

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHESCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

Présenté Pour Obtenir le Diplôme de MAGISTER

En Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Cristallographie

Intitulé :

Calcul computationnel des modes vibrationnels d'un dérivé de l'adénine :

Adéninium hémisulfate hydrate

Presenté par

Tayeb SAOUD

Soutenu le:/12/2015

Devant le jury:

<i>Président:</i>	A. BOULTIF	<i>Prof.</i>	Université des frères Mentouri Constantine
<i>Rapporteur:</i>	F. BOUDJADA	<i>M.C.</i>	Université des frères Mentouri Constantine
<i>Examineurs :</i>	B. BOUDINE	<i>Prof.</i>	Université des frères Mentouri Constantine
	L. BENJEDDOU	<i>Prof.</i>	Université des frères Mentouri Constantine

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHESCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

Présenté Pour Obtenir le Diplôme de MAGISTER

En Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

Option : Cristallographie

Intitulé :

Calcul computationnel des modes vibrationnels d'un dérivé de l'adénine :

Adéninium hémisulfate hydrate

Presenté par

Tayeb SAOUD

Soutenu le:/12/2015

Devant le jury:

<i>Président:</i>	A. BOULTIF	<i>Prof.</i>	Université des frères Mentouri Constantine
<i>Rapporteur:</i>	F. BOUDJADA	<i>M.C.</i>	Université des frères Mentouri Constantine
<i>Examineurs :</i>	B. BOUDINE	<i>Prof.</i>	Université des frères Mentouri Constantine
	L. BENJEDDOU	<i>Prof.</i>	Université des frères Mentouri Constantine

Dédicace

Je dédie cet humble travail à :

Mon père, ma mère et mes frères et sœurs,

Ma femme,

Ma famille et belle famille,

Mes amis : M ; Ali, R. Lotfi, A. Khaled,

A. bachir et M. Abdelkader,

Mes collègues de la Promo 2012 du Magister,

Mes collègues, les travailleurs et les élèves

du Lycée Fares Tahar à Bir el-Ater,

Et à tous ceux qui me connaissent de près

ou de loin.

Tayeb SAOUD

REMERCIEMENTS

Au nom d'Allah le clément et miséricordieux :

*J'adresse mes remerciements à **M^{me} Fahima Boudjada** qui n'a pas ménagé ses efforts pour mener à terme ce travail. Qu'elle trouve ici le témoignage de mon extrême reconnaissance de m'avoir accueilli au sein de son équipe.*

*Que le Professeur **Ali BOULTIF**, de l'Université des Frères Mentouri Constantine, trouve ici ma profonde reconnaissance d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je remercie vivement Le professeur **Boubakeur BOUDINE**, de l'Université des Frères Mentouri Constantine, de m'avoir honoré de juger ce travail de Magister.*

*Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement madame La Professeur **Lamia BENJEDDOU**, de l'université des Frères Mentouri de Constantine, pour avoir si aimablement accepté d'évaluer ce travail.*

*Je tiens à remercier cordialement **mes parents** qui m'ont aidé pour arriver à ce niveau d'éducation, et mon ami **Ali Mohamdi**.*

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail

Sommaire

Introduction générale.....	01
References.....	03
Chapitre I:	
Méthodes de calcul en chimie quantique	
I-I Introduction.....	04
I-II Bases de la chimie quantique.....	05
I-II.1 Equation de Schrödinger.....	05
I-II.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	06
I-II.3 Approximation orbitalaire.....	07
I-II.4 Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)	08
I-III Méthodes de calcul.....	09
I-III.1 Méthodes empiriques.....	09
I-III.2 Méthodes semi-empiriques.....	10
I-IV Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde	11
I-IV.1 Méthode Hartree-Fock (HF)	11
I-IV.1a Equations de Hartree-Fock.....	11
I-IV.2 Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field)	12
I-IV.3 Méthodes post Hartree-Fock.....	12
I-IV.4 Approche perturbative Moller-Plesset.....	13
I-IV.5 Méthodes d'interaction de configuration (IC)	14
I-V Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la densité électronique (DFT)	15
I-V.1 Equations de Kohn-Sham (KS)	16
I-V.2 Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation.....	17
I-V.2a Les fonctionnelles locales (LDA)	17
I-V.2b Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)	18
I-V.2c Les fonctionnelles hybrides.....	18
I-VI Prise en compte de l'effet du solvant : La méthode dite du continuum.....	19
References.....	21

