résistance à l'usure ainsi sont essentielles (Peng et al. 2022). Dans le domaine dentaire, le DLC est appliqué aux prothèses pour renforcer leur résistance à l'usure et prévenir l'adhérence bactérienne (Marciano et al. 2011; Kobayashi et al. 2005), favorisant ainsi la santé buccale. Aussi les films (DLC) suscitent un intérêt croissant dans le développement de capteurs biochimiques avancés en raison de leurs propriétés, telles que l'inertie chimique, la large fenêtre potentielle, le faible courant de fond, la performance mécanique exceptionnelle, ainsi que la stabilité et la reproductibilité à long terme comparées aux biosenseurs enzymatiques (Zeng et al. 2014; Compton, Foord, and Marken 2003). Les électrodes revêtues de DLC offrent des propriétés électroniques et catalytiques ajustables en contrôlant la fraction de la structure hybride sp^2C (Grill 1999a). Les capteurs biochimiques à base de DLC détectent le courant généré par les réactions d'oxydoréduction de certaines espèces à la surface de l'électrode. Les expériences montrent que les électrodes avec DLC peuvent être des capteurs potentiels pour les neurotransmetteurs, notamment la dopamine (Silva et al. 2014). En plus de détecter les espèces sécrétées par le corps, les électrodes DLC-MWCNT peuvent également mesurer avec précision des substances exogènes telles que des médicaments (paracetamol, codeine) dans le corps humain (Silva et al. 2017).

Toutes ces utilisations soulignent sa polyvalence pour répondre à des besoins spécifiques, améliorant la durabilité, la biocompatibilité et l'efficacité de ces dispositifs dans des applications médicales variées. Cette diversité d'applications témoigne de l'importance du DLC dans l'avancement des technologies biomédicales.

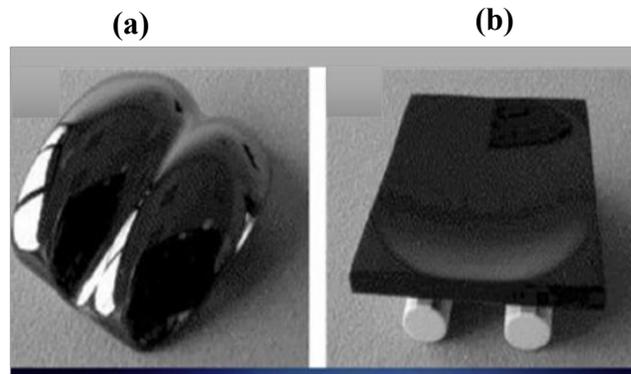


Figure I.10 : Prothèses articulaires revêtues de DLC pour (a) un composant talus d'une articulation de la cheville, (b) un composant tibial d'une articulation de la cheville (Hauert 2004).

I.5. Phénomène d'adsorption

Le DLC, matériau aux propriétés remarquables, offre un large éventail d'applications. Au-delà de ses caractéristiques intrinsèques, l'une des clés de sa versatilité réside dans ses interactions avec son environnement. En effet, la surface du DLC, riche en sites actifs, est particulièrement propice aux phénomènes d'adsorption. Cette aptitude à adsorber diverses molécules, comme des huiles, des alcools et d'autres additifs, élargit considérablement le champ des applications possibles du DLC (Simič and Kalin 2013; Jaroenapibal, Seekumbor, and Triroj 2016; Kalin and Simič 2013).

L'adsorption sur DLC constitue un processus fondamental qui influence significativement les propriétés de surface de ce matériau et, par extension, ses performances dans de nombreuses applications. Ce phénomène, correspond à la fixation de molécules ou d'atomes (adsorbats) à la surface d'un solide (adsorbant) (Figure I.11). Un processus d'adsorption complexe peut se produire à la surface d'un matériau, avec des chaleurs d'adsorption pouvant atteindre 600 kJ/mol. Ce phénomène, impliquant la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, est qualifié de chimisorption. À l'inverse, la physisorption résulte d'interactions relativement faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat, avec une énergie d'adsorption généralement inférieure à 80 kJ/mol (Saheed, Azeez, and Suah 2022).

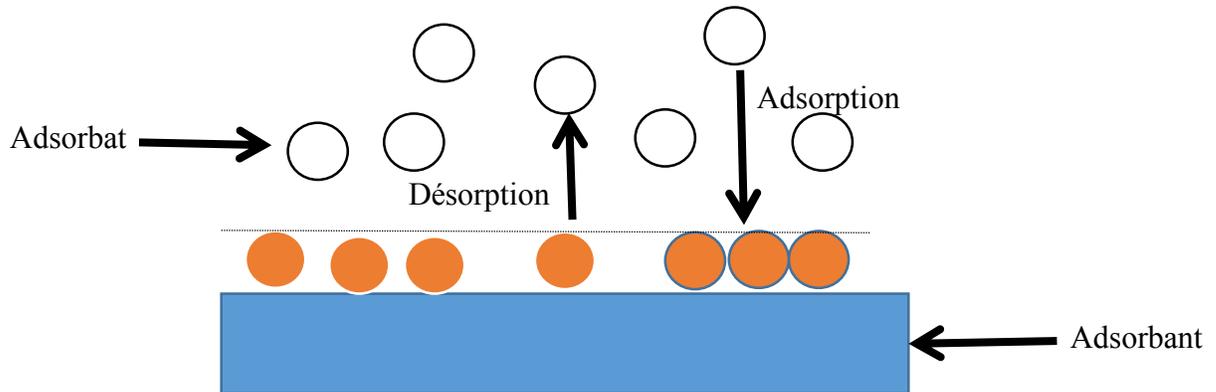


Figure I.11 : Le mécanisme général du processus d'adsorption (Ameri et al. 2020)

I.5.1. Les forces intermoléculaires stabilisantes la physisorption

Les forces intermoléculaires, de nature électrique, sont responsables de la cohésion de la matière et jouent un rôle primordial dans la stabilisation des espèces adsorbées à la surface. En effet, la nature et l'intensité de ces interactions déterminent la quantité d'adsorbant fixée, la stabilité de la couche adsorbée et, par conséquent, les propriétés de l'interface adsorbant-adsorbant, citons :

I.5.1.1. Forces de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des interactions intermoléculaires omniprésentes, agissant entre toutes les particules, qu'elles soient séparées par un vide ou un milieu quelconque. Ces forces, principalement attractives, sont dues à des fluctuations de la distribution électronique au sein des atomes et des molécules, créant des dipôles instantanés, induits ou permanents. Elles jouent un rôle crucial dans l'organisation de la matière à l'échelle nanométrique, en permettant notamment l'auto-assemblage de structures complexes (Banerjee, Nayak, and Sen 2022).

Bien que généralement attractives, les forces de van der Waals peuvent, dans certaines conditions spécifiques liées à la nature des matériaux en interaction, présenter un caractère répulsif. De plus, elles ne sont pas limitées aux systèmes homogènes, mais peuvent également s'exercer entre des particules de tailles variées, comme dans les systèmes polydispersés où les plus grosses particules tendent à être entourées par les plus petites. En général ces forces comprennent trois types différents d'interactions atomiques ou moléculaires (Adair, Suvaci, and Sindel 2001):

- **Forces de Keesom** : Ces forces proviennent de l'interaction entre deux dipôles permanents. Les molécules polaires, présentant une séparation permanente de charge, subissent une force d'attraction due à l'alignement de leurs dipôles. Cette interaction dépendante de l'orientation est maximale lorsque les dipôles sont alignés de manière antiparallèle.

- **Forces de Debye** : Ces forces impliquent l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. Une molécule polaire peut induire un dipôle temporaire dans une molécule non polaire voisine en déformant son nuage électronique. Cette interaction, bien que plus faible que les forces de Keesom, contribue significativement à l'attraction entre molécules polaires et non polaires.

- **Forces de dispersion de London** : Ce type d'interaction est le plus répandu et le plus fondamental. Il résulte de dipôles temporaires et fluctuants qui se produisent dans toutes les molécules, même celles qui sont intrinsèquement non polaires. Ces dipôles transitoires résultent du mouvement constant des électrons au sein de la molécule, conduisant à des déséquilibres momentanés de la distribution de charge. Ces dipôles éphémères peuvent alors induire des dipôles dans les molécules voisines, entraînant une force attractive faible mais omniprésente.

I.5.1.2. Liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est un phénomène bien connu, et un facteur déterminant dans de nombreux processus physiques, chimiques et biochimiques (Jeffrey and Saenger 2012). Cependant, en raison de la diversité des interactions classées comme liaisons hydrogène, il est très difficile de définir strictement leurs propriétés (Desiraju and Steiner 2001). Il existe les liaisons hydrogène conventionnelles $X-H \cdots Y$ où $X-H$ indique la liaison donneuse de proton, Y est l'accepteur de proton, et les atomes X et Y sont généralement électronégatifs (N, O, F). Cette définition est en accord avec celle proposée par Pauling (Pauling 1992).

Il existe également des liaisons hydrogène dites non conventionnelles telles que $C-H \cdots Y$, $X-H \cdots C$, $X-H \cdots \pi$ -électrons ou même $C-H \cdots C$ (Desiraju and Steiner 2001). On peut également mentionner les liaisons dihydrogène (Richardson et al. 1995), un type spécial de liaison hydrogène où l'atome d'hydrogène chargé négativement est un accepteur de proton. Le complexe $F-H \cdots H-Li$ représente une telle interaction (Grabowski 2000).

Les énergies d'interaction liées à la force de la liaison hydrogène peuvent également varier considérablement, de 1 à 2 kcal/mol (Alkorta, Rozas, and Elguero 1998) pour les interactions faibles telles que C-H...O ou C-H...C jusqu'à des énergies d'interaction de 40-60 kcal/mol pour les liaisons hydrogène assistées par charge (CAHB). [FHF] en est un exemple.

Le modèle de liaison hydrogène électrostatique-covalente (ECHB) a été proposé par Gilli et ses collaborateurs (Gilli and Gilli 2000) où les affirmations suivantes concernant la nature des liaisons hydrogène ont été résumées : les liaisons hydrogène faibles sont de nature électrostatique et leur covalence augmente avec l'augmentation de la force ; les liaisons hydrogène très fortes peuvent être caractérisées comme des liaisons covalentes à trois centres et quatre électrons.

Ces dernières liaisons hydrogène sont homonucléaires et symétriques car seules dans ces cas deux formes de résonance VB (liaison de valence) $X-H\cdots X \Leftrightarrow X\cdots H-X$ sont isoénergétiques et leur mélange effectif est possible. Cette dernière affirmation peut être exprimée comme la condition de ΔPA minimum (principe de différence d'affinité protonique minimale). Gilli et ses collaborateurs ont également classé quelques classes de liaisons hydrogène telles que celles qui peuvent être très fortes : (a) CAHB (-) sont des liaisons hydrogène assistées par charge négative ([FHF]⁻ est un exemple de telles interactions et a été mentionné ci-dessus), CAHB (+) sont des liaisons hydrogène assistées par charge positive ($H_2O\cdots H^+\cdots OH_2$ est un exemple), et RAHB sont des liaisons hydrogène assistées par résonance.

I.5.1.3. Interactions ioniques

Ce sont des forces d'attraction électrostatique entre ions de charges opposées qui jouent un rôle primordial dans l'adsorption. Lorsqu'une surface porte une charge électrique, elle exerce une attraction sur les ions de charge opposée présents dans le milieu environnant. Ce phénomène, régi par la loi de Coulomb, conduit à la formation d'une couche d'ions adsorbés à la surface. En effet, les charges électriques de signes contraires s'attirent mutuellement, entraînant la fixation des ions sur la surface. Ce mécanisme fondamental sous-tend de nombreux processus naturels et industriels, tels que la purification de l'eau, la séparation des ions ou encore la catalyse (Fred C. Anson 1975).

I.5.2. Facteurs influençant l'adsorption

Divers paramètres influencent les interactions entre molécules, affectant ainsi directement la force d'adsorption. Parmi ces facteurs, on peut citer (Karimi, Tavakkoli Yarak, and Karri 2019)

➤ **Selon l'adsorbant :**

- Surface spécifique : Plus la surface spécifique d'un adsorbant est élevée (c'est-à-dire plus il possède de micropores et de mésopores), plus il aura des sites disponibles pour l'adsorption.
- Nature chimique de la surface : La présence de groupes fonctionnels sur la surface de l'adsorbant (comme les groupes hydroxyle, carboxyle) influence fortement la nature des interactions avec l'adsorbat.
- Porosité : La taille et la distribution des pores influencent la diffusion de l'adsorbat vers les sites d'adsorption.

➤ **Selon l'adsorbat :**

- Taille moléculaire : Les molécules plus petites peuvent pénétrer plus facilement dans les pores et accéder à une plus grande surface d'adsorption.
- Polarité : Les molécules polaires sont plus susceptibles d'être adsorbées sur des surfaces polaires, tandis que les molécules non polaires préfèrent les surfaces non polaires.
- Solubilité : Une faible solubilité de l'adsorbat dans le solvant favorise l'adsorption.

➤ **Selon les conditions opératoires :**

- Température : L'augmentation de la température généralement diminue l'adsorption physique (exothermique), mais peut augmenter l'adsorption chimique (endothermique).
- Pression : Pour les adsorbats gazeux, l'augmentation de la pression favorise l'adsorption.
- pH : Le pH de la solution peut influencer la charge de surface de l'adsorbant et la forme ionisée de l'adsorbat, affectant ainsi les interactions.
- Concentration de l'adsorbat : L'augmentation de la concentration de l'adsorbat favorise généralement l'adsorption jusqu'à la saturation des sites actifs.

I.5.3. Conséquences de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption engendre une série de modifications des propriétés du matériau, parmi lesquelles on peut citer (Bénard et al. 1983) :

- *Mouillabilité* : Les molécules adsorbées peuvent modifier l'angle de contact d'un liquide sur une surface, rendant celle-ci plus ou moins hydrophile ou hydrophobe. Cette propriété est cruciale dans les revêtements, les textiles et les biomatériaux.
- *Réactivité chimique* : La présence de molécules adsorbées à la surface d'un matériau peut modifier sa réactivité chimique. Par exemple, l'adsorption d'oxygène sur une surface métallique peut favoriser la corrosion.
- *Conductivité électrique* : L'adsorption de molécules conductrices ou isolantes peut modifier la conductivité électrique d'une surface, avec des applications dans l'électronique et la sensoristique.
- *Propriétés mécaniques* : L'adsorption peut influencer les propriétés mécaniques d'une surface, telles que la dureté, la résistance à l'usure ou la fatigue. Par exemple, l'adsorption de lubrifiants peut réduire le frottement entre deux surfaces.
- *Modification des propriétés optiques* : Les couches adsorbées peuvent modifier la couleur, la transparence ou la réflectivité d'une surface.
- *Protection contre la corrosion* : Les couches adsorbées peuvent former une barrière protectrice contre l'oxydation ou la corrosion.
- *Modification des propriétés catalytiques* : Les couches adsorbées peuvent modifier l'activité catalytique d'une surface.

I.6. Conclusion

Ce chapitre s'est inscrit dans le cadre de l'étude approfondie des revêtements en carbone de type diamant (DLC), des matériaux aux propriétés exceptionnelles qui trouvent de nombreuses applications, notamment dans le domaine biomédical. Après avoir rappelé les fondements de la structure du carbone et les différentes formes allotropiques, nous avons passé en revue les méthodes de synthèse, les propriétés et les architectures des DLC, ainsi que leurs applications traditionnelles. L'adsorption, phénomène par lequel des molécules se fixent à la surface d'un matériau grâce à des interactions intermoléculaires, a été au cœur de nos investigations.

Chapitre II

Les méthodes quantiques de la modélisation moléculaire

Dans ce chapitre, nous présenterons les concepts fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), une approche clé pour la modélisation et la simulation des systèmes moléculaires à l'échelle quantique. Ce chapitre décrit également les outils et les approches computationnelles utilisés pour réaliser les simulations et les analyses dans le cadre de cette étude. Une attention particulière sera portée à l'analyse des densités électroniques, au calcul des énergies d'interaction entre les différents composants d'un système, ainsi qu'à l'étude des propriétés vibrationnelles. Ces outils nous permettent d'approfondir notre compréhension des phénomènes quantiques et d'obtenir des prédictions précises sur les comportements des systèmes étudiés.

II.1. Introduction

Les avancées technologiques des dernières décennies ont révolutionné notre capacité à explorer et comprendre le monde qui nous entoure. En particulier, l'émergence des techniques numériques a permis de repousser les frontières de la connaissance dans de nombreux domaines scientifiques et techniques. Les sciences techniques, qu'elles soient physiques, biologiques ou chimiques, reposent de plus en plus sur des méthodes numériques pour résoudre des problèmes complexes.

Les techniques numériques permettent de modéliser des phénomènes complexes et de simuler des systèmes dans des conditions contrôlées. Cela permet aux scientifiques et aux ingénieurs d'étudier des processus difficiles à observer directement ou impossibles à étudier expérimentalement. En plus en utilisant des algorithmes sophistiqués et des méthodes de calcul avancées, elles offrent un niveau de précision et de contrôle sans précédent. Cela permet une analyse détaillée et une prédiction précise du comportement des systèmes étudiés.

Dans le domaine de la chimie, les techniques numériques ont révolutionné la manière dont les scientifiques étudient la structure et les propriétés des molécules. La modélisation moléculaire, qui consiste à représenter et à simuler le comportement des molécules à l'échelle atomique, repose largement sur des méthodes numériques avancées. Ces techniques permettent de résoudre les équations complexes de la mécanique quantique et d'explorer les interactions entre les atomes et les électrons.

En effet la modélisation moléculaire occupe une place prépondérante en chimie théorique, offrant un outil puissant pour explorer la structure, la réactivité et les propriétés des molécules à un niveau atomique. En utilisant des méthodes quantiques et des approches computationnelles avancées, la chimie théorique permet de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique pour prédire le comportement des systèmes moléculaires (Schlick 2010). Cela comprend la détermination des structures électroniques, des spectres de vibration et des énergies de liaison, entre autres paramètres essentiels. En outre, la modélisation moléculaire théorique aide à éclairer les mécanismes réactionnels, à prédire les produits de réaction et à optimiser les conditions expérimentales. Ces informations sont vitales pour la compréhension des processus chimiques et la conception de nouvelles molécules aux propriétés spécifiques (Tsai 2003). Sur le plan pratique, la modélisation moléculaire joue un rôle central dans de nombreux domaines de la chimie

appliquée, de la pharmacologie à la catalyse en passant par la conception de matériaux. En pharmacologie, par exemple, la modélisation moléculaire permet de prédire l'interaction entre les médicaments et leurs cibles biologiques (Guan 2020), facilitant ainsi la conception de médicaments plus efficaces et moins toxiques. Dans le domaine de la catalyse (Han and Mullins 2020), la modélisation moléculaire est utilisée pour concevoir de nouveaux catalyseurs et comprendre les mécanismes de réaction, ce qui permet d'optimiser les processus chimiques industriels. De même, dans le domaine des matériaux, la modélisation moléculaire aide à prédire les propriétés structurales et fonctionnelles des matériaux, ouvrant la voie à de nouvelles applications dans des domaines tels que l'électronique, l'énergie et la nanotechnologie (Hafner, Wolverton, and Ceder 2006). En combinant la théorie et la pratique, la modélisation moléculaire constitue un outil polyvalent et indispensable pour les chimistes du XXI^e siècle (Ramachandran, Deepa, and Namboori 2008). Ainsi, elle peut être répartie en trois catégories (yahiaoui 2022) :

- Les méthodes quantiques
- La mécanique moléculaire
- La dynamique moléculaire

Les méthodes quantiques constituent l'approche principale pour modéliser les molécules à un niveau atomique, en prenant en compte le comportement ondulatoire des électrons et des noyaux atomiques. Plusieurs méthodes de résolution ont été développées pour étudier les systèmes moléculaires, trois approches offrent un éventail de possibilités allant des calculs les plus précis aux estimations les plus rapides (Hladik et al. 1997):

- **Méthodes ab Initio** : Les méthodes ab initio sont des méthodes de chimie quantique qui partent directement des principes fondamentaux de la mécanique quantique, sans faire d'approximations empiriques. Elles visent à résoudre l'équation de Schrödinger pour un système moléculaire donné, afin de déterminer sa structure électronique et ses propriétés.
- **Méthodes semi empiriques** : sont des méthodes simplifiées qui utilisent des paramètres ajustés sur des données expérimentales pour réduire le coût calculatoire. Elles sont moins précises que les méthodes ab initio, mais permettent d'étudier des systèmes moléculaires plus grands.

- **Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** : est devenue une méthode très populaire en modélisation moléculaire en raison de son compromis entre précision et coût computationnel. Elle utilise la densité électronique comme variable principale et repose sur des approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle est largement utilisée pour prédire les structures moléculaires, les énergies de réaction et les propriétés spectroscopiques.

En combinant ces différentes méthodes quantiques, des informations précieuses peuvent être obtenues sur la structure électronique, les propriétés chimiques et les réactions moléculaires, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles découvertes et applications dans le domaine de la chimie.

II.2. Fondements théoriques

II.2.1. Principes de la mécanique quantique

La mécanique quantique, également connue sous le nom de physique quantique, est la branche de la physique qui décrit le comportement des particules subatomiques telles que les électrons et les photons. À la base de la mécanique quantique se trouvent plusieurs principes fondamentaux (Hladik et al. 1997) :

- **Dualité onde-particule**

L'un des concepts les plus fondamentaux de la mécanique quantique est la dualité onde-particule. Selon ce principe, les particules subatomiques, telles que les électrons, peuvent présenter des propriétés à la fois de particules et d'ondes. Cette dualité est illustrée par l'expérience de la fente double, où les particules comme les électrons exhibent un comportement ondulatoire en passant à travers deux fentes, produisant un motif d'interférence caractéristique (LIBRETEXT 2023).

- **Etat quantique et fonction d'onde**

Dans la mécanique quantique, l'état d'un système est décrit par sa fonction d'onde, souvent représentée par le symbole Ψ . La fonction d'onde contient toute l'information nécessaire pour prédire le comportement du système. L'évolution temporelle de cette fonction d'onde est gouvernée par l'équation de Schrödinger.

- **Principe d'incertitude de Heisenberg**

Selon le principe d'incertitude de Heisenberg, il est impossible de mesurer simultanément avec une précision infinie la position et la quantité de mouvement (ou impulsion) d'une particule. Plus précisément, plus la position d'une particule est bien définie, moins sa quantité de mouvement peut être précisément déterminée, et vice versa. Ce principe pose des limites fondamentales à la précision avec laquelle nous pouvons connaître le comportement des particules subatomiques.

- **Quantification des grandeurs physiques**

Contrairement à la physique classique, où les grandeurs physiques telles que l'énergie et le moment angulaire peuvent prendre n'importe quelle valeur continue, la mécanique quantique impose des restrictions quantifiées sur ces grandeurs. Les grandeurs physiques sont quantifiées en multiples entiers de certaines valeurs de base, appelées quantités quantiques.

En comprenant ces principes fondamentaux, nous sommes mieux équipés pour aborder la modélisation des molécules chimiques à l'aide de la mécanique quantique. Dans la section suivante, nous explorerons l'application de ces principes à la modélisation des molécules, en mettant en lumière les techniques et les approches utilisées pour résoudre les équations de la mécanique quantique et prédire le comportement des systèmes moléculaires.

II.2.2. Postulats de la mécanique quantique

La mécanique quantique repose sur plusieurs postulats fondamentaux qui définissent son formalisme mathématique et ses prédictions sur le comportement des systèmes quantiques. Ces postulats sont cruciaux pour comprendre et interpréter les résultats des calculs quantiques utilisés en modélisation moléculaire (Hohenberg and Kohn 1964).

a. Principe de superposition

Selon ce postulat, l'état quantique d'un système peut être décrit comme une combinaison linéaire des états de base du système. Cela signifie qu'un système quantique peut exister simultanément dans plusieurs états différents, avec des probabilités associées à chacun de ces états. En modélisation moléculaire, cela se traduit par la capacité à considérer plusieurs configurations électroniques ou géométries moléculaires possibles pour une molécule donnée.

b. Mesure quantique

Lorsqu'une mesure est effectuée sur un système quantique, le postulat de la mécanique quantique stipule que le résultat de la mesure est déterminé par l'acte de mesure lui-même. Plus précisément, la mesure perturbe l'état quantique du système, et le résultat de la mesure est probabiliste, en accord avec les probabilités quantiques calculées à partir de la fonction d'onde du système. En modélisation moléculaire, cela se traduit par l'interprétation probabiliste des observables moléculaires telles que les positions atomiques et les énergies.

c. Evolution temporelle

Le postulat de l'évolution temporelle stipule que l'état quantique d'un système évolue de manière déterministe en fonction du temps, sous l'action de l'opérateur hamiltonien du système. Cela est décrit par l'équation de Schrödinger, qui décrit la dynamique temporelle de la fonction d'onde du système. En modélisation moléculaire, l'équation de Schrödinger est utilisée pour prédire l'évolution des états électroniques et nucléaires d'une molécule dans le temps.

L'application de ces postulats de la mécanique quantique à la modélisation moléculaire permet aux chercheurs de prédire avec précision les propriétés des molécules, telles que leurs structures électroniques, leurs énergies de réaction et leurs spectres de vibration. En utilisant des algorithmes et des méthodes computationnelles appropriés, il est possible de résoudre les équations de la mécanique quantique pour des systèmes moléculaires complexes, ouvrant ainsi la voie à une compréhension approfondie de la chimie à l'échelle atomique.

II.2.3. Équation de Schrödinger et son rôle dans la modélisation des molécules

L'équation de Schrödinger est l'un des fondements de la mécanique quantique (Schrödinger 1926), décrivant le comportement des systèmes quantiques. Dans le contexte de la modélisation moléculaire, l'équation de Schrödinger joue un rôle essentiel pour prédire les propriétés électroniques et nucléaires des molécules, ainsi que leurs interactions. Une forme particulière de l'équation de Schrödinger, connue sous le nom d'équation spectrale, est souvent utilisée pour résoudre ces systèmes complexes. Cette équation spectrale est une forme de l'équation de Schrödinger qui se concentre sur la détermination des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde

associées à un système quantique. Pour un système moléculaire, elle peut être exprimée comme suit :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 1})$$

Où : \mathbf{H} est l'opérateur hamiltonien du système, il contient les informations sur l'énergie potentielle et cinétique du système. Pour une molécule, l'opérateur hamiltonien inclut les termes représentant l'énergie cinétique des électrons, l'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux, ainsi que les interactions électrostatiques entre les noyaux. C'est un opérateur hermitien qui représente l'énergie totale d'un système quantique. Il est composé de plusieurs termes qui décrivent l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des particules constituant le système. Voici les principaux termes qui peuvent composer l'opérateur hamiltonien, ainsi que leurs formules mathématiques :

- **Energie cinétique des particules** : est donnée par l'opérateur de Laplace ∇^2 (ou Δ) en trois dimensions :

$$-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 \quad (\text{II. 2})$$

Où : \hbar est la constante de Planck réduite, m est la masse de la particule et ∇^2 est l'opérateur laplacien, qui représente la divergence du gradient de la fonction d'onde.

- **Energie potentielle électronique-électronique** : Ce terme représente l'énergie potentielle due aux interactions répulsives et attractives entre les électrons. Il est généralement représenté par un terme de Coulomb et peut être exprimé comme suit :

$$\sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II. 3})$$

Où : e est la charge élémentaire et r_i et r_j sont les positions des électrons i et j .

- **Énergie potentielle noyau-noyau** : Ce terme représente l'énergie potentielle due aux interactions répulsives entre les noyaux atomiques. Il peut être modélisé par un potentiel de Lennard-Jones ou d'autres potentiels empiriques selon le contexte.

$$\sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_A - R_B|} \quad (II.4)$$

Où Z_A et Z_B sont les numéros atomiques des noyaux A et B et R_A et R_B sont les positions des noyaux.

- Energie potentielle électron-noyau : Ce terme représente l'interaction entre les électrons et les noyaux atomiques. Il est déterminé par les potentiels électrostatiques créés par les noyaux et peut être exprimé comme :

$$- \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad (II.5)$$

Où : M est le nombre de noyaux, N est le nombre d'électrons, Z_A est le numéro atomique du noyau A et r_i et R_A sont les positions de l'électron i et du noyau A , respectivement. En combinant ces termes, l'opérateur hamiltonien total pour un système à N particules est donné par (Bespalova and Kyriienko 2021):

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B e^2}{|R_A - R_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{|r_i - R_A|} \quad (II.6)$$

Ψ est la fonction d'onde correspondant à l'état quantique d'un système, tel qu'une molécule. Elle contient toute l'information nécessaire pour caractériser les propriétés du système, y compris la distribution spatiale des électrons, les niveaux d'énergie électronique, et les probabilités de trouver les particules dans différentes régions de l'espace. Pour une molécule, la fonction d'onde dépend généralement des coordonnées spatiales des électrons et des noyaux atomiques. Elle peut être écrite de manière générale comme suit pour une molécule contenant N électrons :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (II.7)$$

Où : r_1, r_2, \dots, r_N représentent les coordonnées spatiales des électrons dans l'espace tridimensionnel. La fonction d'onde Ψ donne la probabilité de trouver les électrons de la molécule dans différentes régions de l'espace. Plus précisément, la valeur absolue de la fonction d'onde $|\Psi|^2$, représente la densité de probabilité de présence des électrons, c'est-à-dire la probabilité de trouver un électron dans un petit volume de l'espace. La fonction d'onde est soumise à certaines conditions pour être

valide, notamment la normalisation, qui stipule que l'intégrale de la densité de probabilité sur tout l'espace doit être égale à 1.

$$\int_{\mathbb{R}^{3N}} |\Psi|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N = 1 \quad (\text{II.8})$$

E est l'énergie associée à cet état, elle est quantifiée, ce qui signifie qu'elle ne peut prendre que des valeurs discrètes pour un système quantique donné. Chaque valeur d'énergie est associée à un niveau d'énergie quantique spécifique. Par exemple, pour un électron dans une molécule, les niveaux d'énergie quantiques correspondent aux différents états électroniques de la molécule, tels que les orbitales moléculaires. Cette dernière est souvent mesurée par rapport à l'énergie d'un état de référence, appelé état fondamental. Dans le cas des molécules, l'état fondamental est généralement l'état d'énergie le plus bas, dans lequel tous les électrons occupent les orbitales les plus basses en énergie disponibles.

II.2.4. Approximations en chimie quantique

II.2.4.1. Méthode de Hartree-Fock

II.2.4.1.1. Description de base

La méthode de Hartree-Fock (Hartree 1928) est l'une des premières approximations utilisées en chimie quantique pour résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes moléculaires. Elle repose sur l'idée de représenter la fonction d'onde électronique d'une molécule comme un déterminant de Slater (Slater 1930), qui est une antisymétrisation des fonctions d'onde des électrons individuels.

Le déterminant de Slater pour une molécule contenant N électrons est une fonction d'onde antisymétrique, ce qui signifie qu'elle change de signe sous l'échange de deux électrons. Il peut être écrit comme suit :

$$\phi_N(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \chi_1(r_2) \cdots & \chi_1(r_N) \\ \chi_2(r_1) & \chi_2(r_2) \cdots & \chi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_N(r_1) & \chi_N(r_2) \cdots & \chi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Où : $\chi_i(r_j)$ est la i -ème fonction d'onde mono électronique évaluée à la position r_j de l'électron j et $N!$ est le factoriel de N , utilisé pour normaliser le déterminant. Chaque ligne du déterminant de Slater correspond à une fonction d'onde mono électronique, et chaque colonne correspond à la position spatiale d'un électron. Ainsi, chaque terme dans le déterminant représente la contribution d'un état quantique électronique particulier à la fonction d'onde antisymétrique totale de la molécule.

Le déterminant de Slater garantit l'antisymétrie de la fonction d'onde électronique, ce qui est conforme au principe de Pauli (Massimi 2005), qui stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique. En antisymétrisant les fonctions d'onde des électrons, le déterminant de Slater assure que la fonction d'onde électronique totale respecte ce principe et fournit ainsi une description appropriée de la structure électronique de la molécule. En utilisant le déterminant de Slater, la méthode de HF construit une approximation de la fonction d'onde électronique de la molécule en combinant plusieurs déterminants de Slater, chacun représentant une configuration électronique différente. Ces configurations électroniques sont choisies de manière à minimiser l'énergie électronique totale de la molécule, conformément au principe de HF de variationalité.

II.2.4.1.2. Corrélation électronique

La corrélation électronique, un phénomène quantique fondamental, décrit les interactions instantanées et complexes entre les électrons au sein d'une molécule. Ces interactions sont essentielles pour une description précise de la structure électronique et des propriétés moléculaires. Malheureusement, la méthode HF ne parvient pas à capturer entièrement ces corrélations. En effet, cette méthode considère les électrons comme se déplaçant indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons, négligeant ainsi les interactions instantanées et les mouvements corrélés. Cette approximation entraîne une sous-estimation systématique de l'énergie électronique et conduit à des prédictions moins précises des propriétés moléculaires telles que les longueurs de liaison, les angles de liaison et les énergies de dissociation.

Pour surmonter les limitations de la méthode HF, diverses méthodes post-Hartree-Fock ont été développées, telles que la configuration interaction (CI) (David Sherrill and Schaefer 1999) la méthode de couplage de clusters (CC) (Bauman, Peng, and Kowalski 2023) et la méthode de

perturbation de Møller-Plesset (MP2) (Shee et al. 2021). Ces méthodes introduisent des corrections aux énergies de HF en tenant compte des corrélations électroniques. Bien que ces méthodes soient plus précises, elles sont également plus coûteuses en termes de calcul.

II.2.4.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de chimie quantique largement utilisée pour le calcul des structures électroniques des systèmes moléculaires et des solides. Contrairement à la méthode de HF qui repose sur les fonctions d'onde, la DFT utilise la densité électronique comme variable fondamentale, ce qui la rend plus efficace pour des systèmes de grande taille.

II.2.4.2.1. Principe de la DFT

La DFT repose sur deux théorèmes fondamentaux issus des travaux de Hohenberg et Kohn (1964) (Hohenberg and Kohn 1964) :

- **Premier théorème de Hohenberg-Kohn** : La densité électronique au sein d'un système de particules détermine de manière unique l'énergie totale du système et toutes les propriétés quantiques associées. Autrement dit, toute l'information sur un système quantique est contenue dans la densité électronique $\rho(r)$, plutôt que dans la fonction d'onde Ψ .
- **Deuxième théorème de Hohenberg-Kohn** : Il existe une fonctionnelle $E[\rho(r)]$ qui permet de calculer l'énergie totale d'un système en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. L'énergie est minimale pour la densité $\rho_0(r)$, correspondant à l'état fondamental.

Pour rendre la DFT applicable à des calculs pratiques, Kohn et Sham (1965) (Kohn and Sham 1965) ont introduit un modèle où le système d'électrons interagissant est remplacé par un système fictif d'électrons non-interagissants qui ont la même densité électronique. Les équations de Kohn-Sham décrivent ce système fictif comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (II.10)$$

Où : $\Psi_i(\mathbf{r})$ sont les orbitales de Kohn-Sham, et $V_{eff}(\mathbf{r})$ est un potentiel effectif qui inclut le potentiel externe, les interactions de Coulomb, et un terme d'échange-corrélation. La densité électronique est obtenue à partir des orbitales de Kohn-Sham par la relation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (II.11)$$

En DFT, on exprime l'énergie totale de la molécule H_2 comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie totale comprend plusieurs termes :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ext}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (II.12)$$

Où : $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons non-interagissants (système fictif de Kohn-Sham)

$V_{ext}[\rho]$ est l'énergie due au potentiel externe créé par les noyaux,

$J[\rho]$ est l'énergie de répulsion entre les électrons (terme de Coulomb classique)

$E_{XC}[\rho]$ est le terme d'échange-corrélation, qui corrige pour l'énergie cinétique manquante et les effets de corrélation électronique.

a. L'énergie cinétique $T_s[\rho]$

L'énergie cinétique des électrons est approchée via un système d'électrons non-interagissants, en utilisant les orbitales de Kohn-Sham, qui permettent de reconstruire la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour H_2 , les deux électrons occupent la même orbitale moléculaire (σ_g) dans leur état fondamental.

b. Potentiel externe $V_{ext}[\rho]$

Ce terme représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Pour H_2 , le potentiel externe est simplement le potentiel coulombien dû aux deux noyaux d'hydrogène, qui attire les électrons vers les deux centres atomiques.

$$V_{ext}[\rho] = \int V_{noyau}(r) d^3r \quad (II.13)$$

Pour H_2 , $V_{noyau}(r)$ est la somme des potentiels coulombiens générés par chaque proton.

c. Terme de Coulomb $J[\rho]$

Ce terme décrit la répulsion classique entre les électrons. Pour H_2 , ce terme est calculé à partir de la densité électronique $\rho(r)$, et il représente l'effet de la répulsion électrostatique entre les électrons qui cherchent à se repousser malgré l'attraction exercée par les noyaux.

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (II.14)$$

d. Terme d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$

Le terme d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ est l'un des termes les plus complexes et importants de la DFT, car il contient à la fois les effets d'échange (antisymétrie des fonctions d'onde) et de corrélation (interactions électroniques qui ne sont pas incluses dans $J[\rho]$). Le terme d'échange-corrélation pour H_2 dépend de la densité électronique et peut être approximé par des fonctionnelles comme la LDA ou la GGA (développées par la suite).

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{XC}(\rho(r)) d^3r \quad (II.15)$$

II.2.4.2.2. Calcul de la densité électronique $\rho(r)$ pour la méthode de DFT

En DFT, les orbitales de Kohn-Sham $\psi_i(r)$ sont calculées en résolvant les équations de Kohn-Sham pour chaque électron dans le potentiel effectif $V_{eff}(r)$, qui comprend les effets de Coulomb et d'échange-corrélation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (II.16)$$

La densité électronique est alors obtenue en sommant les carrés des orbitales de Kohn-Sham :

$$\rho(r) = 2|\Psi_1(r)| \quad (II.17)$$

Pour H_2 , en raison de la symétrie de la molécule, la densité électronique est symétrique par rapport à l'axe reliant les deux noyaux. Les deux électrons sont répartis de manière homogène autour des noyaux.

II.2.4.2.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation

Le terme le plus difficile à modéliser dans la DFT est le terme d'échange-corrélation. $E_{XC}[\rho]$, qui contient toutes les contributions dues à l'effet d'échange et aux corrélations électroniques. C'est une composante essentielle des équations de Kohn-Sham. Il existe différentes approximations pour $E_{XC}[\rho]$, appelées fonctionnelles d'échange-corrélation, qui influencent la précision des résultats DFT. Voici les principales approches :

a. Approximation de la densité locale (LDA)

C'est une méthode fondamentale pour approximer le terme d'échange-corrélation dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Bien qu'elle soit conceptuellement simple, la LDA a joué un rôle crucial dans le développement et l'application de la DFT, en particulier pour des systèmes comme les métaux ou les solides cristallins, où la densité électronique varie peu dans l'espace et lorsqu'elle est supposée localement uniforme. Cela fonctionne bien pour les systèmes uniformes comme les métaux, mais moins bien pour des systèmes moléculaires où la densité varie fortement. La LDA repose sur une hypothèse clé : à chaque point de l'espace, la densité électronique locale $\rho(r)$ est supposée suffisamment uniforme pour que le terme d'échange-corrélation puisse être approximé par celui d'un gaz d'électrons homogène (modèle de Thomas-Fermi) (Fermi 1927; Thomas 1927). Dans l'approche LDA, l'énergie d'échange-corrélation E_{XC} est approchée comme une intégrale dépendant uniquement de la densité électronique locale $\rho(r)$:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho(r)) d^3r \quad (II.18)$$

Où : ϵ_{XC} est l'énergie d'échange-corrélation par unité de densité pour un gaz d'électrons homogène de densité ρ . Elle est généralement décomposée en deux contributions : L'énergie d'échange ϵ_X^{LDA} qui est connue analytiquement pour un gaz d'électrons homogène et elle est proportionnelle à une puissance $\rho^{4/3}$ tel que

$$\epsilon_X^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (II.19)$$

Cependant, la deuxième contribution est apportée par l'énergie de corrélation ϵ_C^{LDA} qui est calculée à partir de simulations numériques (par exemple, des méthodes de Monte Carlo quantique) pour un gaz d'électrons homogène. Il dépend de ρ de manière non analytique, c'est-à-dire complètement numérique. L'énergie totale d'échange-corrélation en LDA est donc donnée par la somme des contributions d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)(\epsilon_X(\rho(r)) + \epsilon_C(\rho(r)))d^3r \quad (II.20)$$

La LDA fonctionne particulièrement bien pour les systèmes où la densité électronique varie peu. Elle est bien efficace dans le cas des métaux, où les électrons de valence forment un gaz d'électrons relativement homogène. La LDA fournit donc une bonne approximation de l'énergie d'échange-corrélation. Et surtout les solides cristallins avec une structure périodique (par exemple, les semi-conducteurs comme le silicium (Si) et l'arséniure de gallium (GaAs)) qui peuvent être bien modélisés par la LDA pour leurs propriétés électroniques et énergétiques. La LDA est souvent utilisée comme une première approximation pour fournir une description qualitative des propriétés des molécules et matériaux avant d'utiliser des méthodes plus précises. Par contre elle comprend plusieurs inconvénients. Elle ne décrit pas de manière adéquate les variations locales de densité, sous-estimant les régions de faible densité et surestimant les régions de haute densité. De plus, elle ne capture pas les effets non locaux comme les forces de van der Waals, ni les corrélations dynamiques essentielles pour une description correcte des énergies de dissociation. Enfin, la LDA est restreinte à l'étude des états fondamentaux, ne permettant pas d'explorer les états excités ou les transitions électroniques.

b. Approximation du Gradient Généralisé

Contrairement à la LDA, où le terme d'énergie d'échange-corrélation E_{XC} dépend uniquement de la densité électronique locale, la GGA introduit une dépendance explicite au gradient de la densité électronique $\nabla\rho(r)$. En tenant compte du gradient de la densité électronique, la GGA permet de mieux décrire les variations spatiales de la densité électronique, ce qui est crucial pour les systèmes moléculaires inhomogènes. Cela améliore la précision pour des systèmes où la densité électronique présente des variations significatives. Dans l'approche GGA, l'énergie d'échange-corrélation est exprimée comme suit :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (II.21)$$

Où : $f(\rho, \nabla\rho)$ est une fonctionnelle qui dépend à la fois de la densité électronique $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla\rho(r)$. Cette dépendance permet de mieux ajuster les effets d'échange et de corrélation dans les régions où la densité varie rapidement. Comme pour la LDA, le terme d'énergie d'échange-corrélation E_{XC}^{GGA} est décomposé en deux parties : l'énergie d'échange E_X^{GGA} qui est modifiée par un facteur dépendant du gradient de la densité :

$$E_X^{GGA}[\rho] = \int (\rho(r) \epsilon_X(\rho(r)) F_X(s)) d^3r \quad (II.22)$$

Où : $s = |\rho| / \rho^{4/3}$ est une variable sans dimension représentant la variation relative de la densité, et $F_X(s)$ est un facteur d'amélioration. Cependant, la deuxième partie E_C^{GGA} l'énergie de corrélation est également ajustée pour inclure les variations de la densité électronique. Sa forme exacte dépend de la fonctionnelle GGA spécifique utilisée (PBE, BLYP...etc). Plusieurs fonctionnelles basées sur l'approche GGA ont été développées. Les plus courantes incluent :

- **PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)** : C'est l'une des fonctionnelles GGA les plus populaires, connue pour son équilibre entre précision et coût computationnel. Elle utilise des formes analytiques simples pour les termes d'échange et de corrélation, ajustées à partir de principes physiques fondamentaux.
- **BLYP (Becke-Lee-Yang-Parr)** : Elle représente une combinaison des termes d'échange de Becke (B) et de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP). Elle est souvent utilisée en chimie computationnelle pour des calculs de haute précision.
- **RPBE (Revised PBE)** : C'est une version modifiée de PBE qui améliore la description des liaisons faibles, comme les interactions de van der Waals.

