

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة 8 ماي 1945 قالمة
Université 8 Mai 1945 Guelma
Faculté des mathématiques et de l'informatique et de science de la matière

**Mémoire du projet de fin d'étude
Master 2**



Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Physique

Présenté par :

BOULMOKH Rania

BOURESSACE Belqays

**Stabilité, propriétés électroniques et adsorptives des
nanoclusters**

Sous la direction de :

CHEGHIB Nedjouda

BOUDJAHM Abdel-Ghani

JUIN 2024

Remerciements

*Le plus grand merci tout d'abord revient à « **ALLAH** » qui seul nous a guidés dans le bon sens durant notre vie et qui nous a donné le courage, la volonté et la force pour élaborer ce travail.*

*Nous tenons aussi à exprimer nos chaleureuses gratitude et reconnaissances à notre cher encadreur, Dr **CHEGHIB Nedjouda**, et à notre co-encadreur, Pr. **Boudjahem Abdelghani**. Leur disponibilité, leur attention et leur générosité scientifique ont été des éléments cruciaux tout au long de cette recherche. Leur soutien indéfectible, leurs précieux conseils et leur orientation méthodique ont grandement enrichi la qualité de ce travail.*

Nous tenons aussi à présenter nos humbles remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de juger ce modeste travail.

Nos remerciements vont également à tous nos enseignants durant toutes nos années d'études.

Nous tenons à remercier également toute l'équipe pédagogique du département de Sciences de la matière (SM) de l'université du 8 mai 1945 de Guelma.

À toute la promotion Master 2 Chimie Physique : 2023-2024.

Et enfin, merci à tous ceux qui ont contribué d'une quelconque manière à la concrétisation de ce travail, depuis la préparation jusqu'aux ultimes moments.



Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

✚ Louange à Dieu qui m'a permis de mettre en lumière cette étape de mon parcours académique dans mon mémoire. Je voudrais dire que c'est le résultat d'efforts et de réussite, grâce à Dieu Tout-Puissant. Ce travail est dédié à mes honorables parents, que Dieu les protège et les garde comme une lumière sur mon chemin : **mon cher père, M.Boulmokh Abdel Hack, et ma chère mère, Mme Bouzit Fadila.**

✚ Dédié à **mon cher frère, Boulmokh Mohammed Amine**, appelé « Minou ». Quand je parle de mon frère, je parle d'un monde, d'un paradis, d'une très grande patrie et d'un amour qui ne meurt jamais. Je te dédie mon succès, car mon succès et ton succès sont les mêmes.

✚ Dédié à **ma chère sœur Sirine**, qui nous a quittés et dont le décès nous attriste. Peu importe le nombre de mots que je pourrais écrire, je n'ai pas trouvé de prière plus sincère pour toi. Je t'aime beaucoup et je sais que tu es très heureuse de mon succès. J'espère te revoir au paradis.

✚ Dédié à tout le personnel de **Madrasset Boulmokh Linajah**. Merci pour votre soutien. Également dédié à mes chers élèves qui ont étudié avec moi tout au long de cette année, merci pour votre amour et votre soutien à mon égard. Une dédicace particulière à **la merveilleuse enseignante Bahloul Soumia**, à ses deux enfants, **Wail et Dania**, et à ses merveilleux élèves, notamment **Aromy et Nounou**.

✚ Dédié à toute la généreuse famille qui m'a soutenu et me soutient encore :

Mes oncles et tantes : Sassia, Akila, Rachida, Louiza, Djamila.

Mes cousins et cousines : Hadil, Roumaïssa, Rym et sa fille Elina, Karima et ses filles Lina et Loudjaine, Line et ses garçons Mohamed et Abd El Rahmane, Saida et ses filles Tasnim et Maria, Ouswa, Siham, Wided, Insaf, Sousou et sa fille Sidra, Nada, Alaa, Line, Yasmine et ses enfants Anes et Ayoub, Raouf et Youyou, Faten et ses enfants Zakariya et Chouaib, Zineb et ses enfants Khadija et Youcef et Ishak.

Mes chers grands-parents décédés : Fatima, Messoud, Ismail, Zakiya.

- *Dédié à ma merveilleuse amie, chère à mon cœur, Belkis, et à son cher fils Ayhem, qui a partagé avec moi ce travail, ses moments et sa joie.*

- *Dédié à mes merveilleux amis de l'université qui ont participé à mes études tout au long de ces années, et sans oublier mes chers amis extérieurs à l'université : Aya, Latifa, Manel, Ikram, Malek, Majdi, Zaineb, Bouchra, Jihan, Amir, Mohammed, Dina, Asma, Dorsaf, Adamo, Raouf. Je n'ai pas mentionné beaucoup de mes amis, mais je porte leur amour et leur soutien dans mon cœur.*

- *Dédié à ma chère professeure, la merveilleuse Nedjoudia CHEGHIB. Je tiens à la remercier pour son travail acharné avec nous toutes ces années et pour ses efforts déployés dans mon mémoire de fin d'études. Je la remercie de m'avoir toujours soutenu dans toutes mes démarches académiques, avec le cœur le plus bon.*

- *Dédié à mon cher professeur, M. Abd El Ghani BOUJAHM. Je tiens à le remercier pour son travail acharné avec nous dans la thèse de fin d'études.*

Dédié à tous ceux qui ont eu un impact sur ma vie et sur mon mémoire, et à tous ceux que mon cœur a aimés et que ma plume a oubliés.



Dédicace

À mon père, qui n'a pas pu voir ce travail mais qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études. J'espère que, dans le monde où il se trouve maintenant, il apprécie cet humble geste comme preuve de reconnaissance de la part de sa fille.

À ma chère mère, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction et mon bien-être.

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices. Puisse Dieu, le Très-Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mon cher mari Ahmed, qu'était mon bon assistant tout au long de mon travail, il m'a encouragé et m'a soutenu jusqu'au dernier point, que dieu le préserve et paie ses pas.

A mon fils Ayhem Houcin, qu'Allah le conserve et le répare.

***A mes chères sœurs Sara, Ilham et Jihane.
À ma grand-mère.***

À toute ma belle-famille.

À ma binôme, Rania

À tous mes amis Djouhaina, Roumaissa, Aya Djm, Bouchra, Manel, Ikram, Zayneb, Aya Bn.



ملخص :

تمت دراسة استقرار و خصائص الإلكترونات لمجموعات الجاليوم باستخدام حسابات DFT بطريقة B3LYP-D3/6-31G(d,p) كما تم تقييم خصائص الإمتزاز لهذه المجموعات تجاه جزيء الفينيتوين (Phy) .

الكلمات الرئيسية : DFT, المجموعات , الامتزاز, الفينيتوين, مجموعات الجاليوم.

Résumé

La stabilité et les propriétés électroniques des clusters de gallium ont été étudiées à l'aide de calculs DFT avec la méthode B3LYP-D3/6-31G (d,p). Les propriétés d'adsorption de ces clusters envers la molécule phénytoïne (Phy) ont également été évaluées.

Les mots clés : DFT, cluster, phénytoïne, , adsorption, clusters de gallium.

Abstract:

The stability and electronic properties of gallium clusters have been studied using DFT calculations with the B3LYP-D3/6-31G(d,p) method. The adsorption properties of these clusters towards the phenytoin (Phy) molecule were also evaluated.

Key words: clusters, Adsorption, DFT, phenytoin, gallium clusters.