Chapitre II :

Modélisation des modes de Vibration par *Gaussian*

II-I	Choix de la méthode Gaussian (logiciel).....	23
II-II	Choix de la fonctionnelle.....	23
II-III	Choix des bases avec la fonctionnelle hybride B3LYP.....	24
II-IV	Etapas de calcul.....	25
II-IV.1	Optimisation de la géométrie moléculaire - conformation- moléculaire.....	25
II-IV.2	Calcul des fréquences -Aspect général des fréquences simulées-.....	27
II-V	Calculs des conformations moléculaires –optimisation-.....	27
II-VI	Calcul des fréquences.....	28
II-VI.1	Adénine.....	29
II-VI.2	Ion sulfate (SO_4^{2-}).....	31
II-VI.3	Eau (H_2O).....	32
II-VI.4	Adénine protoné –adéninium-.....	32
II-VII	Interprétation des résultats.....	37
	Références.....	45

Chapitre III :

Calcul des fréquences de vibration de

l'adéninium hémisulfate hydrate

III-I	Introduction.....	47
III-II	Optimisation de la géométrie moléculaire.....	47
III-II.1	Optimisation par le Gaussian.....	47
III-II.2	Optimisation par le Gaussian périodique.....	48
III-II.3	Optimisation par le VASP.....	49
III-III	Calcul des fréquences de vibration.....	52
III-III.1	Calcul par Gaussian.....	52
III-III.2	Calcul périodique des fréquences par Gaussian.....	57
III-III.3	Calcul périodique des fréquences par le VASP.....	59
	Références.....	61

Chapitre I V:

Etude vibrationnelle expérimentale de

l'Adéninium hémisulphate hydrate

IV.1	Technique d'analyse vibrationnelle.....	62
IV.1a	Spectroscopie Raman.....	62
IV.1b	Spectroscopie infrarouge.....	64
IV.2	Etude IR comparative.....	66
IV-3	Etude comparative Raman.....	71
	References.....	73
	Conclusion générale	74
	Annexe.....	i

Introduction générale

Si la synthèse de nouveaux composés, en particulier hybrides, est en progression continu, la sélection de composés cibles présentant réellement des propriétés intéressantes reste à atteindre [1,2,3,4]. *A priori*, Cette évaluation est devenue de plus en plus indispensable avec le développement de la chimie théorique computationnelle. Cependant, il faut prendre en considération que ce genre de prédictions repose sur l'utilisation de modèles, qui sont des descriptions simplifiées de la réalité, adéquats avec le problème à traiter.

Les matériaux hybrides couvrent une large gamme de ces composés où la cohésion structurale est assurée par les liaisons hydrogènes et dont la complexité des structures cristallines n'a pas altéré leurs applications diverses dans la catalyse, l'optique et le magnétisme [3]. En biologie, ils jouent un rôle important dans le métabolisme cellulaire car ils interviennent dans le transfert d'énergie de par leur richesse en liaisons hydrogène [5]. L'investigation de leurs propriétés sert beaucoup pour comprendre le comportement de certaines macromolécules biologiques. En général, ces composés hybrides, sont constitués des composés élémentaires de l'ADN (bases azoté : Adénine, Thymine et Guanine)[6] et des protéines (acides aminés) associés à des acides minéraux.

La chimie quantique consiste en l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'en extraire les différentes propriétés chimiques et physiques. Dans l'ensemble des études théoriques, des propriétés moléculaires des composés hybrides, figure l'étude des modes de vibrations moléculaires. Dans ce travail, cette étude est orientée principalement vers la localisation et l'attribution des modes faisant intervenir la liaison hydrogène responsable de la cohésion de leurs structures.

Notre travail s'articule en quatre chapitres avec une introduction et une conclusion générale.

- Le premier chapitre comprend des rappels sur les différentes méthodes de chimie quantique [7,8,9,10] sur lesquelles sont basés les calculs de l'optimisation de la géométrie moléculaire et les modes de vibrations et principalement la théorie de la fonctionnelle de densité DFT [11,12].