La fonctionnelle GGA est largement utilisée pour des systèmes où la LDA échoue ou est insuffisamment précise. Elle fournit une meilleure description des structures géométriques et des énergies de liaison que la LDA. Dans le cas des semi-conducteurs et des isolants, la GGA améliore les prédictions des bandes d'énergie par rapport à la LDA. Comme, elle est adaptée pour des systèmes hétérogènes où la densité électronique varie rapidement, comme dans l'adsorption des

molécules sur des surfaces métalliques. Et malgré qu'elle ne capture pas complètement les forces de van der Waals, elle offre une meilleure description des interactions dispersives que la LDA.

Pour surmonter certaines limitations de GGA, les méthodes méta-GGA (M-GGA) tels que B95 (Becke 1996), KCIS (Krieger et al. 1999), TPSS (Tao et al. 2003), et VSXC van (Van Voorhis and Scuseria 1998) ont été développées. Elles prennent en compte des informations supplémentaires, telles que la densité cinétique, pour améliorer la précision des calculs. Les M-GGA offrent une meilleure description des énergies d'atomisation, mais leur mise en œuvre est plus complexe.

c. Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides constituent une extension avancée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elles combinent les termes d'échange et de corrélation des fonctionnelles classiques (LDA, GGA) avec une fraction de l'énergie d'échange calculée par la méthode HF. Cette approche hybride a été introduite pour surmonter certaines limitations des fonctionnelles purement locales ou semi-locales, en particulier dans la description des énergies de dissociation, des états excités, et des bandes d'énergie dans les solides. La notion de fonctionnelle hybride a été introduite par des chercheurs qui ont reconnu les lacunes des fonctionnelles de type LDA et GGA dans certains cas. Ces Fonctionnelles Hybrides sont présentées par une formule générale qui combine des termes d'échange et de corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{hybride}[\rho] = aE_X^{HF} + (1 - a)E_X^{DFT} + E_C^{DFT} \quad (II.23)$$

Où : E_X^{HF} est l'énergie d'échange de Hartree-Fock, calculée à partir de la fonction d'onde.

E_X^{DFT} est le terme d'échange d'une fonctionnelle DFT (comme PBE ou LDA).

E_C^{DFT} est le terme de corrélation DFT.

a est un paramètre (souvent ajusté empiriquement) qui contrôle la contribution de l'échange de Hartree-Fock.

Parmi les fonctionnels hybrides les plus connus la B3LYP fréquemment utilisée dans la littérature (Sousa, Fernandes, and Ramos 2007), a été privilégiée pour mes calculs.

➤ La fonctionnelle B3LYP

La fonctionnelle B3LYP (Becke 1988; Lee, Yang, and Parr 1988a), largement utilisée en chimie quantique, offre un bon compromis entre précision et coût calculatoire grâce à l'association de 20% d'échange de HF et de 80% de fonctionnelles d'échange-corrélation empiriques. Développée par Becke et son équipe en 1993, elle est devenue une référence pour étudier les structures électroniques, les propriétés spectroscopiques et les énergies de liaison. La méthode B3LYP intègre une part d'échange de HF pour remédier aux limites des fonctionnelles DFT traditionnelles et utilise des fonctionnelles d'échange-corrélation de type GGA ajustées empiriquement pour mieux coller aux résultats expérimentaux. Le nom B3LYP fait référence à la contribution de Becke pour l'échange (B), aux trois paramètres empiriques (3) et à la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr (LYP). L'énergie d'échange-corrélation B3LYP est donnée par la formule suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP}[\rho] = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C(E_X^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (II.24)$$

Cette fonctionnelle offre des résultats fiables pour un large éventail de systèmes moléculaires, notamment les molécules organiques, les complexes de coordination et les petites biomolécules. Elle excelle dans la prédiction des énergies de dissociation, des longueurs de liaison et des fréquences de vibration. B3LYP représente un excellent compromis entre précision et coût calculatoire, surpassant les fonctionnelles GGA simples tout en restant plus abordable que les méthodes post-Hartree-Fock. Bien qu'elle soit largement applicable, B3LYP présente certaines limites. Elle sous-estime souvent les écarts de bande dans les solides et nécessite l'ajout de termes de dispersion pour une description précise des interactions de van der Waals.

D'autres fonctionnelles hybrides PBE0 et HSE sont des outils puissants en chimie quantique, particulièrement appréciées pour leurs performances dans la modélisation de systèmes complexes. Développée par Perdew, Burke et Ernzerhof, la fonctionnelle PBE0 (Perdew, Burke, and Ernzerhof 1998) combine 25% d'échange exact de Hartree-Fock avec des termes d'échange et de corrélation issus de la fonctionnelle GGA PBE. Contrairement à B3LYP, PBE0 est entièrement basée sur des principes physiques, sans paramètres ajustés empiriquement. Elle excelle dans la description des solides et des molécules complexes. La fonctionnelle HSE, proposée par Heyd, Scuseria, et Ernzerhof (Heyd and Scuseria 2004), est une évolution de PBE0. Elle introduit une correction de portée (screening) dans le terme d'échange de Hartree-Fock, ce qui améliore significativement la

description des interactions à longue portée, notamment dans les solides. HSE est ainsi largement utilisée pour étudier les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs.

Une nouvelle catégorie de fonctionnelles hybrides dites à portée séparée (Range-Separated Hybrids, RSH) constitue une évolution majeure dans le domaine de la (DFT). Elles représentent un raffinement des fonctionnelles hybrides traditionnelles comme PBE0 et HSE, en apportant une description plus précise des interactions électroniques à différentes échelles de distance. L'idée centrale des fonctionnelles RSH est de séparer l'interaction d'échange électronique en deux contributions : une à courte portée et une à longue portée. Pour la partie à courte portée, on utilise généralement une fonctionnelle de la densité approximative (GGA ou méta-GGA), tandis que pour la partie à longue portée, on introduit un pourcentage d'échange exact de Hartree-Fock. Cette séparation est réalisée à l'aide d'une fonction d'amortissement, qui permet de moduler l'importance relative des deux contributions en fonction de la distance interélectronique (Leininger et al. 1997; Adamson, Dombroski, and Gill 1996). Ces fonctionnelles sont données par la formule générale suivante :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (\text{II. 25})$$

Où : μ est un paramètre d'atténuation et erf la fonction d'erreur.

r_{12} la distance interélectronique.

➤ La fonctionnelle CAM-B3LYP

L'un des exemples des fonctionnelles RSH le plus utilisé est la fonctionnelle CAM-B3LYP, développées par Yanai en 2004 (Yanai, Tew, and Handy 2004), elle combine les qualités hybrides de B3LYP et la correction à longue portée présentée par Tawada et al (Tawada et al. 2004). En fait La fonctionnelle CAM-B3LYP est composée de 19% d'échange de HF plus 81% d'échange de Becke 1988 (B88) à courte portée, et de 65% de HF plus 35% de B88 à longue portée. De plus, les chercheurs ont remplacé le paramètre de Becke α par deux paramètres α et β pour mélanger l'échange de Becke 1988 et l'échange de HF. Cette fonctionnelle est décrite par l'équation suivante :

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - (\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12}))}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (\text{II.26})$$

Où : $\alpha = 0.19$, $\alpha + \beta = 0.65$ et $\mu = 0.33$ (correspond aux meilleures valeurs pour cette fonctionnelle)

Bien que les RSH ne soient pas explicitement conçues pour inclure les forces de dispersion, leur description des interactions électroniques à longue portée les rend plus performantes que les fonctionnelles hybrides classiques pour ces interactions.

II.2.4.2.4. Concepts pour la prise en compte des effets de dispersion

Les interactions de dispersion, ou forces de London, sont des forces d'attraction faibles induites par des fluctuations aléatoires de la densité électronique dans les atomes et les molécules. Ces fluctuations créent des dipôles instantanés qui s'attirent mutuellement, jouant un rôle crucial dans de nombreux phénomènes, comme la condensation des gaz nobles ou l'adsorption des biomolécules. En raison de la contribution énergétique significative de ces forces, des méthodes ont été développées pour les prendre en compte dans les calculs :

- Les fonctionnelles HM-GGA (Hybride Méta-Généralisées Gradient Approximation) représentent une avancée significative dans le domaine de la (DFT). Elles combinent les avantages des fonctionnels hybrides, qui incluent une partie d'échange exact de Hartree-Fock, avec celles des fonctionnelles méta-GGA, qui utilisent l'énergie cinétique locale pour une description plus précise de la structure électronique. De plus, de nombreuses fonctionnelles HM-GGA intègrent des corrections de dispersion empiriques pour mieux capturer les interactions à longue portée. Ces fonctionnelles offrent un excellent compromis entre précision et coût calculatoire, les rendant adaptées à une large gamme de systèmes chimiques et physiques, des petites molécules aux grands biopolymères. Parmi les fonctionnelles HM-GGA les plus populaires, on peut citer M06-2X (2X signifié le double d'échange HF), M06, M05-2X, M05.
- Les fonctionnelles de densité à dispersion (DFT-D) développées par Grimme et ses collaborateurs (Grimme, Ehrlich, and Goerigk 2011) constituent une extension importante de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ils incorporent un terme empirique à l'énergie électronique, ce terme étant conçu pour décrire les interactions de dispersion de manière efficace. Ce terme est généralement basé sur une somme de paires d'atomes et dépend de la distance interatomique parmi les principales paramétrisations de DFT-D on cite :

- DFT-D2 : C'est la première génération de ces méthodes. Elle utilise une expression simple pour l'énergie de dispersion, basée sur une somme de paires d'atomes et un paramètre d'amortissement pour éviter les divergences à courte distance. Bien que simple, DFT-D2 a montré une amélioration significative de la description des interactions de dispersion par rapport aux fonctionnelles DFT standard.
- DFT-D3 : Cette version est une amélioration significative par rapport à DFT-D2. Elle inclut des termes de trois corps pour mieux décrire les interactions de dispersion dans les systèmes denses, ainsi qu'un schéma d'amortissement plus sophistiqué. DFT-D3 est devenue une référence dans le domaine, offrant une bonne précision pour un large éventail de systèmes.
- DFT-D3(BJ) : Cette variante de DFT-D3, développée par Becke et Johnson (Becke 1988), utilise une expression différente pour le terme d'amortissement, ce qui conduit à une meilleure description des interactions de dispersion à courte portée. DFT-D3(BJ) est particulièrement adaptée aux systèmes contenant des atomes lourds.

Il existe de nombreuses autres paramétrisations DFT-D, telles que DFT-D4, qui apportent des améliorations supplémentaires, comme la prise en compte des effets de polarisation ou l'utilisation de potentiels atomiques plus précis.

II.2.4.2.5. Les bases d'orbitales atomiques

Une base d'orbitales atomiques est un ensemble de fonctions mathématiques utilisées pour décrire les orbitales moléculaires. Ces fonctions, centrées sur chaque noyau d'un atome, servent de briques élémentaires pour construire des représentations plus complexes de la distribution électronique dans une molécule.

Le choix de la base dépend de la nature du système étudié et de la précision souhaitée. Les bases étendues offrent une meilleure description des propriétés électroniques, mais sont plus coûteuses en termes de calcul. À l'inverse, les bases plus petites sont moins précises mais plus rapides. Le compromis entre précision et coût calculatoire est un aspect central dans le choix de la base. Les deux approches les plus courantes sont basées sur les orbitales de Slater et les orbitales de Gauss.

a. Orbitales de Slater (STO)

Les orbitales de Slater (φ_{STO}) (Slater 1930) reproduisent fidèlement la forme des orbitales atomiques des atomes hydrogénoïdes. Elles ont une décroissance exponentielle, idéale pour représenter la densité électronique proche des noyaux.

$$\varphi_{STO}(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (II.27)$$

Où : r est la distance électron-noyau.

n est le nombre quantique principal.

ζ est un paramètre d'échelle déterminant la taille de l'orbitale.

N est une constante de normalisation.

Les orbitales de type Slater (STO) offrent une description précise des atomes hydrogénoïdes grâce à leur décroissance exponentielle, fidèle aux solutions exactes de l'équation de Schrödinger. Elles sont particulièrement adaptées aux systèmes atomiques simples. Cependant, la complexité des calculs impliquant les STO limite leur utilisation dans des systèmes moléculaires plus grands.

b. Orbitales de Gauss (GTO)

Les orbitales de Gauss (φ_{GTO}) (Boys 1950; Dunlap and Rosch 1990) font un choix privilégié dans les calculs de chimie quantique modernes. La simplicité analytique de leur forme mathématique, où la fonction d'onde décroît de manière gaussienne plutôt qu'exponentielle facilite considérablement le calcul des intégrales nécessaires pour évaluer les énergies, les recouvrements, et d'autres propriétés électroniques. En effet, les intégrales impliquant des GTO peuvent être résolues analytiquement, ce qui les rend bien adaptées aux calculs *ab initio*, en particulier dans des systèmes de grande taille. De plus, les GTO sont hautement flexibles car elles peuvent être combinées linéairement pour approximer d'autres fonctions. La décroissance de ces orbitales suit la fonction gaussienne suivante :

$$\varphi_{GTO}(r) = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2} \quad (II.28)$$

Où : α contrôle l'étendue de l'orbitale (plus α est grand, plus l'orbitale est étroite)

r , n , et N ont les mêmes significations que pour les STO.

Le majeur inconvénient de ce type d'orbitale est leur incapacité à reproduire fidèlement la décroissance exponentielle des fonctions d'onde électroniques loin du noyau. Les GTO tendent à décroître trop rapidement, ce qui peut introduire des erreurs dans la description des régions éloignées du noyau, comme celles impliquées dans les interactions faibles ou les queues électroniques.

Pour combiner la précision des STO et la facilité de calcul des GTO, les STO sont souvent approximés par une combinaison linéaire de plusieurs GTO. A partir de cette combinaison on peut distinguer plusieurs catégories de bases dont les plus développées sont :

➤ **Les bases minimales**

C'est la configuration de base la plus simple pour décrire un atome en chimie quantique. Elle utilise le nombre minimal de fonctions de base pour représenter tous les électrons de cet atome. Ce qui signifie que les orbitales de cœur et de valence sont décrites avec le même niveau de détail. C'est pourquoi on les appelle également "bases simple zêta". Les bases STO-nG sont les plus populaires parmi les bases minimales. Le "n" dans STO-nG indique le nombre de gaussiennes utilisées pour approximer une orbitale de type Slater (STO). Par exemple, dans la base STO-3G, chaque STO est représentée par une combinaison linéaire de trois gaussiennes avec des coefficients ajustés. Cette approximation permet de simplifier les calculs tout en offrant une description raisonnable de la distribution électronique.

$$\varphi_{STO} = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_{GTO,i} \quad (II.29)$$

Où : n est le nombre de GTO dans l'approximation.

Les bases qui approchent les (STO) en utilisant une combinaison linéaire de (GTO), comme dans le cas des bases STO-3G, elles offrent une meilleure précision que les bases utilisant des GTO simples. En combinant plusieurs GTO pour reproduire la forme exponentielle des STO, ces bases permettent une description plus fidèle des propriétés électroniques proches du noyau, tout en conservant une bonne flexibilité pour modéliser des systèmes chimiques variés.

➤ **Les bases étendues**

Ces bases offrent une description plus flexible des orbitales de valence en utilisant plusieurs fonctions de base pour chaque orbitale.

- Les bases pople

Développées par l'équipe de Pople (Binkley, Pople, and Hehre 1980), ces bases sont dites à valence séparée, étagées ou SV (Split-Valence). Elles sont notées n-ijG ou n-ijkG (ij et ijk nombre des primitives gaussienne), où les orbitales de valence sont représentées par plusieurs fonctions de base. Cette approche permet de mieux capturer les variations de la densité électronique, notamment dans les régions de liaison, en offrant une flexibilité accrue par rapport aux bases minimales. Parmi les bases standard on cite :

- 6-31G : Une base double-zeta, elle utilise deux fonctions de base contractées pour représenter les orbitales de valence. Le "6" indique que six gaussiennes primitives sont combinées pour décrire les orbitales de cœur, tandis que le "31" signifie que les orbitales de valence sont représentées par une combinaison linéaire de trois gaussiennes primitives et d'une seule gaussienne primitive pour les orbitales éloignées.
- 6-311G : Une base triple-zeta, où six gaussiennes primitives sont utilisées pour décrire les orbitales de cœur. Le "311" indique que les orbitales de valence sont décrites par trois fonctions de base contractées : une combinaison linéaire de trois gaussiennes primitives, une combinaison linéaire d'une gaussienne primitive et une autre combinaison linéaire d'une seule gaussienne primitive. Ces bases standard offrent un bon compromis entre précision et coût pour les systèmes simples. Cependant ces bases peuvent être adaptées à différents niveaux de précision en ajoutant des fonctions de polarisation et de diffusion.

- Les fonctions de polarisation

Ce sont des orbitales supplémentaires ajoutées aux bases atomiques pour améliorer la précision des calculs en chimie quantique. Elles permettent de mieux représenter les déformations de la densité électronique induites par les liaisons chimiques et les interactions intermoléculaires, offrant ainsi une description plus réaliste des molécules. Ces fonctions sont particulièrement utiles pour optimiser les géométries moléculaires, étudier la réactivité chimique et prédire les propriétés électroniques. Bien que leur ajout entraîne une légère augmentation du coût computationnel, le gain en précision en fait un outil essentiel pour de nombreux calculs. Parmi les exemples de cette catégorie, on cite les suivants.

- 6-31G(d) : Inclut des fonctions d pour les atomes autres que l'hydrogène, améliorant la description des liaisons multiples.

- 6-311G(d) : Version étendue avec une triple description des orbitales de valence, offrant une meilleure précision pour les systèmes moléculaires de taille moyenne à grande.

- Les fonctions diffusées

Ces fonctions, caractérisées par une faible contraction, sont essentielles pour modéliser les anions, décrire les interactions faibles (comme les liaisons hydrogène ou les forces de van der Waals) et étudier les états excités. En effet, elles permettent de représenter avec précision les régions de l'espace où les électrons sont moins fortement liés au noyau, offrant ainsi une description plus réaliste des systèmes moléculaires. La base **6-31+G** est un exemple typique d'une base enrichie avec des fonctions diffusées. Dans cette base, des fonctions diffusées sont ajoutées aux atomes lourds, ce qui permet de mieux modéliser les propriétés électroniques dans des systèmes présentant des interactions non covalentes. Pour une description encore plus complète, la base **6-31++G** ajoute également des fonctions diffusées pour les atomes d'hydrogène, rendant cette extension particulièrement utile dans les calculs impliquant des molécules polaires ou des interactions de liaison faible. Cependant, l'ajout de fonctions diffusées augmente le coût computationnel, surtout pour les systèmes de grande taille ou les calculs exigeant une base étendue.

II.3. Concepts théoriques de l'analyse de la densité électronique

II.3.1. Les orbitales frontières FMO

La notion d'orbitales frontières, en anglais "*Frontier Orbitals*", a émergé au milieu du XXe siècle dans le cadre du développement de la chimie quantique. Elle s'inscrit dans une volonté de comprendre et de prédire la réactivité chimique des molécules en se basant sur leur structure électronique.

Le concept a été principalement développé par Kenichi Fukui en 1952 (Fukui, Yonezawa, and Shingu 1952), qui a reçu le prix Nobel de chimie en 1981 pour ses travaux sur la théorie des orbitales frontières. Fukui a postulé que la réactivité chimique d'une molécule est principalement gouvernée par les interactions entre les orbitales moléculaires (HOMO) et (LUMO). Ces orbitales, situées aux "frontières" entre les régions occupées et non occupées de la molécule, sont donc appelées orbitales frontières.

- HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) : Il s'agit de l'orbitale moléculaire de plus haute énergie qui est occupée par au moins un électron. Elle représente la région de la molécule la

plus susceptible de céder un électron lors d'une réaction chimique. Plus la densité électronique dans cette région est élevée, plus la molécule est susceptible d'agir comme un nucléophile, c'est-à-dire de donner des électrons

- LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) : C'est l'orbitale moléculaire de plus basse énergie qui est vacante. Elle représente la région de la molécule la plus susceptible de recevoir un électron. Plus la densité électronique dans cette région est faible (ou plus l'orbitale est vide), plus la molécule est susceptible d'agir comme un électrophile, c'est-à-dire de capter des électrons.

Cette théorie offre un cadre simple mais puissant pour comprendre les mécanismes réactionnels. Elle permet notamment de prévoir les sites de réaction les plus probables, d'évaluer la stabilité relative des intermédiaires réactionnels et d'expliquer les sélectivités observées dans les réactions chimiques. Bien que la théorie FMO soit principalement qualitative, elle constitue une base solide pour l'interprétation des résultats expérimentaux et le développement de nouvelles réactions chimiques.

II.3.2. Descripteurs de réactivité en DFT

Les descripteurs de réactivité dérivés de la DFT se divisent en deux catégories principales, globaux et locaux. Les descripteurs globaux fournissent une vue d'ensemble des propriétés électroniques d'une molécule, tandis que les descripteurs locaux identifient les sites spécifiques de réactivité sur une molécule. Ces descripteurs sont obtenus à partir des dérivations première et seconde de l'énergie dans l'ensemble canonique $[N(r)]$ (N nombre d'électron). Bien que N soit discret dans la réalité, la densité électronique $\rho(r)$ est une fonction continue. En DFT, l'énergie totale $E[\rho]$ est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$, et non directement de N . Cependant, $\rho(r)$ dépend indirectement de N . Pour faciliter les calculs, on suppose que E peut être défini pour des valeurs non entières de N , permettant ainsi de calculer des dérivées par rapport à N . On peut distinguer trois types de dérivées dans ce contexte. Les dérivées par rapport à N , une variable extensive, caractérisent des propriétés globales du système. Celles ne dépendant que d'une seule coordonnée spatiale sont dites locales, reflétant des variations ponctuelles. Enfin, les dérivées faisant intervenir deux coordonnées spatiales sont qualifiées de non locales, soulignant des interactions à plus longue portée (Figure II.1).

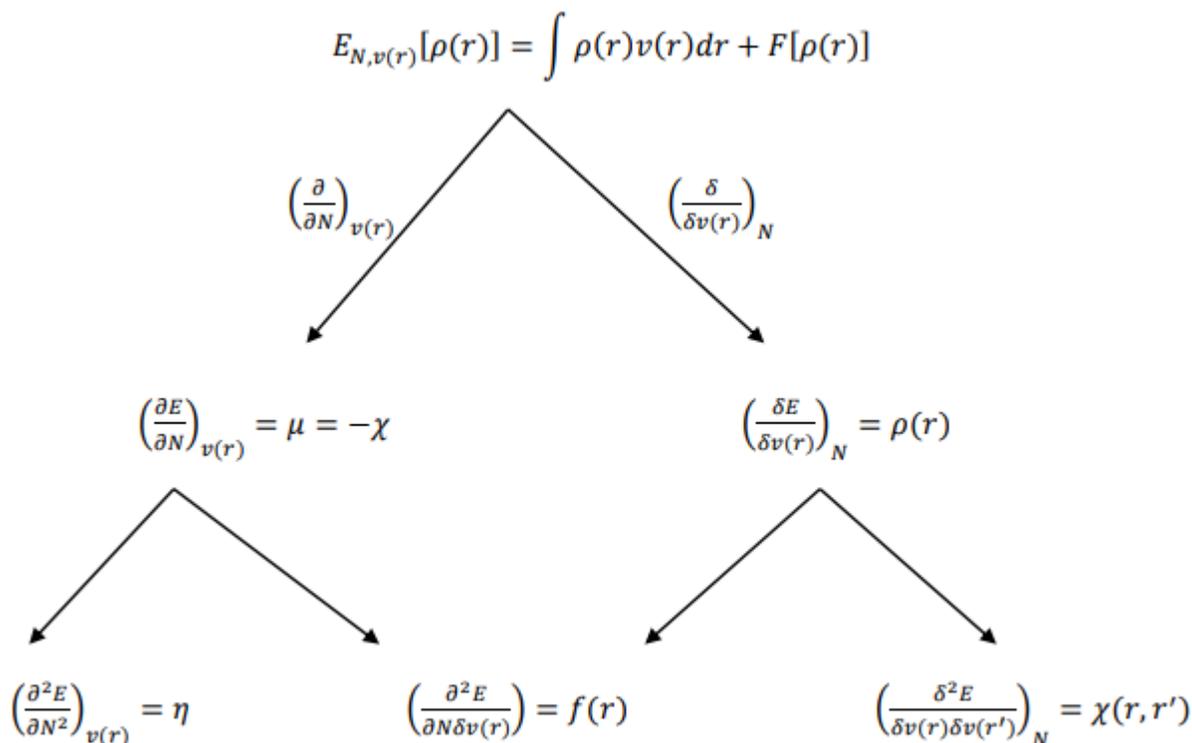


Figure II.1 : Dérivées de l'énergie au second d'ordre (Saoussen and Loubna 2021).

II.3.2.1. Descripteurs globaux

Ils caractérisent les tendances générales d'une molécule à accepter ou donner des électrons. Ils sont dérivés de propriétés telles que l'énergie des orbitales frontalières ou les dérivées de l'énergie totale par rapport au nombre d'électrons.

a. Potentiel chimique (μ) et électronégativité

Le potentiel chimique et l'électronégativité sont deux concepts fondamentaux en chimie, le potentiel chimique mesure la tendance globale d'une molécule à perdre ou gagner des électrons. Il est défini comme la dérivée de l'énergie totale E par rapport au nombre d'électrons N , à potentiel externe constant $v(r)$:

$$\mu = (\partial E / \partial N) (v(r)) \approx 1/2 (E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}) \quad (\text{II.30})$$

Une valeur faible de $|\mu|$ indique une molécule électroniquement saturée et peu réactive.

L'électronégativité (χ), selon la définition de Pauling, représente la capacité d'un atome au sein d'une molécule à attirer à lui les électrons. Lorsque les atomes d'une molécule présentent des électronégativités différentes, un déplacement d'électrons se produit. Pour évaluer l'électronégativité, la méthode de Pauling s'appuie sur des données thermodynamiques. Elle montre que l'électronégativité augmente généralement le long des périodes et diminue le long des groupes du tableau périodique. De plus, l'électronégativité de Pauling est corrélée au moment dipolaire, une mesure du caractère ionique d'une liaison. Basant sur le potentiel chimique, l'électronégativité est définie comme suit (Gyftopoulos and Hatsopoulos 1968; Iczkowski and Margrave 1961) :

$$\chi = -(\partial E / \partial N)(v(r)) = -\mu \quad (II.31)$$

Une autre échelle d'électronégativité, proposée par Mulliken (Mulliken 1934) où elle est calculée directement à partir de deux grandeurs expérimentales : le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A) de l'atome ou de la molécule considérée. L'équation de Mulliken s'écrit :

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (II.32)$$

Où : I et A sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique utilisés par Koopmans.

b. Potentiel d'ionisation

Le potentiel d'ionisation correspond à l'énergie minimale nécessaire pour arracher un électron à un atome neutre (N électrons) à l'état gazeux et former ainsi un cation (N-1 électrons).

$$I = E_{N-1} - E_N = \int_0^1 E_{\text{HOMO}}(n) dn \quad (II.33)$$

Où : E_{HOMO} est l'énergie de l'orbitales moléculaires occupée la plus haute.

n est nombre d'occupation.

c. Affinité électrostatique

L'affinité électronique correspond à l'énergie libérée lorsqu'un atome neutre (N électrons) à l'état gazeux capte un électron pour former un anion (N+1 électrons). Elle mesure la capacité d'un atome à accepter un électron supplémentaire

$$A = E_N - E_{N+1} = \int_0^1 E_{\text{LUMO}}(n) dn \quad (\text{II.34})$$

Où : E_{LUMO} est l'énergie de l'orbitale moléculaire vacante la plus basse.

n est le nombre d'occupation.

Les équations (II.33) et (II.34) peuvent être approximée, dans le cadre d'une formulation d'état de transition [46,47], par l'opposé de l'énergie de la LUMO et HOMO d'un état de transition intermédiaire possédant (N+1/2) et (N-1/2) électrons (Chattaraj, Nath, and Maiti 2003).

d. Dureté chimique (η) et mollesse (S)

La dureté chimique mesure la résistance d'un système à la déformation électronique ou au changement de densité électronique lorsqu'il subit une variation du nombre d'électrons. Elle est définie comme la seconde dérivée de l'énergie totale E par rapport au nombre d'électrons N à un potentiel externe fixe (Parr and Pearson 1983).

$$\eta = 1/2 (\partial^2 E / \partial N^2) (v(r)) = 1/2 (\partial \mu / \partial N) (v(r)) = 1/2 (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) \quad (\text{II.35})$$

Dans l'approximation de Koopmans, elle est calculée comme :

$$\eta \approx \frac{I - A}{2} \quad (\text{II.36})$$

La mollesse chimique, inverse de la dureté, quantifie la facilité d'une molécule à subir une déformation électronique (Nalewajski, Korchowiec, and Zhou 1988):

$$S = 1/2\eta \quad (\text{II.37})$$

Les molécules dures (haute η) sont peu réactives, car elles résistent au transfert électronique. À l'inverse, les molécules molles (basse η) sont plus réactives et favorisent les interactions chimiques. Elles sont plus réactives et adaptées aux transferts électroniques.

d. L'indice d'électrophilicité globale (ω)

L'indice d'électrophilicité mesure la propension d'une molécule à accepter des électrons. Définie par Parr (Parr et al. 1978), elle est donnée par :

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (II.38)$$

Une valeur élevée de ω indique un électrophile puissant. Ce descripteur est essentiel pour prédire les comportements dans les réactions entre électrophiles et nucléophiles.

II.3.2.2. Descripteurs locaux

a. Fonctions Fukui

Bien que des informations sur la réaction globale puissent être obtenues à partir de paramètres globaux, la réactivité d'un site particulier d'une espèce moléculaire peut être expliquée par des quantités locales telles que la densité électronique ($\rho(r)$) et la fonction de Fukui ($f(r)$). La dépendance de ces quantités locales par rapport à la coordonnée de réaction reflète l'utilité de ces quantités pour prédire la sélectivité de site d'une réaction chimique. Le descripteur local le plus important est la densité $\rho(r)$ elle-même, variable de base de la DFT, donnée par :

$$\rho(r) = \left(\frac{\delta E[\rho]}{\delta v(r)} \right)_N \quad (II.39)$$

La définition de la fonction de Fukui est donnée par :

$$f(r) = \left(\frac{\sigma\rho}{\sigma N} \right)_v = \left(\frac{\sigma\mu}{\sigma v(r)} \right)_N \quad (II.40)$$

Telle que l'intégrale de $f(r)$ sur tout l'espace est égale à 1.

Cette définition de $f(r)$ est obtenue en considérant le changement d'énergie et de potentiel chimique lorsqu'un système passe d'un état fondamental à un autre, à savoir :

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) dv(r) dr \quad (II.41)$$

$$d\mu = 2\eta dN + \int \rho(r) dv(r) dr \quad (II.42)$$

En appliquant une relation de Maxwell dans l'équation (II.42), l'étendue d'une réaction peut être donnée par $d\mu$ provenant de l'équation (II.42) (Chattaraj, Nath, and Maiti 2003). On peut prédire que la réaction sera favorisée dans une direction d'augmentation de $\int \rho(r) dv(r) dr$ en un site particulier. Comme la pente de la courbe $\rho(r)$ en fonction de N présente une discontinuité pour un nombre entier de N , trois types de fonctions de Fukui peuvent être définis, qui rendent compte séparément d'une attaque électrophile, nucléophile ou radicalaire en un site de réaction particulier. En utilisant des approximations de différences finies et de cœur gelé, ces trois fonctions peuvent s'écrire sous la forme :

$$f^+(r) = \left(\frac{\sigma\rho}{\sigma N} \right)_V^+ \cong \rho_{N+1}(r) - \rho_N(r) \approx \rho_{LUMO}(r) \text{ attaque nucléophile} \quad (\text{II. 43})$$

$$f^-(r) = \left(\frac{\sigma\rho}{\sigma N} \right)_V^- \cong \rho_N(r) - \rho_{N-1}(r) \approx \rho_{HOMO}(r) \text{ attaque électrophile} \quad (\text{II. 44})$$

$$f^0(r) = \left(\frac{\sigma\rho}{\sigma N} \right)_V^0 \cong \frac{1}{2}(\rho_{N+1}(r) - \rho_{N-1}(r)) \approx \frac{1}{2}(\rho_{HOMO}(r) + \rho_{LUMO}(r)) \text{ attaque radical} \quad (\text{II. 45})$$

Les expressions des fonctions de Fukui condensées (Yang and Mortier 1986) pour le i -ième atome dans une molécule peuvent être obtenues en considérant une approximation par différences finies et le schéma d'analyse de population de Mulliken. On peut noter également que d'autre analyse de population peut être utilisées pour le calcul de FFC tel que la méthode de Hirshfeld basée sur la partition de l'espace moléculaire en volumes atomiques (Hirshfeld 1977). Pour les molécules comportant N électrons, les caractéristiques FFC sont décrites par les équations suivantes :

$$fk^+(r) = [q_k(N+1) - q_k(N)] \quad \text{Pour l'attaque nucléophile} \quad (\text{II. 46})$$

$$fk^-(r) = [q_k(N) - q_k(N-1)] \quad \text{Pour l'attaque électrophile} \quad (\text{II. 47})$$

$$fk^0(r) = 1/2 [q_k(N+1) - q_k(N-1)] \quad \text{Pour l'attaque radical} \quad (\text{II. 48})$$

Où : $q(N)$, $q(N-1)$ et $q(N+1)$ sont les populations électroniques sur le site atomique k pour les systèmes à N , $N-1$ et $N+1$ électrons respectivement.

La fonction de Fukui électrophile f^- quantifie la variation de la densité électronique suite à l'ionisation d'un système, tandis que la fonction de Fukui nucléophile f^+ mesure la variation de densité associée à l'attachement d'un électron.

b. Descripteur dual

Le descripteur dual a été dérivé pour la première fois en 2005, à travers une étude de la variation d'énergie de deux réactifs lorsqu'ils interagissent (Morell, Grand, and Toro-Labbé 2005). En décomposant cette interaction en contributions covalente, électrostatique et de polarisation (ou, dans un cadre HSAB, en contributions molle-molle, dure-dure et dure-molle), il a été montré qu'une interaction covalente maximale avec un nucléophile (respectivement un électrophile) est attendue lorsque la quantité,

$$\Delta f k(r) = f k^+ - f k^- \quad (\text{II. 49})$$

est maximale (respectivement minimale). Étant donné que chaque fonction de Fukui est normalisée à un, le descripteur dual est également normalisé.

$$\int_{R^3} \Delta f(r) dr = 0 \quad (\text{II. 50})$$

Ainsi, la localisation des sites les plus électrophiles et nucléophiles d'un réactif donné est possible par une simple étude des extrema d'une seule quantité Δf , d'où le nom de "descripteur dual". Mais au-delà de cette recherche des régions les plus réactives, on peut s'attendre à ce que Δf permette de caractériser toutes les régions réactives du système. En effet, dans toute région électrophile, on s'attend à ce que $f^+(r) > f^-(r)$, donc $\Delta f(r) > 0$. Inversement, dans les régions nucléophiles, $f^+(r) < f^-(r)$ et $\Delta f(r) < 0$.

II.3.3. Potentiel Electrostatique Moléculaire (MEP)

L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (Molecular Electrostatic Potential, MEP) est une méthode puissante pour visualiser et interpréter la distribution de la densité électronique dans une molécule.

Le potentiel électrostatique $V(r)$ créé par un système de noyaux et d'électrons est formulé directement à partir de la loi de Coulomb et constitue une observable physique qui peut être déterminée à la fois expérimentalement et par le calcul. Lorsque $V(r)$ est évalué dans les régions externes d'une molécule, il montre comment cette dernière est "vue" par un réactif approchant, et constitue ainsi un guide utile pour comprendre le comportement réactif de la molécule, en particulier dans les interactions non covalentes. De plus, $V(r)$ est une propriété fondamentale d'un système, dont la signification dépasse son rôle dans la réactivité. Par exemple, l'énergie d'un atome

ou d'une molécule peut être exprimée rigoureusement en termes des potentiels électrostatiques sur ses noyaux. Elle fournit une carte électrostatique qui révèle les régions riches ou pauvres en électrons, aidant à comprendre les interactions électrostatiques, les mécanismes réactionnels, et les sites de réactivité chimique (Murray and Politzer 2011). Le $V(r)$ à un point donné r dans l'espace est défini par l'équation suivante :

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{(r' - r)} dr \quad (\text{II. 51})$$

Où : Z_A est la charge nucléaire de l'atome A.

R_A est la position du noyau de l'atome A.

$\rho(r')$ est la densité électronique au point r' .

Les deux termes représentent l'attraction électrostatique due aux électrons et la répulsion électrostatique due aux noyaux (Politzer and Truhlar 1981).

Le MEP donne une représentation des interactions électrostatiques d'une molécule avec une charge de test positive, sa valeur varie en fonction de la densité électronique et de la position des noyaux : régions à potentiel négatif ($V(r) < 0$) correspondent aux zones riches en électrons (par exemple, autour des atomes électronégatifs) indiquent des sites susceptibles d'attirer des électrophiles. Régions à potentiel positif ($V(r) > 0$) Correspondent aux zones pauvres en électrons (par exemple, près des atomes peu électronégatifs ou des lacunes électroniques). Indiquent des sites susceptibles d'attirer des nucléophiles.

De plus, une carte MEP est obtenue en projetant $V(r)$ sur une surface. Généralement Une surface isodensité représente les zones où la densité électronique est constante et une surface plane utilisée pour une vue 2D simplifiée. Les cartes MEP sont souvent colorées pour indiquer la polarité :

- Rouge : Régions négatives (riches en électrons, attractives pour les électrophiles).
- Bleu : Régions positives (pauvres en électrons, attractives pour les nucléophiles).
- Vert : Régions neutres (potentiel proche de zéro).

II.3.4. Analyse de population Mulliken

Un objectif fréquent des études de chimie quantique est la détermination de la configuration électronique et de la charge nette associée à chaque atome dans une molécule polyatomique. Les informations concernant la distribution des charges atomiques sont importantes pour fournir une interprétation chimique de la fonction d'onde, conduisant à une compréhension et une corrélation utile des phénomènes chimiques. Cependant, il s'est avéré difficile de quantifier de manière satisfaisante les notions de "charge atomique" et de "populations orbitales", même lorsque des fonctions d'onde précises sont disponibles. Parmi les nombreux schémas proposés pour l'analyse de la population atomique, celui de Mulliken a véritablement trouvé une utilisation répandue (Mulliken 1955).

L'analyse de population de Mulliken repose sur une série de calculs. Tout d'abord, des méthodes de chimie quantique, telles que HF2 ou DFT, sont utilisées pour déterminer les orbitales moléculaires de la molécule étudiée. Ces orbitales, qui décrivent la distribution des électrons dans la molécule, sont ensuite utilisées pour construire la matrice densité. Cette matrice contient toutes les informations nécessaires pour calculer la population électronique associée à chaque atome. En soustrayant cette population électronique de la charge nucléaire de l'atome, on obtient la charge partielle, qui représente la quantité de charge portée par cet atome dans la molécule. L'analyse de population est une méthode utilisée en chimie quantique pour décomposer la fonction d'onde d'une molécule en informations plus intuitives, telles que les charges partielles sur chaque atome et les ordres de liaison. Bien que ces résultats soient très utiles pour interpréter les propriétés moléculaires, il faut garder à l'esprit qu'ils ne correspondent pas à des quantités directement observables expérimentalement.

Mathématiquement, la charge de Mulliken est calculée en soustrayant la population électronique de l'atome dans la molécule (notée P_i) à la population électronique de l'atome isolé (notée N_i). On obtient ainsi la formule :

$$q_i = N_i - P_i \quad (II.52)$$

Aussi, La population électronique d'un atome au sein d'une molécule est déterminée en comptabilisant à la fois les électrons strictement localisés sur cet atome (dans ses orbitales atomiques) et la moitié des électrons impliqués dans les liaisons qu'il forme avec les autres atomes

(dans les orbitales moléculaires). Ce partage équitable des électrons de liaison reflète le fait que ces électrons sont partagés entre les deux atomes liés.

$$q_i = z_i \left[\sum_{\mu \in i} (DS)_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} (DS)_{\mu\nu} \right] \quad (\text{II.53})$$

L'analyse de population de Mulliken, bien que simple à mettre en œuvre, présente certaines limitations. Les résultats obtenus sont sensibles au choix de la base d'orbitales atomiques utilisée. Par exemple, l'ajout de fonctions de polarisation peut entraîner des variations significatives des charges calculées, même si la densité électronique globale reste relativement inchangée (Lüthi et al. 1982). Enfin, cette méthode peut donner des résultats peu fiables pour les molécules ioniques, où elle peut sous-estimer ou même inverser le sens de la polarisation des liaisons (Collins and Streitwieser Jr 1980).

II.3.5. Analyse NBO

L'analyse NBO (Natural Bond Orbital) est une méthode puissante pour examiner les interactions électroniques et les liaisons chimiques dans une molécule. Développée par Weinhold et ses collaborateurs. Cette analyse vise à transformer les orbitales moléculaires délocalisées, obtenues par des calculs quantiques, en un ensemble d'orbitales localisées, plus intuitives et proches de la représentation de Lewis. Ces orbitales naturelles sont optimisées pour représenter au mieux la densité électronique, offrant ainsi une description précise des liaisons chimiques au sein d'une molécule. Elles se divisent en trois catégories principales : les orbitales de liaison (représentant les liaisons covalentes), les orbitales non liantes (correspondant aux paires d'électrons libres) et les orbitales anti-liantes (associées aux états excités ou à des interactions affaiblissant les liaisons) (Weinhold and Landis 2001).