Résumé	i
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	viii
Liste des abréviations	ix
Introduction générale	2
Référence bibliographiques	5
<u>Chapitre I. Clusters et molécule adsorbée</u>	
I.1. Introduction	8
I.2. Les clusters :	8
I.3. Propriétés	10
I.3.1. Taille et structure	9
I.3.2. Flexibilité	10
I.4. Synthèse et caractérisation	11
I.5. Réactivité chimique des clusters	12
I.5. 1. Morphologie	12
I.5. 2. Sites actifs	12
I.5. 3. Catalyse	12
I.5. 4. Études expérimentales	12
I.5. 5. Modélisation théorique	12
I.6. Classification des clusters	13
I.6. 1. Classification en fonction de la taille	13
I.6. 2. Classification en fonction de la composition	13
I.6. 3. Classification en fonction de la structure	13
I.6. 4. Classification en fonction de la méthode de synthèse	13
I.6. 5. Classification Selon la liaison	14
I.7. Généralité sur la Phénytoïne	14
I.7. 1. Histoire et Développement	15

I.7. 2. Propriétés Pharmacologiques	15
I.7. 2. 1. Mécanismes d'Action	15
I.7. 2. 2. Pharmacocinétique	15
I.8. Exemple de Complexenano-clusters avec la phénytoïne	16
I.9. Conclusion	17
Références bibliographiques	18
<u>Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité</u>	
II.1. Introduction	21
II.2. L'équation de Schrödinger	22
II.2.1. Equation de Schrödinger dépendante du temps	22
II.2.2. Equation de Schrödinger indépendante du temps	23
II.3. Les approximations de bases	23
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	23
II.3.2. L'approximation de Hartree Fock	25
II.4. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT)	25
II.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	26
II.4.2. Les équations de Kohn et Sham	27
II.4.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	28
II.4.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	29
II.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	30
II.5. L'auto cohérence dans les calculs	30
II.6. Conclusion	32
Références bibliographiques	33
Conclusion générale	66

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I. Clusters et molécule adsorbée		
Tableau 1	Classifications des clusters selon les liaisons	14

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I. Clusters et molécule adsorbée		
Figure 1	Les quatre structures géométriques stables du cluster de sept atomes d'argon, dans l'ordre croissant d'énergie : (A) Une bipyramide pentagonale. (B) Un octaèdre régulier avec une face surmontée par le septième atome. (C) Un tétraèdre régulier avec trois de ses faces surmontées par d'autres atomes. (D) Une bipyramide trigonale avec deux de ses faces surmontées par d'autres atomes.	9
Figure 2	Structure de la phénytoïne.	15
Figure 3	Structure optimisée de B ₂₄ N ₂₄ et interaction de la molécule de phénytoïne avec le nano-cluster B ₂₄ N ₂₄ .	16
Chapitre II. Théorie de la fonctionnelle de la densité		
Figure 1	Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.	24
Figure 2	Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	31

Liste des abréviations

DFT : La théorie de la fonctionnelle de la densité

E_H : L'énergie de l'orbitale HOMO

E_L : L'énergie de l'orbitale LUMO

E_g : Ecart énergétique entre l'orbitale la plus haute occupée et la plus basse vacante (l'énergie de gap)

E_{ads} : L'énergie d'adsorption

HOMO : Plus haute orbitale moléculaire occupée

LUMO : Plus basse orbitale moléculaire vacante

NBO : Les orbitales naturelles de liaison (natural bond orbitals)

E_b : Energie de liaison par atome (eV/atome)

ΔE_f : L'énergie de fragmentation

LDA : L'approximation de la densité locale

GGA : L'approximation du gradient généralisé

η : La dureté chimique

d_{Ga-Ga} : La longueur de liaison moyenne

μ_D : Le moment dipolaire

ΔH : La variation d'enthalpie

ΔG : La variation de l'enthalpie libre de Gibbs

q_{CT} : Le transfert de charge

Phy : Phénytoïne

DOS : Densité d'états

HF : Méthode hartree-fock

KS : Kohn Sham

MEP : Le potentiel électrostatique moléculaire

Introduction générale

Introduction générale

Au cours de la dernière décennie, les nanomatériaux ont suscité un grand intérêt en raison de leurs excellentes propriétés physiques et chimiques [1-5]. Ils sont couramment utilisés comme catalyseurs ou supports de catalyseurs pour les réactions chimiques [6-10]. Par exemple, des nanoparticules de nickel supportées par des dérivés de fullerène C_{60} ont été synthétisées pour catalyser la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène [9]. Les résultats montrent que ces nanocatalyseurs offrent une excellente performance catalytique grâce à une bonne dispersion des particules métalliques sur le support. De plus, les nanomatériaux sont largement utilisés comme nanosenseurs pour détecter les gaz toxiques en raison de leur grande surface spécifique [11-13].

Les clusters, des agrégats d'atomes ou de molécules liés ensemble, ont attiré une attention considérable tant dans la recherche théorique qu'expérimentale en raison de leurs propriétés uniques, souvent très différentes de celles des matériaux massifs. Ces propriétés, incluant une réactivité accrue, des caractéristiques électroniques et optiques uniques, et un comportement magnétique dépendant de la taille, rendent les clusters extrêmement précieux pour diverses applications en catalyse, électronique, optique et médecine. Les clusters peuvent être de nature métallique, semi-conductrice ou moléculaire, chacun présentant des caractéristiques distinctes basées sur leur composition et leur structure [14-15].

Parmi les différents types de clusters, les clusters de gallium ont été largement étudiés en raison de leurs applications potentielles dans les nanoélectroniques, les semi-conducteurs et les dispositifs photoniques. Les clusters de gallium, en particulier ceux de tailles spécifiques, présentent une stabilité et des propriétés électroniques uniques. Par exemple, les clusters tels que Ga_8 , Ga_{14} et Ga_{20} ont été trouvés particulièrement stables par rapport à d'autres tailles, ce qui est attribué à leur structure géométrique et électronique [14-16]. Ces propriétés rendent les clusters de gallium adaptés à la création de dispositifs à l'échelle nanométrique avec des performances et une fiabilité améliorées.

Les fullerènes représentent un autre domaine de recherche intrigant. Plus précisément, les fullerènes dopés constituent un domaine de recherche fascinant en raison de leur potentiel à modifier de manière significative les propriétés électroniques, optiques et catalytiques des matériaux. Plus précisément, le fullerène $B_{12}O_{12}$ dopé avec des atomes de gallium a attiré l'attention en raison de ses applications prometteuses dans diverses technologies avancées. Le dopage de fullerènes, qui consiste à introduire des atomes étrangers dans la structure du

fullerène, permet de personnaliser et d'améliorer ses propriétés intrinsèques, ouvrant ainsi la voie à des applications innovantes dans les domaines de la catalyse, des dispositifs électroniques, et qui sont aussi considérés comme des véhicules de livraison de médicaments [17-26].

✚ **La première partie** étant la partie théorique est une synthèse bibliographique donnant un aperçu sur Les clusters et leurs diverses applications. Ainsi qu'un aperçu sur l'équation de Schrödinger ,On a commencé par l'approximation de Born Oppenheimer qui néglige la masses des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger puis l'approximation Hartree–Fock des électrons indépendants émergeant dans un potentiel moyen, ensuite nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT) .Nous introduisons par la suite les approximation utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que L'approximation de la densité locale(LDA) et le gradient généralisé (GGA).

Référence bibliographiques

- [1] G. Schmid, Chem. Rev. **92**, 1709–1727, (1992).
- [2] A.J. Cox, J.G. Louderback and L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. **71**, 923–926, (1993).
- [3] A. Boudjahem, T.Mokrane, A. Redjel and M. Bettahar, C. R. Chim. **13**, 1433–1439, (2010).
- [4] X.S. Xu, S.Y. Yin, R. Moro and W.A. de Heer, Phys. Rev. Lett. **95**, 237209, (2005).
- [5] M. Boulbazine, A. Boudjahem and M. Bettahar, Mol. Phys. **115**, 2495–2507, (2017).
- [6] L. Dong, R. Gari, Z. Li, M. Craig and S. Hou, Carbon. N. Y. **48**, 781–787, (2010).
- [7] A. Boudjahem, M. Pietrowski, S. Monteverdi, M. Mercy and M. Bettahar, J. Mater. Sci. **41**, 2025–2030, (2006).
- [8] T. Mokrane, A. Boudjahem, M. Bettahar, RSC Adv. **6**, 59858–59864, (2016).
- [9] Y. Qu and T. Chenb, Chem. Eng. J. **382**, 122911, (2020).
- [10] H. Gherib, A. Boudjahem, M. Medjahdi, Kinetic. Catal. **235**, 255–284, (2021).
- [11] H. Liu, B. Liu, P. Li, W. Kang and Y. Zhang, Sens. Actuators, A. **344**, 113717, (2022).
- [12] M. Naief, S. Mohammed, Y. Naji Ahmed, A. Mohammed, S. Mohammed, S. Naser Mohammed, Results Chem. **5**, 100924, (2023).
- [13] M. Boulbazine, A. Boudjahem, S. Chaguetmi and A. Karaman, Mol. Phys. **118**, e1643511, (2020).
- [14] M.I.Khan et al, "Classification, Synthetic, and Characterization Approaches to Nanoparticles, and Their Applications in Various Fields of Nanotechnology: A Review," Catalysts, (2022).
- [15] J. Smith et al, "Applications of Nanoparticles in Various Fields," Nanotechnology Reviews, (2021).
- [16] S. Matilda, a Comprehensive Guide to Cluster Analysis: Applications, Best Practices and Resources. <https://www.displayr.com/understanding-cluster-analysis-a-comprehensive-guide/>