- Le deuxième est réservé aux calculs d'optimisation et de fréquences des modes de vibrations des molécules isolées (adénine, eau et sulfate) qui forment l'entité asymétrique du composé hybride étudié : adéninium hémisulfate hydrate.

-La conformation moléculaire (optimisation de la géométrie moléculaire) et l'investigation des fréquences des modes moléculaires de l'adéninium hémisulfate hydrate par les logiciels *Gaussian* et *VASP* sont regroupés dans le troisième chapitre.

-Le quatrième et dernier chapitre est constituée par la comparaison entre les propriétés vibrationnelles spectroscopiques expérimentales (IR et Raman) et calculées (simulées par le *Gaussian* et le *VASP*).

Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

References

- [1] Nicolas Louvain, Thèse de Doctorat de l'Université d'Angers, France, 2008
- [2] Souheila Ouilia, thèse de Magister, université de Constantine, 2010
- [3] Romain Sibille, Thèse de Docteur de l'Université de Lorraine, Suisse, 2012
- [4] François Gal, Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, France, 2010
- [5] Cécile Da Silva, thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France, 2009
- [6] Samuel Nicolay, Thèse de Docteur en Scienc , Université de Liège, Belgique, 2006
- [7] E. Goll, H. J. Werner, H. Stoll, T. Leininger, P. Gori-Giorgi, and A. Savin, *Chemical Physics* 329, 276 (2006).
- [8] E. Goll, H. J. Werner, and H. Stoll, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 3917 (2005).
- [9] I. Gerber, J. G. Ángyán, M. Marsman, and G. Kresse, *J. Chem. Phys.* 127, 054101(2007).
- [10] Sylvain Chabbal, Thèse de Doctorat de l'Université se Toulouse, France, 2010
- [11] P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.* 100, 151 (1983).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136, 864 (1964).

Chapitre I :
Méthodes de calcul en chimie
quantique

I-I Introduction

Le développement des outils informatiques dans les 20 dernières années, tant sur les procédures de calcul numérique que sur la puissance des ordinateurs, à augmenté considérablement le nombre d'études théoriques et de nombreuses applications notamment en vibration moléculaire ont vu le jour. En effet, les calculs sur des systèmes possédant de plus en plus d'atomes sont en plein essor. En dépit de la complexité des systèmes étudiés, il devient de plus en plus crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues des calculs théoriques.

Les méthodes empiriques et semi-empiriques sont peu exigeantes en ressources informatiques et permettent souvent l'obtention de bons résultats. Cependant, ces méthodes nécessitent un travail de paramétrisation et ne sont généralement pas optimisées pour des composés atypiques tels que les composés hybrides –métastables-. Autrement dit : si les résultats sont satisfaisants pour des composés semblables à ceux utilisés pour la paramétrisation, ils le sont beaucoup moins pour des composés assez différents

Le chapitre présent est destiné à introduire les différentes notions de chimie théorique rencontrées au niveau de ce manuscrit [1-4]. Elles ne seront pas décrites de façon systématique, étant donné qu'on peut les trouver ailleurs, mais plutôt présentées dans le contexte du calcul des modes de vibration, pour permettre éventuellement au lecteur, peu familiarisé avec ce genre de notions, une bonne compréhension et une interprétation correcte de l'ensemble des résultats obtenus.

La majeure partie de ce chapitre sera essentiellement consacrée à détailler la méthode de calcul que nous avons adoptée et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le rappel des outils de la chimie théorique utilisés dans les différentes approximations facilite la comparaison entre les méthodes, l'étendue de leurs applications ainsi que leurs limitations. Ce chapitre a été construit comme un guide pratique à partir d'ouvrages accessibles aux non théoriciens [5].

Le calcul de la structure électronique des systèmes à plusieurs atomes est très compliqué, du fait du grand nombre d'électrons, et présente à la fois deux défis, le premier consiste à trouver la géométrie optimale (la plus stable énergétiquement), alors que le deuxième est une description complète des propriétés spectroscopiques, thermodynamiques, voire magnétiques.