Les orbitales naturelles (NBO) font partie d'une séquence d'ensembles d'orbitales localisées, qui s'insèrent entre les orbitales atomiques (AO) et les orbitales moléculaires canoniques (MO). Cette séquence s'échelonne de la manière suivante : AO → NAO → NHO → NBO → NLMO → MO (NLO : orbitale atomique naturelle, NHO : l'orbitale hybride naturelle, NLMO orbitale naturelle semi-localisé). Cette progression permet d'affiner progressivement la description de la

molécule, en passant d'une représentation atomique à une représentation moléculaire de plus en plus détaillée. Les NBO offrent un compromis intéressant entre la simplicité des AO et la complexité des MO, en fournissant une description précise et intuitive des liaisons chimiques.

La méthodologie de cette analyse commence par une transformation des orbitales moléculaires délocalisées en orbitales localisées via une série d'étapes : la première étape réside dans la diagonalisation de la matrice densité, une matrice mathématique qui renferme toutes les informations sur la distribution électronique au sein de la molécule. Cette opération permet d'obtenir un ensemble d'orbitales NAO. Pour obtenir une description plus précise des liaisons, cette analyse procède à la deuxième étape qu'est la combinaison linéaire des NAO, ce qui conduit à la formation des NHO. Ces NHO sont des orbitales plus localisées sur les atomes et sont mieux adaptées pour décrire les hybridations des orbitales atomiques impliquées dans les liaisons. Enfin, à partir des NHO, on construit les orbitales naturelles de liaison NBO. Chaque NBO de liaison représente une paire d'électrons localisée entre deux atomes et correspond à une liaison covalente. Il est important de noter que chaque NBO de liaison est associée à une NBO anti-liaison, qui correspond à un état excité de la liaison. Cette paire d'orbitales duales permet de décrire à la fois la stabilité de la liaison et sa polarisabilité (Weinhold and Landis 2001).

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (\text{II. 54})$$

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A + c_B h_B \quad (\text{II. 55})$$

Où : h_A et h_B sont les orbitales NHO

Ainsi, une énergie de stabilisation associée à l'interaction entre une orbitale naturelle de liaison (donneur, σ) et une orbitale naturelle anti-liaison (accepteur, σ^*) est calculée à l'aide de la théorie de perturbation du second ordre (Figure II.2). Cette énergie, notée $E^{(2)}$ est une mesure de la force de cette interaction donneur-accepteur. En tenant compte des éléments hors diagonal de la matrice de Fock, $E^{(2)}$ s'exprime de la manière suivante :

$$E^{(2)} = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (\text{II. 56})$$

Où : ε_i et ε_j sont respectivement les énergies des orbitales occupées (σ) et virtuelles (σ^*).

q_i est l'occupation de l'orbitale donneur σ_i , F est la matrice de Fock.

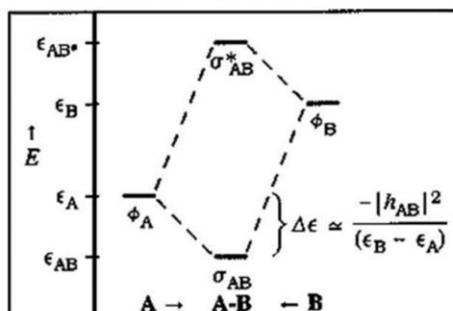


Figure II.2 : L'interaction stabilisante entre orbitale donneur et accepteur (NBO).

II.3.6. Analyse topologique AIM

L'analyse AIM (Atoms in Molecules), développée par Richard Bader (Bader 1985), est une méthode basée sur l'étude topologique de la densité électronique pour décrire les propriétés des liaisons chimiques et des atomes au sein des molécules. En identifiant des caractéristiques clés de la densité électronique, cette approche fournit une compréhension rigoureuse et quantitative des interactions chimiques et structurales.

II.3.6.1. La théorie de base

L'analyse AIM est particulièrement efficace pour identifier et caractériser divers types de liaisons chimiques, y compris les liaisons covalentes, ioniques, et non covalentes. Elle repose sur l'identification des points critiques de liaison (CP), qui correspondent à des points où la densité électronique présente un maximum, un minimum ou un point selle dans l'espace, c'est-à-dire les points où le gradient de $\rho(r)$ est nul (Kumar, Raghavendra, and Subramanian 2016).

$$\nabla\rho(r_{\text{critique}}) = 0 \quad (\text{II. 57})$$

Où : $\nabla\rho(r)$ est donnée par :

$$\nabla\rho(rc) = \frac{\partial\rho}{\partial x} + \frac{\partial\rho}{\partial y} + \frac{\partial\rho}{\partial z} \quad (\text{II. 58})$$

II.3.6.2. Détermination des points critiques

Il est bien connu qu'un maximum ou un minimum est déterminé par le signe de sa deuxième dérivée à ce point. Par conséquent, il est nécessaire d'explorer les dérivées secondes de la densité électronique. Pour un choix arbitraire d'axes de coordonnées, neuf dérivées secondes sont possibles. Elles sont représentées sous la forme d'une matrice réelle et symétrique appelée Hessienne de $\rho(rc)$. Elle peut être diagonalisée à l'aide d'une transformation unitaire pour obtenir des valeurs propres ; λ_1 , λ_2 et λ_3 représentent les axes principaux de courbure, car l'amplitude des trois dérivées secondes de $\rho(rc)$ calculées par rapport à ces axes est extrémale.

$$\nabla^2 \rho(rc) = \frac{\partial^2 \rho(rc)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho(rc)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho(rc)}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (\text{II.59})$$

Les CP sont désignés par (ω, σ) , où ω est le rang du CP et σ est sa signature. Le rang d'un CP est égal au nombre de valeurs propres non nulles (courbures non nulles de $\rho(rc)$ aux CP) et la signature est la somme algébrique des signes des valeurs propres (signes des courbures de $\rho(rc)$ aux CP). Il existe quatre valeurs possibles pour les CP de rang trois (Laidig and Bader 1990):

- (3,-3) toutes les courbures sont négatives et ρ est un maximum local en rc . Cela correspond généralement à la position d'un noyau atomique NCP (Nuclear Critical Point).
- (3, -1) les deux courbures sont négatives et ρ est un maximum en rc dans le plan défini par leurs axes correspondants. De plus, ρ est un minimum en CP le long du troisième axe, qui est perpendiculaire à ce plan. Sont directement associés aux liaisons chimiques, noté BCP (Bond Critical Point).
- (3, +1) a deux courbures positives et ρ est un minimum en CP dans le plan défini par leurs axes correspondants. De plus, ρ est un maximum en CP le long du troisième axe, qui est perpendiculaire à ce plan. C'est un point selle dans la densité électronique, noté RCP (Ring Critical point).
- (3, +3) représente toutes les courbures positives et ρ est un minimum local en r . il est attribué à un point encagé, noté CCP (Cage Critical Point).

La figure II.3 représente l'ensemble des CP pour une molécule de Cubane.

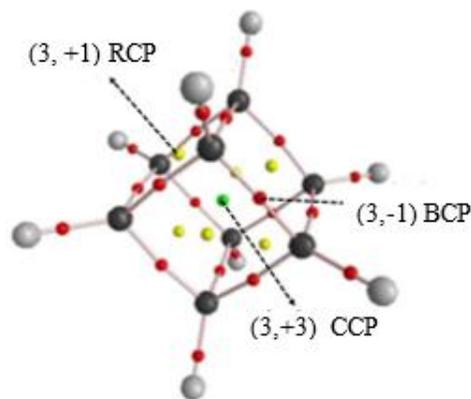


Figure II.3 : Détermination des points critiques de la molécule de Cubane (Kumar, Raghavendra, and Subramanian 2016).

II.3.6.3. Caractérisation des interactions interatomiques

Dans l'analyse topologique, la densité électronique et le Laplacien ($\nabla^2\rho$) jouent un rôle très important dans la caractérisation des liaisons chimiques. En fait, une valeur élevée de $\rho(rc) > 0.2$ a.u indique une concentration importante de densité électronique entre les noyaux, ce qui est caractéristique des liaisons covalentes, et une valeur de $\rho(rc) < 0.1$ a.u suggère une faible concentration de densité électronique entre les noyaux, caractéristique des interactions plus faibles (liaison ionique, liaison hydrogène, interaction de van der Waals).

Le Laplacien de la densité $\nabla^2\rho$, fournit une base physique pour le célèbre modèle de la paire d'électrons de Lewis (Fradera, Austen, and Bader 1999). Il peut être combiné avec d'autres concepts importants de la théorie de la structure électronique des molécules. Par exemple, $\nabla^2\rho$, combiné avec le théorème de Hellmann-Feynman électrostatique, facilite la caractérisation des liaisons ou des non-liaisons par rapport à une interaction donnée dans une molécule (Laidig and Bader 1990).

La valeur $\nabla^2\rho(rc) < 0$ indique une concentration de charge vers la ligne d'interaction. Cette concentration de charge entraîne une contraction de $\rho(rc)$ perpendiculairement à la ligne d'interaction et diminue l'énergie potentielle. L'amplitude de la diminution de l'énergie potentielle est supérieure à l'énergie cinétique de la même région, créant ainsi une force attractive et une interaction de partage de liaison.

La valeur $\nabla^2\rho(rc) > 0$ implique que l'interaction est dominée par la contraction de $\rho(rc)$ vers chaque noyau. Le gradient parallèle et la courbure de $\rho(rc)$ sont importants. Dans ce cas, des forces de répulsion nettes agissent sur les noyaux.

D'après la littérature, il existe d'autres relations importantes entre les paramètres topologiques énergétiques et le $\nabla^2\rho(rc)$ aux CP. L'une des relations importantes est la forme locale du théorème du viriel :

$$\frac{1}{4}\nabla^2\rho(rc) = 2G(rc) + V(rc) \quad (\text{II.60})$$

$$H(rc) = V(rc) + G(rc) \quad (\text{II.61})$$

Où : $G(rc)$, $V(rc)$ et $H(rc)$ sont respectivement les densités d'énergie cinétique, potentielle et totale des électrons. $G(rc)$ est une quantité positive et $V(rc)$ est une quantité négative. L'équilibre entre $G(rc)$ et $V(rc)$ révèle la nature de l'interaction. Si $|V(rc)| > 2G(rc)$, alors l'interaction est de nature covalente.

L'analyse de la densité d'énergie locale au point critique de liaison (BCP), en comparant les contributions de ($V(rc)$) et de ($G(rc)$) selon la proposition de Cremer et Kraka (équation II.61), permet de caractériser la nature de la liaison chimique :

- $H(rc) < 0$: Dominance de l'énergie potentielle et caractère covalent
- $H(rc) > 0$: Dominance de l'énergie cinétique et caractère ionique ou van der Waals

le rapport $-G(rc)/V(rc)$ a également été utilisé pour classer l'interaction de liaison (Ziółkowski, Grabowski, and Leszczynski 2006). Si ce rapport est supérieur à 1, la nature de l'interaction est purement non covalente.

II.3.7. Analyse RDG-NCI

L'analyse RDG (*Reduced Density Gradient*) et l'analyse NCI (*Non-Covalent Interaction*) sont des méthodes utilisées pour identifier et visualiser les interactions non covalentes dans les systèmes chimiques. Elles reposent sur l'étude de la densité électronique $\rho(r)$ et du gradient réduit RDG pour détecter et caractériser les interactions faibles, comme les liaisons hydrogène, les interactions de van der Waals, et les interactions π - π . Ces méthodes sont largement utilisées pour explorer des interactions stabilisantes ou répulsives dans des systèmes complexes, tels que les

biomolécules, les complexes supramoléculaires, ou les surfaces catalytiques. RDG_r est une grandeur scalaire donné par l'équation suivante (Johnson et al. 2010) :

$$RDG_r = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \times \frac{|\nabla\rho_r|}{\rho_r^{4/3}} \quad (II.62)$$

Cette équation décrit la densité d'électron et le gradient de la densité d'électron notés ρ_r et $\nabla\rho_r$, respectivement. Le RDG_r permet de caractériser la variation spatiale de la densité électronique. Les régions de l'espace où le RDG_r est élevé correspondent à des zones où la densité électronique varie rapidement, tandis que les régions où le RDG_r est faible correspondent à des zones où la densité électronique est relativement homogène. Ainsi, en fonction de la valeur du RDG_r , on peut distinguer trois types de régions (Figure II.4) :

- Régions de faible densité et faible gradient ($RDG_r \approx 0$) : Ces régions correspondent typiquement à des interactions faibles et non-covalentes.
- Régions de faible densité et de gradient élevé ($RDG_r \rightarrow \infty$) : Ces régions correspondent à des zones de faible densité électronique, comme les cavités à l'intérieur des molécules ou les espaces intermoléculaires.
- Régions de haute densité et de gradient faible ($RDG_r \rightarrow$ faible) : Ces régions correspondent à des liaisons covalentes, où la densité électronique est fortement localisée entre les noyaux atomiques.

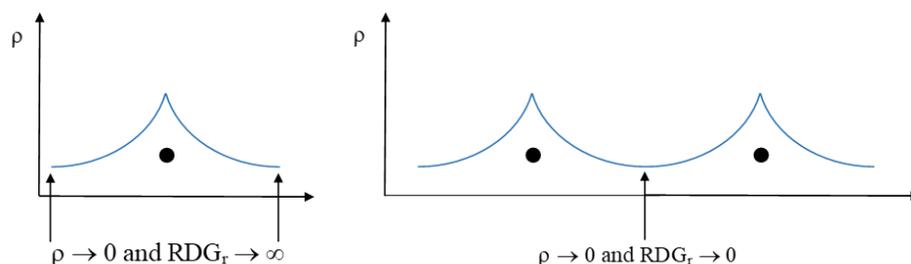


Figure II.4 : Evolution du RDG_r en fonction de la densité électronique dans deux situations différentes.

Pour une analyse plus fine des interactions, on utilise souvent la deuxième valeur propre du hessienne de la densité (λ_2). Ce paramètre renseigne sur la courbure de la densité électronique dans la direction de la deuxième plus grande variation. En combinant cette information avec la valeur de la densité électronique (ρ) au même point, on peut obtenir des indications sur la nature de l'interaction présente dans cette région.

- $\lambda_2 < 0$ et ρ faible : Dans cette situation, la densité électronique présente une courbure négative dans la direction associée à λ_2 . Cela signifie que la densité électronique est concentrée dans une région relativement étroite, ce qui est caractéristique des interactions attractives.
- $\lambda_2 > 0$ et ρ faible : Ici, la densité électronique présente une courbure positive dans la direction associée à λ_2 . Cela signifie que la densité électronique est dispersée dans plusieurs directions, ce qui est caractéristique des interactions répulsives.
- $\lambda_2 \approx 0$ et ρ faible : Lorsque λ_2 est proche de zéro, la courbure de la densité électronique est faible dans la direction associée à ce vecteur propre. Cela indique une distribution électronique relativement uniforme dans cette région.

En combinant les informations provenant du RDG et de λ_2 , nous pouvons visualiser et caractériser différents types d'interactions :

- Interactions attractives fortes (par exemple, liaisons hydrogène) : Ces interactions sont caractérisées par des régions de faibles valeurs de RDG et de valeurs négatives de λ_2 . Le faible RDG indique une forte concentration de densité électronique, et la valeur négative de λ_2 suggère une focalisation de la densité électronique dans la région d'interaction.
- Interactions attractives faibles (par exemple, interactions de van der Waals) : Ces interactions sont caractérisées par des régions de faibles valeurs de RDG et de valeurs de λ_2 proches de zéro. Le faible RDG traduit une variation douce de la densité électronique, et la valeur de λ_2 proche de zéro suggère une distribution relativement uniforme de cette densité.
- Répulsion stérique : Ces interactions sont caractérisées par des régions de fortes valeurs de RDG et de valeurs positives de λ_2 . Le RDG élevé indique une variation rapide de la densité électronique, et la valeur positive de λ_2 suggère une dispersion de la densité électronique.

Les cartes NCI permettent une visualisation qualitative des interactions dans un système chimique. Les régions colorées identifient les interactions stabilisantes ou répulsives et leur

localisation dans l'espace moléculaire. Ces cartes sont particulièrement utiles pour interpréter les interactions dans des systèmes complexes où plusieurs types d'interactions coexistent

- Bleu : Interactions attractives fortes (liaisons hydrogène, covalentes).
- Vert : Interactions stabilisantes faibles (van der Waals, π - π).
- Rouge : Interactions répulsives (chevauchement électronique).

II.3.8. La théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)

La TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*) est une méthode de la mécanique quantique qui permet d'étudier l'évolution dynamique des systèmes électroniques sous l'influence de champs externes variables dans le temps, tels que les champs électriques ou magnétiques. Elle repose sur le principe que la connaissance de la densité électronique du système à tout instant suffit pour décrire complètement son état. Cependant, la détermination du potentiel effectif agissant sur les électrons dans cette approche est plus complexe que dans le cas statique de la DFT, car il dépend de l'historique de la densité électronique. Malgré cette difficulté, la TDDFT est un outil puissant pour prédire diverses propriétés, notamment les spectres d'absorption, la réponse des matériaux aux champs électromagnétiques et les processus d'excitation électronique.

Le fondement formel de la TDDFT est le théorème de Runge-Gross (RG) (Runge and Gross 1984) l'analogue temporel du théorème de Hohenberg-Kohn (HK) (Hohenberg and Kohn 1964) Le théorème RG montre que, pour une fonction d'onde initiale donnée, il existe une correspondance unique entre le potentiel externe dépendant du temps d'un système et sa densité dépendante du temps.

L'équation fondamentale de TD-DFT est dérivée de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \hat{H}(t)\Psi(r, t) \quad (\text{II. 63})$$

Où : $\hat{H}(t)$ est l'Hamiltonien dépendant du temps. En TD-DFT, la densité électronique dépendante du temps $\rho(r, t)$ remplace la fonction d'onde $\Psi(r, t)$, réduisant ainsi la complexité computationnelle.

Pour simplifier la résolution de cette équation, la TD-DFT introduit le système Kohn-Sham, un système de référence non-interagissant. Dans ce système fictif, les électrons se déplacent dans un potentiel effectif qui reproduit la densité du système réel. Les équations de Kohn-Sham pour un système non-interagissant s'écrivent :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_S(r, t)\right)\varphi_j(r, t) = \frac{i\hbar\partial}{\partial t}\varphi_j(r, t) \quad (\text{II. 64})$$

Où : $\varphi_j(r, t)$ sont les orbitales de Kohn-Sham et $V_S(r, t)$ est le potentiel de Kohn-Sham.

Pour calculer les propriétés d'excitation, la TD-DFT utilise l'approche de la réponse linéaire. On suppose que la perturbation externe est faible et que la réponse du système est proportionnelle à cette perturbation. Cela conduit aux équations de Casida, qui permettent de déterminer les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur :

$$\begin{pmatrix} A & B \\ B^* & A^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \omega \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} \quad (\text{II. 65})$$

Où : A et B sont des matrices dépendant des énergies orbitales et des intégrales de Coulomb, ω est la fréquence d'excitation et X est le vecteur d'amplitude de la transition électronique.

La précision des résultats obtenus avec la TD-DFT dépend fortement de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée pour approximer l'énergie d'échange-corrélation du système. Les fonctionnelles hybrides, qui combinent des termes exacts et des termes approchés, sont souvent utilisées pour les calculs d'excitation.

II.3.9. Modélisation de la solvation par DFT

L'étude de la solvation est fondamentale en chimie théorique car elle permet de simuler l'influence d'un environnement liquide sur les molécules. Ces interactions, qui peuvent être de nature électrostatique (attractions dipôle-dipôle), de liaison hydrogène (notamment dans l'eau) ou de dispersion (forces de van der Waals), jouent un rôle important dans de nombreux phénomènes chimiques. En effet, la solvation affecte directement les propriétés électroniques, géométriques

et énergétiques des molécules, influençant ainsi les mécanismes réactionnels, les spectres électroniques et les propriétés thermodynamiques des systèmes étudiés.

L'importance de la solvation en chimie computationnelle est de reproduire fidèlement les conditions expérimentales, il est indispensable d'intégrer les effets de la solvation dans les calculs. Par exemple, la présence d'un solvant polaire peut stabiliser les charges ou les dipôles moléculaires, tandis que les interactions de dispersion sont essentielles pour décrire le comportement des molécules dans les solvants non polaires. De plus, la solvation peut modifier les énergies de transition électronique et influencer les mécanismes réactionnels. Les méthodes théoriques de solvation offrent ainsi un outil puissant pour étudier les systèmes moléculaires dans des conditions réalistes. En général on peut distinguer deux approches pour modéliser la solvation :

II.3.9.1. Modèles explicites

Ils décrivent le solvant sous forme de particules individuelles, représentant chaque molécule de solvant autour du soluté. Dans cette approche, les molécules de solvant interagissent directement avec le soluté, permettant de capturer des interactions spécifiques telles que les liaisons hydrogène ou les forces de van der Waals. Cette méthode repose sur l'inclusion explicite du soluté et d'un nombre suffisant de molécules de solvant dans le calcul. Ces interactions peuvent être traitées par des méthodes quantiques, comme la DFT ou HF, ou via des simulations classiques de dynamique moléculaire.

Les modèles explicites présentent plusieurs avantages. Ils permettent une description détaillée des interactions spécifiques entre le soluté et le solvant, ce qui les rend particulièrement adaptés pour modéliser des environnements complexes, tels que les solvants mixtes ou les interfaces soluté-solvant. Cependant, ce modèle est très gourmand en ressources computationnelles et en temps de calcul. En outre, il nécessite une attention particulière à la préparation du système (boîte de simulation, conditions aux limites...).

II.3.9.2. Modèles implicites

Les modèles de solvant implicites offrent une approche simplifiée de la solvation. Dans ce type de modèle, le solvant est représenté comme un milieu continu, sans prendre en compte les molécules individuelles qui le composent. Le soluté est ainsi placé dans une cavité creusée dans ce milieu diélectrique. Cette simplification présente de nombreux avantages : les calculs sont plus

rapides, l'implémentation est plus facile et l'approche est applicable à une large gamme de systèmes. Ils existent différents modèles dont les plus importants sont :

- Le modèle de blindage conducteur (COSMO) est une méthode de solvation implicite qui simplifie le milieu environnant en le considérant comme un conducteur parfait. Le soluté est ainsi encapsulé dans une cavité où une distribution de charge sur la surface est ajustée de manière à annuler le champ électrique du soluté. Cette approche, bien que simplifiée, offre l'avantage d'être conceptuellement simple et d'entraîner des calculs rapides. Cependant, la nature conductrice du milieu suppose une polarisation instantanée du solvant, ce qui peut limiter la précision du modèle, notamment pour les solvants polaires où les effets de polarisation sont plus complexe (Klamt and Schüürmann 1993).

- Le modèle du Continuum Polarisable (PCM) où la définition précise de la cavité moléculaire, qui englobe le soluté, est un aspect crucial. La forme de cette cavité, qu'elle soit sphérique, ellipsoïdale ou plus complexe, influence significativement les résultats, en particulier pour les molécules dont la forme s'écarte de la sphéricité. Un autre paramètre clé est la permittivité diélectrique du solvant, qui représente sa capacité à se polariser en réponse à un champ électrique. Cette propriété peut varier en fonction de la fréquence et de la température, et des modèles plus sophistiqués peuvent même prendre en compte une variation de la permittivité diélectrique en fonction de la distance à la surface de la molécule. La polarisation du solvant, induite par la présence du soluté, est calculée en résolvant l'équation de Poisson, et différentes méthodes numériques peuvent être employées à cet effet. Enfin, pour une description plus précise des interactions soluté-solvant, il est souvent nécessaire d'inclure des termes supplémentaires dans le modèle PCM afin de prendre en compte les effets non-électrostatiques, tels que les forces de dispersion et l'énergie de cavitation. Ces derniers termes permettent de mieux rendre compte des interactions de van der Waals et de l'énergie requise pour créer la cavité dans le solvant (Tomasi, Mennucci, and Cammi 2005).

- Le modèle IEF-PCM continuum polarisable basé sur le formalisme des équations intégrales une version développée de PCM est reconnue par sa précision et sa flexibilité. Il traite le solvant comme un continuum polarisable et utilise un formalisme d'équation intégrale pour résoudre l'équation de Poisson, ce qui permet une description plus précise des interactions électrostatiques entre le soluté et le solvant. C'est le modèle de choix dans notre étude.

Chapitre III

Etude computationnelle de l'adsorption des acides aminés sur la surface du DLC

Ce chapitre vise à étudier de manière approfondie l'adsorption des acides aminés tels que l'acide aspartique (Asp) et la leucine (Leu) sur des surfaces de DLC présentant une gamme variée de rapports sp^3/sp^2 . Ces acides aminés ont été sélectionnés pour représenter respectivement les régions hydrophobes et hydrophiles de la protéine albumine qui présente un intérêt majeur en raison de son abondance dans le plasma sanguin et de son rôle dans le transport de nombreuses molécules. De plus, l'étude de l'adsorption de ces acides aminés sur les surfaces du DLC est particulièrement pertinente pour comprendre la biocompatibilité des implants, domaines où l'albumine joue un rôle central.

En s'appuyant sur des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous chercherons à identifier les sites d'adsorption préférentiels, à quantifier les énergies d'interaction et à analyser les modifications électroniques induites par l'adsorption. Cette étude permettra de mieux comprendre le rôle du rapport sp^3/sp^2 dans la régulation de la biocompatibilité des DLC et d'identifier les structures optimales pour favoriser l'adhésion cellulaire et la cicatrisation tissulaire.

III.1. Méthodologie de calcul

Cette étude a recours à des simulations numériques pour étudier l'interaction entre des acides aminés et des surfaces de (DLC) présentant différents rapports sp^3/sp^2 . Trois modèles de DLC ont été construits, en utilisant GaussView 6.0.16 software (Frisch et al. 2016), chacun caractérisé par un rapport sp^3/sp^2 distinct (20/80, 52/48 et 76/24) notés DLC₁, DLC₂ et DLC₃ respectivement. Chaque modèle est composé de 25 atomes de carbone arrangés en structures hexagonales et pentagonales, avec des atomes d'hydrogène terminaux.

La leucine (C₆H₁₃NO₂) et l'acide aspartique (C₄H₇NO₄), modèles simplifiés des extrémités de l'albumine, ont été étudiés sous leur forme neutre. L'ensemble des calculs incluant l'optimisation de la structure, le calcul des propriétés électroniques et de l'énergie, ainsi que l'analyse du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et de la densité d'états (DOS) a été effectué à l'aide du logiciel Gaussian 09W, en utilisant la (DFT) avec la fonctionnelle hybride B3LYP et la base de fonctions 6-31G(d). Les structures les plus stables des différentes surfaces DLC et des biomolécules étudiées ont été déterminées en fonction de leur énergie minimale (la plus négative). Ces conformères optimaux ont ensuite servi de point de départ pour simuler le processus d'adsorption. Les figures III.1 et III.2 illustrent la géométrie de ces molécules dans leur état optimisé.

De plus, afin de fournir une description complète des corrélations électroniques à longue distance, la correction de dispersion de Grimme avec la version D3BJ a été utilisée pour les molécules libres et les systèmes (acides aminés/DLC). Ceci inclut un terme de dispersion de London empirique dans l'énergie totale de Kohn-Sham pour décrire les interactions faibles entre fragments, c'est-à-dire les interactions de Van der Waals entre les surfaces et les molécules adsorbées (Grimme, Ehrlich, and Goerigk 2011). Par ailleurs, pour mieux comprendre l'interaction entre les trois surfaces étudiées et les acides aminés dans le corps humain, l'optimisation a été réalisée dans un solvant. Pour cela, l'eau a été choisie comme solvant en utilisant le modèle de continuum polarisé du formalisme de l'équation intégrale (IEFPCM) (Tomasi, Mennucci, and Cammi 2005).

Afin d'approfondir notre compréhension des interactions intermoléculaires au sein des systèmes étudiés (acides aminés/DLC), nous avons mené une analyse détaillée à l'aide de deux

méthodes complémentaires : (i) l'analyse des orbitales moléculaires naturelles (NBO) et (ii) la théorie des atomes dans les molécules (AIM). Cette dernière, implémentée dans le logiciel Multiwfn (Lu and Chen 2012), nous a permis de déterminer les paramètres topologiques caractéristiques des liaisons et des interactions intermoléculaires.

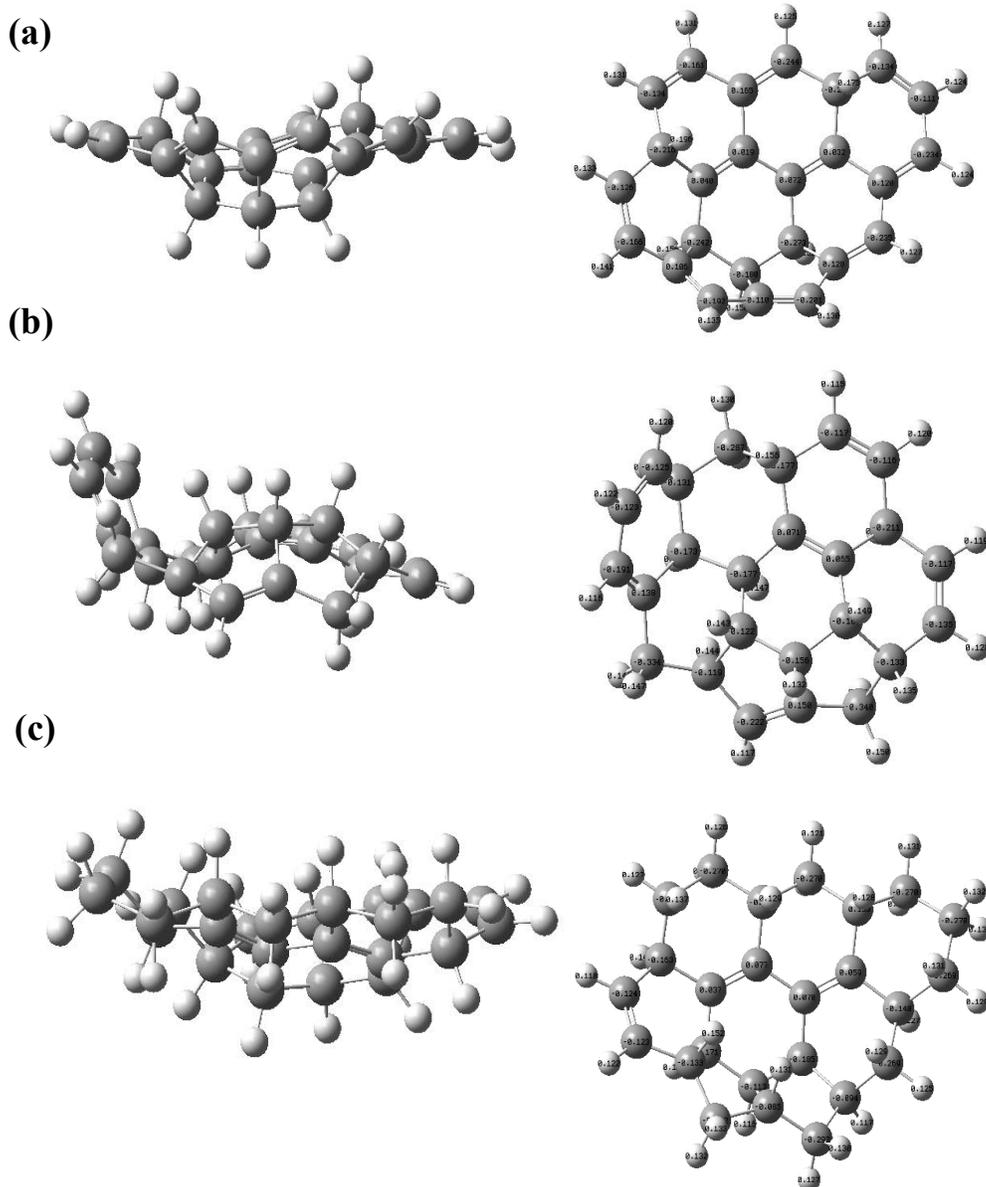


Figure III.1 : Structures optimisées de trois types de carbone type diamant Vues latérale (gauche) et supérieure (droite) : (a) DLC₁, (b) DLC₂, (d) DLC₃ (les sphères grises représentent les atomes de carbone et les sphères blanches représentent les atomes d'hydrogène).

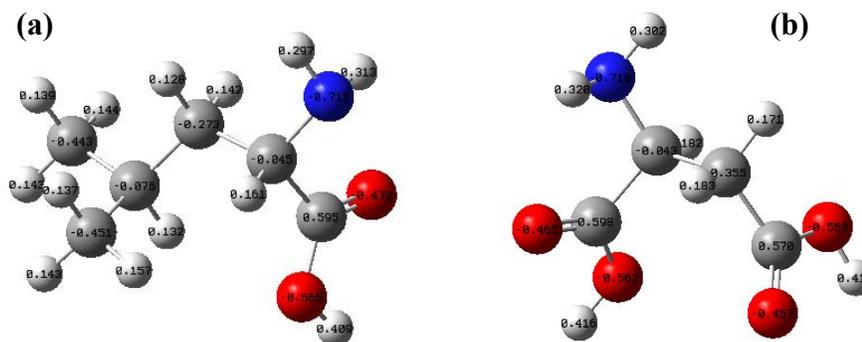


Figure III.2 : Structures optimisées (a) leucine et (b) acide aspartique (les sphères grises représentent les atomes de carbone, les sphères blanches représentent les atomes d'hydrogène, les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène et les sphères bleues représentent les atomes d'azote).

III.2. Résultats et discussion

III.2.1. Analyse de potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

L'analyse du potentiel électrostatique moléculaire est devenue un outil incontournable en chimie computationnelle, elle permet d'identifier les régions d'une molécule qui sont riches en électrons (régions électrophile) et celles qui sont pauvres en électrons (régions nucléophile). Ces informations sont cruciales pour comprendre la réactivité chimique d'une molécule, prédire les sites d'attaque préférentiels pour les réactifs et étudier les mécanismes réactionnels.

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) offre une représentation visuelle de la distribution de la charge électrique à la surface d'une molécule. En attribuant des couleurs spécifiques aux différentes valeurs du MEP, on obtient une carte du potentiel qui permet d'identifier rapidement les différentes régions de la molécule. Le rouge indique généralement les zones riches en électrons, où les molécules sont susceptibles d'attirer des espèces positives (électrophiles). À l'inverse, le bleu signale les régions pauvres en électrons, attirant les espèces négatives (nucléophiles). Une couleur intermédiaire, comme le vert, correspond à des zones de potentiel électrostatique neutre.

L'analyse des cartes de potentiel électrostatique moléculaire (MEP) des surfaces de DLC₁, DLC₂ et DLC₃ (Figure III. 3) révèle une distribution caractéristique de la charge électronique. Les

régions négatives, associées à une densité électronique élevée, sont principalement concentrées autour des liaisons C=C, témoignant du caractère électro-négatif des atomes de carbone impliqués dans cette double liaison. A contrario, les régions positives, où la densité électronique est plus faible, sont localisées autour des atomes d'hydrogène, présentant un caractère électropositif.

Concernant les molécules des acides aminés, l'analyse des cartes MEP met en évidence un comportement attendu où les atomes d'oxygène et d'azote, reconnus pour leur électro-négativité, présentent des régions de potentiel électrostatique négatif marqué. Ces résultats sont en accord avec la littérature scientifique (Lakhera, Rana, and Devlal 2022) et fournissent une base solide pour comprendre les interactions potentielles entre les surfaces de DLC et les molécules d'acides aminés, notamment en termes de sites d'adsorption préférentiels.

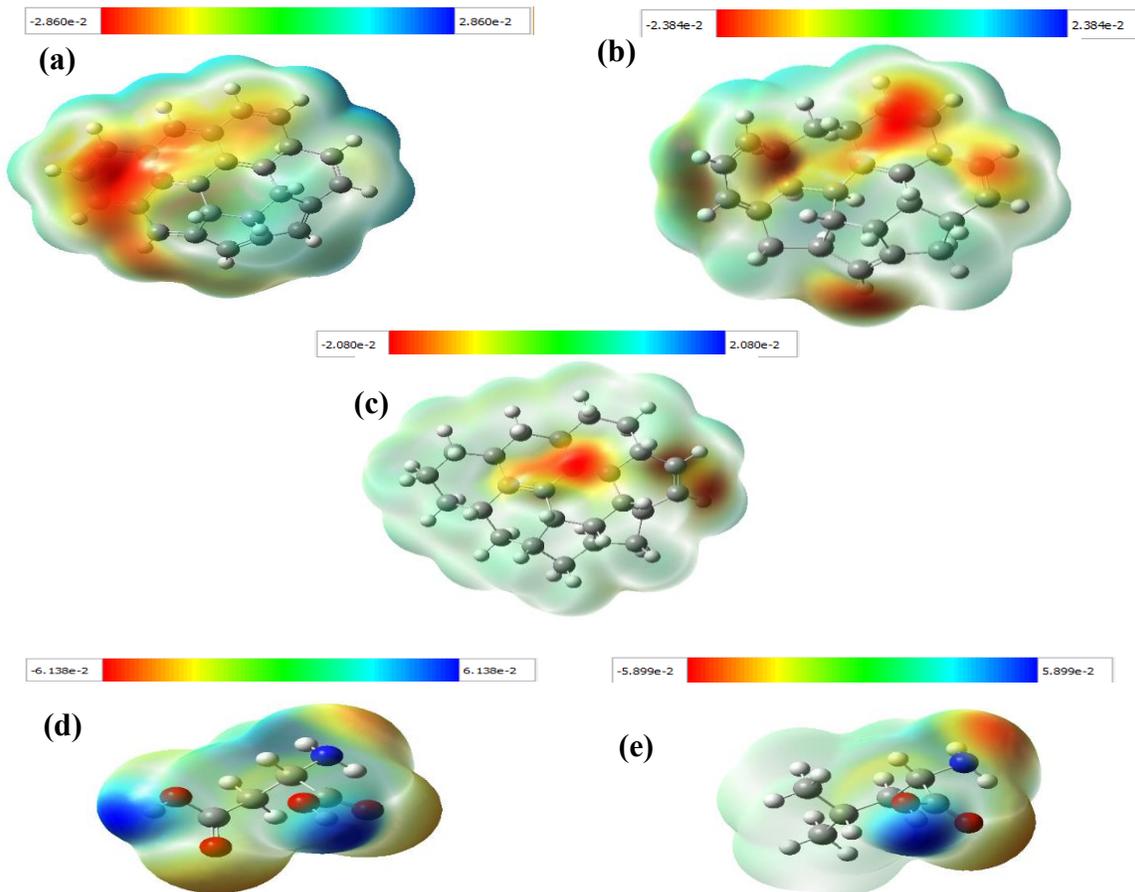


Figure III.3: Potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de : (a) DLC1, (b) DLC2, (c) DLC3, (d) Asp, (e) Leu.

III.2.2. Calcul des orbitales frontières et des descripteurs de réactivités globales

Afin de mieux comprendre la réactivité chimique des molécules étudiées, nous avons analysé leurs propriétés électroniques. Ces propriétés sont étroitement liées à la distribution des électrons au sein de la molécule et influencent directement sa capacité à interagir avec d'autres espèces chimiques.

Les orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) (Figure III.4) jouent un rôle crucial dans les réactions chimiques. La dernière orbitale occupée, HOMO, est associée au potentiel d'ionisation (I) de la molécule, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour arracher un électron. La première orbitale vacante, LUMO, est liée à l'affinité électronique (A), qui quantifie la facilité avec laquelle une molécule peut accepter un électron. Le gap énergétique (ΔE_g) entre ces deux orbitales est un indicateur de la stabilité chimique. Une molécule caractérisée par un faible ΔE_g se distingue par une grande réactivité chimique et une faible stabilité cinétique. À l'inverse, une molécule stable présente un ΔE_g élevé. Les calculs sont effectués à l'aide des équations ci-dessous et les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.

$$A = -E_{LUMO} \quad (III.1)$$

$$I = -E_{HOMO} \quad (III.2)$$

$$\Delta E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (III.3)$$

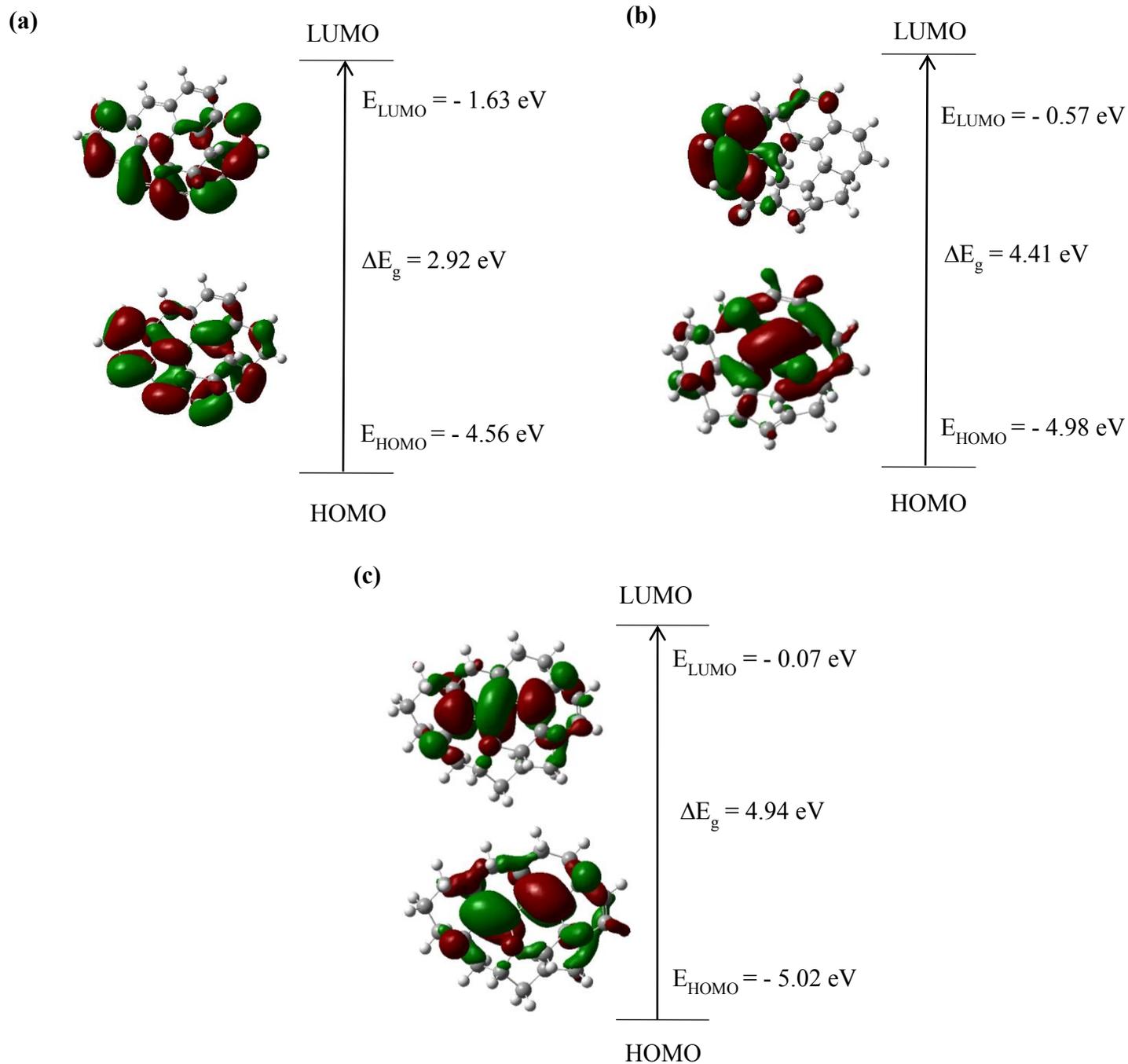


Figure III.4 : Les Orbitales moléculaires frontières de trois substrats (a) DLC₁, (b) DLC₂, (c) DLC₃.