- [17] X. Zhang, et al, "Tuning Electronic Properties of Fullerene-Based Materials by Doping," *Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, 2020.
- [18] Y. Li et al, "Optical Properties of Doped Fullerenes," *Optical Materials*, (2019).
- [19] W.Chen et al, "Catalytic Performance of Metal-Doped Fullerenes," *Catalysis Today*, (2021).
- [20] A. Singh et al, "Enhanced Catalysis Using Doped Fullerenes," *Chemical Reviews*,. ACS Publications, (2022).
- [21] H. Kim et al, "Doped Fullerenes for Gas Sensing Applications," *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2020).
- [22] R.Gupta et al, "Fullerene-Based Sensors for Environmental Monitoring," *Environmental Science & Technology*, (2019).
- [23] H.R. Abd El-Mageed, F.M. Mustafa and M. Abdel-Latif, *Struct. Chem.* **31**, 781–793
- [24] Y. Cao, A. Khan, H. Balakheli, A. Lup, M. Taghatapeh, H. Mirzaei, S. Khansouzi, A. Soltani, M. Aghaei, F. Heidari, S. Sarkar and A. Albadarin, *Arab. J. Chem.* **14**, 103200, (2021).
- [25] B. Zhu and L. Mao, *Free Radical Biolo. Med.* **53**, S122, (2012).
- [26] M. Derdare, N. Cheguib, A-G. Boudjahem & A. Benayahoum, *Molecular Physics*. e2349196, (2024).
- [27] X.J. Feng, T.T. Cao, L.X. Zhao, Y .M. Lei, Y. Luo, *Eur. Phys. J.* **50** ,285-288, (2008).
- [28] I. Efremenko, M. Sheintuch, *Surf. Sci.* **414** ,148-158, (1998).
- [29] N. Cheghib, M. Derdare, A.-G. Boudjahem, *Russ. J. Inorg. Chem.* **67**, S85-S97, (2022).
- [30] D. Chiavassa, S.E. Collins, A.L. Bonivardi, M.A. Baltanás, *Chem. Eng. J.* **150**,204–212, (2009).
- [31] S.E. Collins, M.A. Baltanás, A.L. Bonivardi, *J. Catal.* **226**, 410–421, (2004).
- [32] S.E. Collins, J.J. Delgado, C. Mira, J.J. Calvino, S. Bernal, D.L. Chiavassa, M.A.

Chapitre I : Cluster et molécule adsorbée

Chapitre I : Cluster et molécule adsorbée

I.1. Introduction :

Les clusters revêtent une importance capitale dans la recherche scientifique en raison de leurs propriétés uniques et de leur potentiel dans un large éventail d'applications technologiques. Au fil des années, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées pour mieux comprendre ces structures nanométriques et exploiter leurs propriétés physico-chimiques remarquables.

En raison de leur taille extrêmement réduite, les clusters présentent des propriétés qui diffèrent souvent de celles des matériaux massifs composés des mêmes atomes. Ainsi, les clusters sont considérés comme une nouvelle classe de matériaux avec des caractéristiques distinctes et prometteuses [1-3].

L'utilisation croissante des clusters dans divers domaines technologiques a stimulé la recherche visant à comprendre leurs propriétés fondamentales et leurs applications potentielles. Des modèles théoriques sophistiqués ont été développés pour décrire et prédire le comportement des clusters, permettant ainsi d'interpréter les observations expérimentales et de concevoir des nouvelles expériences virtuelles.

Dans ce contexte, il est essentiel de mener des études approfondies sur les propriétés physiques et chimiques des clusters afin de mieux comprendre leur comportement à l'échelle nanométrique et d'exploiter pleinement leur potentiel dans des applications innovantes et prometteuses.

I.2. Les clusters :

Les clusters, dans le domaine de la science, sont des groupes d'atomes ou de molécules qui sont liés entre eux par des liaisons chimiques fortes, mais qui ne sont pas nécessairement liés à une structure cristalline ou à un réseau cristallin. Les clusters peuvent être considérés comme des systèmes intermédiaires entre les molécules et les matériaux.

Le terme "cluster" est souvent utilisé en chimie pour décrire des agrégats d'atomes, métalliques et non métalliques, en solution ou à l'état solide. La chimie des clusters est effectivement très riche en termes de structure et de propriétés physicochimiques.

Selon Cotton, le terme "cluster" a été utilisé pour la première fois en 1964 [1] pour décrire un groupe fini d'atomes métalliques liés entre eux par des liaisons directes. Pour la formation des

clusters, certaines conditions sont nécessaires. Dans le cas des métaux de transition, par exemple, il est important de considérer les conditions de formation, telles que la température, la pression, la concentration des espèces chimiques, etc.

Conditions nécessaires à la formation des clusters :

- ✓ **Température** : La température peut influencer la formation des clusters en modifiant la vitesse de réaction et la stabilité des espèces chimiques.
- ✓ **Concentration** : La concentration des espèces chimiques peut influencer la formation des clusters en modifiant la probabilité de réaction entre les atomes.
- ✓ **Pression** : La pression peut influencer la formation des clusters en modifiant la densité des espèces chimiques et la vitesse de réaction.
- ✓ **Catalyse** : La présence de catalyseurs peut influencer la formation des clusters en modifiant la vitesse de la réaction et la stabilité des espèces chimiques.
- ✓ **Solvant** : Le solvant peut influencer la formation des clusters en modifiant la solubilité des espèces chimiques et la vitesse de la réaction.

En résumé, Il est important de considérer ces facteurs pour comprendre la formation des clusters et leurs propriétés physicochimiques.

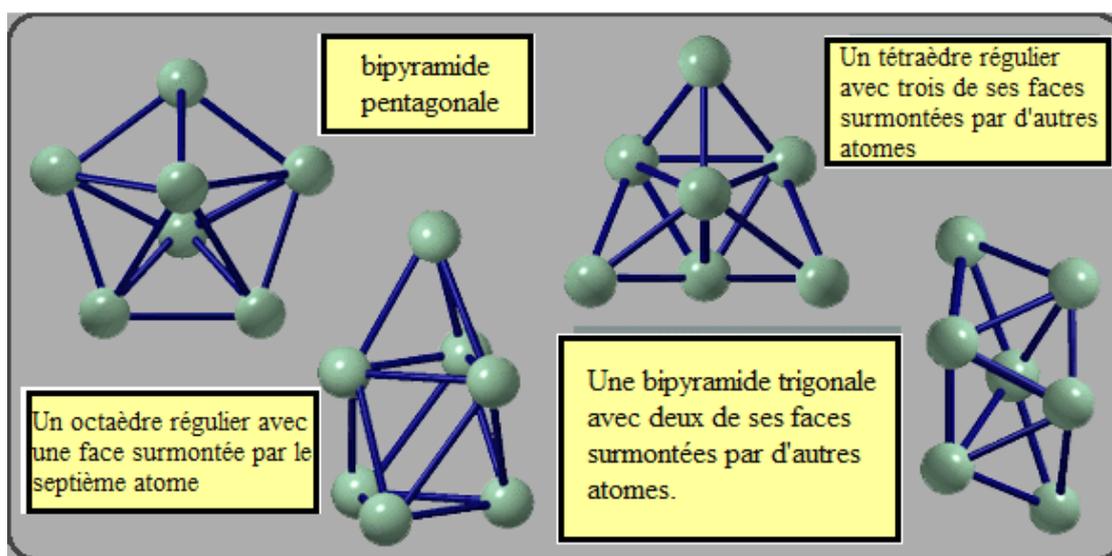


Figure 1. Les quatre structures géométriques stables du cluster de sept atomes d'argon, dans l'ordre croissant d'énergie : (A) Une bipyramide pentagonale. (B) Un octaèdre régulier avec une face surmontée par le septième atome. (C) Un tétraèdre régulier avec trois de ses faces surmontées par d'autres atomes. (D) Une bipyramide trigonale avec deux de ses faces surmontées par d'autres atomes.