I-II Bases de la chimie quantique

Les notions de base utilisées dans la théorie de modélisation sont résumées ci-dessus afin de se donner un schéma logique de l'évolution des procédés.

I-II.1 Equation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système, à plusieurs noyaux (de masse M) et électrons (de masse m), est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925. Appelée depuis équation de Schrödinger, elle s'écrit pour des états stationnaires [6] :

$$H\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i<l}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} + \sum_{I<J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] = E\Psi$$

avec :

H : hamiltonien moléculaire. Il est l'opérateur associé à l'énergie E du système considéré,

Ψ : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons. Elle contient toute les informations du système moléculaire étudié.

Dans cette équation, les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons (indexés i) et des A noyaux atomiques (indexés I). Les trois autres termes sont des termes de corrélation. Ces derniers représentent les différents potentiels d'interaction électron-noyau (attraction coulombienne), électron-électron (répulsion électronique) et noyau-noyau (répulsion nucléaire) respectivement.

Parmi les propriétés moléculaires calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger se trouve : la géométrie moléculaire, les stabilités relatives entre systèmes moléculaires, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et multipolaires.

En général, pour les systèmes moléculaires, les spectres électroniques et aussi les fonctions descriptives de la réactivité telles que les charges atomiques ne peuvent être résolues de manière exacte. En conséquence, un certain nombre d'approximations s'imposent pour remédier à cet obstacle.

I-II.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Ayant comme objectif de simplifier l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer [7] stipule que les noyaux possèdent une masse beaucoup plus importante que celle des électrons. Ainsi, leur mouvement est considéré comme étant très lent par rapport à celui des électrons. Ainsi, seul le comportement des électrons dans une molécule est pris en compte en supposant que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace (positions qui ne sont pas forcément les positions d'équilibre). Cette hypothèse implique que : l'énergie cinétique des noyaux est négligée et le terme d'interaction entre noyaux est constante.

De nombreuses méthodes ont été développées pour résoudre l'équation multiélectronique de Schrödinger en décrivant par exemple la fonction d'onde comme un déterminant de Slater : c'est le cas de la méthode Hartree-Fock (HF).

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Density functional theory) fournit une méthode alternative en considérant comme entité de base, pour la description du système, la densité électronique.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'équation de Schrödinger pour les électrons s'écrit :

$$\mathbf{H}_{el}\Psi_{el} = E_{el}\Psi_{el}$$

H_{el} : Hamiltonien électronique (sans spin) n'est autre que l'hamiltonien total sans les deux termes relatifs à l'énergie cinétique des noyaux et répulsion nucléaire.

L'hamiltonien total du système s'écrit :

$$H = H_{el} + V_{NN}$$

V_{NN} : Terme de répulsion entre les noyaux (voir II.1).

Cette supposition implique que le terme \hat{V}_{NN} peut être considéré comme constant. En conséquence, l'énergie totale calculée, pour des positions fixes des noyaux, s'écrit:

$$E = E_{el} + V_{NN}$$

I-II.3 Approximation orbitale

L'approximation orbitale est valable pour un système de particules indépendantes. Elle consiste à écrire la fonction d'onde multiélectronique Ψ sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes monoélectroniques $\psi_i(i)$ (associées aux électrons i) dénommées orbitales moléculaires (OM).

$$\Psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\psi_3(3) \dots \dots \psi_n(n)$$

Cependant, pour décrire complètement la distribution des électrons, les coordonnées de spin doivent être introduites. Le produit d'une fonction d'onde spatiale (OM) et d'une fonction de spin $\eta(i)$ est appelé *spin-orbitale* :

$$\chi(i) = \psi(i)\eta(i)$$

où

$\eta(i) = \alpha(i)$ ou $\beta(i)$ est l'une des deux fonctions de spin accessible à un électron.

Par conséquent, pour un système ayant n électrons, la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit des spin-orbitales:

$$\Psi = \chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3) \dots \dots \chi_n(n)$$

Cette fonction d'onde ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. Elle doit satisfaire *le principe de Pauli* [8] qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont inter-changées, la fonction d'onde doit changer de signe.

Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un *déterminant de Slater* [9] :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix}$$

Où

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

I-II.4 Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

L'approximation CLOA consiste à exprimer la fonction monoélectronique ψ_i comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur les atomes de l'édifice moléculaire :

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}$$

avec :

ψ_i : fonction (avec un indice latin) relative aux orbitales moléculaires (OM).

ϕ_{μ} : fonction (avec un indice grec) servent à définir les orbitales atomiques (AO).

En utilisant le formalisme CLOA, La recherche des coefficients $c_{\mu i}$ qui minimisent l'énergie électronique E implique l'écriture de l'équation précédente sous la forme des équations de Roothaan-Hall [10] :

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^c + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right]$$

avec :

$S_{\mu\nu}$: élément de la matrice de recouvrement,

$F_{\mu\nu}$: élément de la matrice de Fock,

$H_{\mu\nu}^c$: élément de la matrice associée à l'hamiltonien de cœur,

$P_{\lambda\sigma}$: un élément de la matrice densité définie par : $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ et $(\mu\sigma|\lambda\nu)$: intégrales biélectroniques provenant respectivement des termes coulombien et d'échange définis précédemment :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int_{(1)} \int_{(2)} \phi_{\mu}(1)\phi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\lambda}(2)\phi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2$$

Cependant, l'énergie obtenue dans le cadre des équations de Roothaan-Hall est égale à l'énergie de Hartree Fock dans le cas où la base de fonctions utilisée est infinie.

I-III Méthodes de calcul

I-III.1 Méthodes empiriques

Parmi les méthodes empiriques, c'est-à-dire non quantique, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire classique sont les plus utilisées. La première est une méthode d'analyse conformationnelle basée sur l'utilisation de champs de forces empiriques et la minimisation d'énergie. Elle permet de décrire l'énergie en fonction des coordonnées atomiques et de chercher des minima de l'énergie correspondant à des conformères stables [11,12].

Toutefois, elle ne permet pas de décrire l'énergie en fonction du temps et de la température (entropie, énergie libre) et de franchir des barrières énergétiques. La dynamique moléculaire classique a pour but de calculer les mouvements des molécules, le plus souvent à partir des énergies de la mécanique moléculaire, en appliquant les lois de la mécanique classique. Elle permet de simuler l'évolution des systèmes dans le temps [13,14].

I-III.2 Méthodes semi-empiriques

Le terme latin *ab initio* signifie –depuis le début-. Il désigne les calculs qui dérivent des principes théoriques (calculs de mécanique quantique approchés) sans prendre en considération les données expérimentales. Les calculs *ab initio* au niveau Hartree-Fock, et surtout post Hartree-Fock, sont très demandeurs en temps de calcul. Ce temps augmente rapidement avec le nombre d'atomes, ou plus exactement avec le nombre de fonctions de base. En réponse à ce problème les *méthodes semi-empiriques* ont été développées [15,16]. Ces dernières réduisent de manière importante le nombre des intégrales à calculer tout en utilisant, en compensation, des données tirées de l'expérience et sont fondées sur les approximations suivantes:

1. Seuls les orbitales de la couche de valence, représentées par des orbitales de Slater, sont utilisées,
2. Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF,
3. Toutes les intégrales biélectroniques, à trois ou quatre centres, sont supposées nulles. De plus, selon la nature de la méthode utilisée, certaines intégrales biélectroniques à un ou deux centres sont également négligées,
4. Les termes non-diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de cœur, supposés proportionnels à l'intégrale de recouvrement entre les orbitales atomiques concernées, sont déterminés au moyen de relations empiriques,
5. La plupart des intégrales mono- ou biélectroniques à un centre sont (souvent) estimées à partir des données collectées des spectres électroniques expérimentaux.

Parmi les méthodes semi-empiriques existantes, il y figure les méthodes de type NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [17] comme AM1 [18] ou PM3 [19,20]. A ce stade, toutes les intégrales faisant intervenir le recouvrement différentiel de deux orbitales centrées sur deux atomes différents sont négligées. En parallèle, dans la méthode CND0 (Complete Neglect of Differential Overlap) les recouvrements différentiels sont complètement négligés [21].