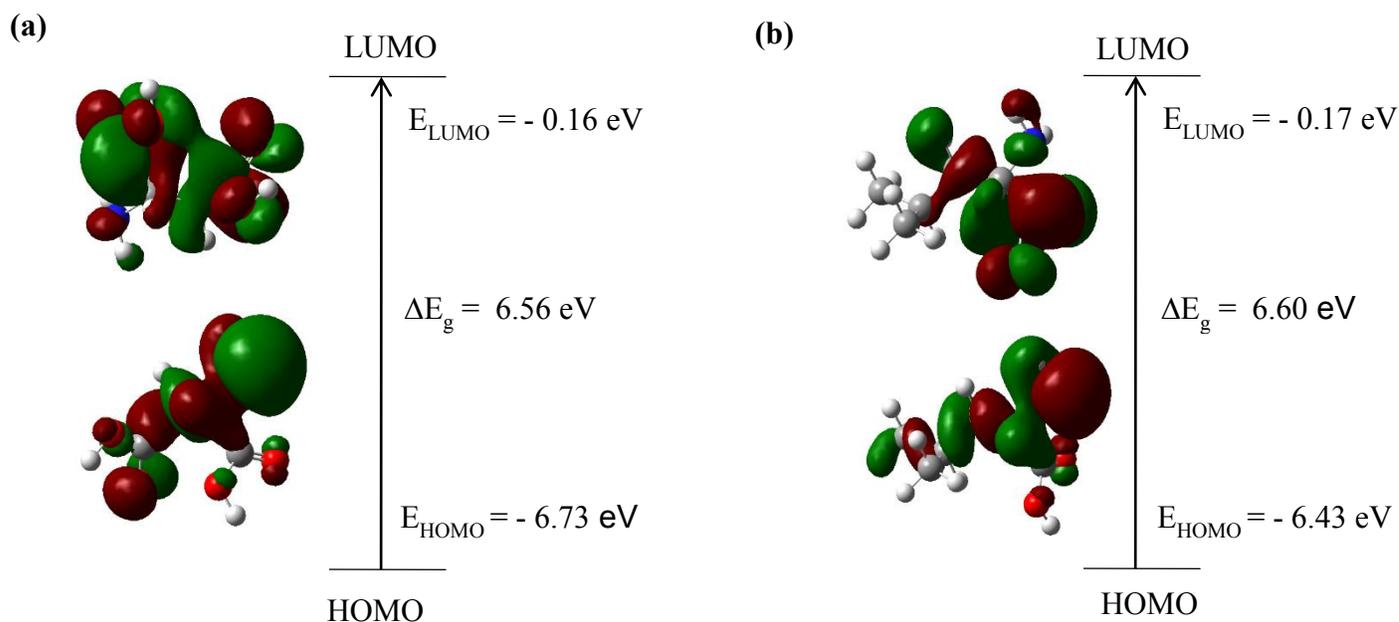


Figure III.5 : les Orbitales moléculaires frontières des acides aminés (a) acide aspartique (b) leucine.

Tableau III.1: Valeurs des énergies électroniques de DLC₁, DLC₂, DLC₃, Asp et Leu.

Vide					
Composés	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_g (eV)	I (eV)	A (eV)
DLC ₁	-4.56	-1.63	2.92	4.56	1.63
DLC ₂	-4.98	-0.57	4.41	4.98	0.57
DLC ₃	-5.02	-0.07	4.94	5.02	0.07
Asp	-6.73	-0.16	6.56	6.73	0.16
Leu	-6.43	0.17	6.60	6.43	-0.17
Solvant					
DLC ₁	-4.71	-1.76	2.95	4.71	1.76
DLC ₂	-5.03	-0.63	4.39	5.03	0.63
DLC ₃	-5.08	-0.13	4.94	5.08	0.13
Asp	-6.81	-0.21	6.60	6.81	0.21
Leu	-6.63	0.08	6.71	6.63	-0.08

Dans les deux milieux (vide/solvant) les résultats montrent que DLC₁ présente le plus faible gap énergétique (2.92eV/2.95eV), ce qui suggère une instabilité chimique relative par rapport aux autres molécules étudiées. En effet, une faible valeur de ΔE_g indique une plus grande facilité à gagner ou à perdre un électron, favorisant ainsi les réactions chimiques. À l'inverse, Leu, avec le

gap énergétique le plus élevé (6.60 eV/ 6.71 eV), apparaît comme la molécule la plus stable chimiquement. De plus, DLC₁ possède le potentiel d'ionisation le plus bas (4.56 eV/ 4.71 eV), ce qui signifie qu'il est plus facile d'arracher un électron à cette molécule. Concernant l'affinité électronique, c'est Leu qui présente la valeur la plus faible (-0.17 eV/ -0.08eV), indiquant une moindre tendance à capturer un électron. Bien que les tendances générales soient similaires dans le vide et dans le solvant, les valeurs absolues des gaps énergétiques, des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques sont légèrement modifiées par la présence du solvant, suggérant des interactions moléculaires complexes qui peuvent influencer la réactivité chimique.

III.2.3. Calcul des descripteurs quantiques

Afin de mieux comprendre le comportement chimique des molécules étudiées, nous avons calculé divers descripteurs de chimie quantique, à savoir le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), la dureté (η), la mollesse (S) et l'électrophilicité (ω). Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III.2. Ces descripteurs, ont été calculés à partir des équations suivantes

$$\mu = -\frac{(I + A)}{2} \quad (III.4)$$

$$\chi = \frac{(I + A)}{2} \quad (III.5)$$

$$\eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \quad (III.6)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (III.7)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (III.8)$$

Où : E_{HOMO} et E_{LUMO} représentent respectivement les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Ces descripteurs permettent de déterminer avec précision comment la réactivité chimique varie en fonction de la structure moléculaire.

En examinant les valeurs du potentiel chimique, les résultats obtenus montrent que la molécule (Asp) présente la valeur la plus négative ($\mu = -3,44$ eV), indiquant sa plus faible tendance

à perdre un électron. Le potentiel chimique est une mesure de la capacité d'une molécule à gagner ou à perdre des électrons. Une valeur négative indique une tendance à gagner des électrons.

Aussi, il convient de noter que la dureté (η) et la mollesse (S) renseignent sur la polarisabilité moléculaire, attribuant la valeur de dureté la plus faible et la valeur de mollesse la plus élevée à la molécule la plus polarisée, ce qui fait du DLC₁ la molécule la plus polarisée avec ($\eta = 1,46$ et $S = 0,34$). Dans ce cas, DLC₁ est la molécule la plus susceptible de subir des modifications de sa distribution électronique.

Par ailleurs, la molécule d'acide aspartique avec l'électronégativité la plus élevée ($\chi = 3,44$ eV) peut être considérée comme la molécule la plus efficace pour capturer des électrons. En effet une molécule avec une haute électronégativité a une forte tendance à attirer les électrons, ce qui en fait un bon candidat pour former des liaisons chimiques.

Enfin, l'acide aspartique est un meilleur électrophile que la leucine (Leu) en raison de sa valeur d'électrophilicité plus élevée ($\omega = 1,81$ eV). Une valeur élevée d'électrophilicité indique une forte tendance à attaquer des sites riches en électrons dans une réaction chimique. Ainsi, l'acide aspartique est plus susceptible de réagir en tant qu'électrophile que la leucine.

Tableau III.2 : Descripteurs quantiques de DLC₁, DLC₂, DLC₃, Asp et Leu dans le vide et en solution.

Vide					
Composés	μ (eV)	η (eV)	S (eV)	χ (eV)	ω (eV)
DLC₁	-3.10	1.46	0.34	3.10	3.28
DLC₂	-2.77	2.20	0.23	2.77	1.74
DLC₃	-2.54	2.47	0.20	2.54	1.31
Asp	-3.44	3.28	0.15	3.44	1.81
Leu	-3.13	3.30	0.15	3.13	1.48
Solvant					
DLC₁	-3.24	1.47	0.33	3.24	3.56
DLC₂	-2.83	2.19	0.22	2.83	1.82
DLC₃	-2.60	2.19	2.20	0.60	1.37
Asp	-3.51	3.30	0.15	3.51	1.87
Leu	-3.28	1.47	0.15	3.28	1.60

III.2.4. Etude de l'adsorption des acides aminés sur les surfaces DLC

III.2.4.1. Analyse géométrique

Dans le but d'étudier les interactions entre les acides aminés et les surfaces de DLC, différentes orientations des acides aminés ont été explorées tout en maintenant la surface de DLC fixe. Parmi les complexes formés (Asp/DLC₁, Asp/DLC₂, Asp/DLC₃, Leu/DLC₁, Leu/DLC₂, Leu/DLC₃), les structures les plus stables ont été déterminées comme étant celles présentant les énergies minimales. L'absence de fréquences imaginaires dans le calcul des fréquences vibrationnelles a confirmé la nature des minima énergétiques de ces complexes (les fréquences négatives ne représentent pas le minimum mais plutôt un état de transition). L'optimisation géométrique de tous les complexes stables a été réalisée au niveau de théorie B3LYP-D3BJ avec un ensemble de base 6-31G(d). La Figure III.6 illustre les structures optimisées des acides aminés adsorbés sur les surfaces de DLC. Afin d'évaluer l'effet de l'environnement, les optimisations géométriques ont également été effectuées dans le vide et dans un milieu aqueux en utilisant le même niveau de théorie. Il a été constaté que la présence d'eau n'influence pas les géométries des systèmes, mais affecte leurs valeurs énergétiques et, par conséquent, modifie les énergies d'adsorption.

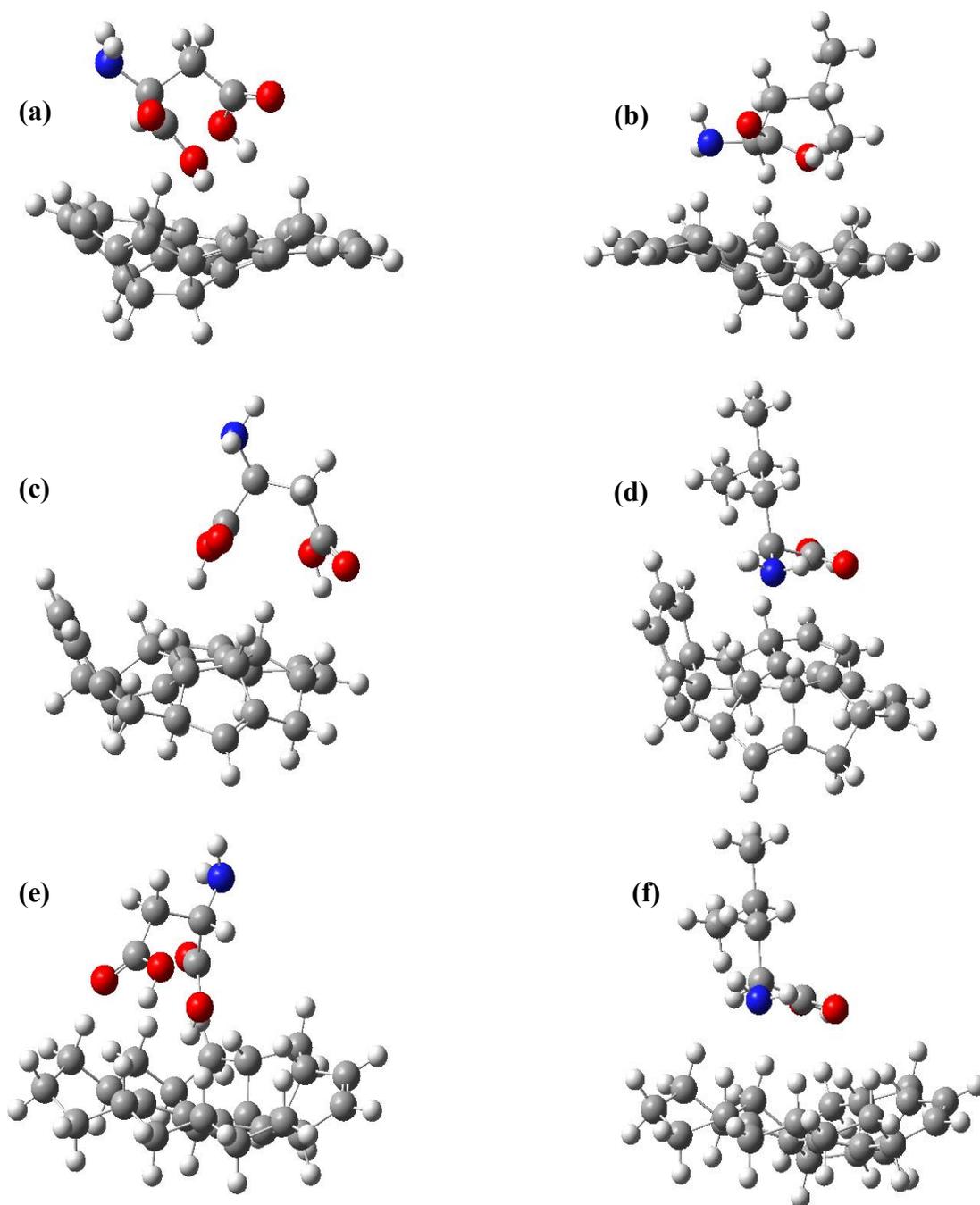


Figure III.6 : Les Géométries optimisées des molécules d'acides aminés adsorbées sur les surfaces de DLC : (a) Asp/DLC₁, (b) Leu/DLC₁, (c) Asp/DLC₂, (d) Leu/DLC₂, (e) Asp/DLC₃, (f) Leu/DLC₃.

III.2.4.2. Calcul des énergies d'adsorption

L'énergie d'adsorption, souvent notée E_{ad} , est une grandeur thermodynamique qui quantifie l'énergie libérée ou absorbée lorsqu'une molécule ou un atome (l'adsorbat) se lie à la surface d'un solide (l'adsorbant). Elle a été calculée selon l'équation suivante :

$$E_{ad} = E_{systeme} - (E_{adsorbant} + E_{adsorbat}) + E_{BSSE} \quad (III.9)$$

Où : $E_{systeme}$ représente l'énergie totale du système composé de l'acide aminé adsorbé sur l'adsorbant (DLC).

$E_{adsorbant}$ correspond à l'énergie totale de l'adsorbant (DLC).

$E_{adsorbat}$ désigne l'énergie totale des acides aminés obtenus à partir de leurs structures optimisées.

E_{BSSE} : représente la correction d'erreur de superposition de la base de données.

Les résultats présentés dans le tableau III.3 révèlent que l'adsorption des acides aminés sur les surfaces DLC est un processus exergonique, favorisé énergétiquement $\Delta E_{ads} < 0$. De plus, nous observons une corrélation entre l'énergie d'adsorption et le rapport sp^3/sp^2 : plus ce rapport est faible, plus l'adsorption est forte. Cette tendance suggère que la surface DLC_1 possède une meilleure affinité pour les acides aminés que DLC_2 et DLC_3 . Cette différence d'affinité peut être attribuée au moment dipolaire plus élevé de DLC_1 (2.01 Debye) comparé à ceux de DLC_2 et DLC_3 (respectivement 0.70 et 0.35 Debye), cela renforce les interactions de Van der Waals entre la surface et les molécules adsorbées. La structure sp^2 de DLC_1 présente une rugosité de surface plus élevée par rapport aux autres hybridations en raison de sa géométrie plane. Cette rugosité accrue augmente la surface disponible pour les interactions avec les adsorbats, offrant ainsi plus d'opportunités pour les forces de van der Waals de contribuer à l'interaction, conduisant à des phénomènes d'adsorption améliorés. Aussi, les molécules avec une hybridation sp^2 présentent des systèmes π conjugués, ce qui entraîne une délocalisation électronique étendue conduisant à des zones de densité électronique accrue (Fig.III.3) qui sont favorables à l'adsorption. D'autre part, la bande interdite du substrat peut avoir un impact sur la densité des états électroniques disponibles pour l'adsorption. Une bande interdite plus petite (Tableau III.1) donne une densité plus élevée d'états disponibles, offrant un plus grand nombre de sites de liaison pour l'adsorption de molécules.

Tableau III.3 : Les énergies d'adsorption (E_{ads}), énergies libres de Gibbs (ΔG), enthalpies (ΔH) et les énergies de solvation (ΔE_{sol}) des acides aminés adsorbés sur des surfaces DLC dans le vide et en phase solvant (kcal/mol).

Systèmes	Vide			
	E_{ads}	ΔG	ΔH	ΔE_{sol}
Asp/DLC₁	-16.33	-6.96	-20.08	-
Leu/DLC₁	-11.95	-3.07	-15.06	-
Asp/DLC₂	-12.68	-2.94	-14.80	-
Leu/DLC₂	-10.56	-3.07	-14.36	-
Asp/DLC₃	-11.43	-4.32	-15.86	-
Leu/DLC₃	-10.18	-0.75	-12.92	-
	Solvant			
Asp/DLC₁	-15.82	-3.03	-16.56	-9.47
Leu/DLC₁	-12.36	-0.31	-11.98	-7.62
Asp/DLC₂	-14.34	-0.65	-13.30	-9.78
Leu/DLC₂	-10.52	0.18	-10.60	-5.48
Asp/DLC₃	-11.48	-0.71	-13.20	-8.09
Leu/DLC₃	-9.66	0.37	-10.25	-4.90

A partir des résultats obtenus, il peut être noté que les valeurs de l'énergie d'adsorption de la molécule Asp, sont légèrement supérieures à celles de la molécule Leu (Fig. III.7). En fait, les forces de van der Waals sont directement proportionnelles à la taille et à la masse des molécules interagissantes (Singla et al. 2016). De plus, le groupe carboxyle de l'Asp peut participer à différents types d'interactions, y compris les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques, augmentant ainsi son potentiel d'adsorption. Ces interactions permettent une liaison plus forte avec les surfaces améliorant les propriétés d'adsorption.

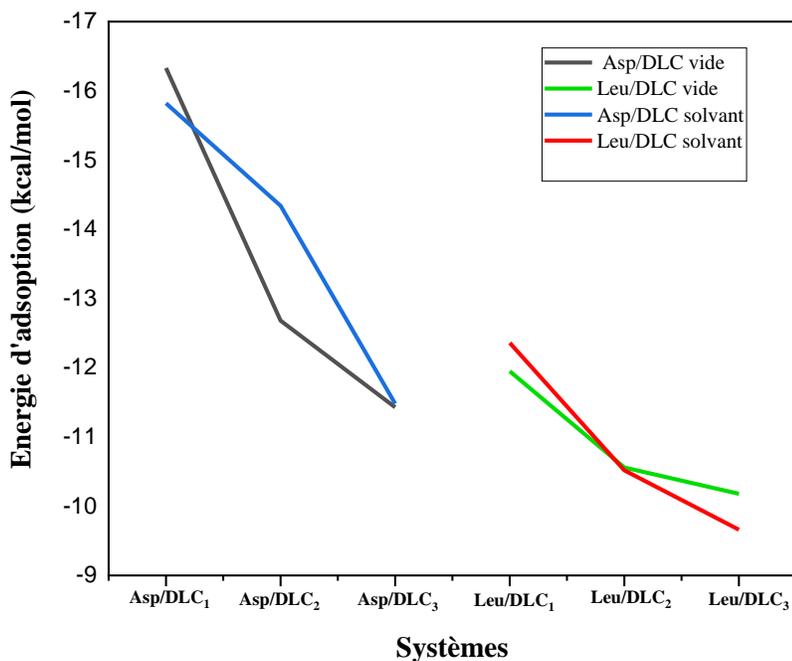


Figure III.7 : La variation de l'énergie d'adsorption des systèmes acides aminés/DLC dans le vide et en phase solvant.

Les calculs de la distance intermoléculaire (D) entre les acides aminés et les différentes surfaces de DLC ont révélé une valeur aux alentours de 3 Å (Tableau III.4). Cette distance est généralement considérée comme trop importante pour la formation d'une liaison covalente, qui implique des distances interatomiques beaucoup plus courtes. De plus, l'analyse des charges partielles des atomes de DLC n'a pas mis en évidence de modifications significatives, confirmant l'absence de transfert d'électrons entre les molécules (Figure III.8).

Ces résultats suggèrent donc que l'adsorption des acides aminés sur les surfaces de DLC est de nature physique, tant dans le vide ou dans le solvant. Ce mode d'adsorption implique des interactions faibles et non directionnelles, telles que les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogènes, plutôt qu'un partage d'électrons caractéristique des liaisons covalentes.

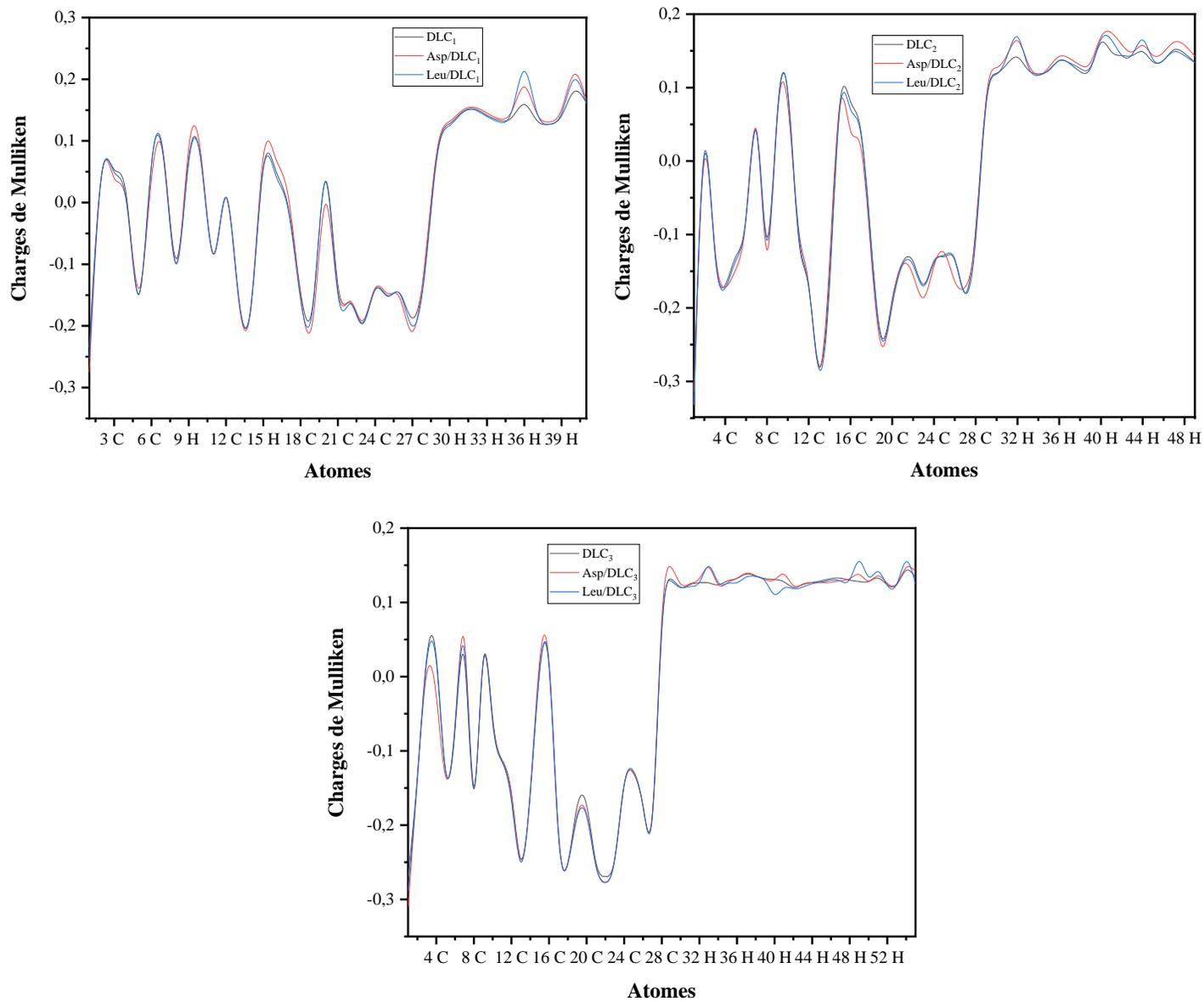


Figure III.8 : Les variations des charges de Mulliken des surfaces DLCs avant et après adsorption.

Tableau III.4 : Les distances intermoléculaires calculées entre les surfaces de DLC et les acides aminés dans le vide et dans le solvant (Å).

Vide						
Asp/DLC ₁						
Interactions intermoléculaires	C ₂₁ -H ₃₆ ...O ₅₂ H ₄₀ ...H ₄₅	C ₂₀ ...H ₅₆ -O ₅₅	C ₆ ...H ₅₄ -O ₅₃	C ₂₇ -H ₄₀ ...O ₅₅	C ₈ -H ₉ ...O ₅₁	C ₄ ...O ₅₃
Distances	2.55 4.07	2.39	2.29	2.31	2.73	3.05
Leu/ DLC ₁						
Interactions intermoléculaires	N ₄₂ ...H ₃₆ -C ₂₁	O ₆₂ ...H ₄₀ -C ₂₇	C ₄₄ -H ₄₅ ...C ₄	H ₅₇ ...C ₁₃ -H ₁₅	H ₅₇ ...H ₄₀ -C ₂₇	O ₆₂ ...C ₂₀
Distances	2.18	2.27	3.05	2.95	2.30	3.20
Asp/DLC ₂						
Interactions intermoléculaires	C ₃₃ ...H ₁₃ -O ₁₂	C ₃₀ -H ₄₈ ...O ₁₀	H ₄₈ ...C ₉	C ₄₂ ...H ₁₅ -O ₁₄	C ₂₈ -H ₆₂ ...O ₁₁	
Distances	2.24	2.56	2.64	2.41	2.45	
Leu/ DLC ₂						
Interactions intermoléculaires	O ₅₉ ...H ₃₂ -C ₁₄ H ₅₃ ...C ₂₄	O ₇₀ ...H ₄₄ -C ₂₀ H ₆₅ ...H ₃₈ -C ₂₂	N ₅₀ ...H ₄₁ -C ₅	N ₅₀ ...H ₃₁ -C ₁₁	H ₆₃ ...H ₂₉ -C ₂₄	O ₇₀ ...C ₁₈
Distances	2.33 2.92	2.32 2.46	2.63	2.88	2.71	3.17
Asp/DLC ₃						
Interactions intermoléculaires	C ₂₂ -H ₂₉ ...O ₆₆ C ₁₀ -H ₄₀ ...H ₆₈	C ₂₀ -H ₃₃ ...O ₆₆ C ₄ ...H ₆₈ -O ₆₇	C ₁ -H ₇ ...O ₆₇	C ₁₂ -H ₅₄ ...O ₆₇	C ₁₀ -H ₄₀ ...O ₆₇	C ₁₉ -H ₄₉ ...O ₆₇
Distances	2.70 2.19	2.41 2.26	2.39	2.89	2.74	2.45
Leu/ DLC ₃						
Interactions intermoléculaires	N ₅₅ ...H ₄₉ -C ₁₉ H ₅₈ ...C ₃	N ₅₅ ...H ₃₃ -C ₂₀ H ₇₀ ...H ₇ -C ₁	O ₇₅ ...H ₅₄ -C ₁₂ H ₇₀ ...H ₄₀ -C ₁₀	O ₆₄ ...H ₅₁ -C ₂₇	H ₇₆ ...C ₂₄	C ₆₀ ...H ₄₉ -C ₁₉
Distances	2.81 3.23	2.47 2.67	2.17 2.09	2.69	2.91	2.61
Solvant						
Asp/DLC ₁						
Interactions Intermoléculaires	C ₁₉ -H ₃₆ ...O ₅₂ H ₄₀ ...H ₄₅	C ₂₀ ...H ₅₆ -O ₅₅ C ₁₃ ...O ₅₁	C ₈ ...H ₅₄ -O ₅₃	C ₁₆ ...O ₅₃	C ₂₇ -H ₄₀ ...O ₅₃	C ₂₇ -H ₄₀ ...O ₅₅
Distances	2.36 2.35	2.33 3.36	2.19	3.25	2.86	2.54
Leu/ DLC ₁						
Interactions intermoléculaires	N ₄₂ ...H ₃₆ -C ₂₁ H ₅₅ ...H ₁₅ -C ₁₃	O ₆₂ ...H ₄₀ -C ₂₇ H ₄₅ ...C ₁₇	N ₄₂ -H ₆₁ ...C ₁ H ₄₅ ...C ₈	O ₆₂ ...C ₂₀	H ₅₇ ...H ₄₀ -C ₂₇	H ₅₇ ...C ₂₅
Distances	2.42 2.48	2.28 2.96	2.55 3.50	3.34	2.20	2.93

Asp/DLC ₂						
Interactions intermoléculaires	C ₃₃ ···H ₁₃ -O ₁₂	C ₃₀ -H ₄₈ ···O ₁₀	C ₄₂ ···H ₁₅ -O ₁₄	C ₂₈ -H ₆₂ ···O ₁₁	H ₄₈ ···O ₁₁	
Distances	2.23	2.57	2.38	2.55	2.77	
Leu/ DLC ₂						
Interactions intermoléculaires	O ₅₉ ···H ₃₂ -C ₁₄	O ₇₀ ···H ₄₄ -C ₂₀	N ₅₀ ···H ₄₁ -C ₅	H ₆₃ ···H ₂₉ -C ₂₄	H ₅₃ ···C ₂₂	
Distances	2.38 2.41	2.38	2.66	2.80	2.83	
Asp/DLC ₃						
Interactions intermoléculaires	C ₂₂ -H ₂₉ ···O ₆₆	C ₂₀ -H ₃₃ ···O ₆₆	C ₁ -H ₇ ···O ₆₅	C ₁₂ -H ₅₄ ···O ₆₇	C ₁₀ -H ₄₀ ···O ₆₅	C ₄ ···H ₆₈ -O ₆₇
Distances	2.84 2.19	2.46	2.43	2.85	2.70	2.27
Leu/ DLC ₃						
Interactions intermoléculaires	N ₅₅ ···H ₃₃ -C ₂₀	N ₅₅ ···H ₄₉ -C ₁₉	C ₆₀ ···H ₄₉ -C ₁₉	O ₆₄ ···H ₅₁ -C ₂₇	O ₇₅ ···H ₅₁ -C ₂₇	O ₇₅ ···H ₅₄ -C ₁₂
Distances	2.51 2.08	2.83 3.22	2.65	2.83	2.84	2.23

III.2.4.3. Calcul de l'énergie de solvation

Afin d'évaluer la solubilité et la stabilité des structures complexes étudiées dans un environnement aqueux, nous avons procédé au calcul de l'énergie de solvation. Cette grandeur énergétique quantifie l'énergie libérée ou absorbée lors de la dissolution d'une substance dans un solvant, en l'occurrence l'eau. L'énergie de solvation ($\Delta E_{\text{solvation}}$) a été déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta E_{\text{solvation}} = E_{\text{sol}} - E_{\text{vide}} \quad (\text{III. 10})$$

Où : E_{sol} : représente l'énergie totale du système lorsque les complexes sont immergés dans un milieu aqueux, c'est-à-dire lorsqu'ils sont solvatés.

E_{vide} : correspond à l'énergie totale du système dans le vide, en l'absence de toute molécule d'eau.

Les résultats présentés dans le tableau III.3 montrent que les valeurs de $\Delta E_{\text{solvation}}$ sont négatives pour tous les complexes étudiés et elles sont variées entre -4.90 et -9.78 kcal/mol. Un signe négatif de l'énergie de solvation indique que le processus de solvation est exothermique,

c'est-à-dire qu'il libère de l'énergie. Cela signifie que les complexes sont thermodynamiquement favorisés en solution aqueuse, et que leur dissolution est spontanée. En d'autres termes, Les complexes présentent une bonne stabilité en milieu aqueux.

De plus, nous avons observé que les acides aminés adsorbés sur la surface DLC₁ présentent une énergie de (-9.47 et -7.62 kcal/mol pour l'Asp et Leu respectivement). Ce résultat suggère que ces complexes forment des interactions très fortes avec l'eau, renforçant ainsi leur stabilité en milieu aqueux. Cette propriété est particulièrement intéressante dans le contexte de l'utilisation du DLC₁ comme nanoporteur, car elle favorise la solubilité et la biocompatibilité des complexes en milieu biologique (Kamel et al. 2020).

III.2.4.4. Calcul des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques liés aux changements d'état constituent un autre aspect important des études d'adsorption. Ils sont particulièrement utiles pour évaluer la stabilité structurale des composés et la possibilité de réactions spontanées. Les variations d'enthalpie (ΔH) et d'énergie libre de Gibbs (ΔG) à une pression de 1 atm et une température de 298,14 K ont été calculées pour étudier la stabilité thermodynamique des complexes obtenus (acides aminés/DLC), à partir des résultats des calculs de la fréquence de vibration dans le vide et en milieu aqueux en utilisant les équations ci-dessous :

$$\Delta G = G_{systeme} - (G_{adsorbant} + G_{adsorbat}) \quad (III.11)$$

$$\Delta H = H_{systeme} - (H_{adsorbant} + H_{adsorbat}) \quad (III.12)$$

Pour tous les complexes étudiés, on observe que les valeurs calculées de ΔH , reportées dans le tableau III.3, sont négatives en raison du caractère exothermique du processus d'adsorption. Par conséquent, l'adsorption des acides aminés sur toutes les surfaces de DLC s'accompagne du dégagement de chaleur. De plus, les valeurs négatives de ΔG indiquent que le processus d'adsorption est spontané. En outre, les résultats montrent que l'adsorption d'acides aminés sur DLC₁ présente des valeurs de ΔG et ΔH plus élevées que l'adsorption sur DLC₂ et DLC₃. Cela signifie que l'adsorption de ces acides aminés sur le substrat DLC₁ est thermodynamiquement plus avantageuse.

III.2.4.5. L'analyse de la densité d'état (DOS)

La densité d'états (DOS) est souvent considérée comme un aspect crucial dans la détermination des propriétés des matériaux. Afin de confirmer la nature physique du processus d'adsorption, les variations des valeurs de la bande interdite (ΔE_g) pour différents complexes ont été examinées à l'aide de diagrammes de (DOS) (Figure III.9) générés par le logiciel GaussSum (O'boyle, Tenderholt, and Langner 2008).

L'analyse de (DOS) a permis d'étudier l'influence de l'adsorption d'acides aminés (Asp et Leu) sur les propriétés électroniques des différents substrats DLC. Bien que les variations globales des énergies du gap soient généralement non significatives, une analyse plus fine des variations des énergies du gap pour les substrats DLC après adsorption des molécules Asp et de Leu révèle des comportements distincts selon le type de molécule et de substrat. Pour DLC₁, une légère diminution de l'énergie gap est observée après adsorption. Cette diminution est plus prononcée avec la Leu (de 2.92 eV à 2.82 eV) qu'avec l'Asp (de 2.92 eV à 2.89 eV), ce qui suggère que la Leu introduit de nouveaux états électroniques augmentant ainsi potentiellement la conductivité du matériau. Concernant le substrat DLC₂, l'Asp entraîne une légère augmentation de l'énergie du gap (de 4.41 eV à 4.68 eV), indiquant une stabilisation des bandes électroniques qui pourrait réduire la conductivité, tandis que la Leu diminue l'énergie du gap à 4.30 eV, favorisant une augmentation possible de la conductivité. Pour le substrat DLC₃, une diminution de l'énergie du gap est observée après adsorption pour les deux molécules, avec un effet plus marqué pour la Leu (de 4.94 eV à 4.72 eV) que pour l'Asp (de 4.94 eV à 4.89 eV). Globalement, l'Asp tend à maintenir ou à augmenter l'énergie du gap pour le substrat DLC₂ tout en le réduisant pour DLC₁ et DLC₃, ce qui reflète une interaction variable selon le substrat. En revanche, la Leu montre un effet plus cohérent de réduction de l'énergie du gap sur tous les substrats, introduisant probablement plus d'états électroniques augmentant potentiellement la conductivité des substrats DLC, particulièrement pour DLC₁ et DLC₃. Ces observations indiquent que la Leu pourrait être plus efficace que l'Asp pour réduire l'énergie du gap et améliorer les propriétés électroniques des substrats DLC. L'étude de l'influence du solvant sur le processus d'adsorption a révélé des observations similaires à ceux obtenus dans le vide, comme le montre le tableau III.5.

Tableau III.5 : Évolution des énergies HOMO, LUMO et l'énergie du gap (ΔE_g) des surfaces de DLC après adsorption dans le solvant.

Système	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_g (eV)
DLC ₁	-4.71	-1.76	2.95
DLC ₂	-5.03	-0.63	4.39
DLC ₃	-5.08	-0.13	4.94
Asp/DLC ₁	-4.81	-1.88	2.92
Leu/DLC ₁	-4.62	-1.73	2.89
Asp/DLC ₂	-5.39	-0.70	4.69
Leu/DLC ₂	-4.98	-0.65	4.33
Asp/DLC ₃	-5.29	-0.38	4.91
Leu/DLC ₃	-5.05	-0.14	4.90

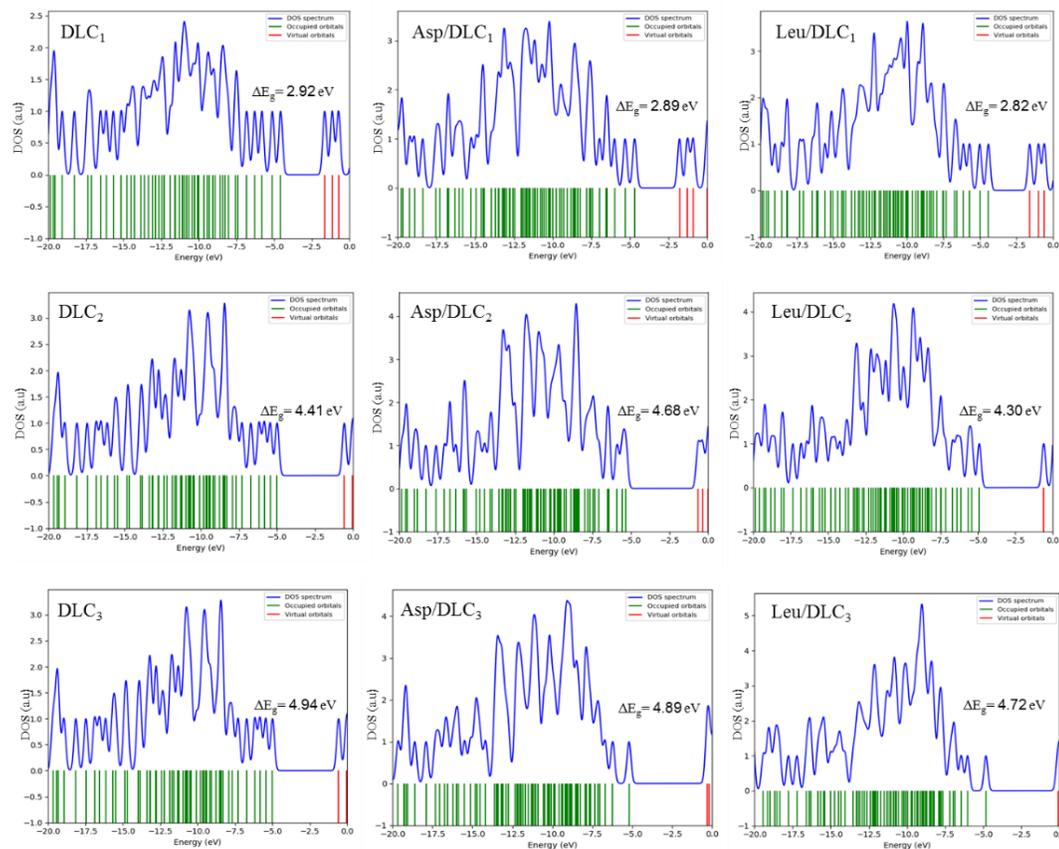


Figure III.9 : Courbes des densités d'états (DOS) des DLC purs et des DLC après adsorption.

III.2.4.6. L'analyse IR

La spectroscopie infrarouge est un outil essentiel pour déterminer la structure chimique des matériaux en identifiant les différents modes de vibration associés aux diverses liaisons chimiques. L'apparition, la disparition, l'intensité et le déplacement des bandes caractéristiques des spectres de vibration IR fournissent des informations précieuses sur le comportement de l'adsorption entre les molécules et les surfaces. La figure III.10 présente une analyse comparative des spectres de vibration IR des acides aminés libres et de leurs complexes de surface correspondants.

La comparaison entre les spectres IR des molécules libres et de leur complexe correspondant (Asp/DLC_s et Leu/DLC_s) met en évidence des déplacements de la fréquence et des variations de l'intensité des bandes caractéristiques. Les spectres infrarouges de DLC pur révèlent la présence de deux types de liaisons C-H. Les bandes vers 3100 cm⁻¹ sont caractéristiques des liaisons C-H sp², indiquant la présence de structures aromatiques ou de motifs similaires au graphène. Les bandes vers 2900-3000 cm⁻¹ sont attribuées aux liaisons C-H sp³. L'intensité relative de ces deux types de bandes est directement liée au rapport sp³/sp² dans le DLC, offrant ainsi une indication quantitative de la nature de l'hybridation du carbone.

Pour les spectres IR des acides aminés, on observe la présence de bandes d'absorption caractéristiques à des vibrations d'élongation des liaisons O-H, C=O et N-H. Les bandes O-H sont observées à 3680 et 3688 cm⁻¹ pour l'Asp, et à 3671 cm⁻¹ pour la Leu. Les vibrations des liaisons C=O et N-H apparaissent respectivement à 1845 et 1677 cm⁻¹ pour l'Asp, et à 1853 et 1674 cm⁻¹ pour la Leu.