I.3. Propriétés distinctes : Les clusters ont des propriétés uniques qui peuvent différer de celles de leurs composants individuels. Ces propriétés peuvent être influencées par la taille, la forme et la composition du cluster, ainsi que par les interactions entre ses atomes constitutifs. Par exemple, les clusters métalliques peuvent avoir des propriétés électroniques et magnétiques particulières, tandis que les clusters moléculaires peuvent exhiber des propriétés de réactivité chimique spécifiques [4].

I.3.1. Taille et structure : Les clusters peuvent varier en taille, allant de quelques atomes à plusieurs centaines d'atomes. Ils peuvent avoir différentes structures et arrangements atomiques, qui sont souvent déterminés par des facteurs tels que la taille, la forme et la composition des atomes constitutifs. Les clusters peuvent former des arrangements géométriques réguliers ou irréguliers.

I.3.2. Flexibilité : Les clusters peuvent avoir une structure flexible, ce qui signifie qu'ils peuvent subir des déformations ou des modifications de leur structure en réponse à des changements de conditions externes, tels que la température, la pression ou la composition chimique de leur environnement. Cette caractéristique est particulièrement pertinente pour les clusters composés de molécules ou d'ions qui peuvent changer de conformation ou de configuration en fonction des interactions avec d'autres molécules ou ions.

Par exemple, les clusters métalliques peuvent présenter une flexibilité structurelle en adoptant différents arrangements atomiques en réponse à des interactions avec des gaz réactifs ou des molécules adsorbées. De même, les clusters moléculaires peuvent subir des changements de conformation en fonction des interactions intermoléculaires ou des conditions environnementales.

Cette flexibilité des clusters est étudiée dans le domaine de la chimie et de la physique des matériaux pour comprendre comment elle influence leurs propriétés physico-chimiques et leurs performances dans diverses applications. Des techniques expérimentales telles que la spectroscopie de masse, la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X, ainsi que des simulations informatiques, sont utilisées pour étudier et caractériser la flexibilité des clusters[5].

I.4. Synthèse et caractérisation :

La synthèse des clusters peut être réalisée par diverses méthodes, chacune offrant des avantages spécifiques en termes de contrôle de la taille, de la forme et de la composition des clusters produits. Voici quelques méthodes couramment utilisées :

Chimie en phase gazeuse : Les clusters peuvent être synthétisés en faisant réagir des précurseurs gazeux à haute température et basse pression. Cette méthode permet généralement un contrôle précis de la taille et de la composition des clusters en ajustant les conditions de réaction.

Chimie en phase liquide : Dans cette méthode, les précurseurs liquides sont utilisés pour former des clusters par des réactions chimiques contrôlées. Cette approche est souvent utilisée pour produire des clusters de grande taille et de forme variée.

Dépôt sous vide : Les clusters peuvent être synthétisés en faisant condenser des atomes ou des molécules sur un substrat solide dans des conditions de vide contrôlées. Cette méthode permet souvent de produire des clusters bien définis et de les déposer directement sur des surfaces pour des applications spécifiques.

La caractérisation des clusters implique l'utilisation de diverses techniques analytiques pour déterminer leur structure, leur composition et leurs propriétés, telles que la spectroscopie de masse, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique et la diffraction des rayons X, pour déterminer leur structure, leur composition et leurs propriétés.

La caractérisation des clusters est un processus complexe qui implique l'utilisation des diverses techniques analytiques pour déterminer leur structure, leur composition et leurs propriétés. Les méthodes analytiques utilisées pour caractériser les clusters et peuvent inclure des techniques telles que la spectroscopie de masse, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie Raman, la spectroscopie NMR, la microscopie à force atomique et la spectroscopie électronique [6].

Ces techniques, combinées à des approches théoriques avancées telles que la modélisation computationnelle, permettent de caractériser de manière exhaustive les propriétés des clusters et d'explorer leur potentiel dans diverses applications.

I.5. Réactivité chimique des clusters :

La réactivité chimique des clusters est un domaine de recherche fascinant qui étudie comment ces structures nanométriques interagissent avec leur environnement chimique et réagissent avec d'autres espèces chimiques. Voici quelques points clés sur la réactivité chimique des clusters :

I.5. 1. Morphologie : La réactivité chimique des clusters peut être influencée par leur taille et leur composition. Les clusters plus petits peuvent avoir une plus grande réactivité en raison de leur plus grande surface spécifique, tandis que la composition des clusters peut également jouer un rôle important dans leur réactivité en dictant la nature des sites réactifs et des liaisons chimiques présentes.

I.5. 2. Sites actifs : Les clusters peuvent présenter des sites actifs, tels que des centres métalliques ou des groupes fonctionnels, qui sont impliqués dans les réactions chimiques. Ces sites actifs peuvent catalyser des réactions chimiques spécifiques en fournissant des sites de fixation pour les réactifs ou en facilitant le transfert d'électrons.

I.5. 3. Catalyse : Les clusters peuvent agir en tant que catalyseurs pour diverses réactions chimiques, notamment des réactions de réduction, d'oxydation, d'hydrogénation et de polymérisation. Leur petite taille et leur grande surface spécifique leur permettent d'interagir efficacement avec les réactifs et de catalyser les réactions avec une grande efficacité.

I.5. 4. Études expérimentales : La réactivité chimique des clusters est étudiée à l'aide des techniques expérimentales telles que la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie de masse, la chromatographie en phase gazeuse et les réactions en phase gazeuse. Ces techniques permettent de caractériser les réactions chimiques catalysées par les clusters et de comprendre les mécanismes sous-jacents.

I.5. 5. Modélisation théorique : En plus des études expérimentales, la réactivité chimique des clusters est également étudiée par des simulations informatiques et des modèles théoriques. Ces approches permettent de prédire les structures et les propriétés des clusters, ainsi que de comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans leurs réactions chimiques [7].

I.6. Classification des clusters

Les clusters peuvent être classifiés de différentes manières en fonction de leurs propriétés et de leurs applications :

I.6. 1. Classification en fonction de la taille :

- ✓ Clusters petits (1-10 nm) : généralement utilisés pour les applications de catalyse et de réaction chimique.
- ✓ Clusters moyens (10-100 nm) : généralement utilisés pour les applications de médecine et de biologie.
- ✓ Clusters grands (100 nm-1 μm) : généralement utilisés pour les applications de matériaux et de nanotechnologie.

I.6. 2. Classification en fonction de la composition :

- ✓ Clusters métalliques : composés de métaux tels que l'or, l'argent, le cuivre, etc.
- ✓ Clusters non métalliques : composés de non-métaux tels que le carbone, l'azote, l'oxygène, etc.
- ✓ Clusters hybrides : composés de métaux et de non-métaux.

I.6. 3. Classification en fonction de la structure :

- ✓ Clusters sphériques : ayant une structure sphérique.
- ✓ Clusters cylindriques : ayant une structure cylindrique.
- ✓ Clusters complexes : ayant une structure complexe et non régulière.

I.6. 4. Classification en fonction de la méthode de synthèse :

- ✓ Clusters obtenus par réaction chimique : obtenus par réaction chimique entre des molécules.
- ✓ Clusters obtenus par déposition chimique : obtenus par déposition chimique de molécules sur une surface.
- ✓ Clusters obtenus par méthode physique : obtenus par méthode physique telle que la fusion, la vaporisation, etc [8].

I.6. 5. Classification Selon la liaison :

Lorsque les atomes du même agrégat sont identiques, la forme de la liaison dépendra fortement de la configuration électronique de cet élément chimique. En d'autres termes, la configuration électronique spécifiera la nature de la liaison entre les atomes.

Le tableau II-1 donne un bref résumé des quatre types de clusters énumérés ci-dessous. Quel que soit le type de cluster utilisé, il est évident que l'énergie de la liaison est dans la plage de quelques électrons volts. Les longueurs des liaisons sont de l'ordre du rayon de Bohr a_0 . Ces deux quantités sont des caractéristiques physiques du cluster[9].

Tableau 1. Classifications des clusters selon les liaisons.