L'étude des complexes Asp/DLC révèle un déplacement des bandes O-H de l'acide aspartique vers des fréquences plus basses (de 3688 et 3680 cm⁻¹ à 3593 et 3583 cm⁻¹), indiquant des interactions faibles avec le DLC. De plus, l'adsorption de la leucine s'accompagne d'une intensification des bandes C-H du DLC, attribuable à la formation probable de liaisons hydrogène. Le caractère physique de ces interactions est confirmé par l'absence de nouvelles bandes dans les spectres.

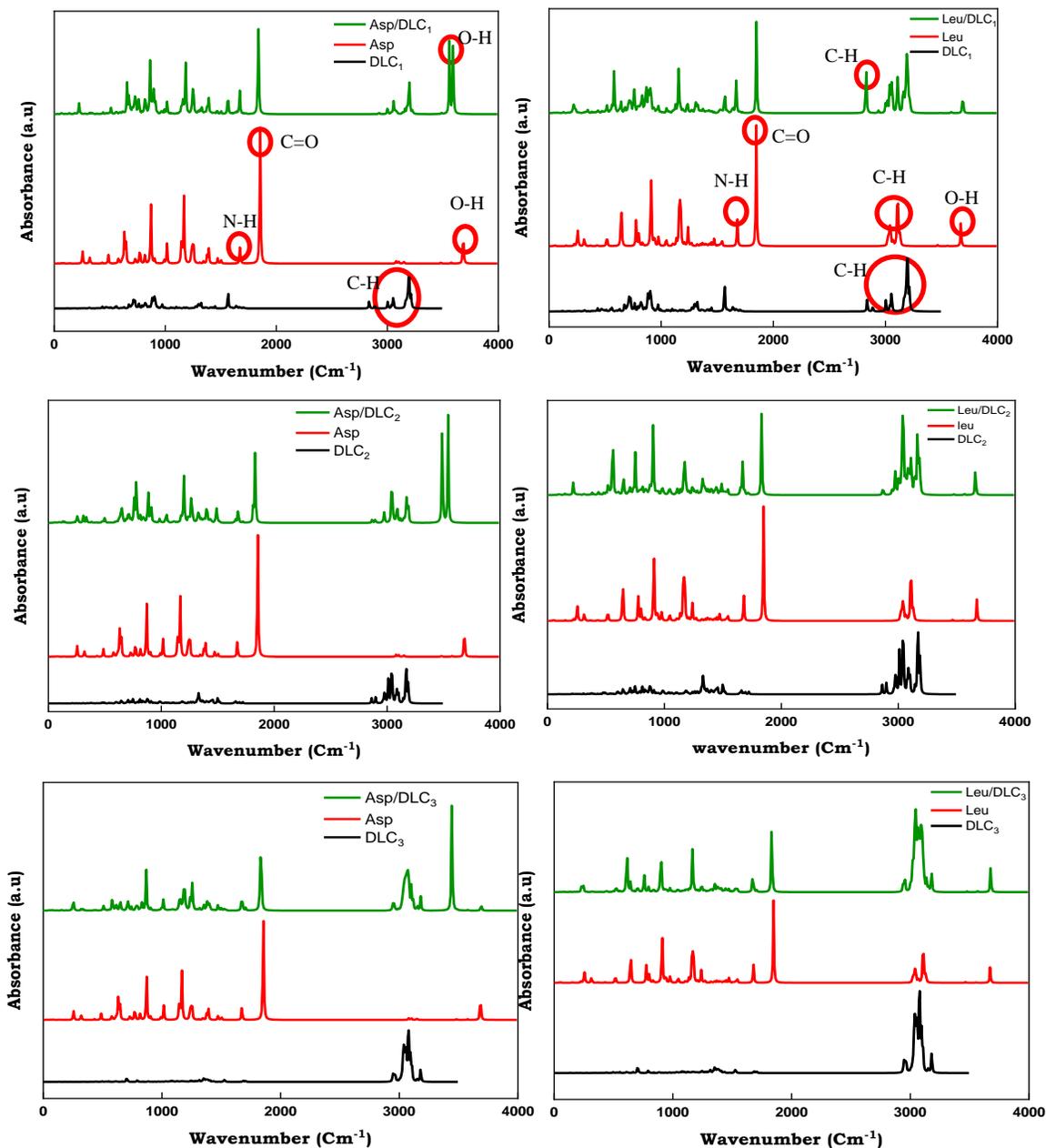


Figure III.10 : Spectres IR des molécules libres et des complexes après adsorption.

III.2.4.7. Analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO)

L'analyse des orbitales naturelles de liaisons (NBO) est une méthode de calcul qui permet d'étudier en profondeur la délocalisation électronique au sein des molécules. Elle met en évidence les interactions entre les orbitales occupées (donneuses) et les orbitales inoccupées (accepteuses),

révélant ainsi les transferts de charge qui stabilisent les systèmes moléculaires (Reed, Curtiss, and Weinhold 1988).

La délocalisation des orbitales, un phénomène fondamental en chimie, trouve son explication dans l'énergie de stabilisation associée à ces interactions orbitales. Plus précisément, l'intensité de l'interaction entre une orbitale occupée et une orbitale inoccupée est directement proportionnelle à l'énergie de stabilisation, quantifiée par l'énergie de perturbation du second ordre $E^{(2)}$. Ainsi, une valeur élevée de $E^{(2)}$ indique une forte interaction et une délocalisation électronique importante, contribuant à la stabilité globale de la molécule. Cette énergie est estimée par la formule suivante :

$$E^{(2)} = \Delta E = q_i F_{i,j}^2 / (\epsilon_j - \epsilon_i) \quad (III.13)$$

Où : q_i est l'occupation de l'orbitale donneuse, ϵ_i et ϵ_j sont les éléments diagonaux (énergies orbitales) et $F(i,j)$ est l'élément hors-diagonal de la matrice de Fock. Les valeurs des énergies obtenues sont répertoriées dans le tableau III.6.

En se basant sur l'analyse NBO, il est possible d'observer que le plus grand effet de stabilisation se produit entre les orbitales des liaisons C-C des DLC et les orbitales anti-liaisons O-H de l'acide Asp. De plus, ces résultats permettent de déduire que les principales interactions entre tous les DLC et Leu se produisent entre les orbitales de pair libre de N et les orbitales anti-liaisons C-H. Il s'ensuit que les biomolécules jouent des rôles différents : l'acide Asp agit comme un accepteur dans les systèmes Asp/DLC, tandis que Leu est défini comme un donneur dans les systèmes Leu/DLC.

Il convient également de noter que les valeurs d'énergie de stabilisation du second ordre varient entre 1,19 et 7,53 kcal/mol dans le vide et entre 1,02 et 7,44 kcal/mol en milieu aqueux. Dans le cas de DLC₁, le fort effet de stabilisation avec l'acide Asp est dû aux fortes interactions orbitales entre les orbitales de liaison π C₁-C₆ et anti-liaison σ^* O₅₃-H₅₄ (4,58 kcal/mol) dans le vide, ainsi qu'entre les orbitales de liaison π C₈-C₁₀ et anti-liaison σ^* O₅₃-H₅₄ (5,53 kcal/mol) en solution.

Enfin, dans le cas de Leu, la délocalisation électronique la plus prononcée se produit entre la paire libre Lp N₄₂ et l'orbitale anti-liaison $\sigma^*_{C_{21}-H_{36}}$, correspondant aux valeurs de 7,53 et 6,56 kcal/mol dans le vide et en solution, respectivement.

Tableau III.6 : Énergies de stabilisation des interactions donneur-accepteur les plus importantes entre les DLC et les acides aminés en phase gazeuse et en solution.

Systèmes	Vide			Solvant		
	Donneur	Accepteur	E ⁽²⁾ kcal/mol	Donneur	Accepteur	E ⁽²⁾ kcal/mol
Asp/ DLC ₁	π C ₁ -C ₆	σ^* O ₅₃ -H ₅₄	4.58	π C ₈ -C ₁₀	σ^* O ₅₃ -H ₅₄	5.53
	π C ₁₉ -C ₂₀	σ^* O ₅₅ -H ₅₆	3.81	π C ₁₉ -C ₂₀	σ^* O ₅₅ -H ₅₆	5.17
Leu/ DLC ₁	Lp N ₄₂	$\sigma^*_{C_{21}-H_{36}}$	7.53	Lp N ₄₂	$\sigma^*_{C_{21}-H_{36}}$	6.56
Asp/ DLC ₂	π C ₃₂ -C ₃₃	σ^* O ₁₂ -H ₁₃	6.56	π C ₃₂ -C ₃₃	σ^* O ₁₂ -H ₁₃	7.44
	π C ₄₁ -C ₄₂	σ^* O ₁₄ -H ₁₅	5.10	π C ₄₁ -C ₄₂	σ^* O ₁₄ -H ₁₅	5.72
Leu/ DLC ₂	π C ₅₅ -C ₅₉	σ^* C ₁₄ -H ₃₂	1.44	π C ₅₅ -C ₅₉	σ^* C ₁₄ -H ₃₂	1.28
	Lp N ₅₀	σ^* C ₅ -H ₄₁	1.31	Lp N ₅₀	σ^* C ₅ -H ₄₁	1.47
	Lp O ₇₀	σ^* C ₂₀ -H ₄₄	1.19	Lp O ₇₀	σ^* C ₂₀ -H ₄₄	1.02
Asp/ DLC ₃	π C ₃ -C ₄	σ^* O ₆₇ -H ₆₈	6.70	π C ₃ -C ₄	σ^* O ₆₇ -H ₆₈	6.66
Leu/ DLC ₃	Lp N ₅₅	σ^* C ₂₀ -H ₃₃	1.40	Lp N ₅₅	σ^* C ₂₀ -H ₃₃	2.05
	Lp N ₅₅	σ^* C ₁₉ -H ₄₉	1.54	Lp O ₇₅	σ^* C ₁₂ -H ₅₄	2.92

III.2.4.8. Analyse des atomes dans les molécules (AIM)

L'approche de la théorie quantique des atomes dans les molécules (AIM) constitue un outil précieux pour examiner la nature des interactions intra- et intermoléculaires. Cette méthode permet d'étudier en détail les interactions atomiques au niveau des points critiques de liaison (BCPs) dans divers systèmes moléculaires. Elle est particulièrement efficace pour caractériser et quantifier les liaisons hydrogène, en s'appuyant sur une gamme de paramètres topologiques issus des points critiques de liaison, tels que la densité électronique ρ , le laplacien $\nabla^2\rho$ de cette densité, la densité de l'énergie cinétique des électrons (G), ainsi que la densité de l'énergie électronique totale H .

Les valeurs de $\rho(r)$ permettent de distinguer les différents types de liaisons. En effet, pour les liaisons covalentes, $\rho(r)$ est généralement supérieur à 0.2 a.u, tandis que pour les interactions de type Van der Waals, cette valeur est inférieure à 0.1 a.u. De plus, une valeur positive du Laplacien indique un appauvrissement de charge au point critique de liaison (BCPs), tandis qu'une valeur négative indique une concentration de charge locale caractéristique d'une interaction covalente (Bader 1985).

Ainsi, selon les critères établis par Rozas et al (Rozas, Alkorta, and Elguero 2000), la nature d'une interaction peut être déterminée à partir des valeurs du $(\nabla^2\rho)$ et (H) au point critique de liaison. Une interaction est qualifiée de non covalente si $\nabla^2\rho > 0$ et $H > 0$ (sont de nature électrostatiques), de partiellement covalente si $\nabla^2\rho > 0$ et $H < 0$, et de covalente si $\nabla^2\rho < 0$ et $H < 0$.

Nous avons caractérisé les interactions entre les surfaces de DLC et les acides aminés en effectuant des analyses AIM sur des structures optimisées au niveau B3LYP/6-31(d) à l'aide de Multiwfn (Lu and Chen 2012). Les graphes moléculaires obtenus mettent en évidence l'existence de points critiques de liaisons désignées par des points orange (Figure III.11), témoignant des interactions intermoléculaires non covalentes. Les paramètres topologiques associés, résumés dans le tableau III.7, permettent de préciser la nature de ces interactions.

A partir des résultats obtenus on peut observer que les valeurs de la densité électronique sont comprises entre 0.0029-0.0193 a.u et 0.00235-0.0240 a.u dans le vide et le solvant respectivement. Ces faibles valeurs de la densité électronique ($\rho < 0.1$ a.u) et les valeurs positives de son laplacien indiquent une interaction à couches fermées avec un appauvrissement de la densité électronique internucléaire.

Dans les deux milieux, les interactions stabilisantes observées dans tous les systèmes étudiés sont des liaisons hydrogène faibles de type C–H...O et C–H...N. Cette conclusion est étayée par les valeurs positives des paramètres $\nabla^2\rho$ et H , caractéristiques des interactions non covalentes. Toutefois, dans le vide le complexe Leu/DLC₁, la liaison hydrogène N₄₂...H₃₆ présente un caractère partiellement covalent, indiqué par une valeur négative du paramètre H .

Afin d'estimer la force de l'interaction, l'énergie d'interaction de la liaison hydrogène (E_{int}) est calculée selon la formule suivante (Espinosa, Molins, and Lecomte 1998):

$$E_{int}(\text{a. u.}) = \frac{1}{2}V \sim E_{int}(\text{kcal/mol}) = 313.754V \quad (\text{III.14})$$

Où : V est la densité locale d'énergie potentielle électronique au point critique de liaison (BCP).

Comme indiqué dans le tableau III.7, les valeurs de l'énergie d'interaction varient de -0.37 à -5.15 kcal/mol. Sur la base des résultats obtenus, on peut souligner que l'interaction intermoléculaire la plus forte se produit avec les deux acides aminés et DLC₁, dans le vide avec les liaisons hydrogène impropres H₄₀...O₅₅ et N₄₂...H₃₆, tandis qu'en phase aqueuse, les liaisons hydrogène impropres H₃₆...O₅₂ et O₆₂...H₄₀ sont les plus fortes pour l'Asp et la Leu, respectivement.

Tableau III.7 : Paramètres topologiques pour les systèmes étudiés.

Système	Vide						
	Contact	ρ	$\nabla^2\rho$	G	V	H	E_{int} kcal/mol
Asp/ DLC ₁	H ₃₆ ...O ₅₂	0.00828	0.04208	0.00607	-0.00533	0.00073	-1.67
	C ₂₀ ...H ₅₆	0.01350	0.05070	0.00919	-0.00786	0.00132	-
	C ₆ ...H ₅₄	0.01360	0.04332	0.01155	-0.01044	0.00111	-
	H ₄₀ ...O ₅₅	0.01369	0.02547	0.01060	-0.01037	0.00022	-3.25
	H ₉ ...O ₅₁	0.00708	0.03062	0.00528	-0.00419	0.00108	-1.31
	C ₄ ...O ₅₃	0.00838	0.02283	0.00665	-0.00565	0.00100	-
	H ₄₀ ...H ₄₅	0.00609	0.02723	0.00436	-0.00302	0.00134	-
Leu/ DLC ₁	N ₄₂ ...H ₃₆	0.00292	0.05852	0.01164	-0.01642	-0.00089	-5.15
	H ₄₅ ...C ₄	0.00446	0.01421	0.00282	-0.00210	0.00072	-
	O ₆₂ ...C ₂₀	0.00659	0.02338	0.00498	-0.00412	0.00086	-
	O ₆₂ ...H ₄₀	0.01473	0.04772	0.01164	-0.01135	0.00028	-3.56
	H ₅₇ ...H ₄₀	0.00537	0.02052	0.00386	-0.00259	0.00126	-
H ₅₇ ...C ₁₃	0.00616	0.01979	0.00391	-0.00289	0.00102	-	
Asp/ DLC ₂	C ₃₃ ...H ₁₃	0.01935	0.05200	0.01237	-0.01174	0.00062	-
	H ₄₈ ...O ₁₀	0.00913	0.03336	0.00714	-0.00594	0.00119	-1.86
	H ₄₈ ...C ₉	0.00720	0.02961	0.00574	-0.00408	0.00165	-
	C ₄₂ ...H ₁₅	0.01398	0.03737	0.00841	-0.00748	0.00092	-
H ₆₂ ...O ₁₁	0.01028	0.03553	0.00825	-0.00716	0.00085	-2.24	

Leu/ DLC₂	H ₂₉ ···H ₆₃	0.00291	0.00961	0.00180	-0.00120	0.00059	-
	H ₃₉ ···H ₆₅	0.00475	0.01675	0.00309	-0.00199	0.00109	-
	C ₂₄ ···H ₅₃	0.00559	0.01522	0.00303	-0.00226	0.00077	-
	O ₇₀ ···H ₄₄	0.01439	0.04843	0.01155	-0.01100	0.00055	-3.45
	O ₇₀ ···C ₁₈	0.00720	0.02580	0.00536	-0.00428	0.00108	-
	O ₅₉ ···H ₃₂	0.01287	0.04199	0.00991	-0.00932	0.00058	-2.92
	N ₅₀ ···H ₄₁	0.00981	0.02944	0.00665	-0.00594	0.00070	-1.86
	N ₅₀ ···H ₃₁	0.00663	0.02201	0.00462	-0.00374	0.00087	-1.17
Asp/ DLC₃	H ₂₉ ···O ₆₆	0.00599	0.02115	0.00440	-0.00351	0.00088	-1.10
	H ₃₃ ···O ₆₆	0.01098	0.03504	0.00819	-0.00762	0.00056	-2.39
	H ₇ ···O ₆₅	0.01185	0.03723	0.00880	-0.00829	0.00050	-2.60
	H ₅₄ ···O ₆₇	0.00431	0.01588	0.00316	-0.00236	0.00080	-0.74
	H ₄₀ ···O ₆₇	0.00980	0.03586	0.00801	-0.00706	0.00095	-2.21
	H ₄₉ ···O ₆₇	0.00746	0.02527	0.00551	-0.00470	0.00080	-1.47
	C ₄ ···H ₆₈	0.01887	0.04997	0.01184	-0.01120	0.00064	-
	H ₄₀ ···H ₆₈	0.00695	0.02863	0.00564	-0.00412	0.00151	-
Leu/ DLC₃	H ₇₆ ···C ₂₄	0.00545	0.01931	0.00387	-0.00292	0.00095	-
	O ₇₅ ···H ₅₄	0.01761	0.05763	0.01418	-0.01395	0.00022	-4.37
	O ₆₄ ···H ₅₁	0.00649	0.02220	0.00470	-0.00386	0.00084	-1.21
	C ₆₀ ···H ₄₉	0.00680	0.00675	0.00503	-0.00339	0.00164	-
	H ₇₀ ···H ₄₀	0.00872	0.03104	0.00628	-0.00479	0.00148	-
	H ₇₀ ···H ₇	0.00324	0.01082	0.00200	-0.00131	0.00069	-
	N ₅₅ ···H ₄₉	0.00642	0.02034	0.00436	-0.00364	0.00072	-1.14
	N ₅₅ ···H ₃₃	0.01301	0.03509	0.00853	-0.00830	0.00023	-2.60
	H ₅₈ ···C ₃	0.00300	0.00890	0.00171	-0.00120	0.00050	-
Solvant							
Asp/ DLC₁	H ₃₆ ···O ₅₂	0.01279	0.03835	0.00929	-0.00900	0.00029	-2.82
	C ₂₀ ···H ₅₆	0.01556	0.04611	0.01030	-0.00907	0.00122	-
	C ₈ ···H ₅₄	0.01908	0.05372	0.01311	-0.01279	0.00031	-
	C ₁₆ ···O ₅₃	0.00642	0.02116	0.00460	-0.00392	0.33368	-
	H ₄₀ ···O ₅₃	0.00455	0.01960	0.00392	-0.00294	0.00097	-0.92
	H ₄₀ ···O ₅₅	0.00853	0.02958	0.00664	-0.00590	0.00074	-1.85
	H ₄₀ ···H ₄₅	0.00503	0.01808	0.00368	-0.00284	0.00083	-
	C ₁₃ ···O ₅₁	0.00476	0.01738	0.00320	-0.00207	0.00113	-
Leu/ DLC₁	N ₄₂ ···H ₃₆	0.01523	0.04012	0.01001	-0.01000	0.00001	-3.13
	O ₆₂ ···C ₂₀	0.00500	0.01877	0.00386	-0.00303	0.00083	-
	O ₆₂ ···H ₄₀	0.01447	0.04611	0.01132	-0.01112	0.00020	-3.48
	H ₆₁ ···C ₁	0.00961	0.03160	0.00671	-0.00533	0.00118	-
	H ₅₇ ···H ₄₀	0.00679	0.02542	0.00494	-0.00353	0.00140	-
	H ₅₇ ···C ₂₅	0.00548	0.01792	0.00355	-0.00263	0.00092	-
	H ₅₅ ···H ₁₅	0.00483	0.01665	0.00311	-0.00205	0.00105	-
	H ₄₅ ···C ₁₇	0.00499	0.01523	0.00301	-0.00222	0.00078	-
H ₄₅ ···C ₈	0.00199	0.00659	0.0016	-0.00087	0.00038	-	
Asp/ DLC₂	C ₃₃ ···H ₁₃	0.02045	0.05349	0.01283	-0.00053	0.00053	-
	H ₄₈ ···O ₁₀	0.00885	0.03171	0.00684	-0.00576	0.00108	-1.80
	C ₄₂ ···H ₁₅	0.01493	0.03973	0.00900	-0.00807	0.00093	-
	H ₆₂ ···O ₁₁	0.00854	0.00297	0.00655	-0.00567	0.00088	-1.77
	H ₄₈ ···O ₁₁	0.00662	0.02696	0.00521	-0.00368	0.00152	-1.15
Leu/ DLC₂	H ₃₂ ···O ₅₉	0.01152	0.03696	0.00866	-0.00808	0.00057	-2.53
	O ₇₀ ···H ₄₄	0.01281	0.04372	0.01027	-0.00961	0.00065	-3.01
	N ₅₀ ···H ₄₁	0.00917	0.02644	0.00589	-0.00536	0.00062	-
	H ₅₃ ···C ₂₂	0.00671	0.01228	0.00370	-0.00283	0.00086	-
	H ₆₅ ···H ₃₈	0.00501	0.01796	0.00331	-0.00213	0.00117	-
	H ₆₃ ···H ₂₉	0.00235	0.00789	0.00148	-0.00098	0.00049	-

Asp/ DLC₃	H ₂₉ ...O ₆₆	0.00432	0.01620	0.00322	-0.00240	0.00082	-0.75
	H ₃₃ ...O ₆₆	0.00996	0.03185	0.00734	-0.00672	0.00061	-2.10
	H ₇ ...O ₆₅	0.01133	0.03517	0.00828	-0.00777	0.00050	-2.43
	C ₄ ...H ₆₈	0.01868	0.04954	0.01169	-0.01099	0.00069	-
	H ₄₀ ...O ₆₅	0.00675	0.02318	0.00497	-0.00414	0.00082	-1.29
	H ₄₀ ...H ₆₈	0.00702	0.02883	0.00570	-0.00419	0.00150	-1.31
	H ₅₄ ...O ₆₇	0.00436	0.01598	0.00319	-0.00238	0.00080	-0.74
Leu/ DLC₃	N ₅₅ ...H ₃₃	0.01112	0.03159	0.00739	-0.00698	0.00050	-2.19
	N ₅₅ ...H ₄₉	0.00652	0.02038	0.00438	-0.00367	0.00071	-1.15
	C ₆₀ ...H ₄₉	0.00617	0.02442	0.00456	-0.00302	0.00153	-0.94
	O ₆₄ ...H ₅₁	0.00500	0.01782	0.00360	-0.00274	0.00085	-0.85
	O ₇₅ ...H ₅₁	0.00493	0.01945	0.00386	-0.00286	0.00099	-0.89
	O ₇₅ ...H ₅₄	0.01547	0.05051	0.01230	-0.00119	0.00032	-0.37

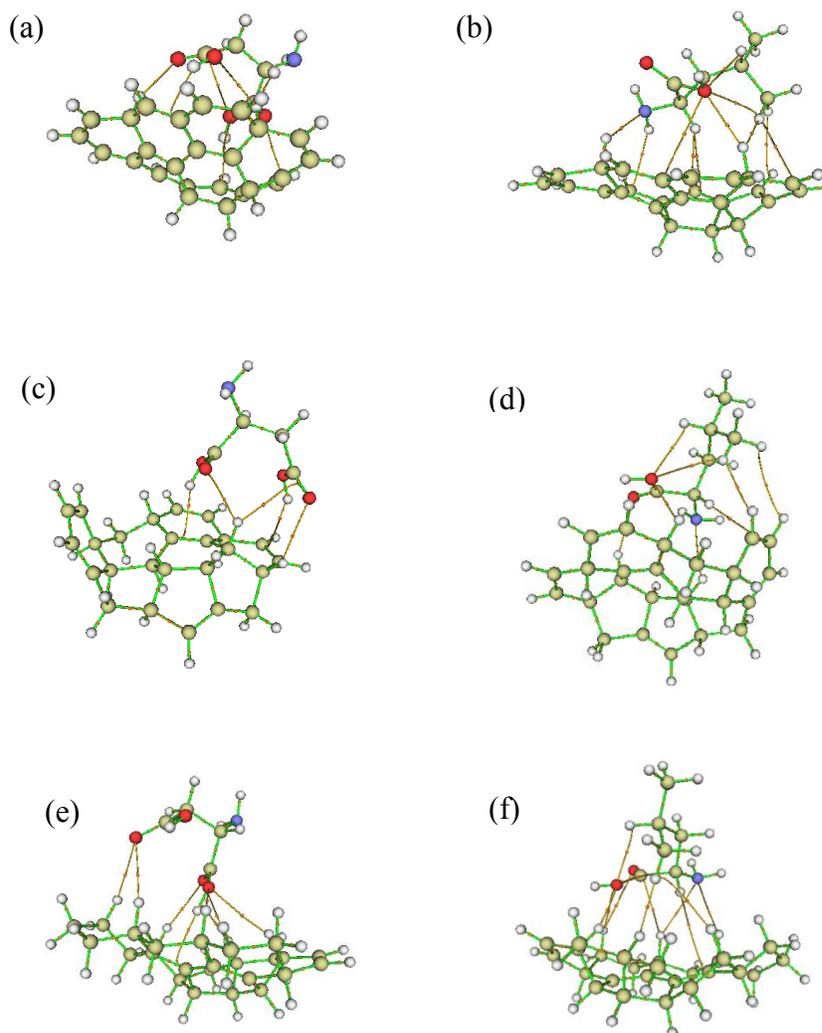


Figure III.11 : Les graphes moléculaires des acides aminés adsorbés sur des surfaces de DLC en phase aqueuse : (a) Asp/DLC₁, (b) Leu /DLC₁, (c) Asp/DLC₂, (d) Leu /DLC₂, (e) Asp/DLC₃, (f) Leu/DLC₃.

III.4. Conclusion

Ce chapitre présente une étude visant à caractériser l'adsorption des acides aminés (Asp et Leu), sur des surfaces de (DLC). En utilisant des calculs de (DFT), nous avons étudié l'impact de la structure du DLC, notamment le rapport sp^3/sp^2 , sur les interactions moléculaires et les propriétés électroniques des systèmes.

Les résultats obtenus, à travers l'optimisation et l'estimation de différents paramètres quantiques des molécules DLC₁, DLC₂, DLC₃, Asp et Leu, montrent que le rapport sp^3/sp^2 présent dans les structures des DLC influence fortement les caractéristiques de ces molécules, ce qui modifie l'adsorption des deux acides aminés (Asp, Leu).

Les valeurs de l'énergie d'adsorption, la distance entre les atomes les plus proches de l'adsorbant et des acides aminés ainsi que les charges partielles révèlent la nature physique de l'adsorption. De plus, les valeurs de l'énergie du gap, obtenues à partir des courbes de (DOS), indiquent qu'il n'y a pas de transfert de charge significatif entre les deux acides aminés et les DLC.

Les résultats des analyses supplémentaires, incluant IR, NBO et AIM, confirment l'absence de liaison covalente entre les molécules interagissantes et révèlent la nature faible des interactions (liaisons hydrogène et interactions de Van der Waals). Les valeurs de l'énergie d'adsorption montrent que DLC₁ a une plus grande affinité pour les acides aminés que DLC₂ et DLC₃.

Selon les résultats obtenus, il peut être confirmé que la structure du DLC (rapport sp^3/sp^2) influence les résultats de l'adsorption des acides aminés ce qui permet de contrôler l'adsorption des protéines sur la surface du DLC. De plus, la faible différence de l'énergie d'adsorption entre Asp/DLC et Leu/DLC peut favoriser l'adsorption de l'albumine sur le revêtement DLC. Cette adsorption peut présenter des avantages en termes de compatibilité, de réduction du biofouling et d'implications dans les interactions biomoléculaires régulées par l'albumine. Par conséquent, il est important d'étudier ces variations d'adsorption entre différents acides aminés pour mieux comprendre et optimiser les interactions entre l'albumine et les revêtements DLC dans diverses applications biomédicales.

Chapitre IV

Fonctionnalisation de la surface du DLC

Le présent chapitre propose une étude détaillée de l'impact de la fonctionnalisation du DLC sur ses propriétés structurales, électroniques et optiques non linéaires. À travers des simulations basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec correction de dispersion (DFT-D), nous analysons comment les groupes fonctionnels influencent la géométrie moléculaire, la densité électronique, ainsi que les propriétés optiques du DLC. En particulier, nous mettons en lumière les effets spécifiques de chaque groupe fonctionnel (COOH, OH et NH₂) sur la réactivité chimique, le gap énergétique et les propriétés NLO du DLC. Nous allons également explorer la nature des liaisons et des interactions non-covalentes dans les systèmes étudiés en utilisant les différentes approches méthodes de calcul (NBO, AIM et NCI-RDG).

IV.1. Objectifs de l'étude

La modification chimique des surfaces, et en particulier la fonctionnalisation du (DLC), est un axe de recherche clé dans le développement de nouveaux matériaux aux propriétés ajustables pour des applications variées. Le DLC, en raison de ses propriétés physiques remarquables (Tobola et al. 2021), est un matériau privilégié dans des secteurs comme l'électronique, l'optique (Bader 1985; Lu et al. 2022) et la biomédecine (Zia et al. 2023; Zhu et al. 2022; Tran et al. 1999; Ohgoe et al. 2003). Cependant, son caractère hydrophobe limite certaines interactions, notamment dans les milieux biologiques où une meilleure compatibilité avec les molécules polaires est nécessaire.

Dans ce contexte, l'introduction de groupes fonctionnels polaires (COOH, OH, NH₂) à la surface du DLC vise à surmonter cette limitation et à modifier ses propriétés chimiques et électroniques. Cette fonctionnalisation permet d'ajuster la réactivité de la surface, d'améliorer l'intégration du DLC dans des environnements biologiques et de rendre ses propriétés électroniques et optiques plus flexibles pour des dispositifs avancés (Hopper et al. 2016; Biswas et al. 2010; Nilkar et al. 2021).

IV.2. Méthodologie de calcul

Dans cette étude, nous avons utilisé la (DFT) pour étudier les propriétés structurales et électroniques du (DLC) et de ses dérivés fonctionnalisés (*f*-DLC). La méthode DFT-D avec la correction de dispersion D3BJ a été employée pour prendre en compte les interactions faibles entre les atomes. Les calculs ont été effectués sur des modèles neutres de DLC et *f*-DLC, comprenant 25 atomes de carbone avec des liaisons de bord saturées par des atomes d'hydrogène. Trois groupes fonctionnels différents (hydroxyle, carbonyle et amine) ont été introduits en remplaçant un atome d'hydrogène. Afin de déterminer la conformation la plus stable du système, différentes positions du groupe fonctionnel ont été explorées. Pour chaque conformation, une optimisation de la géométrie a été effectuée. Seul le conformère présentant l'énergie électronique totale la plus basse a été retenu pour les analyses ultérieures. Un calcul de fréquences a été réalisé afin de s'assurer que la structure optimisée correspond bien à un minimum local sur la surface d'énergie potentielle. L'absence de fréquences imaginaires dans le spectre de vibration confirme que tous les modes normaux correspondent à des mouvements de vibration réels. Le processus d'optimisation a été effectué dans un environnement solvato en utilisant de l'eau. Le modèle de continuum polarisé du

formalisme d'équation intégrale (IEFPCM) a été utilisé pour prendre en compte les effets du solvant lors de cette optimisation (Tomasi, Mennucci, and Cammi 2005).

Tous les calculs computationnels pour les molécules de DLC et de *f*-DLC, incluant l'optimisation de la géométrie moléculaire, les propriétés structurales, les propriétés électroniques (les orbitales moléculaires frontières (FMO), le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) et analyse de la densité d'états (DOS)), les propriétés thermodynamiques et NLO ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09 avec l'interface graphique Gauss view 16 (Frisch et al. 2016). La fonction hybride B3LYP a été utilisée avec la base 6-31G(d) dans le formalisme DFT (Lee, Yang, and Parr 1988b; Becke 1988).

Pour approfondir notre étude, nous avons déterminé le spectre d'absorption électronique de ces composés en utilisant l'approche (TD-DFT) au même niveau de théorie que les calculs précédents. Par ailleurs, nous avons complété cette étude par le calcul des fréquences de vibration infrarouge, permettant ainsi une caractérisation plus complète des propriétés spectroscopiques de nos composés.

Afin d'élucider davantage le type d'interaction intramoléculaire principale stabilisant nos composés et de décrire minutieusement sa nature et sa force, nous avons effectué les analyses : NBO, AIM et NCI-RDG.

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. Analyse géométrique

La géométrie moléculaire de plusieurs structures de DLC a été optimisée, en attribuant un groupe fonctionnel différent. Les différentes géométries optimisées sont présentées dans la Figure IV.1 et le Tableau IV.1 regroupe les paramètres structurels optimisés, tels que les longueurs et les angles de liaison.

Les résultats obtenus montrent que l'ajout de groupes fonctionnels au squelette de carbone du DLC entraîne une réorganisation des atomes de carbone voisins, ce qui modifie les longueurs et les angles des liaisons. Le groupe COOH, en particulier, en raison de la présence de deux atomes d'oxygène, induit un encombrement stérique plus important, poussant ainsi les atomes de carbone voisins à s'éloigner les uns des autres. Cette répulsion stérique entraîne un allongement plus marqué

de certaines liaisons C-C dans le réseau du DLC, notamment la liaison C-C la plus proche du point d'attachement du groupe fonctionnel (C₂₄-C₂₅, C₂₄-C₁₂ et C₁₂-C₁₄).

Lorsque l'on remplace l'atome d'hydrogène par un groupe fonctionnel, on observe un changement significatif de la longueur de la liaison caractéristique. Par exemple, la liaison entre H₅₂ et C₂₄ est de 1.08 Å dans le DLC pur, les liaisons caractéristiques dans les composés COOH-DLC, OH-DLC et NH₂-DLC sont 1.47 Å, 1.36 Å et 1.39 Å respectivement. La différence entre le DLC pur et *f*-DLC réside dans la différence de rayon covalent, étant donné que le rayon covalent de l'hydrogène est plus petit que celui du (C, O, N) cela résulte une liaison plus courte. De plus, en comparant les différents types de *f*-DLC, on observe que l'électronégativité d'un atome influence directement la longueur de la liaison qu'il forme. Plus un atome est électronégatif, comme l'oxygène, plus il attire les électrons de la liaison vers lui, rapprochant ainsi les noyaux et raccourcissant la liaison.

En comparant les angles de liaison des différents DLC fonctionnalisés au DLC pur, on constate une légère variation, allant de 116.11° à 126.04°. L'angle O₅₅-C₂₄-C₂₅ présente la valeur la plus élevée.

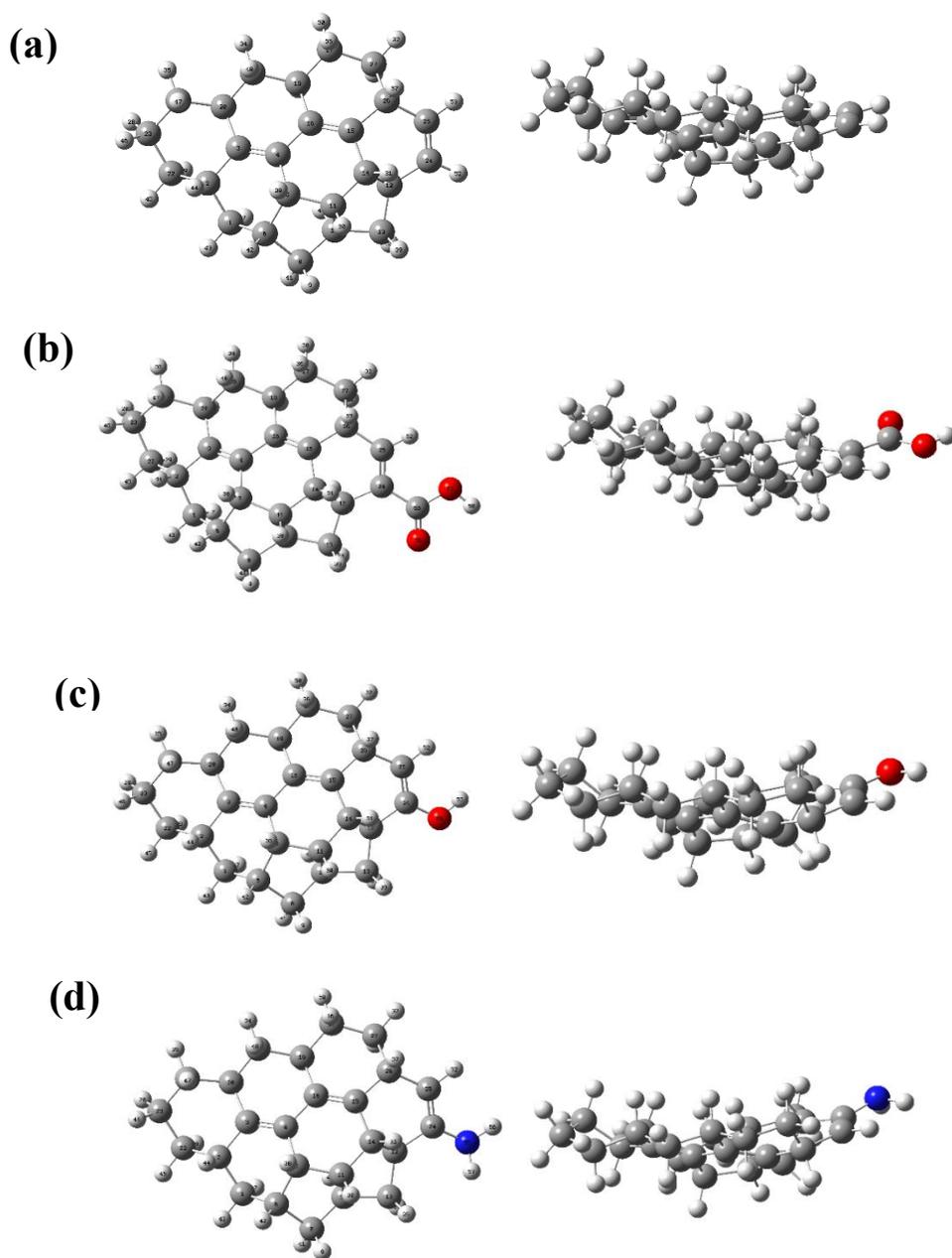


Figure IV.1 : Structures optimisées (a) DLC pur, (b) COOH-DLC, (c) OH-DLC, et (d) NH₂-DLC (les sphères grises représentent les atomes de carbone, les sphères blanches représentent les atomes d'hydrogène, les sphères rouges représentent les atomes d'oxygène et les sphères bleues représentent les atomes d'azote).

Tableau IV.1 : Les longueurs de liaison et les angles de liaison optimisés entre le groupe attaché et l'atome de bord : pour le DLC et *f*-DLC.

Composés	Longueur de liaison		Angle de liaison	
	Label	Valeur (Å)	Label	Valeur (°)
DLC	C ₂₅ -C ₂₄	1.34	C ₁₂ -C ₂₄ -C ₂₅	116.69
	C ₂₄ -C ₁₂	1.50	H ₅₂ -C ₂₄ -C ₂₅	121.21
	C ₁₂ -C ₁₄	1.56	H ₅₂ -C ₂₄ -C ₁₂	122.04
	H ₅₂ -C ₂₄	1.08		
COOH-DLC	C ₂₅ -C ₂₄	1.35	C ₁₂ -C ₂₄ -C ₂₅	116.11
	C ₂₄ -C ₁₂	1.51	C ₅₅ -C ₂₄ -C ₂₅	122.36
	C ₁₂ -C ₁₄	1.57	C ₅₅ -C ₂₄ -C ₁₂	121.46
	C ₅₅ -C ₂₄	1.47		
OH-DLC	C ₂₅ -C ₂₄	1.34	C ₁₂ -C ₂₄ -C ₂₅	117.58
	C ₂₄ -C ₁₂	1.50	O ₅₅ -C ₂₄ -C ₂₅	126.04
	C ₁₂ -C ₁₄	1.56	O ₅₅ -C ₂₄ -C ₁₂	116.32
	O ₅₅ -C ₂₄	1.36		
NH₂-DLC	C ₂₅ -C ₂₄	1.35	C ₁₂ -C ₂₄ -C ₂₅	116.12
	C ₂₄ -C ₁₂	1.50	N ₅₅ -C ₂₄ -C ₂₅	125.52
	C ₁₂ -C ₁₄	1.56	N ₅₅ -C ₂₄ -C ₁₂	118.02
	N ₅₅ -C ₂₄	1.39		

IV.3.2. Les propriétés électroniques

IV.3.2.1. Les charges de Mulliken

Les charges de Mulliken sont des charges partielles attribuées à chaque atome individuel au sein d'une molécule, en fonction de la distribution de sa densité électronique dans les orbitales moléculaires (Mulliken 1967). Ces charges jouent un rôle crucial dans la compréhension de la polarisation moléculaire, la prédiction de la réactivité chimique (les régions riches en électrons sont plus susceptibles d'agir comme nucléophiles, tandis que les régions pauvres en électrons sont plus susceptibles d'agir comme électrophiles dans les réactions chimiques) et l'interprétation des propriétés moléculaires telles que les moments dipolaires et les polarités de liaison.

Les charges de Mulliken du carbone peuvent varier en fonction de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'hétéroatome. Si l'hétéroatome est plus électronégatif que le carbone, il a tendance à attirer davantage d'électrons de la liaison, laissant le carbone avec une charge partielle positive et l'hétéroatome avec une charge partielle négative. Dans notre cas, la charge de Mulliken du carbone (C₂₄) lié aux atomes d'oxygène et d'azote est plus positive (0.346 et 0.300, respectivement) que lorsqu'il est lié aux atomes de carbone ou d'hydrogène (0.100 et -1.137, respectivement) (Figure IV.2). Une modification des charges atomiques de Mulliken des atomes proches des groupes fonctionnels, tels que C₂₅ et C₁₂, a également été observée probablement due à l'effet inductif qui se propage le long de la chaîne carbonée, influençant ainsi les charges des atomes voisins et modifiant les propriétés électroniques de la molécule (Tableau IV.2).

Tableau IV.2: Charges de Mulliken des atomes de carbone les plus proches des groupes fonctionnels.

Composés	C₂₄	C₂₅	C₁₂
DLC	-0.13	-0.13	-0.13
COOH-DLC	0.10	-0.16	-0.18
OH-DLC	0.34	-0.24	-0.17
NH₂-DLC	0.30	-0.23	-0.17

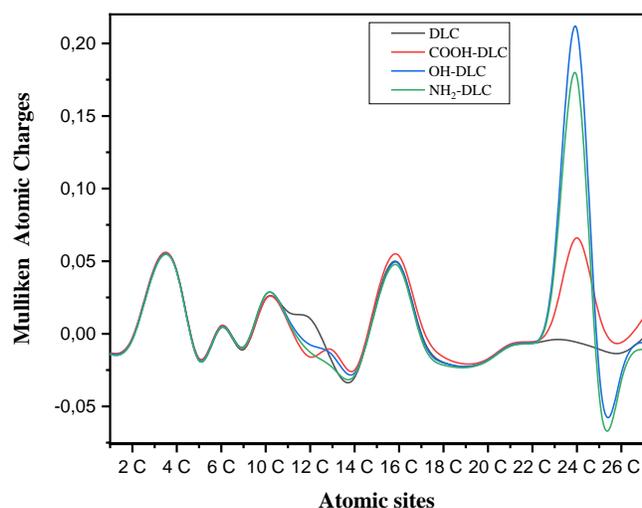


Figure IV.2 : Les charges de Mulliken pour DLC et *f*-DLC (*f* =COOH, OH, NH₂) (Avec les hydrogènes sommés dans les atomes lourds).

IV.3.2.2. Les descripteurs de réactivité globaux

L'attachement de groupes fonctionnels à une molécule induit des modifications significatives de sa structure électronique, se traduisant par un mouvement de la densité électronique et des changements dans les capacités donneur et accepteur des espèces. Ces modifications sont directement observables sur les diagrammes d'orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) (Figure IV.3).

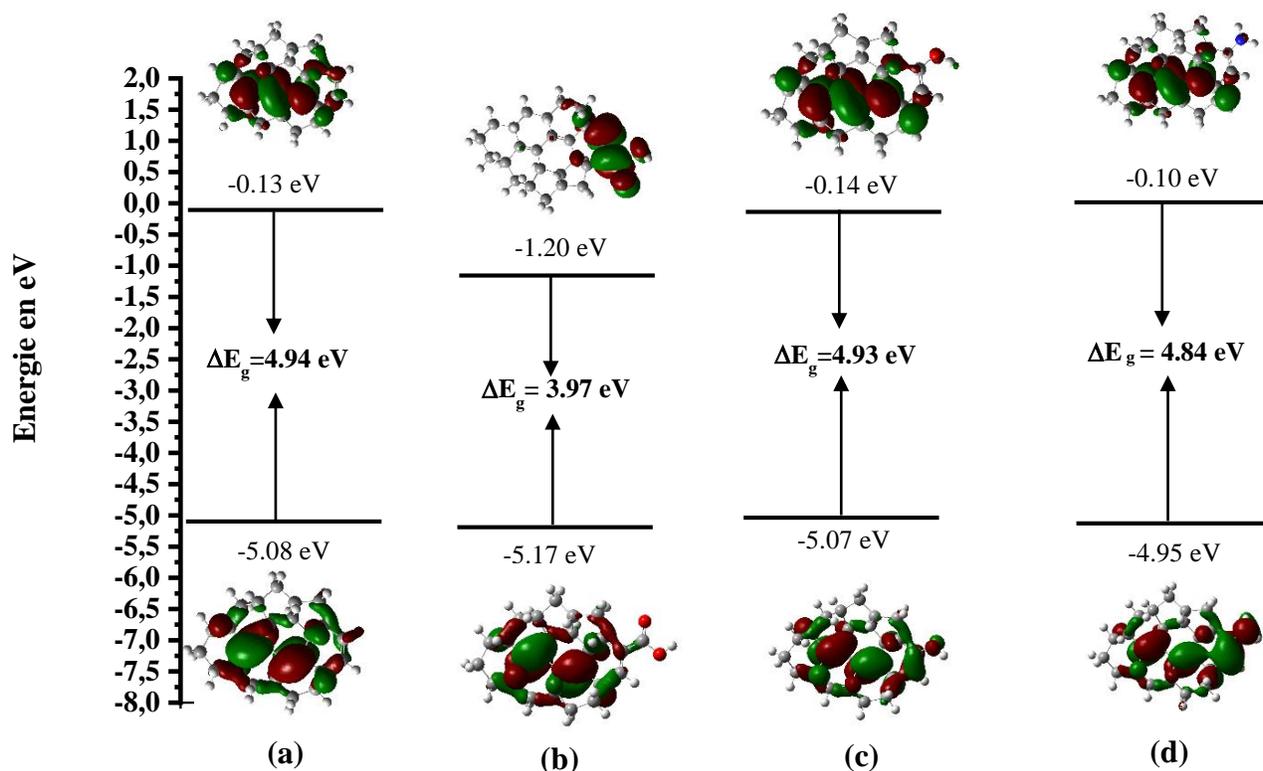


Figure IV.3 : Les orbitales moléculaires frontières : (a) DLC, (b) COOH-DLC, (c) OH-DLC et (d) NH₂-DLC.

Le tableau IV.3 présente un aperçu complet des énergies électroniques obtenues dans notre étude des molécules examinées E_{HOMO} , E_{LUMO} , énergie du gap ΔE_g , le potentiel d'ionisation (I) et l'affinité électronique (A). Ces énergies constituent des indicateurs essentiels de la réactivité des molécules en question.

En examinant les valeurs de E_{HOMO} et de E_{LUMO} ainsi que la distribution des densités des orbitales moléculaires frontières, HOMO et LUMO, des surfaces DLC et *f*-DLC, présentées à la figure IV.3 et le tableau IV.3, on peut observer que le DLC pur présente une distribution similaire des orbitales HOMO et LUMO dans toute sa structure. Cependant, pour le *f*-DLC, des variations distinctes apparaissent : dans le COOH-DLC, l'HOMO est noté comme étant localisé sur la surface de carbone et le LUMO est principalement localisé sur le groupe fonctionnel. Inversement, dans le cas des groupes hydroxyle et amine, le LUMO reste localisé sur la surface de carbone, tandis que

le HOMO présente une localisation sur les groupes fonctionnels et la surface de carbone. Cette disparité dans la localisation des orbitales souligne les différences nuancées de structure électronique entre le DLC pur et le *f*-DLC.

Ainsi, les résultats pour la différence d'énergie révèlent que le COOH-DLC présente le comportement le moins stable chimiquement, comme en témoigne sa valeur minimale de la bande interdite d'énergie ($\Delta E_g = 3.97$ eV) conduisant à une transition plus facile entre les orbitales frontières. Inversement, OH-DLC apparaît comme le plus stable, affichant la valeur la plus élevée de la bande interdite d'énergie ($\Delta E_g = 4.93$ eV). L'écart des valeurs de la bande interdite souligne les différents niveaux de stabilité présents parmi les structures moléculaires étudiées.

De plus, parmi les DLC étudiés, le DLC-NH₂ a l'énergie d'ionisation la plus faible, tandis que le COOH-DLC a la plus forte affinité électronique. Cela signifie que le DLC-NH₂ perd ses électrons plus facilement, alors que le COOH-DLC les attire plus fortement. Ces propriétés font du COOH-DLC un candidat prometteur pour les applications nécessitant un accepteur d'électrons.

Tableau IV. 3 : Les valeurs des énergies électroniques du DLC et du *f*-DLC.

Composés	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_g (eV)	I (eV)	A (eV)
DCL	-5.08	-0.13	4.94	5.08	0.13
COOH-DLC	-5.17	-1.20	3.97	5.17	1.20
OH-DLC	-5.07	-0.14	4.93	5.07	0.14
NH₂-DLC	-4.95	-0.105	4.84	4.95	0.10

IV.3.2.3. Les descripteurs quantiques

Les descripteurs quantiques, notamment le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), la dureté (η), la mollesse (S) et l'électrophilicité (ω), compilés dans le tableau 4, permettent de déterminer avec précision la variation de la réactivité chimique en fonction de la configuration structurale de la molécule. L'analyse des valeurs du potentiel chimique révèle que la molécule COOH-DLC présente la valeur la plus négative ($\mu = -3,18$ eV), indiquant sa faible tendance à perdre un électron. De plus, il est à noter que la dureté (η) et la mollesse (S) reflètent la polarisabilité moléculaire, le COOH-DLC présentant les valeurs de dureté les plus faibles et de mollesse les plus élevées ($\eta = 1.98$ et $S = 0.25$), ce qui indique sa haute polarisation. De plus, avec l'électronégativité

la plus élevée ($\chi = 3.18$ eV), la molécule COOH-DLC démontre une capacité efficace de capture d'électrons, ce qui en fait un électrophile fort par rapport aux autres molécules étudiées, comme en témoigne sa valeur d'électrophilicité plus élevée ($\omega = 2.55$ eV).

Tableau IV.4 : Descripteurs quantiques du DLC et du *f*-DLC.

Composés	μ (eV)	η (eV)	S (eV)	χ (eV)	ω (eV)
DLC	-2.60	2.47	0.20	2.60	1.37
COOH-DLC	-3.18	1.98	0.25	3.18	2.55
OH-DLC	-2.61	2.46	0.20	2.61	1.38
NH ₂ -DLC	-2.52	2.42	0.20	2.52	1.31

IV.3.2.4. Le potentiel moléculaire électrostatique (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) d'une molécule fournit de précieuses informations sur sa distribution de charge nucléaire et électronique (Murray and Politzer 2017). De plus, il constitue un outil crucial pour interpréter et prédire la réactivité chimique d'un système moléculaire. Dans les diagrammes MEP, différentes couleurs représentent différentes valeurs de la surface MEP, où le rouge indique les régions à la plus haute densité électronique (négative), le bleu signifie les régions positives et le vert indique les régions neutres. Les valeurs MEP suivent une progression du rouge (riche en électrons) au bleu, indiquant un potentiel croissant (Mishra and Kumar 1996). Afin d'anticiper les sites réactifs susceptibles d'être attaqués par des électrophiles et des nucléophiles au sein des molécules étudiées, des surfaces MEP sont tracées sur des structures DLC et *f*-DLC optimisées au niveau de la théorie B3LYP/6-31G(d). À partir de la carte de contour du potentiel électrostatique présentée à la figure IV.4, il est évident que le DLC et le *f*-DLC présentent plusieurs sites potentiels. Pour le DLC, les régions négatives se localisent principalement autour des atomes de carbone formant la liaison C=C, tandis que les régions positives se concentrent autour des atomes d'hydrogène. Les sites nucléophiles (dépeints par la couleur rouge) se concentrent principalement autour de l'atome d'oxygène du groupe carbonyle, tandis que les sites électrophiles (dépeints par la couleur bleue) se localisent principalement autour de l'hydrogène du groupe hydroxyle dans le cas du COOH-DLC. Pour OH-DLC et NH₂-DLC, les régions négatives sont plus élevées autour des atomes d'oxygène et d'azote respectivement, et les régions positives sont plus élevées autour des atomes d'hydrogène.

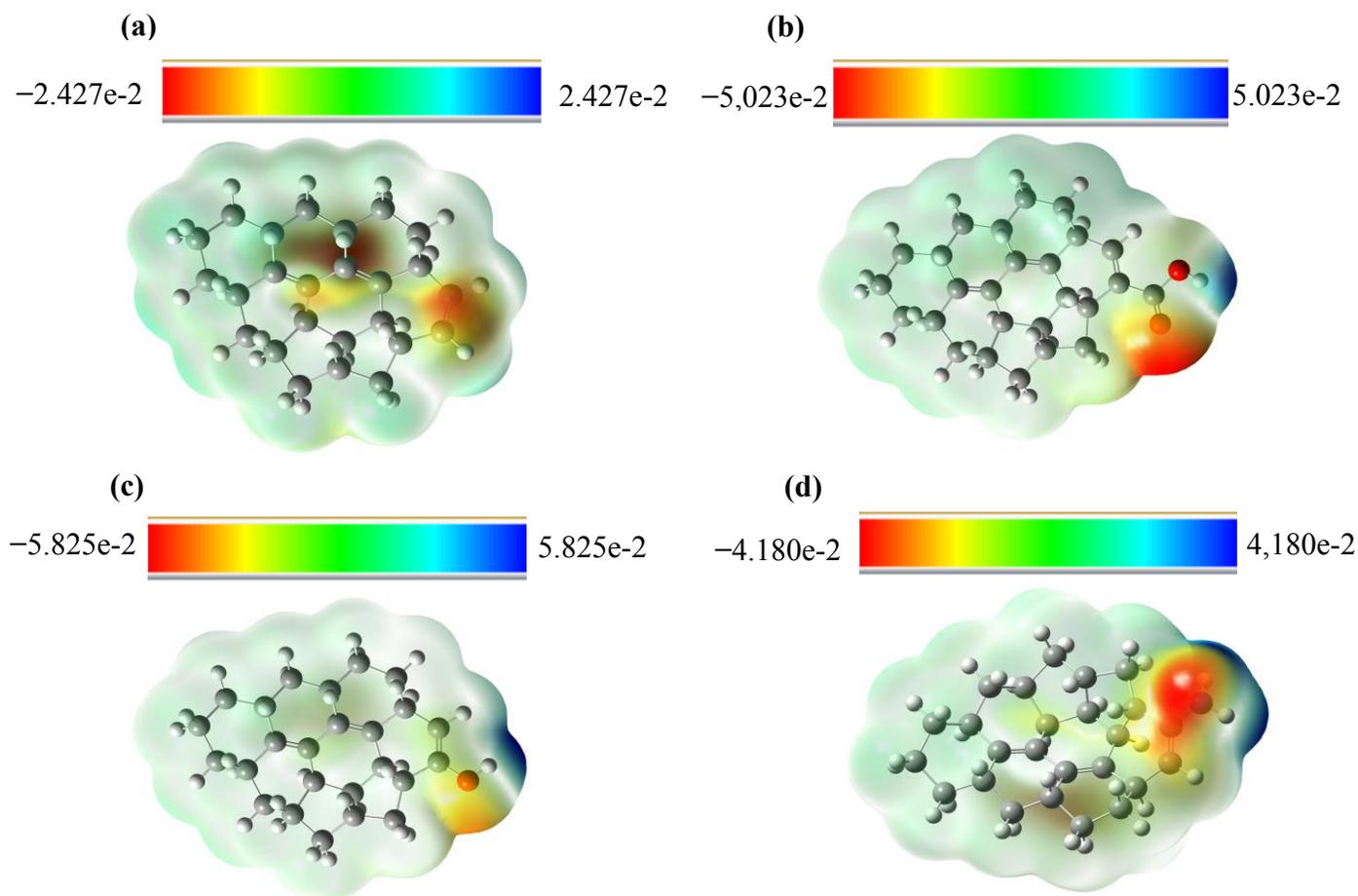


Figure IV.4 : Le potentiel électrostatique moléculaire de (a) DLC, (b) COOH-DLC, (c) OH-DLC et (d) NH₂-DLC (composés calculés en phase solvant).

IV.3.2.5. Les descripteurs de réactivité locaux (Fonction de Fukui)

Afin de discerner le comportement unique de chaque site atomique individuel et de déterminer les régions les plus réactives au sein des molécules fonctionnalisées, une étude de la DFT a été menée. Les calculs ont été effectués au niveau de théorie B3LYP/6-31G(d). La fonction de Fukui (FF) offre de précieux renseignements sur la réactivité localisée des molécules, servant d'outil crucial pour comprendre les réactions chimiques (Parr and Yang 1984). En délimitant des régions spécifiques au sein d'une molécule qui sont particulièrement réactives, la FF fournit un

cadre systématique pour analyser et prédire les transformations chimiques. Ces valeurs offrent des descripteurs qualitatifs de la réactivité présentée par différents atomes au sein de la molécule, permettant de discerner les tendances dans les interactions moléculaires (Cortés Arriagada 2012), en tenant compte de l'interaction complexe entre les sites d'attaque électrophile, nucléophile et radical. À l'aide des charges atomiques NPA (L'analyse de la population naturelle) des états anionique, cationique et neutre, les fonctions de Fukui locales ($f k^-$, $f k^+$, $f k^0$) ont été calculées en utilisant les équations suivantes :

$$f k^- = [q(N) - q(N-1)] \quad \text{Pour l'attaque électrophile} \quad (\text{IV.1})$$

$$f k^+ = [q(N+1) - q(N)] \quad \text{Pour l'attaque nucléophile} \quad (\text{IV.2})$$

$$f k^0 = 1/2 [q(N+1) - q(N-1)] \quad \text{Pour l'attaque radical} \quad (\text{IV.3})$$

Où : $q(N)$, $q(N-1)$ et $q(N+1)$ sont les populations électroniques sur le site atomique k pour les systèmes à N , $N-1$ et $N+1$ électrons respectivement.

$f k^-$ (Fonction de Fukui pour attaque électrophile), cette fonction estime le changement de la densité électronique lorsqu'un électron est retiré. Inversement, $f k^+$ (Fonction de Fukui pour attaque nucléophile) estime le changement de la densité électronique en un point spécifique de la molécule lorsqu'un électron est ajouté. Les valeurs des fonctions de Fukui pour certains sites atomiques dans le DLC et le f -DLC sont répertoriées dans le tableau IV.5.

En outre, les fonctions de Fukui du second ordre ($\Delta f(k)$), une extension des fonctions de Fukui traditionnelles, jouent un rôle crucial dans l'élucidation de la réactivité moléculaire avec une plus grande précision et profondeur (Martínez-Araya 2014). S'appuyant sur les concepts fondamentaux de la théorie de la réactivité chimique, les fonctions de Fukui du second ordre offrent une compréhension plus fine du comportement de la susceptibilité de sites moléculaires spécifiques aux attaques nucléophiles et électrophiles, éclairant l'interaction complexe entre la structure électronique et la réactivité. Les régions caractérisées par des valeurs positives du descripteur dual, $\Delta f(k) > 0$, indiquent les zones où l'acceptation d'électrons est favorisée, suggérant des sites potentiels pour l'attaque nucléophile. Par contre, les régions avec des valeurs négatives, $\Delta f(k) < 0$, indiquent une propension au don d'électrons, indicative des sites préférables pour l'attaque électrophile sur le système au point k . De plus, le calcul de $\Delta f(k)$ par la différence arithmétique entre les fonctions de Fukui nucléophile et électrophile offre une approche simple pour quantifier

la réactivité locale, facilitant ainsi la prédiction et l'interprétation des processus chimiques avec une précision accrue en utilisant l'équation ci-dessous.

$$\Delta f k(r) = f k^+(r) - f k^-(r) \quad (\text{IV. 4})$$

Les résultats obtenus à partir de tableau IV.5 et de la Figure IV.5 révèlent des tendances intéressantes concernant la réactivité des différents systèmes DLC étudiés. Ainsi, dans le système COOH-DLC, les atomes C₂₅, C₅₅, O₅₆ et O₅₇, avec des valeurs du descripteur dual respectivement de l'ordre de -0.2676, -0.1509, -0.1359 et -0.0452, présentent un caractère nettement nucléophile. À l'inverse, l'atome C₁₅, affichant une valeur positive de 0.2277, se distingue par son caractère électrophile prononcé. Ces résultats indiquent que les sites riches en électrons, tels que les oxygènes des groupes carboxyles, sont susceptibles d'attirer des espèces électrophiles, tandis que le carbone C₁₅, plus déficient en électrons, est un site privilégié pour les attaques nucléophiles.

De manière similaire, dans le système OH-DLC, l'atome C₄, qui présente la plus faible valeur négative du descripteur dual, est le site le plus nucléophile. Les atomes C₂₅, C₂₄ et O₅₅, avec des valeurs positives plus élevées, sont des sites électrophiles potentiels.

Enfin, dans le système NH₂-DLC, les valeurs de Δf sont de l'ordre de 0.1102 pour les atomes C₂₅, confirme son caractère électrophile, tandis que les valeurs négatives de -0.0661 et -0.05767 pour C₁₅ et C₄ soulignent leur caractère nucléophile.

Tableau IV.5: Le calcul des fonctions de Fukui et le descripteur dual pour *f*-DLC.

COOH-DLC					OH-DLC					NH ₂ -DLC				
atome	fk^-	fk^+	fk^0	Δf	atome	fk^-	fk^+	fk^0	Δf	atome	fk^-	fk^+	fk^0	Δf
C ₁	0.0078	0.0013	0.0045	-0.0065	C ₁	0.0071	0.0058	0.0065	-0.0013	C ₁	0.0055	0.0058	0.0056	0.0004
C ₂	0.0249	0.0027	0.0138	-0.0222	C ₂	0.0222	0.0195	0.0208	-0.0027	C ₂	0.0162	0.0195	0.0179	0.0033
C ₃	-0.2117	-0.0261	-0.1189	0.1856	C ₃	-0.1910	-0.1937	-0.1924	-0.0028	C ₃	-0.1422	-0.1939	-0.1680	-0.0518
C ₄	-0.0829	0.0075	-0.0377	0.0904	C ₄	-0.0636	-0.0889	-0.0763	-0.0252	C ₄	-0.0347	-0.0914	-0.0631	-0.0567
C ₅	0.0177	0.0010	0.0094	-0.0168	C ₅	0.0151	0.0154	0.0152	0.0003	C ₅	0.0102	0.0156	0.0129	0.0053
C ₆	0.0022	0.0002	0.0012	-0.0021	C ₆	0.0022	0.0017	0.0019	-0.0005	C ₆	0.0016	0.0017	0.0017	0.0000
C ₈	0.0004	0.0001	0.0002	-0.0002	C ₈	0.0003	0.0005	0.0004	0.0002	C ₈	0.0002	0.0005	0.0004	0.0002
C ₁₀	-0.0016	-0.0014	-0.0015	0.0002	C ₁₀	-0.0014	-0.0015	-0.0015	-0.0001	C ₁₀	-0.0011	-0.0015	-0.0013	-0.0004
C ₁₁	0.0060	0.0013	0.0037	-0.0047	C ₁₁	0.0058	0.0072	0.0065	0.0014	C ₁₁	0.0046	0.0072	0.0059	0.0026
C ₁₂	-0.0088	0.0262	0.0087	0.0350	C ₁₂	-0.0034	-0.0056	-0.0045	-0.0021	C ₁₂	0.0063	-0.0048	0.0007	-0.0110
C ₁₃	-0.0022	0.0020	-0.0001	0.0042	C ₁₃	-0.0031	-0.0035	-0.0033	-0.0004	C ₁₃	-0.0022	-0.0038	-0.0030	-0.0017
C ₁₄	0.0223	-0.0049	0.0087	-0.0271	C ₁₄	0.0200	0.0171	0.0185	-0.0028	C ₁₄	0.0129	0.0169	0.0149	0.0040
C ₁₅	-0.2055	0.0222	-0.0916	0.2277	C ₁₅	-0.1777	-0.1808	-0.1793	-0.0031	C ₁₅	-0.1150	-0.1811	-0.1481	-0.0661
C ₁₆	-0.0774	-0.0328	-0.0551	0.0447	C ₁₆	-0.0822	-0.0874	-0.0848	-0.0053	C ₁₆	-0.0753	-0.0842	-0.0798	-0.0088
C ₁₇	0.0086	-0.0004	0.0041	-0.0090	C ₁₇	0.0085	0.0059	0.0072	-0.0026	C ₁₇	0.0068	0.0058	0.0063	-0.0009
C ₁₈	0.0053	0.0017	0.0035	-0.0036	C ₁₈	0.0045	0.0081	0.0063	0.0035	C ₁₈	0.0034	0.0081	0.0057	0.0047
C ₁₉	0.0160	0.0042	0.0101	-0.0119	C ₁₉	0.0153	0.0133	0.0143	-0.0021	C ₁₉	0.0127	0.0131	0.0129	0.0004

C ₂₀	0.0261	0.0028	0.0144	-0.0233	C ₂₀	0.0232	0.0200	0.0216	-0.0032	C ₂₀	0.0170	0.0200	0.0185	0.0031
C ₂₁	0.0045	0.0009	0.0027	-0.0036	C ₂₁	0.0043	0.0072	0.0057	0.0029	C ₂₁	0.0034	0.0072	0.0053	0.0038
C ₂₂	0.0059	0.0010	0.0034	-0.0050	C ₂₂	0.0053	0.0077	0.0065	0.0024	C ₂₂	0.0040	0.0078	0.0059	0.0038
C ₂₃	0.0039	0.0006	0.0023	-0.0034	C ₂₃	0.0035	0.0045	0.0040	0.0009	C ₂₃	0.0026	0.0045	0.0036	0.0019
C ₂₄	-0.0152	-0.0997	-0.0574	-0.0845	C ₂₄	-0.0296	-0.0113	-0.0204	0.0183	C ₂₄	-0.0517	-0.0099	-0.0308	0.0418
C ₂₅	0.0041	-0.2635	-0.1297	-0.2676	C ₂₅	-0.0326	-0.0055	-0.0190	0.0271	C ₂₅	-0.1120	-0.0018	-0.0569	0.1102
C ₂₆	0.0226	0.0195	0.0210	-0.0031	C ₂₆	0.0248	0.0169	0.0208	-0.0079	C ₂₆	0.0281	0.0170	0.0225	-0.0111
C ₂₇	0.0071	0.0034	0.0053	-0.0037	C ₂₇	0.0050	0.0065	0.0057	0.0015	C ₂₇	0.0020	0.0064	0.0042	0.0044
C ₅₅	-0.0023	-0.1532	-0.0777	-0.1509	O ₅₅	-0.0263	-0.0093	-0.0178	0.0170	N ₅₅	-0.0745	-0.0070	-0.0408	0.0675
O ₅₆	-0.0127	-0.1486	-0.0807	-0.1359	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O ₅₇	-0.0045	-0.0497	-0.0271	-0.0452	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

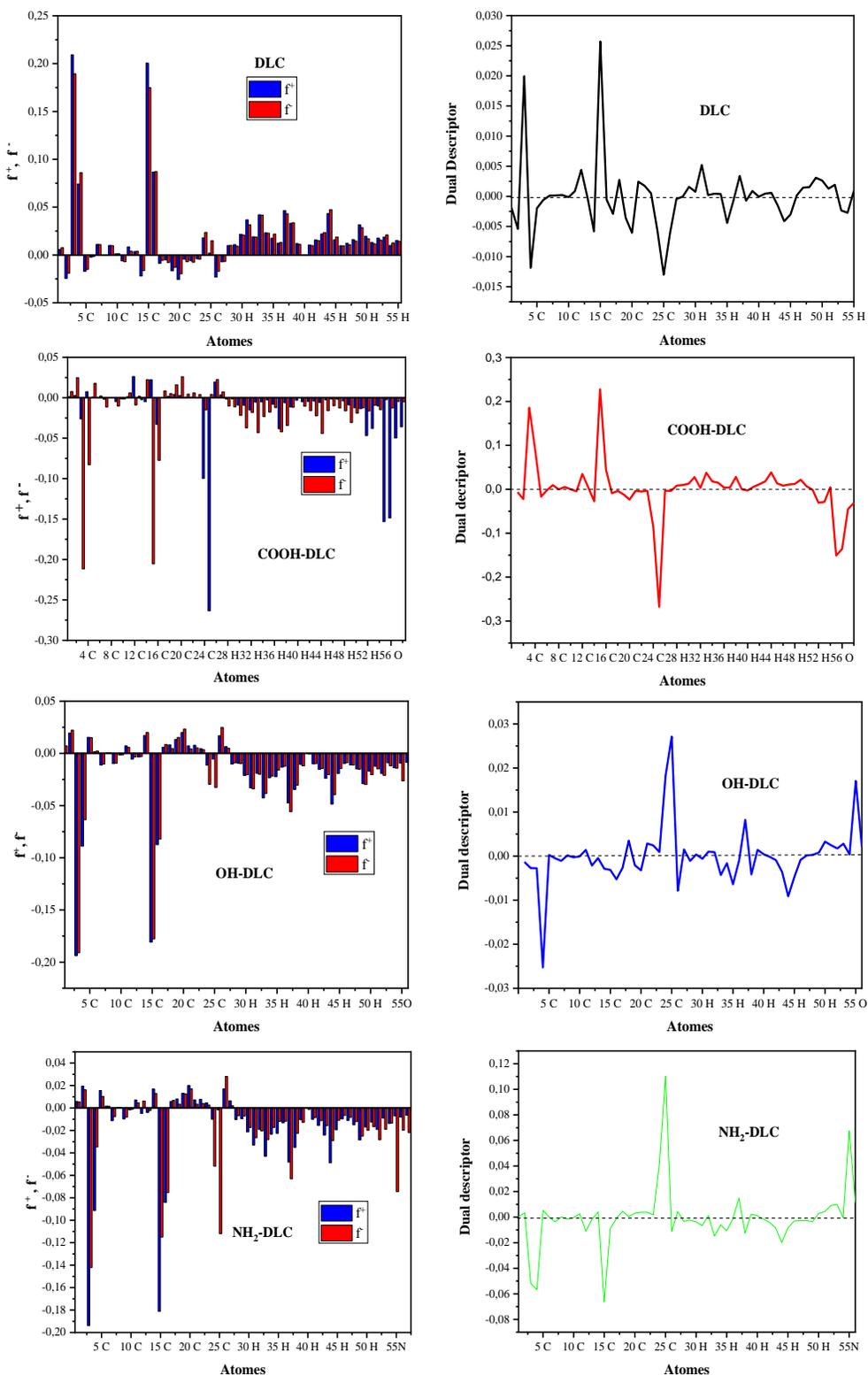


Figure IV.5: La variation des fonctions de Fukui condensée et du descripteur dual pour DLC et f-DLC.

IV.3.2.6. L'analyse de la densité des états électroniques (DOS)

Cette approche est incontournable en physique de la matière condensée et en science des matériaux. Elle fournit une description détaillée de la distribution des niveaux d'énergie accessibles aux électrons au sein d'un matériau, révélant ainsi des informations cruciales sur ses propriétés électroniques (Yeo et al. 2019).

La figure IV.6 présente les spectres DOS obtenus pour le DLC et *f*-DLC. En comparant les courbes DOS totales, on constate une réduction de la bande interdite pour le *f*-DLC. Cette diminution indique une augmentation de la réactivité chimique des molécules de *f*-DLC. La fonctionnalisation introduit de nouveaux états électroniques au sein de la structure de bande, modifiant ainsi l'énergie du niveau de Fermi (elle représente l'énergie maximale qu'un électron peut avoir à une température de 0 kelvin) et favorisant potentiellement les interactions avec d'autres molécules ou surfaces. L'énergie du niveau de Fermi est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$E_f = E_{\text{HOMO}} + (\Delta E_g/2) \quad (\text{IV.5})$$

Les résultats obtenus indiquent que la valeur de l'énergie de Fermi dans le COOH-DLC ($E_f = -3.18$ eV) se déplace vers des valeurs plus négatives, suivant une tendance similaire à la diminution de la bande interdite. Cela suggère l'introduction de nouveaux états énergétiques près du niveau LUMO (où l'ancien LUMO devient LUMO-1) dans la structure fonctionnalisée par le groupe COOH par rapport au DLC pur ($E_f = -2.60$ eV), ce qui peut favoriser des transitions électroniques plus faciles et plus rapides. Cependant, ces effets sont moins prononcés pour le OH-DLC ($E_f = -2.61$ eV). À l'inverse, le NH₂-DLC présente une légère augmentation de l'énergie de Fermi ($E_f = -2.52$ eV).

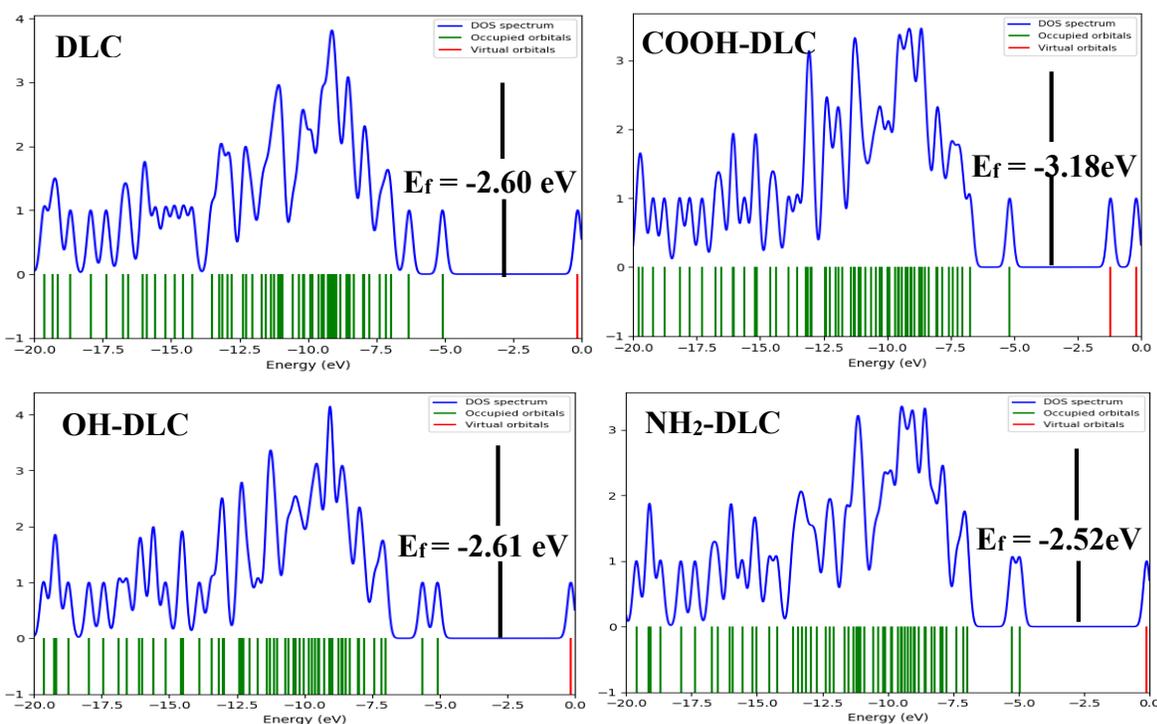


Figure IV.6 : Les spectres DOS du DLC et du *f*-DLC.

IV.3.3. Les propriétés spectroscopiques

IV.3.3.1. L'analyse infrarouge (IR)

Pour approfondir l'étude de la stabilité et des modifications de liaisons dans le DLC fonctionnalisé, les spectres IR ont été déterminés afin d'obtenir une description plus détaillée des fréquences de vibration pour toutes les liaisons au sein de la molécule. L'objectif principal était d'évaluer l'impact de la fonctionnalisation sur les vibrations de valence de ces liaisons dans le *f*-DLC par rapport à la forme pure. La comparaison des spectres IR du DLC pur et du *f*-DLC fonctionnalisé révèle des modifications significatives dans les régions spectrales correspondant aux groupes fonctionnels introduits (Figure IV.7). Ces changements reflètent la modification de la chimie de surface et des interactions intermoléculaires induites par la fonctionnalisation.

À partir des spectres IR, nous pouvons observer une région spécifique entre 2800 et 3300 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence des liaisons C-H au sein de la structure du DLC.

Le DLC pur présente généralement deux principaux types de liaisons C-H. Des bandes plus fines et plus faibles observées autour de 3100 cm^{-1} indiquent la présence de liaisons C-H sp^2 , caractéristiques des structures aromatiques ou similaires au graphène intégrées dans le DLC. Inversement, des bandes fortes autour de 2900 et 3000 cm^{-1} indiquent la présence de liaisons C-H sp^3 . Aussi, la présence d'une bande aux alentours de 1382 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation de la liaison C-H (Scheibe et al. 1994).

L'introduction du groupe COOH à la surface du DLC entraîne l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques IR. Une bande autour de 1700 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence C=O des groupes carboxyles. Une bande plus faible autour de 1200 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence C-O, et une bande autour de 3600 cm^{-1} est caractéristique des vibrations de valence O-H. Cette dernière bande peut également être observée dans la structure OH-DLC, avec une bande autour de 1200 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence C-O.

La fonctionnalisation du DLC avec des groupes NH_2 se manifeste par une bande autour de 3300 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de valence N-H. Une bande plus faible autour de 1600 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation N-H, et un pic autour de 1200 cm^{-1} correspond à la liaison C-N (Al-Rabiah et al. 2017).

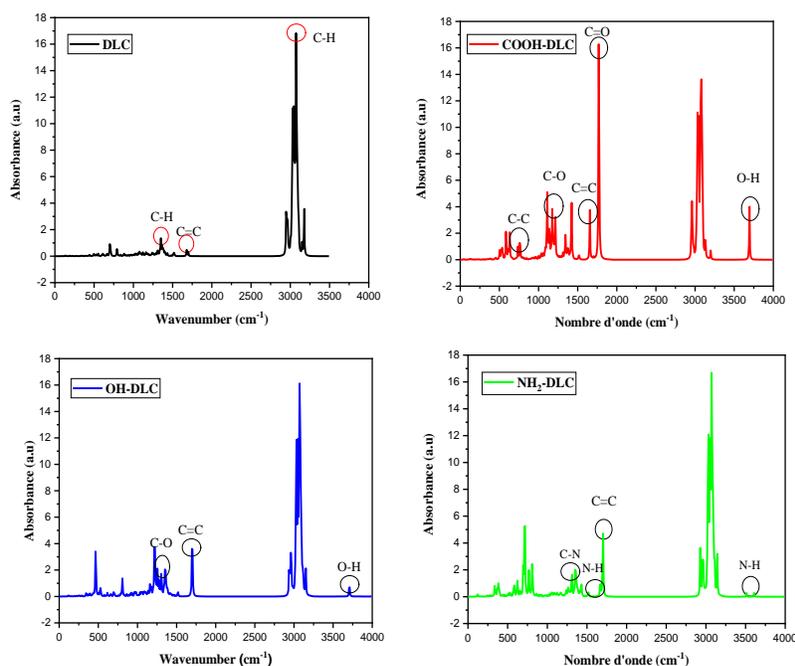


Figure IV.7 : Les spectres IR du DLC et du *f*-DLC.

IV.3.3.2. L'analyse UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-Visible fournissent des informations essentielles sur les transitions électroniques au sein des molécules, contribuant à la compréhension de leurs propriétés optiques et de leur comportement chimique. Afin de construire des spectres d'absorption UV-Visible, des calculs de Théorie Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps (TD-DFT) sont utilisés.

Selon les spectres obtenus illustrés à la figure IV.8, on observe un décalage hypsochrome notable lorsque des groupes fonctionnels sont introduits comme substituants, entraînant l'extension de la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) vers des régions de longueurs d'onde plus courtes.

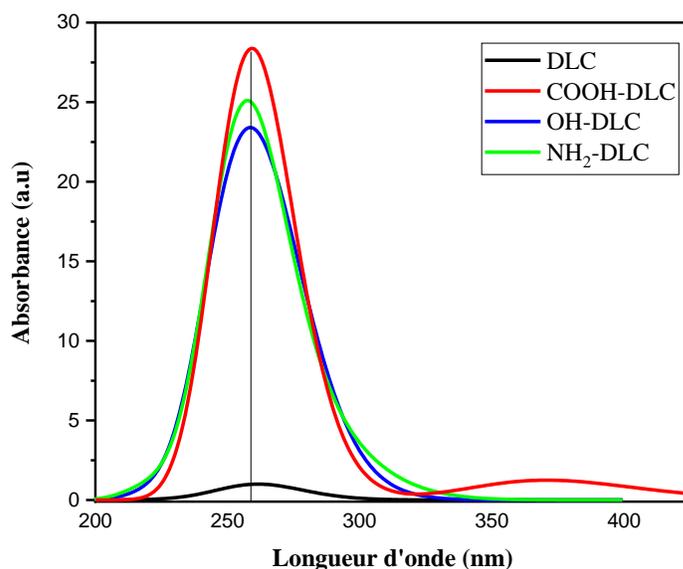


Figure IV.8 : Les spectres UV-Visible du DLC et du DLC fonctionnalisé.

Le tableau IV.6 présente les résultats obtenus concernant les longueurs d'onde, les énergies d'excitation et les forces d'oscillateur. Nos analyses révèlent trois principales transitions électroniques pour les différentes surfaces de DLC étudiées. Dans le cas du DLC pur, nous observons des longueurs d'onde à 263.43 nm, 248.14 nm et 229.32 nm, associées respectivement à des énergies d'excitation de 4.70 eV, 4.99 eV et 5.40 eV, et à des forces d'oscillateur de 0.53, 0.09 et 0.02. La transition à 263.43 nm, correspondant à la bande la plus intense, est attribuée

principalement à une transition HOMO \rightarrow LUMO (89.45%) avec une contribution mineure de la transition HOMO \rightarrow LUMO+1 (8.91%).

Le composé COOH-DLC présente deux bandes d'absorptions distinctes. La bande la plus intense, centrée à 259.28 nm, est principalement attribuée à une transition électronique HOMO \rightarrow LUMO+1 (94.27%) et une autre transition est détectée à 257.45 nm, avec une énergie d'excitation de 4.78 eV et une force d'oscillateur de 0.68 avec une contribution mineure de la transition HOMO-1 \rightarrow LUMO (2.84%). Cette transition est associée à une énergie d'excitation de 4.81 eV et à une force d'oscillateur de l'ordre de 0.009. Par ailleurs, une bande moins intense est observée à 370.82 nm, correspondant à une énergie d'excitation de 3.13 eV et à une force d'oscillateur de 0.03 attribuée à une transition électronique HOMO \rightarrow LUMO (99.20%). Les DLC fonctionnalisés par des groupes OH et NH₂ présentent des spectres d'absorption caractéristiques, avec des maximums d'absorption (λ_{max}) respectifs de 252.94 nm et 257.01 nm. Ces transitions électroniques sont associées à des forces d'oscillateur de 0,39 et 0.60, correspondant à des énergies d'excitation de 4.90 eV et 4.82 eV. L'analyse des orbitales moléculaires impliquées révèle que ces transitions sont principalement attribuables à des excitations HOMO et HOMO-1 vers l'orbitale LUMO. Plus précisément, les contributions respectives de ces transitions sont de 32.70 % HOMO-1 \rightarrow LUMO et 66.44 % HOMO \rightarrow LUMO pour le composé OH-DLC, et de 68.69 % HOMO-1 \rightarrow LUMO et 29.20 % HOMO \rightarrow LUMO pour le composé NH₂-DLC.