Type des clusters	Exemples	Nature de liaison	Energie de liaison
Les clusters des métaux de transition	Rh_n	Liaison métallo covalente ; Liaison modérée forte	0,5-3Ev
Les clusters des métaux simples et nobles	Al_n	Liaison métallique ; Liaison modérée forte	0,5-3Ev
Les clusters de Van-Der-Waals	Les clusters des gaz rares : Ar_n	Effet de polarisation ; liaison faible	$\leq 0,3Ev$
Les clusters ioniques	$(Na Cl)_n$	Liaison ioniques ; Liaison forte	2-4eV
Les clusters covalents	C_{60}, S_n	Liaison covalente ; Liaison forte	1-4Ev

I.7. Généralité sur la Phénytoïne :

La phénytoïne ou diphénylhydantoïne, également connue sous le nom commercial Dilantin, est un médicament anticonvulsivant utilisé principalement pour le traitement de l'épilepsie (crises tonico-cloniques et les crises focales). Il agit en stabilisant l'activité électrique du cerveau, empêchant ainsi la survenue de crises épileptiques [10]. Elle est également applicable à diverses maladies, car elle possède des effets antiarythmiques, anti-VIH [11,12], antidiabétiques et anti-anxiété, entre autres [13]. Les activités antiprolifératives [14] et cytotoxiques [15] des cycloalkanspiro-5-hydantoïnes ont également été rapportées.

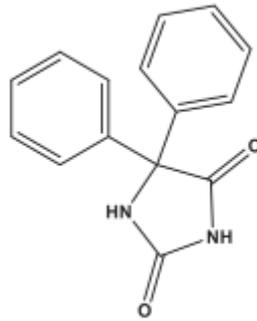


Figure 2. Structure de la phénytoïne.

I.7. 1. Histoire et Développement

La phénytoïne a été initialement synthétisée pour la première fois en 1908 [16] par le chimiste allemand Heinrich Biltz, mais son potentiel anticonvulsivant n'a été découvert qu'en 1938 par Tracy Putnam et H. Houston Merritt. Elle a rapidement été adoptée comme un traitement efficace pour diverses formes d'épilepsie [17].

I.7. 2. Propriétés Pharmacologiques

La phénytoïne est un anticonvulsivant avec des propriétés pharmacologiques et cliniques spécifiques qui la rendent efficace dans le traitement de l'épilepsie.

I.7. 2. 1. Mécanismes d'Action

Les effets antiépileptiques de la phénytoïne sont particulièrement liés à l'altération de la conductance des canaux sodiques voltage-dépendants, ce qui conduit à une stabilisation des membranes neuronales. Cet effet se manifeste préférentiellement sur les cellules excitées de manière répétitive, prolongeant l'état inactif des canaux. L'activité de la phénytoïne est dite « use-dépendante », car plus la cellule se dépolarise, plus la phénytoïne est efficace.

I.7. 2. 2. Pharmacocinétique

- ✓ **Absorption** : Variable, avec une biodisponibilité orale de 70 à 100%.
- ✓ **Distribution** : Forte liaison aux protéines plasmatiques, principalement à l'albumine (90%).
- ✓ **Métabolisme** : Métabolisée principalement par les enzymes CYP2C9 et CYP2C19 du foie. Suit une cinétique non linéaire de type Michaelis-Menten, ce qui signifie que de petites augmentations de dose peuvent entraîner des augmentations disproportionnées des concentrations plasmatiques.
- ✓ **Excrétion** : Les métabolites inactifs sont excrétés dans l'urine [18].

I.8. Exemple de Complexe nano-clusters avec la phénytoïne :

Dans des travaux récents [19], l'interaction des nano-clusters $B_{24}N_{24}$ et $Al_{24}N_{24}$ avec la phénytoïne a été étudiée théoriquement pour explorer un potentiel capteur chimique. Tous les calculs ont été effectués en utilisant la méthode B3LYP-D en phases gazeuse et liquide. Les énergies d'absorption étaient de -12,54 et -35,36 kcal/mol pour $B_{24}N_{24}$ et $Al_{24}N_{24}$, dans les orientations les plus stables, respectivement. La conductivité électrique après le processus d'adsorption a changé de -23,94 % et -6,81 % pour $B_{24}N_{24}$ et $Al_{24}N_{24}$, respectivement. Il est donc clair que le nano-cluster $B_{24}N_{24}$ a démontré une altération significative de la conductivité électrique, et ces changements pourraient être considérés comme le signal pour la détection de la phénytoïne. En outre, les calculs en solution ont indiqué que les nano-clusters pourraient également être efficaces dans des milieux biologiques. On peut conclure que les nano-clusters $B_{24}N_{24}$ et $Al_{24}N_{24}$, particulièrement $B_{24}N_{24}$, montrent un grand potentiel comme capteurs pour la détection de la phénytoïne grâce à leur interaction forte et leurs propriétés de conductivité modifiée. Ces propriétés peuvent être exploitées pour développer des dispositifs de capteur précis et efficaces pour des applications médicales et biologiques.

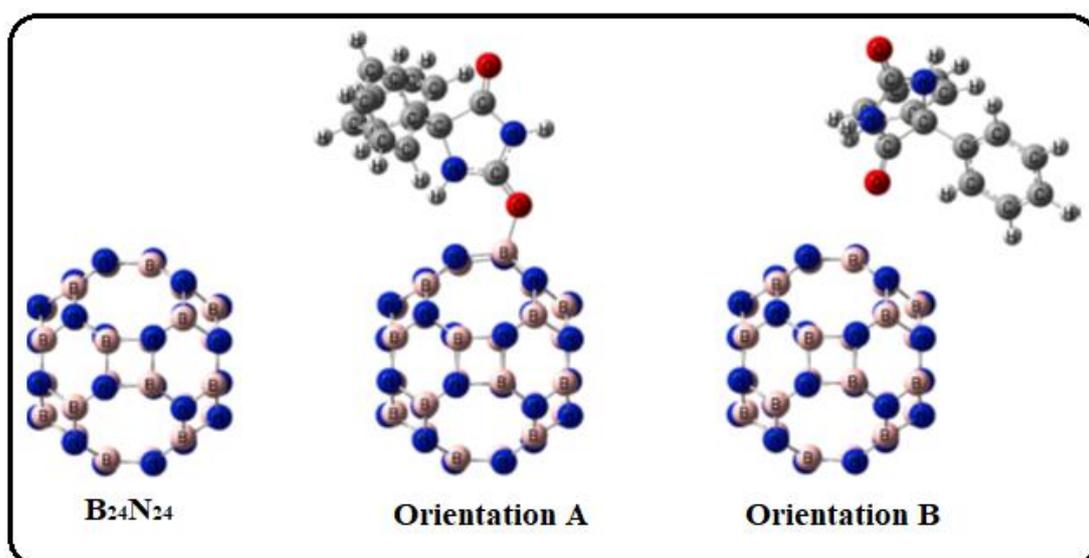


Figure 3. Structure optimisée de $B_{24}N_{24}$ et interaction de la molécule de phénytoïne avec le nano-cluster $B_{24}N_{24}$.

I.9. Conclusion

Parmi les différentes méthodes proposées pour l'augmentation de l'efficacité et la sélectivité de la phénytoïne, tout en réduisant ses effets secondaires indésirables, la vectorisation est probablement la plus connue. La notion de vectorisation implique l'utilisation d'un vecteur dont le rôle est de transporter la molécule vers la cible, tout en la protégeant et en masquant ou en améliorant ses propriétés physico-chimiques afin qu'elle puisse passer outre les barrières physiologiques. Les clusters, en tant que vecteurs, jouent un rôle crucial dans ce processus. En effet, les clusters peuvent être utilisés pour complexer la phénytoïne, augmentant ainsi sa stabilité et son efficacité tout en minimisant ses effets secondaires grâce à une meilleure sélectivité et biodisponibilité.

Références Bibliographiques

- [1] (a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Adv. Inorg. Chem.*, John Wiley and Sons, New York, 5ème éd., 1052 (1988) ; (b) F. A. Cotton, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 20, 389, (1966).
- [2] F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (3ème éd.), John Wiley & Sons, (1999).
- [3] E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22, 135, (1983).
- [4] R. L. Johnston (Ed.) *Advances in Cluster Science*, World Scientific Publishing, (2019).
- [5] P. Braunstein, D. Matt, C. Tai, *Molecular Clusters: A Bridge to Solid-State Chemistry*, Springer (Eds.), (2018).
- [6] A. W. Castleman, S. N. Khanna, *Clusters Structure, Bonding and Reactivity*, Oxford University Press (Eds.), (2012).
- [7] S. N. Khanna, P. Jena (Eds.), *Catalysis by Materials with Well-Defined Structures*, Elsevier, (2017).
- [8] W. A. de Heer, *The Physics of Simple Metal Clusters: Experimental Aspects and Simple Models*, *Reviews of Modern Physics*, 65(3), 611-676, (1993).
- [9] H. Languueur, Thèse de doctorat de l'université de Sétif I, (2014).
- [10] *Therapeutic Drug Monitoring and Clinical Biochemistry*, Chapitre 2: Phénytoïne, Cambridge: ACB Venture Publications, pp.78-82, (1993).
- [11] O. Werzer, R. Baumgartner, M. Zawodzki, E. Roblegg, "Particular film formation of phenytoin at silica surfaces", *Mol. Pharm.*, 11, 610-616, (2014).
- [12] D. Reischl, C. Röthel, P. Christian, E. Roblegg, H. M. A. Ehmman, I. Salzmann, O. Werzer, "Surface-induced polymorphism as a tool for enhanced dissolution: the example of phenytoin", *Cryst. Growth Des.* 15, 4687-4693, (2015).
- [13] K. Tot, A. Lazić, B. Božić, A. Mandić, T. D. Sekulić, "QSAR characterization of newly synthesized hydantoins with antiproliferative activity", *Biomed.Chromatogr.* 33, p. 4539, (2019).
- [14] A. M. A. Aboeldahab, E. A. M. Beshr, M. E. Shoman, S. M. Rabea, O. M. Aly, "Spirohydantoins and 1, 2, 4-triazole-3-carboxamide derivatives as inhibitors of histone deacetylase: design, synthesis, and biological evaluation", *Eur. J. Med. Chem.*, 146, 79-92, (2018).
- [15] I. Gomez-Monterrey, G. Santelli, P. Campiglia, D. Califano, F. Falasconi, C. Pisano, L. Vesci, T. Lama, P. Grieco, E. Novellino, "Synthesis and cytotoxic evaluation of novel

spirohydantoin derivatives of the dihydrothieno[2,3-b]naphtho-4,9-dione system", *J. Med. Chem.*, 48, 1152-1157, (2005).

[16] H. Biltz, "Constitution of the Products of the Interaction of Substituted Carbamides on Benzil and Certain New Methods for the Preparation of 5, 5-Diphenylhydantoin", *Chemische Berichte (en allemand)*, 41(1), 1379-1393, (1908).

[17] T. J. Putnam, H. H. Merritt, *Modern Neurology in the United States*, Oxford University Press, 1ère édition (1 décembre 2008).

[18] R. H. Levy, P. Loiseau, *Clinical Pharmacokinetics*, (1978).

[19] Saade Abdalkareem Jasim, Andrés Alexis Ramírez-Coronel, Ameer A. Alameri, I. B. Sapaev, Yasser Fakri Mustafa, Abduladheem Turki Jalil, Qutaiba A. Qasim, Munther Abosaooda, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 153, p. 110887, (2023).

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1.Introduction

La chimie théorique, émergée vers les années 1930, a connu un développement progressif jusqu'à la Seconde Guerre mondiale, puis une croissance plus rapide dans les années 1950, avant de connaître un essor significatif à partir des années 1960 grâce aux progrès informatiques.

Son objectif principal est d'appliquer les principes de la mécanique quantique ou ondulatoire aux problèmes chimiques, que ce soit pour calculer des propriétés chimiques à partir des équations fondamentales de cette mécanique, ou pour fournir les concepts nécessaires à la compréhension des phénomènes.

Dans la plupart des cas, les principes et les équations de base sont utilisés pour permettre aux chercheurs en chimie théorique de déterminer le comportement des électrons au sein des molécules. Ce comportement électronique détermine ensuite la géométrie et la structure des molécules, ainsi que leur réactivité et les changements qu'elles subissent lors des réactions chimiques [1].

Actuellement, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [2] s'est imposée comme l'outil théorique privilégié pour décrire et analyser les propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, en particulier ceux impliquant un grand nombre d'électrons. Elle permet d'explorer les propriétés de la matière sans nécessiter des connaissances expérimentales préalables sur les systèmes étudiés.

Le but des méthodes DFT est de trouver des fonctionnelles qui établissent une relation entre la densité électronique et l'énergie [3].

Dans ce chapitre, nous examinerons les divers niveaux d'approximation requis pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le contexte d'un système complexe. Nous présenterons les bases de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), en mettant en lumière les différentes approximations impliquées dans sa mise en pratique.

II.2. L'équation de Schrödinger

La mécanique quantique est basée sur une équation fondamentale, établie par Erwin Schrödinger en 1926 [4]. Cette équation décrit la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons, ainsi que les propriétés moléculaires qui en découlent.

La connaissance des propriétés électroniques d'un système nécessite la détermination de son énergie interne. Pour cela il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps à plusieurs corps pour le système de N noyaux α et n électrons.

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

Avec :

E : est l'énergie totale du système

Ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien du système

Ce fut le mérite du physicien autrichien E. Schrödinger d'avoir posé l'équation qui donne l'évolution de $\Psi(\mathbf{r}, t)$, connue sous le nom[5] :

II.2.1. Equation de Schrödinger dépendante du temps

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t)$$

Avec :

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34}$ Js
- ∇^2 est le laplacien
- m la masse de la particule
- $V(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point r

II.2.2. Equation de Schrödinger indépendante du temps

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) = E \Psi(\mathbf{r}, t)$$

E : l'énergie de la particule

II.3. Les approximations de bases :

La résolution de l'équation, pour un système à plusieurs particules, est rendue impossible à cause des nombreuses interactions mises en jeu, d'où la nécessité d'utiliser plusieurs approximations.

Il y a plusieurs théories (on cite : la théorie de la DFT et la théorie de Hartree -Fock comme exemple très utilisés) pour résoudre ce problème ; mais toutes ces théories sont basées sur deux approximations fondamentales, vu l'impossibilité de résoudre le problème de façon exacte. Ces approximations sont [6] :

- ✓ Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer),
- ✓ Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer est un concept fondamental en chimie quantique et en physique des matériaux. Elle repose sur la séparation des mouvements des noyaux et des électrons dans une molécule ou un solide. Initialement formulée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer [7], cette approximation suppose que les noyaux atomiques sont beaucoup plus massifs que les électrons et donc qu'ils bougent beaucoup plus lentement. Ainsi, on peut considérer que les noyaux sont en mouvement quasi-immobile pendant que les électrons s'ajustent rapidement à leurs positions. Cette séparation permet de simplifier considérablement la résolution de l'équation de Schrödinger pour le système total.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger du système total est divisée en deux parties : une partie qui concerne les mouvements électroniques et une autre qui concerne les mouvements nucléaires. Cette division permet de résoudre l'équation électronique indépendamment des positions des noyaux, et

vice versa. Par conséquent, les fonctions d'onde électroniques et nucléaires peuvent être traitées séparément, ce qui simplifie considérablement les calculs.

Cependant, il est important de noter que l'approximation de Born-Oppenheimer comporte certaines limitations. Elle néglige les interactions entre les électrons et les noyaux, ce qui peut conduire à des erreurs dans les prédictions des propriétés moléculaires ou des états électroniques. De plus, elle n'est valable que lorsque les noyaux se déplacent lentement par rapport à la vitesse des électrons, ce qui peut ne pas être le cas dans des systèmes fortement excités.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