Cependant, pour approfondir l'activité optique et la chiralité des *f*-DLC, les chercheurs se sont tournés vers le dichroïsme circulaire électronique (ECD) dans les régions visible et ultraviolette (UV). L'ECD offre une technique plus sensible que la spectroscopie d'absorption standard pour analyser ces propriétés, ce qui en fait un outil puissant pour étudier de tels matériaux complexes. Il fournit des informations précieuses sur la structure électronique, les changements conformationnels et les interactions au sein des molécules (Warnke and Furche 2011; Goerigk and Grimme 2009).

Les spectres ECD (Figure IV.9) pour les DLC modifiés avec des groupes NH₂ et OH présenteraient probablement des signaux positifs et négatifs dans toute la région UV-visible (environ 300-800 nm). Cela indique une interaction avec la lumière polarisée circulairement gauche et droite, suggérant un certain niveau de chiralité au sein des groupes fonctionnels.

Inversement, le spectre ECD du composé COOH-DLC pourrait ne présenter que des signaux négatifs. Cela implique une absorption préférentielle d'un type de lumière polarisée circulairement.

Tableau IV.6: Le calcul des paramètres UV-VIS : Longueur d'onde (λ), énergie d'excitation (E_{ex}), force d'oscillateur (f_0) et pourcentage des transitions électroniques significatives de tous les systèmes étudiés.

Composés	λ (nm)	E_{ex} (eV)	f_0	Contribution majeure
DLC	263.43	4.70	0.53	H \rightarrow L 89.45%, H \rightarrow L+1 \rightarrow 8.91%
	248.14	4.99	0.09	H \rightarrow L 8%, H \rightarrow L+1 \rightarrow 89.78%
	229.32	5.40	0.02	H-1 \rightarrow L+1 95.22%
COOH-DLC	370.82	3.13	0.03	H \rightarrow L 99.20%
	259.28	4.78	0.68	H-1 \rightarrow L \rightarrow 2.84%, H \rightarrow L+1 94.27%
	257.45	4.81	0.009	H-5 \rightarrow L 35.28 %, H-4 \rightarrow L 42.32%, H-3 \rightarrow L 2.42, H-2 \rightarrow L 6.48%, H-1 \rightarrow L 3.92%, H \rightarrow L+1 2%
OH-DLC	269.43	4.60	0.26	H-1 \rightarrow L \rightarrow 32%, H \rightarrow L 64.98%
	252.94	4.90	0.39	H-1 \rightarrow L \rightarrow 32.70%, H \rightarrow L 66.44%
	225.16	5.50	0.01	H \rightarrow L+1 95.22%
NH₂-DLC	288.79	4.29	0.06	H-1 \rightarrow L \rightarrow 67.28% %, H \rightarrow L 28.88%
	257.01	4.82	0.60	H-1 \rightarrow L \rightarrow 68.69 %, H \rightarrow L 29.20%

	223.63	5.54	0.02	H-1 → L+1 → 16.28 %, H → L+1 79.38%
--	--------	------	------	--

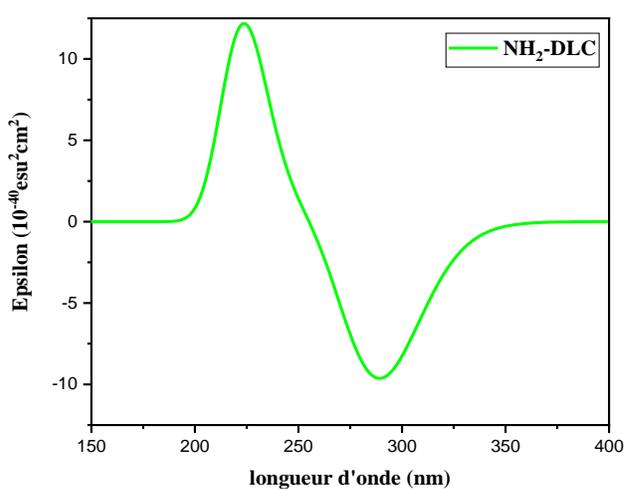
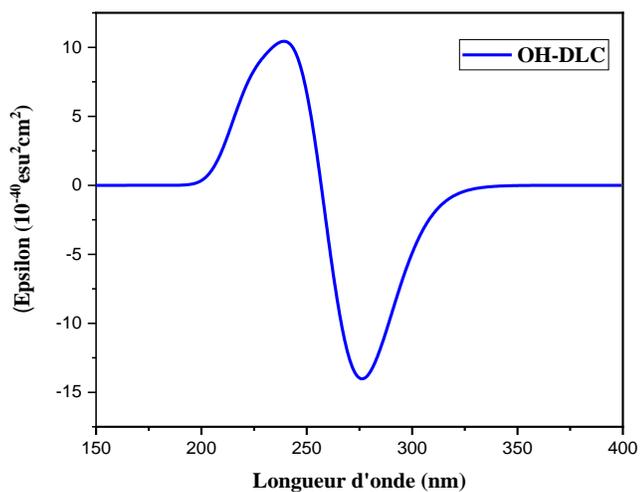
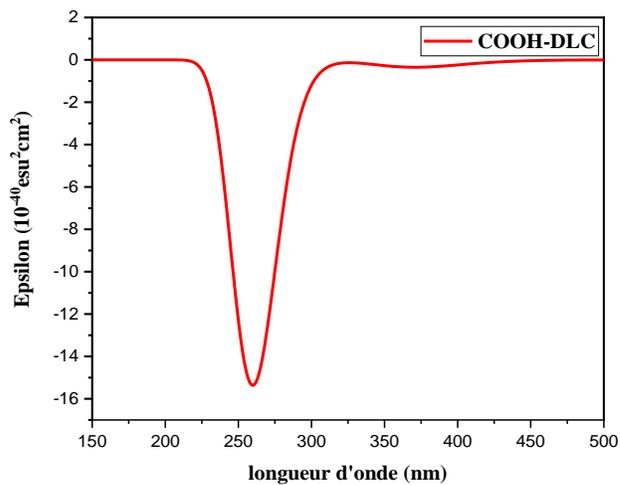
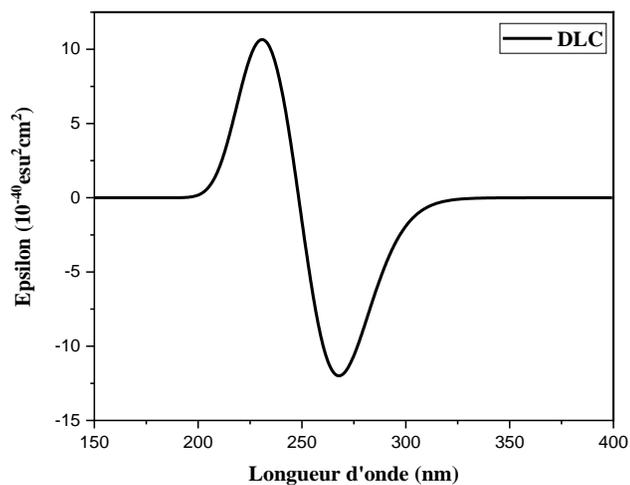


Figure IV.9 : Les spectres de dichroïsme circulaire électronique (ECD) du DLC pur et des *f*-DLC.

IV.3.4. L'analyse des orbitales de liaison naturelles (NBO)

Cette étude a mis en œuvre l'analyse NBO pour étudier le transfert de charge intramoléculaire entre les sites donneurs et accepteurs dans le DLC fonctionnalisé. Le tableau IV.7 détaille la nature des orbitales de liaison impliquant les groupes fonctionnels et les atomes de carbone voisins, ainsi que les énergies de stabilisation associées à ces interactions.

Tableau IV.7 : La contribution donneur-accepteur la plus importante et les énergies de stabilisation $E^{(2)}$ pour le DLC fonctionnalisé.

Composés	Donneur NBO (i)	Accepteur NBO (j)	$E^{(2)}$ (kcal/mol)	$E(j)-E(i)$ (a.u)	F(ij) (a.u)
COOH-DLC	π C ₂₄ - C ₂₅	π^* C ₅₅ - O ₅₆	23.63	0.27	0.07
	LP (2) O ₅₆	σ^* C ₂₄ -C ₅₅	17.20	0.71	0.10
	π^* C ₅₅ - O ₅₆	π^* C ₂₄ - C ₂₅	27.87	0.04	0.11
OH-DLC	LP (2) O ₅₅	π^* C ₂₄ - C ₂₅	32.25	0.37	0.09
NH ₂ -DLC	LP (1) N ₅₅	π^* C ₂₄ - C ₂₅	22.46	0.38	0.08

Dans le cas du composé COOH-DLC, les résultats montrent un transfert de charge depuis la liaison π C₂₄-C₂₅ vers π^* C₅₅-O₅₆, de la paire libre LP (2) de l'oxygène O₅₆ vers l'orbitale antiliante σ^* C₅₅-C₂₄ et de π^* C₅₅-O₅₆ vers π^* C₂₄-C₂₅, avec des énergies respectives de 23.63, 17.20 et 27.87 kcal/mol.

Des mécanismes de transfert similaires sont observés dans les composés OH-DLC et le NH₂-DLC, bien que les paires libres et les orbitales antiliantes impliquées diffèrent. Ainsi, dans le composé OH-DLC, la paire libre LP (2) de l'oxygène O₅₅ donne à l'orbitale π^* (C₂₄-C₂₅) avec une énergie de 32.25 kcal/mol, tandis que dans le composé NH₂-DLC, c'est la paire libre LP (1) de l'azote N₅₅ qui donne à l'orbitale π^* (C₂₄-C₂₅) avec une énergie de 22.46 kcal/mol.

Dans l'ensemble, l'analyse NBO révèle que le système COOH-DLC présente plusieurs interactions orbitales significatives (23.63, 17.20, 27.87 kcal/mol), reflétant une synergie entre différentes délocalisations électroniques ($\pi \rightarrow \pi^*$, LP $\rightarrow \sigma^*$, $\pi^* \rightarrow \pi^*$). Bien que OH-DLC montre une interaction ponctuelle très intense (32.25 kcal/mol) et NH₂-DLC une interaction modérée (22.46 kcal/mol), la diversité et la complémentarité des interactions dans COOH-DLC suggèrent

une intégration électronique plus stabilisante à la surface du DLC. Par conséquent, le groupement COOH établit les interactions les plus globalement favorables parmi les trois groupes fonctionnels étudiés.

Le DLC fonctionnalisé avec différents groupes fonctionnels (COOH, OH et NH₂) a un impact significatif sur l'hybridation entre les atomes (C₅₅, O₅₅, N₅₅) et l'atome de carbone attaché, ainsi que sur leurs valeurs d'occupation, comme indiqué dans le tableau IV.8. L'étude révèle une large variation dans l'occupation des orbitales de liaison, avec la liaison C₂₄-O₅₅ présentant la valeur la plus élevée (1.99442) et la liaison C₅₅-C₂₄ la plus faible (1.97577). Pour NH₂-DLC, la valeur d'occupation reste à 1.99115.

Les calculs NBO peuvent également être utilisés pour déterminer l'hybridation des atomes directement liés au DLC pur (C₅₅, O₅₆, N₅₅). Pour le système COOH-DLC, l'atome C₅₅ a un caractère de (39.95 % s, 60 % p), l'atome d'oxygène (34.97 % s, 64.96 % p) dans le système OH-DLC et (36,02 % s, 63,93 % p) pour l'atome d'azote dans NH₂-DLC. Cela indique que dans tous les cas, ces atomes ont une hybridation sp² (Cárdenas-Jirón et al. 2016).

Tableau IV.8 : L'occupation des orbitales de liaison et l'hybridation dans les composés fonctionnalisés.

Composés	Liaison	Occupation	Hybridation
COOH-DLC	C ₂₄ -C ₅₅	1.97577	52.12% C ₂₄ sp ^{2.25} + 47.88% C ₅₅ sp ^{1.50}
OH-DLC	C ₂₄ -O ₅₅	1.99442	32.60% C ₂₄ sp ^{3.04} + 67.40% O ₅₅ sp ^{1.86}
NH ₂ -DLC	C ₂₄ -N ₅₅	1.99115	40.38% C ₂₄ sp ^{2.49} + 59.62% N ₅₅ sp ^{1.76}

IV.3.5. Les propriétés optiques non linéaires (NLO)

Les propriétés optiques non linéaires décrivent le comportement des matériaux lorsqu'ils sont exposés à une lumière intense. Par opposition au régime linéaire caractérisé par une réponse proportionnelle au champ incident. Pour comprendre comment les matériaux présentent des propriétés NLO, des concepts clés entrent en jeu : le moment dipolaire (μ), la polarisabilité (α) et l'anisotropie de polarisabilité ($\Delta\alpha$), ainsi que l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β). Ces concepts sont expliqués plus en détail dans le tableau IV.9.

Le moment dipolaire est une propriété intrinsèque d'une molécule qui reflète la séparation permanente des charges positives et négatives. Cette séparation influence l'attraction de la molécule envers d'autres particules chargées (Basha et al. 2023).

La polarisabilité, quant à elle, décrit la manière dont le nuage électronique d'une molécule réagit à un champ électrique externe. Même dans les molécules non polaires, un champ électrique peut induire un moment dipolaire temporaire. Cette réponse est généralement linéaire à faibles intensités de champ (Akram et al. 2022).

L'hyperpolarisabilité, en revanche, quantifie la réponse non linéaire plus complexe d'un matériau à des champs électriques élevés. Elle tient compte non seulement de la polarisabilité mais aussi de l'arrangement des atomes au sein de la molécule (Khan et al. 2021).

Les paramètres linéaires et non linéaires du DLC et du *f*-DLC ont été déterminés à l'aide du niveau de théorie B3LYP, avec la base 6-31G(d), et calculés selon les équations suivantes (Souri 2024) :

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (IV.6)$$

$$\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3 \quad (IV.7)$$

$$\Delta\alpha = 2^{-1/2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{zy}^2)]^{1/2} \quad (IV.8)$$

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yyz})^2]^{1/2} \quad (IV.9)$$

Tableau IV.9: Les valeurs du moment dipolaire statique total (μ), de la polarisabilité moyenne (α), de l'anisotropie de polarisabilité ($\Delta\alpha$) et de l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β) pour le DLC pur et les *f*-DLC.

Composés	μ (D)	α (a.u)	$\Delta\alpha$ (a.u)	β (a.u)
DLC	0.21	338.38	141.44	118.02
COOH-DLC	1.17	363.21	163.85	1250.76
OH-DLC	0.29	343.29	146.46	270.35
NH ₂ -DLC	0.70	350.26	150.81	383.02

Le moment dipolaire joue un rôle crucial dans la compréhension de l'effet de la fonctionnalisation sur la solubilité des molécules, en particulier lorsqu'on considère les interactions

avec des solvants polaires comme l'eau. Les molécules polaires se dissolvent généralement mieux dans d'autres solvants polaires en raison des interactions favorables entre leurs distributions de charges inégales. Le moment dipolaire d'une molécule reflète cette polarité. Un moment dipolaire plus élevé indique une plus grande séparation des charges positives et négatives, créant des pôles positifs et négatifs au sein de la molécule.

Nos résultats montrent que le COOH-DLC présente le moment dipolaire le plus élevé (1.17 Debye) en comparaison avec les composés OH-DLC (0.29 Debye) et NH₂-DLC (0.70 Debye), suggérant un transfert de charge interne plus fort. Cette polarité accrue permet au COOH-DLC d'interagir plus efficacement avec d'autres molécules polaires grâce aux attractions électrostatiques (interactions dipôle-dipôle) et aux liaisons hydrogène, ce qui conduit à une solubilité accrue.

En plus de l'effet sur la solubilité, les groupements fonctionnels influencent de manière significative l'interaction du DLC avec les champs électriques. Ils augmentent la polarisabilité du matériau, comme le montrent les valeurs calculées (338.38, 363.21, 343.29 et 350.26 a.u. pour le DLC pur, COOH-DLC, OH-DLC et NH₂-DLC, respectivement). Cela indique un nuage électronique plus déformable dans le DLC fonctionnalisé, le rendant plus sensible aux influences électriques externes.

L'anisotropie de polarisabilité, qui décrit la dépendance de la polarisabilité d'une molécule à la direction du champ électrique appliqué, révèle une distribution de charges très asymétrique pour le composé COOH-DLC avec une valeur élevée de 163.85 a.u. Cette asymétrie est caractéristique de liaisons chimiques fortement polaires. Par ailleurs, les groupements fonctionnels, notamment le groupe COOH, améliorent considérablement l'hyperpolarisabilité du matériau, atteignant une valeur importante de 1250.76 a.u. pour le composé COOH-DLC. Cette propriété confère au matériau une réponse optique non linéaire renforcée, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour des applications telles que la conversion de fréquence.

IV.3.6. Les propriétés thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques liés au changement d'état sont un autre aspect important pour comprendre l'effet de la fonctionnalisation. Ces paramètres sont particulièrement précieux pour évaluer la stabilité thermodynamique des composés. Dans notre étude, nous avons évalué l'enthalpie (ΔH) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Ces paramètres ont été calculés à une pression de

P = 1 atm et une température de T = 298.14 K, à partir des résultats des calculs de fréquence de vibration en milieu aqueux, en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta H = H_{system} - \sum H_{atom} \quad (IV.10)$$

$$\Delta G = G_{system} - \sum G_{atom} \quad (IV.11)$$

Où : H_{system} et G_{system} : respectivement l'enthalpie et l'énergie libre de Gibbs du DLC pur et fonctionnalisé.

H_{atom} et G_{atom} : respectivement l'enthalpie totale et l'énergie libre de Gibbs totale des atomes de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N).

L'enthalpie (ΔH) représente le changement de contenu calorifique lors d'une réaction à pression constante. Une valeur positive de ΔH indique un processus endothermique, où le système absorbe la chaleur de l'environnement alors qu'une valeur négative indique un comportement exothermique, où la chaleur est libérée par le système.

D'après les résultats présentés dans le tableau IV.10, nous pouvons constater que les quatre systèmes étudiés présentent un caractère exothermique avec des valeurs de -297.74 eV, -321.69 eV, -304.87 eV et -307.77 eV pour le DLC pur, COOH-DLC, OH-DLC et NH₂-DLC respectivement. Parmi les composés fonctionnalisés, OH-DLC possède la valeur ΔH la moins négative, suggérant une stabilité thermodynamique comparativement plus faible.

De plus, nous avons calculé l'énergie libre de Gibbs (ΔG), qui permet de prédire la spontanéité du système. Une valeur négative de ΔG indique un processus spontané, tandis qu'une valeur positive indique un processus non spontané. Les résultats obtenus montrent une tendance similaire pour ΔG que celle observée pour ΔH . L'introduction des groupements fonctionnels dans le DLC de base tend à rendre les valeurs de ΔG plus négatives, ce qui se traduit par une augmentation de la spontanéité. Parmi les DLC fonctionnalisés, COOH-DLC se démarque avec la valeur ΔG la plus basse (-300.85 eV), indiquant un comportement le plus spontané.

Tableau IV.10: Les paramètres thermodynamiques : l'enthalpie (ΔH) et de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) pour DLC et *f*-DLC.

Composés	ΔH (eV)	ΔG (eV)
DLC	-297.74	-278.00
COOH-DLC	-321.69	-300.85
OH-DLC	-304.87	-284.76
NH ₂ -DLC	-307.77	-287.30

IV.3.7. Investigation des interactions intramoléculaires

Pour approfondir la compréhension des interactions spécifiques au sein des composés COOH-DLC, OH-DLC et NH₂-DLC, une analyse détaillée à l'aide des méthodes AIM et NCI-RDG s'avère essentielle. Ces outils permettent de visualiser et de quantifier les liaisons covalentes, les liaisons hydrogène et les interactions de van der Waals au sein de ces systèmes. En comparant les résultats obtenus pour les trois systèmes, il sera possible d'identifier les effets des différents groupements fonctionnels sur la nature et l'intensité des interactions intramoléculaire.

IV.3.7.1. L'analyse des atomes dans les molécules (AIM)

Nos calculs AIM au niveau B3LYP avec la base 6-31G(d) dans l'eau ont donné les graphes moléculaires présentés dans la figure IV.10. Le tableau IV.11 résume les paramètres topologiques des points critiques (BCP) entre le DLC et les groupes fonctionnels.

Tableau IV.11: Les paramètres topologiques des DLC fonctionnalisés

Composé	Contact	ρ	$\nabla^2\rho$	H	G	V
COOH-DLC	C ₂₄ -C ₅₅	0.2775	-0.7248	-0.2503	0.0691	-0.3194
OH-DLC	C ₂₄ -O ₅₅	0.2821	-0.3045	-0.4269	0.2508	-0.7777
NH ₂ -DLC	C ₂₄ -N ₅₅	0.2998	-0.9584	-0.4193	0.1797	-0.5990

A partir des résultats de l'analyse AIM, on observe que l'énergie locale (H) et le Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(r)$ présentent des valeurs négatives pour tous les systèmes étudiés.

Cette caractéristique est typique des liaisons covalentes, où la densité électronique est concentrée entre les noyaux atomiques. Ainsi, la densité électronique $\rho(r)$ aux points de contact entre C_{24} et les groupements fonctionnels est supérieure à 0.2 a.u. Ces valeurs élevées de densité électronique confirment la présence de liaisons covalentes fortes.

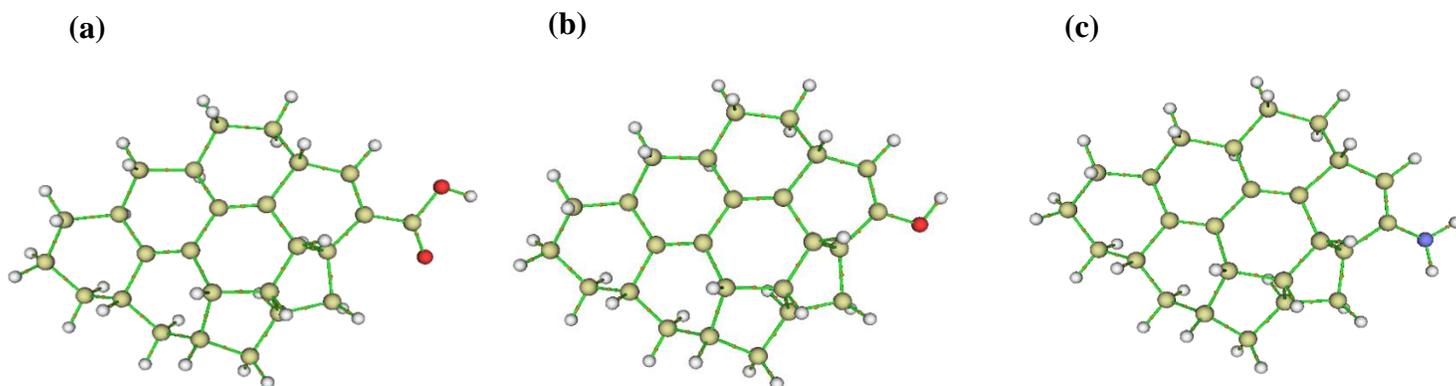


Figure IV.10 : Graphes moléculaires des composés *f*-DLC : (a) COOH-DLC, (b) OH-DLC, (c) NH₂-DLC.

IV.3.7.2. L'analyse des interactions non covalentes (NCI-RDG)

Le gradient de densité réduit (RDG) est un outil utilisé en chimie théorique pour visualiser et analyser les interactions non covalentes dans les systèmes moléculaires. Il est basé sur la densité électronique et son gradient. Le RDG permet d'identifier les régions de l'espace où la densité électronique varie rapidement, ce qui est souvent associé à la présence d'interactions non covalentes.

En analysant le gradient de densité réduit (RDG), on peut identifier les régions de forte localisation électronique, indicatives de liaisons covalentes fortes ou de paires libres. Inversement, les faibles valeurs de RDG correspondent à des zones de densité électronique minimale, généralement trouvées autour des noyaux atomiques (Johnson et al. 2010). Les données résultantes peuvent être visualisées sous forme de tracé tridimensionnel, offrant une image claire de la distribution des électrons dans la molécule (Figure IV.11).

De plus, en utilisant le signe de la deuxième valeur propre (λ^2) de la matrice hessienne de la densité électronique, multipliée par la densité électronique (ρ), les diagrammes de dispersion RDG peuvent révéler la nature et la force des interactions non covalentes au sein d'une molécule.

Les interactions attractives, comme les liaisons hydrogène ou dipôle-dipôle, sont indiquées par une valeur négative ($\text{Sign}(\lambda_2) \rho < 0$) et les valeurs positives ($\text{Sign}(\lambda_2) \rho > 0$) indiquent des interactions répulsives. Les valeurs proches de zéro signifient des interactions très faibles, telles que les forces de van der Waals. Cette distinction provient du fait que les points critiques de liaison, caractéristiques des interactions attractives, ont une valeur λ_2 négative, tandis que les points critiques de cycle, associés à la répulsion, ont une valeur λ_2 positive (Lane et al. 2013). La visualisation tridimensionnelle (3D) des interactions non covalentes (NCI) présentée dans la figure IV.11 utilise la fonction $\text{Sign}(\lambda_2) \rho$ pour cartographier la représentation dans l'espace réel de l'isosurface du (RDG). Un schéma de codage couleur est employé, où bleu-vert-rouge signifie respectivement des liaisons attractives fortes, des interactions de van der Waals et des répulsions stériques. Cette visualisation a été générée à l'aide du logiciel VMD 1.9.3 et est basée sur les résultats obtenus à partir du programme multiwfn.

L'analyse des isosurfaces NCI pour tous les composés étudiés révèle une région de chevauchement non covalente située au centre de chaque cycle carboné, indicative d'un effet stérique provenant des interactions π - π . De plus, pour le système COOH-DLC, une interaction de van der Waals plus faible est observée sous la forme d'un disque vert plat entre O₅₇ et H₅₂, ainsi qu'entre O₅₆ et H₃₉.

Les diagrammes de dispersion RDG révèlent des interactions variées. Les pics rouges dans la plage $0.01 < \text{Sign}(\lambda_2) \rho < 0.05$ indiquent des répulsions stériques, notamment dues aux interactions π - π , ces observations sont corroborées par les isosurfaces NCI. Les pics bleus compris entre -0.01 et -0.03 , suggèrent des régions à forte densité électronique et à faible gradient correspondant à des attractions fortes. Les interactions de van der Waals, quant à elles, sont observées autour de zéro, en particulier dans la région COOH-DLC, comme le montrent les 3D isosurfaces NCI. Ces résultats confirment la présence de multiples interactions non covalentes dans les composés étudiés.

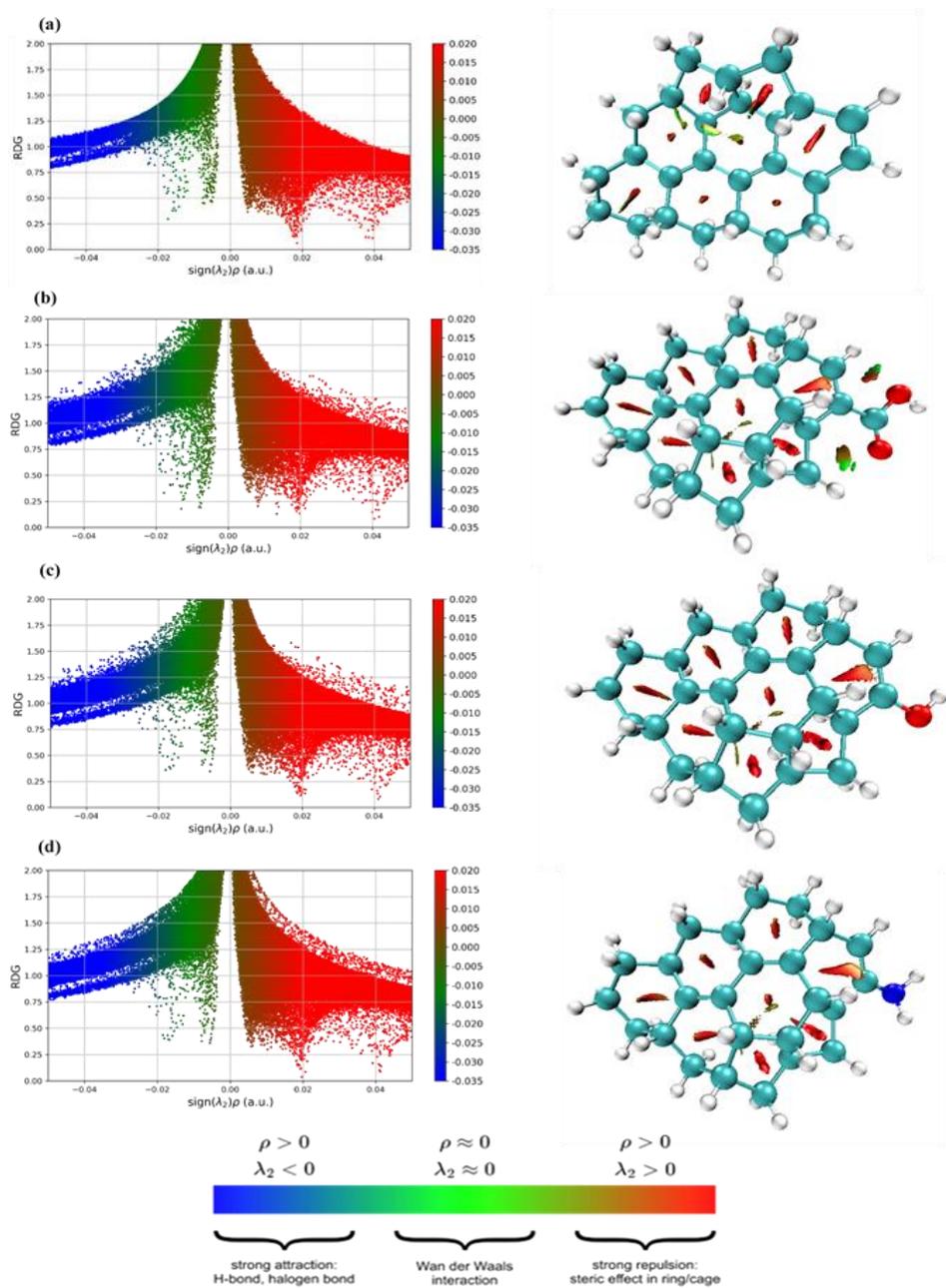


Figure IV.11 : Diagrammes de dispersion RDG (2D) et isosurfaces NCI (3D) de tous les composés étudiés : (a) DLC, (b) COOH-DLC, (c) OH-DLC, (d) NH₂-DLC.

IV.4. Conclusion

Cette étude a utilisé la théorie fonctionnelle de la densité avec correction de dispersion (DFT-D) pour évaluer l'impact des groupes fonctionnels (COOH, OH et NH₂) attachés à la surface du (DLC) sur ses propriétés structurales, électroniques et non linéaires optiques (NLO). Afin d'évaluer la réactivité chimique des systèmes DLC fonctionnalisés, des descripteurs de réactivité globale ont été calculés en fonction des énergies HOMO et LUMO.

Les résultats indiquent que COOH-DLC présente le caractère le plus doux ($S = 0.25$ eV) et l'électrophilie la plus élevée ($\omega = 2.55$ eV). Cela se traduit par une capacité d'attraction des électrons plus forte et un écart énergétique plus faible ($\Delta E_g = 3.97$ eV), ce qui indique la réactivité chimique la plus prononcée parmi les systèmes étudiés. De plus, des descripteurs de réactivité locale ont été calculés pour identifier les sites électrophile et nucléophile au sein de chaque molécule. En outre, l'introduction des groupes fonctionnels, comme observé dans les spectres de densité d'états (DOS), a conduit à l'émergence de nouveaux états électroniques. Cela coïncide avec une diminution de l'écart énergétique (ΔE_g) pour tous les DLC fonctionnalisés, soutenant davantage l'amélioration de leur réactivité chimique.

Des analyses plus approfondies basées sur la TD-DFT ont révélé que le composé COOH-DLC présente la longueur d'onde d'absorption maximale parmi les systèmes étudiés. Cela suggère un potentiel pour une capture efficace de la lumière dans ce matériau fonctionnalisé. L'analyse des spectres (IR) a montré que l'introduction des groupes fonctionnels perturbe la structure DLC pur, comme en témoigne l'apparition de plusieurs nouvelles fréquences vibrationnelles. Ces pics supplémentaires fournissent des informations précieuses sur les interactions de liaison entre les groupes fonctionnels et la surface du DLC.

De plus, l'évaluation des valeurs de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité a montré que toutes les molécules de DLC fonctionnalisées présentent des réponses (NLO) améliorées par rapport au DLC pur. Cette observation souligne l'efficacité de la fonctionnalisation pour améliorer les propriétés NLO. Notamment, COOH-DLC a présenté la valeur d'hyperpolarisabilité la plus élevée (1250,76 a.u), soulignant son potentiel pour les applications NLO. L'augmentation de la polarité observée dans ces surfaces de DLC fonctionnalisées suggère des perspectives prometteuses pour leur utilisation dans les dispositifs optoélectroniques et les capteurs.

L'analyse (NBO) a révélé une délocalisation significative des orbitales entre les groupes fonctionnels et la surface du DLC pur. Cela suggère la formation de fortes interactions électroniques entre les groupes fonctionnels et le cadre de carbone sous-jacent. La théorie quantique (AIM) a fourni un aperçu supplémentaire de ces interactions. Les valeurs prédites de $\nabla^2\rho(r)$ et $H(r)$ ont confirmé le caractère covalent de la liaison formée entre les groupes fonctionnels et l'atome de carbone adjacent. De plus, l'analyse (NCI) basée sur le calcul du (RDG) a offert une description détaillée de la nature des interactions au sein du système. Cette analyse a révélé la présence d'interactions de van der Waals, contribuant à l'image globale des liaisons.

Conclusion générale

L'étude présentée dans cette thèse a porté sur l'investigation théorique de l'adsorption des acides aminés sur des surfaces de carbone de type diamant (DLC) ainsi que l'impact de la fonctionnalisation de ces surfaces, par différents groupes fonctionnels, sur les différentes propriétés du DLC (structurales, électronique vibrationnels, NLO...etc). Les résultats obtenus apportent des éclairages précieux sur les mécanismes d'interaction moléculaire à l'interface biomatériau et ouvrent de nouvelles perspectives pour le développement de matériaux à propriétés spécifiques pour des applications biomédicales.

La première partie de cette étude a mis en évidence l'influence du rapport sp^3/sp^2 du carbone dans les structures de DLC sur les mécanismes d'adsorption de deux acides aminés : l'acide aspartique et la leucine.

Les valeurs des énergies d'adsorption, de la distance entre les atomes les plus proches de l'adsorbant et des acides aminés ainsi que celles des charges partielles révèlent la nature physique de l'adsorption. De plus, les variations des valeurs de l'écart énergétique HOMO-LUMO, obtenues à partir des courbes de la densité d'états (DOS), indiquent qu'il n'y a pas de transfert de charge significatif entre les deux acides aminés et les DLC.

Les analyses détaillées des interactions moléculaires, réalisées à l'aide des méthodes NBO et AIM, ont permis de caractériser la nature des liaisons établies entre les acides aminés et la surface des DLC. Les résultats ont confirmé la prédominance des interactions de van der Waals, ainsi que la présence des liaisons hydrogène.

Les variations de l'énergie d'adsorption, en fonction du rapport sp^3/sp^2 , suggèrent que la structure du DLC peut être ajustée pour favoriser l'adsorption sélective de certains acides aminés.

La deuxième partie de l'étude a exploré l'impact de la fonctionnalisation des surfaces du DLC par trois groupes fonctionnels différents (COOH, OH, NH₂) sur leurs propriétés structurales, électroniques et non linéaires optiques. Les résultats ont montré que la fonctionnalisation modifie significativement la réactivité chimique des surfaces du DLC. Les groupes fonctionnels introduits créent de nouveaux états électroniques dans la bande interdite, ce qui augmente la densité d'états au niveau de Fermi favorisant les interactions avec d'autres molécules. De plus, la fonctionnalisation permet d'améliorer les propriétés non linéaires optiques des matériaux, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour leur utilisation dans des dispositifs optoélectroniques.

Perspectives futures

Dans une étude complémentaire, nous nous intéresserons à l'impact de la fonctionnalisation des surfaces du DLC sur leurs propriétés d'adsorption. En introduisant différents groupes fonctionnels (COOH, OH, NH₂), nous chercherons à déterminer l'influence de ces modifications chimiques sur les mécanismes d'interaction avec les biomolécules et à évaluer les potentialités de ces matériaux pour des applications biomédicales spécifiques.

Il serait également intéressant d'étendre cette étude à des systèmes plus complexes, tels que l'adsorption de protéines entières sur des surfaces de DLC.

Références Bibliographiques

- Adair, J. H., E. Suvaci, and J. Sindel. 2001. 'Surface and Colloid Chemistry.' in K. H. Jürgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilshner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan and Patrick Veysseyre (eds.), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Elsevier: Oxford).
- Adamson, Ross D, Jeremy P Dombroski, and Peter MW Gill. 1996. 'Chemistry without Coulomb tails', *Chemical Physics Letters*, 254: 329-36.
- Aisenberg, S., and R. W. Chabot. 1973. 'Physics of Ion Plating and Ion Beam Deposition', *Journal of Vacuum Science and Technology*, 10: 104-07.
- Aisenberg, Sol, and Ronald Chabot. 1971. 'Ion- Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon', *Journal of Applied Physics*, 42: 2953-58.
- Akram, Wisha, Emaan Nadeem, Khurshid Ayub, Javed Iqbal, M. S. Al-Buriahi, Sultan Alomairy, Khadijah Mohammedsaleh Katubi, and Awad A. Ibraheem. 2022. 'Enhanced non-linear optical response of alkali metal-doped nitrogenated holey graphene (C₂N)', *Journal of Molecular Structure*, 1267: 133580.
- Al-Rabiah, Haitham, S Muthu, Fatmah A M. Al-Omary, Abdul-Malek S Al-Tamimi, M Raja, R Raj Muhamed, and Ali A El-Emam. 2017. 'Molecular structure, vibrational spectra, NBO, Fukui function, HOMO-LUMO analysis and molecular docking study of 6-[(2-methylphenyl)sulfanyl]-5-propylpyrimidine-2,4(1H,3H)-dione', *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 36: 59-80.
- Alkorta, Ibon, Isabel Rozas, and José Elguero. 1998. 'Non-conventional hydrogen bonds', *Chemical Society Reviews*, 27: 163-70.
- Allen, Matthew, Ben Myer, and Neil Rushton. 2001. 'In vitro and in vivo investigations into the biocompatibility of diamond- like carbon (DLC) coatings for orthopedic applications', *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 58: 319-28.
- Ameri, Abolhasan, Sajad Tamjidi, Faeghe Dehghankhalili, Arezoo Farhadi, and Mohammad Amin Saati. 2020. 'Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study', *Environmental Technology Reviews*, 9: 85-110.
- Bader, R. F. W. 1985. 'Atoms in molecules', *Accounts of Chemical Research*, 18: 9-15.
- Bai, Mingwen, Liuquan Yang, Jiayu Li, Lun Luo, Shikuan Sun, and Beverley Inkson. 2021. 'Mechanical and tribological properties of Si and W doped diamond like carbon (DLC) under dry reciprocating sliding conditions', *Wear*, 484-485: 204046.
- Balzers, Oerlikon. '« <https://www.oerlikon.com/balzers/fr/fr/portefeuille/solutions-de-surface-balzers/revetements-pvd-et-pacvd/balinit/base-carbone/balinit-dlc>»'.
- Banerjee, Amit, and Debajyoti Das. 2014. 'Fabrication of highly transparent diamond-like carbon anti-reflecting coating for Si solar cell application', *AIP Conference Proceedings*, 1591: 856-57.
- Banerjee, Sritoma, Amit Kumar Nayak, and Kalyan Kumar Sen. 2022. 'Chapter 13 - Aquasomes: a nanoparticulate approach for therapeutic applications.' in Amit Kumar Nayak, Md Saquib

- Hasnain, Tejraj M. Aminabhavi and Vladimir P. Torchilin (eds.), *Systems of Nanovesicular Drug Delivery* (Academic Press).
- Basha, A. Aathif, F. Liakath Ali Khan, S. Muthu, Predhanekar Mohamed Imran, and Attar Kubaib. 2023. 'Dielectric relaxation, dipole moment, electronic characterization and non-covalent interaction behavior of valeramide and halo-phenol in non-polar liquid: A density functional theory-based approach', *Journal of Molecular Liquids*, 370: 121027.
- Bauman, Nicholas P, Bo Peng, and Karol Kowalski. 2023. 'Coupled-cluster downfolding techniques: A review of existing applications in classical and quantum computing for chemical systems', *Advances in Quantum Chemistry*, 87: 141-66.
- Becke, A. D. 1988. 'Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior', *Physical Review A*, 38: 3098-100.
- Becke, Axel D. 1996. 'Density- functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact- exchange mixing', *The Journal of Chemical Physics*, 104: 1040-46.
- Bénard, J., Y. Berthier, F. Delarnare, E. Hondros, M. Huber, P. Marcus, A. Masson, J. Oudar, and G. E. Rhead. 1983. 'Chapter 6 Effects of Adsorption on Some Fundamental Substrate Properties.' in, *Studies in Surface Science and Catalysis* (Elsevier).
- Benchikh, SN. 2005. 'Couches minces nanostructurées de carbone amorphe dopées ou alliées: Elaboration par ablation laser femtoseconde et Caractérisations', *Matériaux., Université Jean Monnet*.
- Bespalova, Tatiana A, and Oleksandr Kyriienko. 2021. 'Hamiltonian operator approximation for energy measurement and ground-state preparation', *PRX Quantum*, 2: 030318.
- Bhakta, Poulomi, and Bhavna Barthunia. 2020. 'Fullerene and its applications: A review', *Journal of Indian Academy of Oral Medicine and Radiology*, 32: 159.
- Binkley, J Stephen, John A Pople, and Warren J Hehre. 1980. 'Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements', *Journal of the American Chemical Society*, 102: 939-47.
- Birkett, Martin, Abdul Wasy Zia, Dinesh Kumar Devarajan, Mihalis I Panayiotidis, Thomas J Joyce, Murtaza M Tambuwala, and Angel Serrano-Aroca. 2023. 'Multi-functional bioactive silver-and copper-doped diamond-like carbon coatings for medical implants', *Acta Biomaterialia*.
- Biswas, Hari Shankar, Jagannath Datta, D. P. Chowdhury, A. V. R. Reddy, Uday Chand Ghosh, Arvind Kumar Srivastava, and Nihar Ranjan Ray. 2010. 'Covalent Immobilization of Protein onto a functionalized Hydrogenated Diamond-like Carbon Substrate', *Langmuir*, 26: 17413-18.
- Bociaga, Dorota. 2010. 'Nanostructured Protective Carbon Layer on the Jeweller's Metallic Material—*In Vitro* Verification', *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10: 1191-95.
- Boopalan, M., C. Revathi Ganesh, and Sasikumar Arumugam. 2024. 'Chapter 1 - Introduction to the carbon-based nanomaterials and its unique electrochemical and physicochemical properties.' in Kunal Biswas, Yugal Kishore Mohanta, Tapan Kumar Mohanta and Muthupandian Saravanan (eds.), *Carbon-Based Nanomaterials in Biosystems* (Academic Press).
- Boys, S Francis. 1950. 'Electronic wave functions-I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system', *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 200: 542-54.