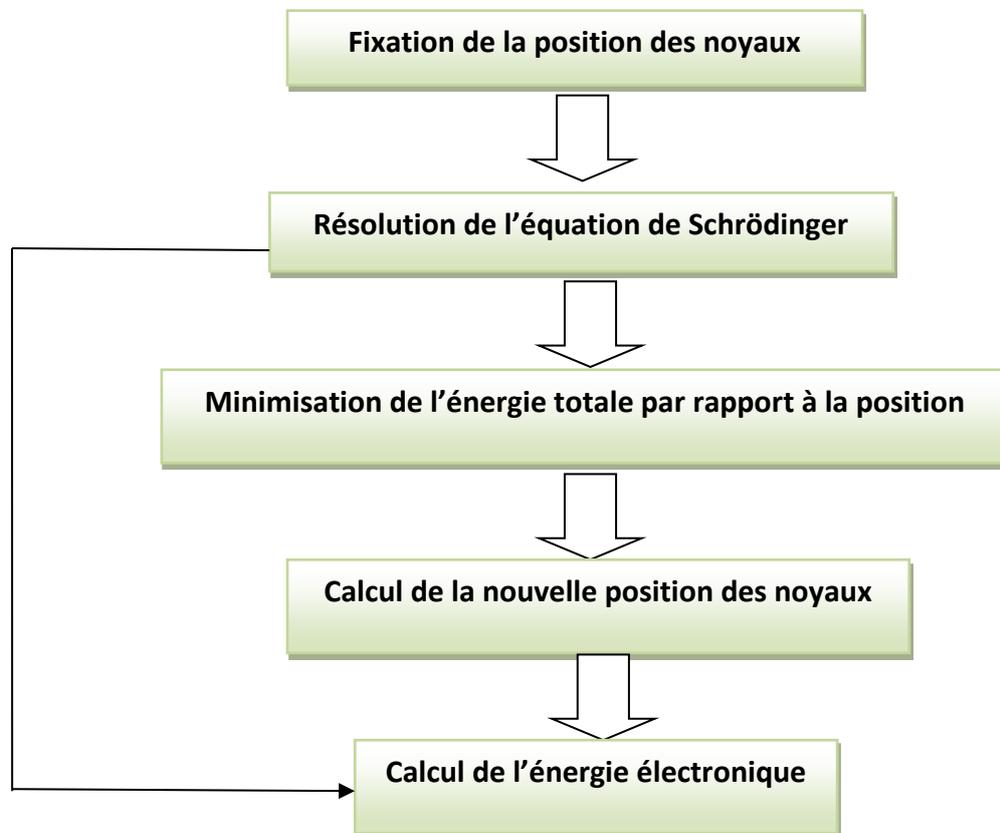


Figure 1. Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

II.3.2.L'approximation de Hartree-Fock :

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer est un système composé de plusieurs électrons interdépendants, c'est-à-dire d'électrons en interaction qui mène à un problème à plusieurs corps ; un problème qui est impossible à résoudre. Donc on a besoin d'une autre approximation[2].

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par Fock, Slater est connue par la méthode de Hartree Fock [8,9,10]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spinorbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes polyélectroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater, c-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree.

II.4.La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) :

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) est une méthode utilisée en physique de la matière condensée, en chimie quantique et en science des matériaux pour étudier les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires. Elle repose sur le théorème d'Hohenberg-Kohn décrit en 1964[11]. Ce théorème stipule que toutes les propriétés électroniques d'une molécule peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique. Un an plus tard, en introduisant des orbitales dans l'expression de la fonctionnelle d'énergie, Kohn et Sham [12] ont développé l'algorithme auto-cohérent (SCF) de la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette autre méthode, plus récente, repose justement sur une approximation plus abrupte : remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique. Le théorème de Hohenberg-Kohn donne une légitimité théorique à cette méthode en démontrant l'existence d'un lien entre la densité électronique et l'énergie totale, dans l'état fondamental du système.

Plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- ✓ Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.

- ✓ La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- ✓ Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type post-HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.

Les approximations utilisées en DFT

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn et Sham, une théorie parfaitement exacte dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système à N électrons en interaction. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelle d'échange corrélation E_{xc} . Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Afin de permettre la résolution des équations de Kohn-Sham, trois classes de fonctionnelles sont disponibles. La première fonctionnelle proposée dans ce sens est l'approximation de la densité totale (LDA). Elle a été proposée dans le document original de Kohn-Sham en 1965, mais la philosophie était déjà présentée dans la théorie de Thomas-Fermi-Dirac. D'autres approximations ont par la suite été proposées afin d'améliorer le traitement de l'échange-corrélation proposé au niveau de la LDA. Ces fonctionnelles constituent des tentatives de prises en compte de la non homogénéité, comme dans les approximations du gradient généralisé (Gradient Generalized Approximation GGA), et la TB-mBJ.

II.4.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le théorème de Hohenberg-Kohn, formulé par Pierre Hohenberg et Walter Kohn en 1964[11], est un résultat fondamental de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en chimie quantique. Ce théorème énonce que l'hamiltonien d'un système quantique à N électrons est entièrement déterminé par sa densité électronique de manière unique, à l'exception d'une constante d'ajustement connue sous le nom de constante d'ajustement d'origine (ou constante d'ajustement de phase).

L'énoncé précis du théorème de Hohenberg-Kohn est le suivant :

Pour tout système quantique à N électrons, il existe une fonctionnelle de l'énergie totale, $E[\rho(\mathbf{r})]$, de la densité électronique, $\rho(\mathbf{r})$, qui atteint son minimum global pour la densité électronique réelle du système, $\rho_0(\mathbf{r})$, correspondant à l'état fondamental du système.

L'équation de Hohenberg-Kohn associée à ce théorème est :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Où :

$E[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie totale du système, fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

$F[\rho(\mathbf{r})]$: est une fonctionnelle universelle de la densité électronique, qui représente l'énergie cinétique des électrons et les interactions électron-électron.

$\rho(\mathbf{r})$: est la densité électronique du système.

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$: est le potentiel externe, généralement créé par les noyaux atomiques.

II.4.2. Les équations de Kohn et Sham:

Le théorème de Kohn-Sham, énoncé par Walter Kohn et Lu Jeu Sham en 1965 [12], représente un pilier essentiel de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) en chimie quantique.

Ce théorème énonce qu'un système d'électrons interagissant peut être traité comme un système fictif d'électrons non interagissant dans un potentiel effectif, tout en préservant la densité électronique réelle.

La fonctionnelle d'énergie peut être exprimé par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du gaz électronique sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$ désigne le terme de Hartree des électrons.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange –corrélation.

Donc l'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r)$$

Où le potentiel effectif est défini par :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

Avec :

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \text{ est le potentiel de Hartree des électrons}$$

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \text{ est le potentiel d'échange et de corrélation}$$

II.4.3. La fonctionnelle d'échange et de corrélation [13]

Cette fonctionnelle représente l'effet combiné de l'échange quantique et de la corrélation électronique dans un système d'électrons.

Dans la méthode DFT, l'énergie totale du système est exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est une partie cruciale de cette expression, car elle prend en compte les interactions quantiques complexes entre les électrons, telles que l'échange d'électrons (effet de Pauli) et les corrélations électroniques (interactions électron-électron au-delà de l'effet de Hartree).

Il existe différentes approximations pour cette fonctionnelle, chacune avec ses avantages et ses limitations. Des fonctionnelles d'échange et de corrélation précises sont nécessaires pour obtenir des résultats précis en DFT, en particulier pour les propriétés électroniques et structurales des systèmes chimiques et des matériaux.

Les approximations les plus utilisées sont :

- L'approximation de la densité locale (LDA).
- L'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.4.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation [14] est l'une des premières et des plus simples utilisées pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation dans un système électronique.

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie d'échange et de corrélation par électron est approximée comme une fonction de la densité électronique locale à chaque point de l'espace. Cela signifie que l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique à un point donné, sans tenir compte de la distribution de densité électronique dans le reste du système.

L'énergie d'échange et de corrélation par électron dans l'approximation de la densité locale peut être exprimée mathématiquement comme suit :

$$\text{ExcLDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}$$

$\text{ExcLDA}[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie d'échange et de corrélation totale dans l'approximation de la densité locale.

$\rho(\mathbf{r})$: est la densité électronique à la position \mathbf{r} .

$\epsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r}))$: est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron dans l'approximation de la densité locale, qui est une fonction de la densité électronique locale ($\rho(\mathbf{r})$).

Dans l'approximation de la densité locale, la fonction $\epsilon_{xc}^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r}))$ est souvent déterminée empiriquement ou à partir des calculs théoriques plus sophistiqués. Elle est généralement paramétrée en fonction de la densité électronique locale et peut varier selon les formulations spécifiques de l'approximation de la densité locale.

Malgré ses limitations, l'approximation de la densité locale reste largement utilisée dans des nombreuses applications de la DFT en raison de sa simplicité et de sa rapidité de calcul, en particulier pour les systèmes de grande taille où des méthodes plus sophistiquées peuvent être prohibitives en termes de ressources informatiques.

II.4.3.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Contrairement à l'approximation de la densité locale (LDA) qui ne prend en compte que la densité électronique locale, les approximations du gradient généralisé[15] prennent également en compte les gradients spatiaux de la densité électronique.