- Cárdenas-Jirón, Gloria, Yanara Figueroa, Narendra Kumar, and Jorge M. Seminario. 2016. 'Doping Effects in the Charge Transport of Graphene–Porphyrins', *The Journal of Physical Chemistry C*, 120: 2013-26.
- Cardey, PF. 2014. 'Intérêts tribologiques des dépôts DLC (Diamond Like Carbon)', *Tech. Ing. Surf.*
- Caro, Miguel A, Gábor Csányi, Tomi Laurila, and Volker L Deringer. 2020. 'Machine learning driven simulated deposition of carbon films: From low-density to diamondlike amorphous carbon', *Physical Review B*, 102: 174201.
- Caro, Miguel A, Volker L Deringer, Jari Koskinen, Tomi Laurila, and Gábor Csányi. 2018. 'Growth mechanism and origin of high sp³ content in tetrahedral amorphous carbon', *Physical review letters*, 120: 166101.
- Carvalho, Isabel, Lisa Rodrigues, Maria José Lima, Sandra Carvalho, and Sandra MA Cruz. 2021. 'Overview on the antimicrobial activity and biocompatibility of sputtered carbon-based coatings', *Processes*, 9: 1428.
- Chattaraj, PK, S Nath, and B Maiti. 2003. 'Reactivity descriptors', *Computational medicinal chemistry for drug discovery*, 11: 295.
- Chattopadhyay, K. K., and Diptonil Banerjee. 2019. '6 - Diamond-Like Carbon: An Efficient Cost-Effective Material for Beverage Storing.' in Alexandru Mihai Grumezescu and Alina Maria Holban (eds.), *Trends in Beverage Packaging* (Academic Press).
- Choi, Junho, Setsuo Nakao, Masami Ikeyama, and Takahisa Kato. 2008. 'Effect of deposition pressure on the properties of DLC coatings deposited by bipolar- type PBII&D', *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 40: 806-09.
- Collins, John B, and Andrew Streitwieser Jr. 1980. 'Integrated spatial electron populations in molecules: Application to simple molecules', *Journal of Computational Chemistry*, 1: 81-87.
- Compton, Richard G, John S Foord, and Frank Marken. 2003. 'Electroanalysis at diamond- like and doped- diamond electrodes', *Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, 15: 1349-63.
- Comşa, Stanca, Adrian Pacioga, Doina Gheorghiu, and Stefan Maria. 2010. 'IMPROVEMENT OF THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF ORTHOPAEDIC IMPLANTS MATERIALS BY DLC DEPOSITIONS', *The Romanian Review Precision Mechanics, Optics & Mechatronics* 20: 153-57.
- Cortés Arriagada, Diego. 2012. 'Global and local reactivity indexes applied to understand the chemistry of graphene oxide and doped graphene', *Journal of Molecular Modeling*, 19: 919-30.
- Coşkun, Özlem Duyar, and Taner Zerrin. 2015. 'Optical, structural and bonding properties of diamond-like amorphous carbon films deposited by DC magnetron sputtering', *Diamond and Related Materials*, 56: 29-35.
- Cruz, R., J. Rao, T. Rose, K. Lawson, and J. R. Nicholls. 2006. 'DLC–ceramic multilayers for automotive applications', *Diamond and Related Materials*, 15: 2055-60.
- David Sherrill, C., and Henry F. Schaefer. 1999. 'The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches.' in Per-Olov Löwdin, John R. Sabin, Michael C. Zerner and Erkki Brändas (eds.), *Advances in Quantum Chemistry* (Academic Press).
- Demtchouk, Alexander, Anuj Aggarwal, Terry Bluck, Vladimir Kudriavtsev, Lisa Mandrell, and Paul Markoff Johnson. 2017. "P- 74: Optically Clear DLC for Protecting Electronic Displays." In *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 1520-23. Wiley Online Library.

- Deng, Jianguo, and Manuel Braun. 1995. 'DLC multilayer coatings for wear protection', *Diamond and Related Materials*, 4: 936-43.
- Desiraju, Gautam R, and Thomas Steiner. 2001. *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology* (International Union of Crystal).
- Dimigen, H., H. Hübsch, and R. Memming. 1987. 'Tribological and electrical properties of metal-containing hydrogenated carbon films', *Applied Physics Letters*, 50: 1056-58.
- Dunlap, BI, and N Rosch. 1990. 'The Gaussian-type orbitals density-functional approach to finite systems.' in, *Advances in Quantum Chemistry* (Elsevier).
- Dwivedi, Neeraj, Sushil Kumar, H. K. Malik, Govind, C. M. S. Rauthan, and O. S. Panwar. 2011. 'Correlation of sp³ and sp² fraction of carbon with electrical, optical and nano-mechanical properties of argon-diluted diamond-like carbon films', *Applied Surface Science*, 257: 6804-10.
- Eckertova, Ludmila. 2012. *Physics of thin films* (Springer Science & Business Media).
- Erdemir, A. 2001. 'The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films', *Surface and Coatings Technology*, 146: 292-97.
- Erdemir, Ali, and Christophe Donnet. 2006. 'Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects', *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39: R311-R27.
- Eshaghi, Akbar, and Mozhgan Salehi. 2018. 'Fabrication and characterization of optical, mechanical and chemical properties of diamond-like carbon thin film deposited on polymer substrate', *Optical and Quantum Electronics*, 50: 431.
- Espinosa, Enrique, Elies Molins, and Claude Lecomte. 1998. 'Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities', *Chemical Physics Letters*, 285: 170-73.
- Fermi, Enrico. 1927. 'Statistical method to determine some properties of atoms', *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6: 5.
- Fradera, Xavier, Maggie A Austen, and Richard FW Bader. 1999. 'The Lewis model and beyond', *The Journal of Physical Chemistry A*, 103: 304-14.
- Frisch, M. J., G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox. 2016. "Gaussian 16 Rev. C.01." In. Wallingford, CT.
- Fukui, Kenichi, Tejiro Yonezawa, and Haruo Shingu. 1952. 'A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons', *The Journal of Chemical Physics*, 20: 722-25.
- Gayathri, S., R. Krishnan, T. R. Ravindran, S. Tripura Sundari, S. Dash, A. K. Tyagi, Baldev Raj, and M. Sridharan. 2012. 'Spectroscopic studies on DLC/TM (Cr, Ag, Ti, Ni) multilayers', *Materials Research Bulletin*, 47: 843-49.
- Gershman, Iosif, Alexander Mironov, Alexei Mezrin, Elena Torskaya, Tatyana Kuznetsova, Vasilina Lapitskaya, and Alexander Rogachev. 2022. 'Effect of sp³-sp² Transformation on the Wear Rate of the DLC Coating', *Lubricants*, 10: 85.

- Gilli, Gastone, and Paola Gilli. 2000. 'Towards an unified hydrogen-bond theory', *Journal of Molecular Structure*, 552: 1-15.
- Goerigk, Lars, and Stefan Grimme. 2009. 'Calculation of Electronic Circular Dichroism Spectra with Time-Dependent Double-Hybrid Density Functional Theory', *The Journal of Physical Chemistry A* 113: 767-76.
- Grabowski, Sławomir J. 2000. 'High-level ab initio calculations of dihydrogen-bonded complexes', *The Journal of Physical Chemistry A*, 104: 5551-57.
- Grill, A. 1999a. 'Electrical and optical properties of diamond-like carbon', *Thin Solid Films*, 355-356: 189-93.
- Grill, A., V. Patel, and S. Cohen. 1994. 'Electrical resistivities of diamond-like carbon', *Diamond and Related Materials*, 3: 281-84.
- Grill, Alfred. 1999b. 'Diamond-like carbon: state of the art', *Diamond and Related Materials*, 8: 428-34.
- Grill, Alfred, and V Patel. 1992. 'Diamondlike carbon deposited by DC PACVD', *Diamond Films and Techn*, 1: 219-33.
- Grill.A. 2001. 'Amorphous carbon based materials as the interconnectdielectric in ULSI chips', *Diamond and Related Materials*, 10: 234-39.
- Grimme, Stefan, Stephan Ehrlich, and Lars Goerigk. 2011. 'Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory', *Journal of Computational Chemistry*, 32: 1456-65.
- Guan, Davy. 2020. 'In silico methods for predictive toxicological and pharmacological modelling', University of Sydney.
- Gutensohn, K., C. Beythien, J. Bau, T. Fenner, P. Grewe, R. Koester, K. Padmanaban, and P. Kuehnl. 2000. 'In Vitro Analyses of Diamond-like Carbon Coated Stents: Reduction of Metal Ion Release, Platelet Activation, and Thrombogenicity', *Thrombosis Research*, 99: 577-85.
- Gyftopoulos, Elias P, and George N Hatsopoulos. 1968. 'Quantum-thermodynamic definition of electronegativity', *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 60: 786-93.
- Hafner, Jürgen, Christopher Wolverton, and Gerbrand Ceder. 2006. 'Toward computational materials design: the impact of density functional theory on materials research', *MRS bulletin*, 31: 659-68.
- Hainsworth, Sarah V, and NJ Uhure. 2007. 'Diamond like carbon coatings for tribology: production techniques, characterisation methods and applications', *International materials reviews*, 52: 153-74.
- Han, Sungmin, and C Buddie Mullins. 2020. 'Catalytic reactions on Pd–Au bimetallic model catalysts', *Accounts of Chemical Research*, 54: 379-87.
- Hartree, Douglas R. 1928. "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*, 89-110. Cambridge university press.
- Hauert, R. 2004. 'An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications', *Tribology International*, 37: 991-1003.
- Heyd, Jochen, and Gustavo E Scuseria. 2004. 'Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional', *The Journal of Chemical Physics*, 120: 7274-80.
- Hirshfeld, Fred L. 1977. 'Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities', *Theoretica chimica acta*, 44: 129-38.

- Hladik, Jean, Michel Chrysos, Pierre-Emmanuel Hladik, and Lorenzo Ugo Ancarani. 1997. *Mécanique quantique* (Masson).
- Hohenberg, P, and WJPR Kohn. 1964. 'Density functional theory (DFT)', *Phys. Rev.*, 136: B864.
- Hopper, A. P., J. M. Dugan, A. A. Gill, E. M. Regan, J. W. Haycock, S. Kelly, P. W. May, and F. Claeysens. 2016. 'Photochemically modified diamond-like carbon surfaces for neural interfaces', *Materials Science and Engineering: C*, 58: 1199-206.
- Iczkowski, Raymond P, and John L Margrave. 1961. 'Electronegativity', *Journal of the American Chemical Society*, 83: 3547-51.
- Jacob, W., and W. Möller. 1993. 'On the structure of thin hydrocarbon films', *Applied Physics Letters*, 63: 1771-73.
- Jana, Sukhendu, Sayan Das, Debasish De, Anup Mondal, and Utpal Gangopadhyay. 2018. 'Diamond-like nanocomposite: a novel promising carbon based thin film as antireflection and passivation coating for silicon solar cell', *Materials Research Express*, 5: 025601.
- Janotta, Markus, Frank Vogt, Hannes-Stefan Voraberger, Wolfgang Waldhauser, Jürgen M Lackner, Christoph Stotter, Michael Beutl, and Boris Mizaikoff. 2004. 'Direct analysis of oxidizing agents in aqueous solution with attenuated total reflectance mid-infrared spectroscopy and diamond-like carbon protected waveguides', *Analytical chemistry*, 76: 384-91.
- Jaroenapibal, P, E Seekumbor, and N Triroj. 2016. 'Adsorption of polar molecules on diamond-like carbon films with different trapped charge densities', *Diamond and Related Materials*, 65: 125-30.
- Jeffrey, George A, and Wolfram Saenger. 2012. *Hydrogen bonding in biological structures* (Springer Science & Business Media).
- Johnson, Erin R, Shahar Keinan, Paula Mori-Sánchez, Julia Contreras-García, Aron J. Cohen, and Weitao Yang. 2010. 'Revealing Noncovalent Interactions', *Journal of the American Chemical Society*, 132: 6498-506.
- Kalin, M, and R Simič. 2013. 'Atomic force microscopy and tribology study of the adsorption of alcohols on diamond-like carbon coatings and steel', *Applied Surface Science*, 271: 317-28.
- Kamel, Maedeh, Heidar Raissi, Hassan Hashemzadeh, and Kamal Mohammadifard. 2020. 'Theoretical elucidation of the amino acid interaction with graphene and functionalized graphene nanosheets: insights from DFT calculation and MD simulation', *Amino Acids*, 52: 1465-78.
- Kapoor, Vik J., Michael J. Mirtich, and Bruce A. Banks. 1986. 'Diamondlike carbon films on semiconductors for insulated-gate technology', *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 4: 1013-17.
- Kapsiz, Murat, Stefan Geffroy, Achill Holzer, and Katharina Schmitz. 2023. 'Tribological Performances of Diamond- Like Carbon Coatings for Hydraulic Applications', *Chemical Engineering & Technology*, 46: 118-27.
- Kara, Salih, Naim Aslan, and Mustafa Şükrü Kurt. 2023. 'Surface Morphology, Structural, Photovoltaic and Optoelectronic Properties of Diamond Like Carbon-Copper Nanostructures', *Materials Science and Engineering: B*, 289: 116271.
- Karimi, Samira, Mohammad Tavakkoli Yarak, and Rama Rao Karri. 2019. 'A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107: 535-53.
- Khadem, Mahdi, Oleksiy V Penkov, Hee-Kyung Yang, and Dae-Eun Kim. 2017. 'Tribology of multilayer coatings for wear reduction: A review', *Friction*, 5: 248-62.

- Khan, Arman Mohammad, Xingliang He, Hongxing Wu, Michael Desanker, Ali Erdemir, Yip-Wah Chung, and Q Jane Wang. 2018. 'Acid treatment of diamond-like carbon surfaces for enhanced adsorption of friction modifiers and friction performance', *Tribology Letters*, 66: 1-7.
- Khan, Ilham, Muhammad Khalid, Muhammad Adeel, Shah Irum Niaz, Iqra Shafiq, Shabbir Muhammad, and Ataulpa Albert Carmo Braga. 2021. 'Palladium-catalyzed synthesis of 5-(arylated) pyrimidines, their characterization, electronic communication, and non-linear optical evaluations', *Journal of Molecular Structure*, 1237: 130408.
- Kim, Jin Hyoung, Ji Hoon Shin, Dong Ho Shin, Myoung-Woon Moon, Kwideok Park, Tae-Hyung Kim, Kyoung Min Shin, Yong Hyun Won, Dong Keun Han, and Kwang-Ryeol Lee. 2011. 'Comparison of diamond-like carbon-coated nitinol stents with or without polyethylene glycol grafting and uncoated nitinol stents in a canine iliac artery model', *The British Journal of Radiology*, 84: 210-15.
- Kim, S. B., John F. Wager, and David C. Morton. 1990. 'Diamond-like carbon films for electroluminescent applications', *Surface & Coatings Technology*: 99-106.
- Klamt, Andreas, and GJGJ Schüürmann. 1993. 'COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient', *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*: 799-805.
- Klyui, Nickolai I, Anatoliy N Lukyanov, Anatoliy V Makarov, Volodymyr B Lozinskii, Gennadiy S Khrypunov, and Andriy N Klyui. 2011. "Improvement of solar cells efficiency and radiation stability by deposition of diamond-like carbon films." In *Photovoltaic Technology World Renewable Energy Congress-2011*, 2787-94. Citeseer.
- Kobayashi, S., Y. Ohgoe, K. Ozeki, K. Sato, T. Sumiya, K. K. Hirakuri, and H. Aoki. 2005. 'Diamond-like carbon coatings on orthodontic archwires', *Diamond and Related Materials*, 14: 1094-97.
- Kohn, Walter, and Lu Jeu Sham. 1965. 'Self-consistent equations including exchange and correlation effects', *Physical review*, 140: A1133.
- Kolawole, Funsho Olaitan, Olawale Samson Kolade, Sefiu Adekunle Bello, Shola Kolade Kolawole, Aduramigba Toluwani Ayeni, Temidayo Foluso Elijah, Sunday Gbenga Borisade, and André Paulo Tschiptschin. 2023. 'The improvement of diamond-like carbon coatings for tribological and tribo-corrosion applications in automobile engines: an updated review study', *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 126: 2295-322.
- Krieger, JB, JQ Chen, GJ Iafrate, and A Savin. 1999. 'Electron Correl Mater Prop 463'.
- Krogulski, Krzysztof, Mateusz Śmietana, Bartosz Michalak, Anna K Dębowska, Mariusz Dudek, Bartłomiej S Witkowski, Predrag Mikulic, and Wojtek J Bock. 2014. 'Properties of diamond- like carbon nano- coating deposited with RF PECVD method on UV- induced long- period fibre gratings', *physica status solidi (a)*, 211: 2307-12.
- Kumar, P. Shyam Vinod, V. Raghavendra, and V. Subramanian. 2016. 'Bader's Theory of Atoms in Molecules (AIM) and its Applications to Chemical Bonding', *Journal of Chemical Sciences*, 128: 1527-36.
- Laidig, Keith E, and Richard FW Bader. 1990. 'Properties of atoms in molecules: Atomic polarizabilities', *The Journal of Chemical Physics*, 93: 7213-24.
- Lakhera, Shradha, Meenakshi Rana, and Kamal Devlal. 2022. 'Theoretical study on spectral and optical properties of essential amino acids: a comparative study', *Optical and Quantum Electronics*, 54: 714.

- Lane, Joseph R., Julia Contreras-García, Jean-Philip Piquemal, Benjamin J. Miller, and Henrik G. Kjaergaard. 2013. 'Are Bond Critical Points Really Critical for Hydrogen Bonding?', *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9: 3263-66.
- Lavin, J Gerard. 2001. 'Carbon fibres', *High-performance fibres*: 156.
- Lee, Chengteh, Weitao Yang, and Robert G Parr. 1988a. 'Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density', *Physical Review B*, 37: 785.
- Lee, Chengteh, Weitao Yang, and Robert G. Parr. 1988b. 'Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density', *Physical Review B*, 37: 785-89.
- Leininger, Thierry, Hermann Stoll, Hans-Joachim Werner, and Andreas Savin. 1997. 'Combining long-range configuration interaction with short-range density functionals', *Chemical Physics Letters*, 275: 151-60.
- Lettington, Alan H. 1991. 'Application of DLC films to optical windows and tools.' in, *Materials Science Monographs* (Elsevier).
- . 1998. 'Applications of diamond-like carbon thin films', *Carbon*, 36: 555-60.
- Li, Chao, Lei Huang, and Juntang Yuan. 2020. 'Effect of sp³ Content on Adhesion and Tribological Properties of Non-Hydrogenated DLC Films', *Materials*, 13: 1911.
- LIBRETEXT. 2023. 'The Tools of Quantum Mechanics', <https://chem.libretexts.org/@go/page/20710>.
- Lifshitz, Y, SR Kasi, JW Rabalais, and W Eckstein. 1990. 'Subplantation model for film growth from hyperthermal species', *Physical Review B*, 41: 10468.
- Lin, Zeng, Feng Wang, Ding Gao, Dechun Ba, and Chunming Liu. 2013. 'Frictional and optical properties of diamond-like-carbon coatings on polycarbonate', *Plasma Science and Technology*, 15: 690.
- Liu, Yuzhen, Kelun Zhang, Jae-Ho Han, Youn-Hoo Hwang, Shusheng Xu, and Dae-Eun Kim. 2022. 'One-step method to enhance biotribological properties and biocompatibility of DLC coating by ion beam irradiation', *Friction*, 10: 1114-26.
- Logothetidis, S., M. Gioti, S. Lousinian, and S. Fotiadou. 2005. 'Haemocompatibility studies on carbon-based thin films by ellipsometry', *Thin Solid Films*, 482: 126-32.
- Lu, Tian, and Feiwu Chen. 2012. 'Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer', *Journal of Computational Chemistry*, 33: 580-92.
- Lu, Yimin, Sai Wang, Guojun Huang, Lin Xi, Guanghu Qin, Mengzhen Zhu, and Hua Chu. 2022. 'Fabrication and applications of the optical diamond-like carbon films: a review', *Journal of Materials Science*, 57: 3971-92.
- Lüthi, HP, JH Ammeter, J Almlöf, and K Faegri Jr. 1982. 'How well does the Hartree–Fock model predict equilibrium geometries of transition metal complexes? Large- scale LCAO–SCF studies on ferrocene and decamethylferrocene', *The Journal of Chemical Physics*, 77: 2002-09.
- Malisz, Klaudia, Beata Świczko-Żurek, and Alina Sionkowska. 2023. 'Preparation and Characterization of Diamond-like Carbon Coatings for Biomedical Applications—A Review', *Materials*, 16: 3420.
- Marciano, FR, LF Bonetti, JF Mangolin, NS Da-Silva, EJ Corat, and VJ Trava-Airoldi. 2011. 'Investigation into the antibacterial property and bacterial adhesion of diamond-like carbon films', *Vacuum*, 85: 662-66.
- Martínez-Araya, Jorge Ignacio. 2014. 'Why is the dual descriptor a more accurate local reactivity descriptor than Fukui functions?', *Journal of Mathematical Chemistry*, 53: 451-65.

- Martinu, Ludvik, JE Klemberg-Sapieha, OM Küttel, A Raveh, and Michael R Wertheimer. 1994. 'Critical ion energy and ion flux in the growth of films by plasma-enhanced chemical-vapor deposition', *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 12: 1360-64.
- Massimi, Michela. 2005. *Pauli's exclusion principle: The origin and validation of a scientific principle* (Cambridge University Press).
- Meyerson, B., and F. W. Smith. 1980. 'Electrical and optical properties of hydrogenated amorphous carbon films', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 35-36: 435-40.
- Mishra, P. C, and Anil Kumar. 1996. 'Molecular electrostatic potentials and fields: hydrogen bonding, recognition, reactivity and modelling', *Theoretical and Computational Chemistry*, 3: 257-96.
- Morell, Christophe, André Grand, and Alejandro Toro-Labbé. 2005. 'New dual descriptor for chemical reactivity', *The Journal of Physical Chemistry A*, 109: 205-12.
- Moriguchi, Hideki, Hisanori Ohara, and Masanori Tsujioka. 2016. 'History and applications of diamond-like carbon manufacturing processes', *Sei Technical Review*, 82: 52-58.
- Muguruma, Takeshi, Masahiro Iijima, Masahiro Kawaguchi, and Itaru Mizoguchi. 2018. 'Effects of sp²/sp³ Ratio and Hydrogen Content on In Vitro Bending and Frictional Performance of DLC-Coated Orthodontic Stainless Steels', *Coatings*, 8: 199.
- Mulliken, Robert S. 1934. 'A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities', *The Journal of Chemical Physics*, 2: 782-93.
- . 1955. 'Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I', *The Journal of Chemical Physics*, 23: 1833-40.
- . 1967. 'Spectroscopy, Molecular Orbit: and Chemical Bond', *Science*, 157: 13-24.
- Murray, Jane S, and Peter Politzer. 2011. 'The electrostatic potential: an overview', *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 1: 153-63.
- Murray, Jane S., and Peter Politzer. 2017. 'Molecular electrostatic potentials and noncovalent interactions', *WIREs Computational Molecular Science*, 7.
- Nakamura, Takako, and Tsuguyori Ohana. 2013. 'Photochemical modification of DLC films with oxygen functionalities and their chemical structure control', *Diamond and Related Materials*, 33: 16-19.
- Nalewajski, Roman F, Jacek Korchowiec, and Zhongxiang Zhou. 1988. 'Molecular hardness and softness parameters and their use in chemistry', *International Journal of Quantum Chemistry*, 34: 349-66.
- Namba, Yoshikatsu. 1992. 'Attempt to grow diamond phase carbon films from an organic solution', *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 10: 3368-70.
- Nilkar, M., F. E. Ghodsi, S. Jafari, D. Thiry, and R. Snyders. 2021. 'Effects of nitrogen incorporation on N-doped DLC thin film electrodes fabricated by dielectric barrier discharge plasma: Structural evolution and electrochemical performances', *Journal of Alloys and Compounds*, 853: 157298.
- Nshingabigwi, Emmanuel Korawinga. 2006. 'Cross-section transmission electron microscopy of radiation damage in diamond'.
- O'boyle, Noel M, Adam L Tenderholt, and Karol M Langner. 2008. 'Cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms', *Journal of Computational Chemistry*, 29: 839-45.

- Ohgoe, Yasuharu, Satoshi Takada, Kenji K. Hirakuri, Katsuya Tsuchimoto, Akihiko Homma, Toshinobu Miyamatsu, Tomoyuki Saitou, Gernot Friedbacher, Eisuke Tatsumi, Yoshiyuki Taenaka, and Yasuhiro Fukui. 2003. 'Investigating the Functionality of Diamond-Like Carbon Films on an Artificial Heart Diaphragm', *ASAIO Journal*, 49: 701-07.
- Ohtake, Naoto, Masanori Hiratsuka, Kazuhiro Kanda, Hiroki Akasaka, Masanori Tsujioka, Kenji Hirakuri, Atsushi Hirata, Tsuguyori Ohana, Hiroshi Inaba, and Makoto Kano. 2021. 'Properties and classification of diamond-like carbon films', *Materials*, 14: 315.
- Oohira, Kouya. 2009. 'Characteristics and Applications of DLC films', *NTN Technical Review*.
- Outka, DA, Wen L Hsu, K Phillips, DR Boehme, N YC Yang, DK Ottesen, HA Johnsen, WM Clift, and TJ Headley. 1994. "Compilation of diamond-like carbon properties for barriers and hard coatings." In.: Sandia National Lab.(SNL-CA), Livermore, CA (United States); Sandia National
- Parr, Robert G, Robert A Donnelly, Mel Levy, and William E Palke. 1978. 'Electronegativity: the density functional viewpoint', *The Journal of Chemical Physics*, 68: 3801-07.
- Parr, Robert G, and Ralph G Pearson. 1983. 'Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity', *Journal of the American Chemical Society*, 105: 7512-16.
- Parr, Robert.G , and Weitao Yang. 1984. 'Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity', *Journal of the American Chemical Society*, 106: 4049-50.
- Pauling, Linus. 1992. 'The nature of the chemical bond—1992', *Journal of Chemical Education*, 69: 519.
- Peng, Yinglong, Jihua Peng, Ziyang Wang, Yang Xiao, and Xianting Qiu. 2022. 'Diamond-like carbon coatings in the biomedical field: properties, applications and future development', *Coatings*, 12: 1088.
- Perdew, John P, K Burke, and MJPRL Ernzerhof. 1998. 'Perdew, burke, and ernzerhof reply', *Physical review letters*, 80: 891.
- Politzer, Peter, and Donald G Truhlar. 1981. 'Introduction: The role of the electrostatic potential in chemistry', *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials: Reactivity, Structure, Scattering, and Energetics of Organic, Inorganic, and Biological Systems*: 1-6.
- Rajak, Dipen Kumar, Ashwini Kumar, Ajit Behera, and Pradeep L Menezes. 2021. 'Diamond-like carbon (DLC) coatings: classification, properties, and applications', *Applied Sciences*, 11: 4445.
- Ramachandran, KI, Gopakumar Deepa, and Krishnan Namboori. 2008. *Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications* (Springer Science & Business Media).
- Randeniya, LK, A Bendavid, PJ Martin, Md S Amin, EW Preston, FS Magdon Ismail, and S Coe. 2009. 'Incorporation of Si and SiO_x into diamond-like carbon films: Impact on surface properties and osteoblast adhesion', *Acta Biomaterialia*, 5: 1791-97.
- Rao, Xi, Jihan Yang, Zilin Chen, Yidie Yuan, Qiubing Chen, Xue Feng, Lizhao Qin, and Yongping Zhang. 2020. 'Tuning C–C sp²/sp³ ratio of DLC films in FCVA system for biomedical application', *Bioactive Materials*, 5: 192-200.
- Rathinavel, S., K. Priyadharshini, and Dhananjaya Panda. 2021. 'A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application', *Materials Science and Engineering: B*, 268: 115095.
- Reed, Alan E., Larry A. Curtiss, and Frank Weinhold. 1988. 'Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint', *Chemical Reviews*, 88: 899-926.

- Reinke, P, W Jacob, and W Möller. 1993. 'Influence of the ion energy on the growth and structure of thin hydrocarbon films', *Journal of Applied Physics*, 74: 1354-61.
- Richardson, Thomas, Susan de Gala, Robert H Crabtree, and Per EM Siegbahn. 1995. 'Unconventional hydrogen bonds: intermolecular BH. cntdot.. cntdot.. cntdot. HN interactions', *Journal of the American Chemical Society*, 117: 12875-76.
- Robertson, J. 2002. 'Diamond-like amorphous carbon', *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 37: 129-281.
- Robertson, John. 2008. 'Classification of diamond-like carbons', *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*: 13-24.
- Rothschild, M., C. Arnone, and D. J. Ehrlich. 1986. 'Excimer- laser etching of diamond and hard carbon films by direct writing and optical projection', *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 4: 310-14.
- Roy, Ritwik Kumar, and Kwang- Ryeol Lee. 2007. 'Biomedical applications of diamond- like carbon coatings: A review', *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 83: 72-84.
- Rozas, Isabel, Ibon Alkorta, and José Elguero. 2000. 'Behavior of Ylides Containing N, O, and C Atoms as Hydrogen Bond Acceptors', *Journal of the American Chemical Society*, 122 11154–61.
- Runge, Erich, and Eberhard KU Gross. 1984. 'Density-functional theory for time-dependent systems', *Physical review letters*, 52: 997.
- Safaie, Pouria, Akbar Eshaghi, and Saeed Reza Bakhshi. 2017. 'Oxygen doping effect on the wettability of diamond-like carbon thin films', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 471: 410-14.
- Saheed, Ismaila Olalekan, Samsudeen Olanrewaju Azeez, and Faiz Bukhari Mohd Suah. 2022. 'Imidazolium based ionic liquids modified polysaccharides for adsorption and solid-phase extraction applications: A review', *Carbohydrate Polymers*, 298: 120138.
- Sánchez-López, JC, and A Fernández. 2008. 'Doping and alloying effects on DLC coatings', *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*: 311-38.
- Saoussen, RAHAL, and MERZOUG Loubna. 2021. 'Etude théorique de la réactivité chimique par les foncions de Fukui', *memoire de master université de biskra*.
- Scheibe, H-J, D Drescher, R Jäckel, and U Künzelmann. 1994. 'Characterization by UV-visible and IR spectroscopy of thin diamond-like carbon films prepared by Laser-Arc', *Diamond and Related Materials*, 3: 732-36.
- Schlatter, Manfred. 2002. 'DLC-based wear protection on magnetic storage media', *Diamond and Related Materials*, 11: 1781-87.
- Schlick, Tamar. 2010. *Molecular modeling and simulation: an interdisciplinary guide* (Springer).
- Schmellenmeier, H. 1953. ' Die Beeinflussung von festen Oberflächen durch eine ionisierende', *Exp. Tech. Phys*, 1: 49-68.
- . 1956. ' Carbon layers with diamond structure', *Phys. Chem*, 205: 349-60.
- Schrödinger, Erwin. 1926. 'SCHRÖDINGER 1926C', *Annalen der Physik*, 79: 734.
- Shabbir, Altamash, and Zuhair S Khan. 2024. "Diamond like carbon film deposited via RF plasma enhanced chemical vapor deposition for insulating and hydrophobic properties in advanced

- nano-electronics applications." In *2024 International Conference on Engineering & Computing Technologies (ICECT)*, 1-6. IEEE.
- Sharifahmadian, Omid, Amirhossein Pakseresht, Saeed Mirzaei, Marek Eliáš, and Dušan Galusek. 2023. 'Mechanically robust hydrophobic fluorine-doped diamond-like carbon film on glass substrate', *Diamond and Related Materials*, 138: 110252.
- Shee, James, Matthias Loipersberger, Adam Rettig, Joonho Lee, and Martin Head-Gordon. 2021. 'Regularized second-order Møller–Plesset theory: A more accurate alternative to conventional MP2 for noncovalent interactions and transition metal thermochemistry for the same computational cost', *The journal of physical chemistry letters*, 12: 12084-97.
- Silva, Tiago A., Hudson Zanin, Paul W. May, Evaldo J. Corat, and Orlando Fatibello-Filho. 2014. 'Electrochemical Performance of Porous Diamond-like Carbon Electrodes for Sensing Hormones, Neurotransmitters, and Endocrine Disruptors', *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6: 21086-92.
- Silva, Tiago Almeida, Hudson Zanin, Evaldo José Corat, and Orlando Fatibello-Filho. 2017. 'Simultaneous voltammetric determination of paracetamol, codeine and caffeine on diamond-like carbon porous electrodes', *Electroanalysis*, 29: 907-16.
- Simič, R., and M. Kalin. 2013. 'Adsorption mechanisms for fatty acids on DLC and steel studied by AFM and tribological experiments', *Applied Surface Science*, 283: 460-70.
- Simic, Rok, and Mitjan Kalin. 2013. 'Comparison of alcohol and fatty acid adsorption on hydrogenated DLC coatings studied by AFM and tribological tests', *Strojnicki Vestnik-Journal of Mechanical Engineering*, 59: 707-18.
- Singla, Preeti, Mohd Riyaz, Sonal Singhal, and Neetu Goel. 2016. 'Theoretical study of adsorption of amino acids on graphene and BN sheet in gas and aqueous phase with empirical DFT dispersion correction', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18: 5597-604.
- Slater, John C. 1930. 'Atomic shielding constants', *Physical review*, 36: 57.
- Śmietana, Mateusz, Frederic Akoa Oyono, Jacek Grabarczyk, and Jan Szmidt. 2012. 'Refractive index sensitivity of a polymer-clad silica optical fiber structure effectively tuned by plasma deposited diamond-like carbon nano-coating', *Procedia Engineering*, 47: 1037-40.
- Souri, Maryam. 2024. 'Investigation of nonlinear optical properties of a group of transition metal-decorated B12N12 nanocages: A DFT study', *Physica B: Condensed Matter*, 676: 415665.
- Sousa, Sérgio Filipe, Pedro Alexandrino Fernandes, and Maria Joao Ramos. 2007. 'General performance of density functionals', *The Journal of Physical Chemistry A*, 111: 10439-52.
- Staryga, E., and G. W. Bąk. 2005. 'Relation between physical structure and electrical properties of diamond-like carbon thin films', *Diamond and Related Materials*, 14: 23-34.
- Tao, Jianmin, John P Perdew, Viktor N Staroverov, and Gustavo E Scuseria. 2003. 'Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids', *Physical review letters*, 91: 146401.
- Tawada, Yoshihiro, Takao Tsuneda, Susumu Yanagisawa, Takeshi Yanai, and Kimihiko Hirao. 2004. 'A long-range-corrected time-dependent density functional theory', *The Journal of Chemical Physics*, 120: 8425-33.
- Thomas, Llewellyn H. 1927. "The calculation of atomic fields." In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, 542-48. Cambridge University Press.
- Tiwari, Santosh K., Vijay Kumar, Andrzej Huczko, R. Oraon, A. De Adhikari, and G. C. Nayak. 2016. 'Magical Allotropes of Carbon: Prospects and Applications', *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 41: 257-317.

- Toboła, Daniel, Tomasz Liskiewicz, Liuquan Yang, Thawhid Khan, and Łukasz Boroń. 2021. 'Effect of mechanical and thermochemical tool steel substrate pre-treatment on diamond-like carbon (DLC) coating durability', *Surface and Coatings Technology*, 422: 127483.
- Tomasi, Jacopo, Benedetta Mennucci, and Roberto Cammi. 2005. 'Quantum Mechanical Continuum Solvation Models', *Chemical Reviews*, 105: 2999–3094.
- Tran, H S, M M Puc, C W Hewitt, D B Soll, S W Marra, V A Simonetti, J H Cilley, and A J DelRossi. 1999. 'Diamond-Like Carbon Coating and Plasma or Glow Discharge Treatment of Mechanical Heart Valves', *Journal of Investigative Surgery*, 12: 133-40.
- Travnickova, M, M Vandrovцова, E Filova, M Steinerova, J Rackova, T Kocourek, J Bartova, T Suchy, M Zaloudkova, and M Jelinek. 2020. 'Effect of diamond-like carbon doped with chromium on cell differentiation, immune activation and apoptosis', *Eur. Cells Mater*, 40: 276-302.
- Triroj, Napat, Rattanakorn Saensak, Supanit Porntheeraphat, Boonchoat Paosawatyanong, and Vittaya Amornkitbamrung. 2020. 'Diamond-like carbon thin film electrodes for microfluidic bioelectrochemical sensing platforms', *Analytical chemistry*, 92: 3650-57.
- Tsai, C Stan. 2003. *An introduction to computational biochemistry* (John Wiley & Sons).
- Van Voorhis, Troy, and Gustavo E Scuseria. 1998. 'A novel form for the exchange-correlation energy functional', *The Journal of Chemical Physics*, 109: 400-10.
- Vazimali, Milad Gholipour, and Sasan Fathpour. 2022. 'Applications of thin-film lithium niobate in nonlinear integrated photonics', *Advanced Photonics*, 4.
- Vetter, J. 2014. '60 years of DLC coatings: historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications', *Surface and Coatings Technology*, 257: 213-40.
- Vitu, Tomas, Tomas Polcar, Ladislav Cvrcek, Rudolf Novak, Jan Macak, Jiri Vyskocil, and Albano Cavaleiro. 2008. 'Structure and tribology of biocompatible Ti–C:H coatings', *Surface and Coatings Technology*, 202: 5790-93.
- Voigt, H, F Schitthelm, T Lange, T Kullick, and R Ferretti. 1997. 'Diamond-like carbon-gate pH-ISFET', *Sensors and Actuators B: Chemical*, 44: 441-45.
- Wang, Mei, Ying Zhao, Ruizhen Xu, Ming Zhang, Ricky KY Fu, and Paul K Chu. 2013. 'Direct formation of amine functionality on DLC films and surface cyto-compatibility', *Diamond and Related Materials*, 38: 28-31.
- Warneke, Ingolf, and Filipp Furche. 2011. 'Circular dichroism: electronic', *WIREs Computational Molecular Science*, 2: 150-66.
- Wei, Q, and J Narayan. 2000. 'Superhard diamondlike carbon: preparation, theory, and properties', *International materials reviews*, 45: 133-64.
- Weinhold, Frank, and Clark R Landis. 2001. 'Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts', *Chemistry Education Research and Practice*, 2: 91-104.
- Xu, Shi, D. Flynn, B. K. Tay, S. Praver, K. W. Nugent, S. R. P. Silva, Y. Lifshitz, and W. I. Milne. 1997. 'Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp³ fraction deposited using a filtered cathodic arc', *Philosophical Magazine B*, 76: 351-61.
- Y. Perera, G. Schlaghecken, J. Gottmann, T. Klotzbücher, E. W. Kreutz, and R. Poprawe. 2001. 'Pulsed laser deposition (PLD) of diamond-like carbon (DLC) thin film on Polymethylmethacrylate (PMMA) and tool steels', *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 21: 30-34.

- yahiaoui, khawla. 2022. 'Investigation computationnelles structurales, electroniques et spectrales de quelques complexes de type récepteur-substrat'.
- Yanai, Takeshi, David P Tew, and Nicholas C Handy. 2004. 'A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)', *Chemical Physics Letters*, 393: 51-57.
- Yang, Jihan, Zilin Chen, Qiubing Chen, Xue Feng, Xi Rao, and Yongping Zhang. 2018. 'ECR-MPCVD fabricated nitrogen doped DLC films for potential biomedical application', *Materials Research Express*, 5: 095403.
- Yang, Weitao, and Wilfried J Mortier. 1986. 'The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines', *Journal of the American Chemical Society*, 108: 5708-11.
- Yang, Zhe, Peng-Fei Sun, Xianhui Li, Bowen Gan, Li Wang, Xiaoxiao Song, Hee-Deung Park, and Chuyang Y. Tang. 2020. 'A Critical Review on Thin-Film Nanocomposite Membranes with Interlayered Structure: Mechanisms, Recent Developments, and Environmental Applications', *Environmental Science & Technology*, 54: 15563-83.
- Yeo, Byung Chul, Donghun Kim, Chansoo Kim, and Sang Soo Han. 2019. 'Pattern Learning Electronic Density of States', *Scientific Reports*, 9: 5879.
- Yu, Guomin, Zhenbin Gong, Bangzheng Jiang, Dailian Wang, Changning Bai, and Junyan Zhang. 2020. 'Superlubricity for hydrogenated diamond like carbon induced by thin MoS₂ and DLC layer in moist air', *Diamond and Related Materials*, 102: 107668.
- Zeng, Aiping, Victor F. Neto, Jose J. Gracio, and Qi Hua Fan. 2014. 'Diamond-like carbon (DLC) films as electrochemical electrodes', *Diamond and Related Materials*, 43: 12-22.
- Zhang, Mengqi, Tianyi Xie, Xuzheng Qian, Ye Zhu, and Xiaomo Liu. 2020. 'Mechanical properties and biocompatibility of Ti-doped diamond-like carbon films', *ACS omega*, 5: 22772-77.
- Zhang, Shuling, Xiangdong Yang, Tenglong Huang, Feng Guo, Longjie Dai, Yi Liu, and Bo Zhang. 2024. 'Tribological Properties of CrN/DLC and CrN Coatings under Different Testing Conditions', *Coatings*, 14: 1002.
- Zhu, Wen, Zhijun Su, Jintao Guo, Kang Li, Ken Chen, Wenfang Li, Aihua Yi, Zhongmiao Liao, Youbin Luo, Yiwen Hu, Yashu Xu, Quan Lin, and Xinpei Meng. 2022. 'Preparation and characterization of diamond-like carbon (DLC) film on 316L stainless steel by microwave plasma chemical vapor deposition (MPCVD)', *Diamond and Related Materials*, 122: 108820.
- Zhu, Wen, Zexian Xu, Zhijun Su, Yuanyuan Li, Aihua Yi, Jiahao Zheng, Jiawei Zhu, Kang Li, Ken Chen, and Zhongmiao Liao. 2024. 'Mechanical property and biocompatibility of multilayer Ti-DLC films with different Ti target power by hybrid PVD/PECVD on 316L stainless steel', *Surface and Coatings Technology*: 131672.
- Zia, Abdul Wasy, Ioannis Anestopoulos, Mihalis I. Panayiotidis, and Martin Birkett. 2023. 'Soft diamond-like carbon coatings with superior biocompatibility for medical applications', *Ceramics International*, 49: 17203-11.
- Ziółkowski, Marcin, Sławomir J Grabowski, and Jerzy Leszczynski. 2006. 'Cooperativity in hydrogen-bonded interactions: ab initio and “atoms in molecules” analyses', *The Journal of Physical Chemistry A*, 110: 6514-21.

Annexe