Dans les approximations du gradient généralisé, l'énergie d'échange et de corrélation est paramétrisée en fonction non seulement de la densité électronique locale, mais aussi de son gradient. Cela permet de mieux tenir compte des variations locales de la densité électronique et d'améliorer la description des interactions électroniques dans les systèmes.

L'expression générale de l'énergie d'échange et de corrélation dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) peut être représentée comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}$$

$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie d'échange et de corrélation totale dans l'approximation du gradient généralisé.

$\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique à la position \mathbf{r} .

$\nabla\rho(\mathbf{r})$ représente le gradient de la densité électronique à la position \mathbf{r} .

$\epsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ est la densité d'énergie d'échange et de corrélation par électron dans l'approximation du gradient généralisé.

II.5. L'auto cohérence dans les calculs

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes :

- 1- commencer par une densité d'essai pour la première itération.
- 2- Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
- 3- Résoudre l'équation de Kohn-Sham.
- 4- Calculer la nouvelle densité.
- 5- Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
- 6- Calculer les différents grandeurs physiques (Energie, forces, ...) ; Fin de calcul.
- 7- Le cycle auto-cohérent.

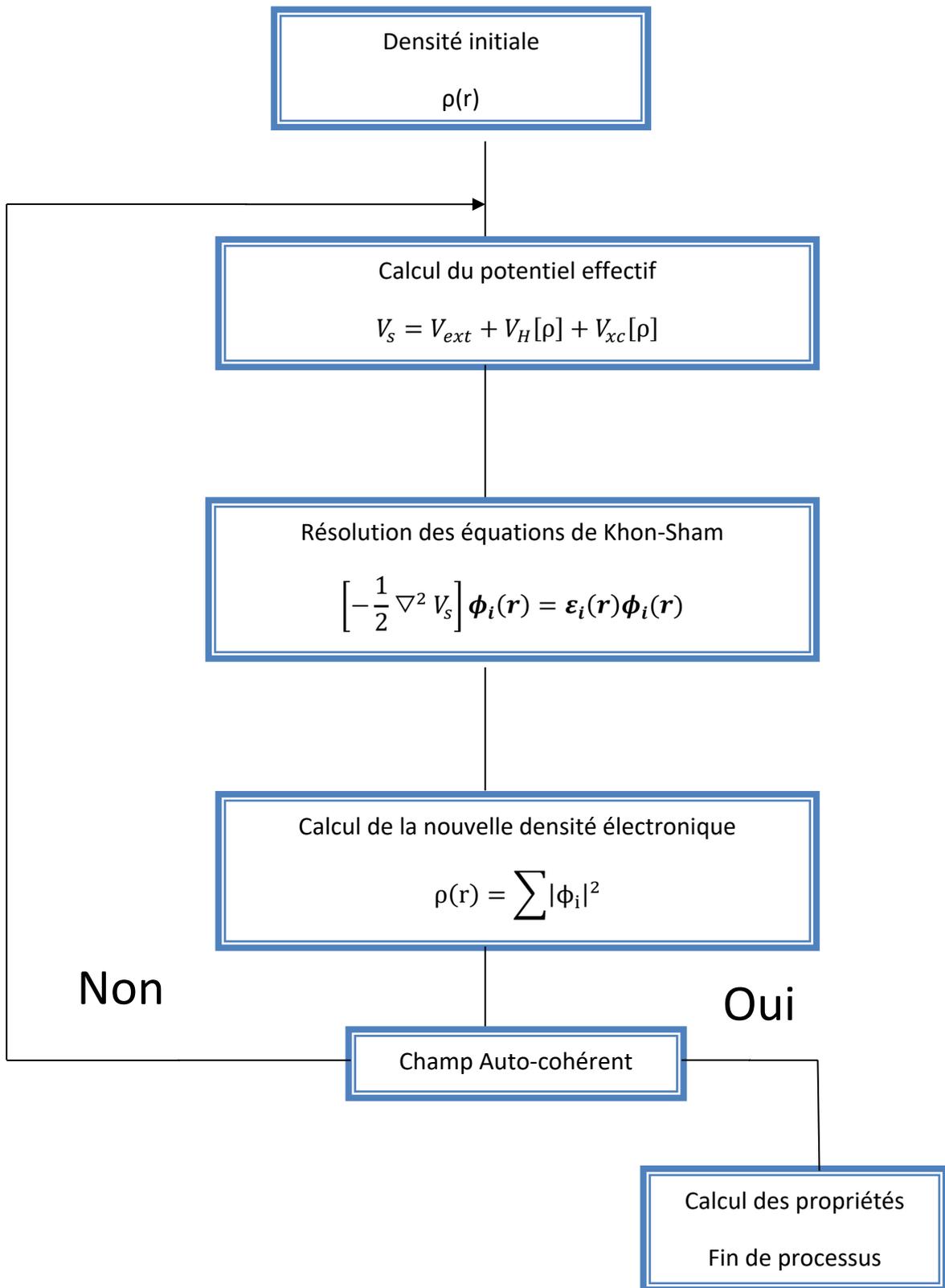


Figure 2. cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Ce processus d'auto-cohérence garantit que les calculs convergent vers une solution auto-consistante qui représente au mieux l'état électronique du système étudié. Il est crucial pour

obtenir des résultats précis et fiables en chimie quantique et en physique des matériaux, où les interactions entre les électrons et les noyaux atomiques sont prises en compte de manière réaliste.

II.6.Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons abordé la méthodologie nécessaire pour étudier théoriquement un système solide périodique à N corps. Cette présentation a été entamée par l'équation de Schrödinger jusqu'à arriver à l'auto-cohérence dans les calculs.

Dans la partie suivante, nous fournirons des détails sur la mise en place de l'environnement de calcul, ainsi que sur les résultats obtenus et leur analyse approfondie. Cette section est cruciale car elle prépare le lecteur à appréhender les résultats de nos recherches.

Références Bibliographiques

- [1] S. Lionel, François VOLATRON, « CHIMIE THÉORIQUE », Encyclopedie Universalis [enligne], disponible sur : [URhttps://www.universalis.fr/encyclopedie/chimietheorique/](https://www.universalis.fr/encyclopedie/chimietheorique/)
- [2] P. Hohenberg, W.Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical review, 136(3B), B864, (1964).
- [3] R.G.Parr, W.Yang, Density functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press, 1, (1989).
- [4] E.Schrödinger, Ann. Physik, 79, 489, (1926).
- [5] S.D.Anon, «https://crppwww.epfl.ch/physgen4/repository/Notes_02.03.2009.pdf». Consulté 21 mars 2024 (https://crppwww.epfl.ch/physgen4/repository/Notes_02.03.2009.pdf).
- [6] FATMA.KABECHE, KHALED.HAMDI, Etude des propriétés structurales et électroniques d'un alliage ternaire $Zn_xCd_{1-x}Te$ pour les applications photovoltaïques, mémoire Master, Université de Tissemsilt, (2022)
- [7] M.Born, R.Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen der Physik, 389(20), 457-484, (1927).
- [8] D.R.Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc., 24, 89, (1928).
- [9] V.Z .Fock, Phys, 24, 89,1930.
- [10] V.Fock, Zeitschriftfür Physik, 61(1), 126-148, (1930).
- [11] P.Hohenberg, W.Kohn, Inhomogeneous electron gas. Physicalreview, 136(3B), B864, (1964).
- [12] W.Kohn ,L.J.Sham ,“Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Physical Review, 140, p. A1133-A1138, (1965).
- [13] Kieron.Burke, Jan.Werschnik, E. K. U.Gross, Understanding the exact exchange-correlation potential in Density Functional Theory, Journal of Chemical Physics, 123, p 062206, (2005).
- [14] D. M.Ceperley, B. J.Alder, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Journal Physical Review Letters, 45, p566-569, (1980).
- [15] John P.Perdew, Kieron.Burke, Matthias.Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Journal Physical Review Letters, 77, p 3865-3868.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les clusters métalliques jouent un rôle crucial dans l'intégration de diverses disciplines, notamment la chimie moléculaire, la physique de l'état solide, la chimie des surfaces et la catalyse. En particulier, les fullerènes représentent un sujet de recherche fascinant en raison de leur intérêt industriel et technologique, ainsi que de leur impact environnemental dans notre quotidien. Le développement de nouveaux nanocatalyseurs et de technologies innovantes pour leur préparation et leur mise en œuvre repose sur une compréhension approfondie des propriétés physico-chimiques des nanoclusters.