I-IV Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde

I-IV.1 Méthode Hartree-Fock (HF)

Une caractéristique fondamentale de l'hamiltonien électronique est de contenir un terme biélectronique (terme représentant l'interaction de chaque électron avec les autres électrons). La théorie HF utilise le principe variationnel. Elle stipule que :

L'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système (décrit par une fonction d'onde Ψ quelconque) est toujours supérieure à l'énergie obtenue pour ce même état en utilisant une fonction d'onde solution de l'équation de Schrodinger.

I-VI.1a Equations de Hartree-Fock

Ayant une fonction d'onde Ψ sous la forme d'un déterminant de Slater, l'équation à résoudre pour calculer l'énergie électronique E correspondante est de la forme :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle \chi_i(\mathbf{1}) | H^c(\mathbf{1}) | \chi_i(\mathbf{1}) \rangle + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{i-1} [\langle \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) \rangle - \langle \chi_i(\mathbf{1}) \chi_j(\mathbf{2}) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_i(\mathbf{2}) \chi_j(\mathbf{1}) \rangle]$$

La résolution de cette équation s'appuie sur le principe variationnel ou il est question de trouver les meilleures spin-orbitales, et par conséquent les meilleures orbitales moléculaires qui rendant l'énergie électronique E la plus basse possible [22,23]. A savoir que, ces orbitales correspondant au minimum de l'énergie E doivent vérifier que toute modification apportée à une orbitale quelconque (modification ne touchant ni la norme ni l'orthogonalité aux autres orbitales) n'entraîne pas de variation de l'énergie E . Cette condition impose aux orbitales d'être fonctions propres d'un opérateur F appelé opérateur de Fock. Les équations de Hartree-Fock [22,23] correspondantes déterminent ces orbitales:

$$F(\mathbf{1}) \psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{1})$$

ε_i est l'énergie de l'orbitale ψ_i .

avec:

$$F(1) = H^c(1) + \sum_i J_i(1) - K_i(1)$$

J_i : opérateur coulombien

K_i : opérateur d'échange

I-IV.2 Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field)

Les équations précédentes d'Hartree-Fock sont couplées car la définition des opérateurs J_i et K_i nécessite la connaissance des spin-orbitales solution de l'équation

$$F(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1)$$

Pour surmonter ce problème, ces équations sont résolues d'une manière itérative. Une telle procédure porte le nom de méthode du champ auto-cohérent ou SCF. Cette méthode est basée sur un choix initial des spin-orbitales, donc d'une matrice densité P . Ensuite, la résolution des équations de Hartree-Fock donne un ensemble de spin-orbitales qui vont à leur tour servir à définir de nouveaux opérateurs. Cette procédure est à répéter jusqu'à ce la nouvelle matrice densité P soit la même que la précédente (cohérence interne atteinte) en tenant compte d'un seuil de convergence préfixé.

I-IV.3 Méthodes post Hartree-Fock

La théorie Hartree-Fock néglige l'énergie de corrélation des électrons. D'après Lowdin [24], l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock avec une base infinie (limite HF) et l'énergie exacte non-relativiste du système :

$$E_{corr} = E_{HF}^{\infty} - E$$

Deux grandes catégories de méthodes, permettant la prise en compte au moins partielle des effets de corrélation électronique, existent actuellement :

- les méthodes à référence unique,
- les méthodes multi-référencées.

I-IV.4 Approche perturbative Moller-Plesset

La théorie de la perturbation de Moller-Plesset est l'une des premières théories utilisées pour introduire un certain degré de corrélation électronique. Bien avant que les méthodes DFT soient répondues, la méthode MP2 était l'une des manières à améliorer les calculs HF.

Dans la méthode des perturbations de Moller-Plesset[25], la corrélation électronique est vue comme une perturbation de l'hamiltonien électronique total construit à partir de la somme des opérateurs de Fock:

$$H_T = H_0 + V$$

Où

H_0 : le terme d'ordre zéro, construit à partir de la somme des opérateurs de Fock et dont les fonctions propres sont les solutions Hartee-Fock,

V : représente la perturbation due à la corrélation électronique.

Il est important de mentionner que :

- l'énergie d'ordre zéro est égale à la somme des énergies orbitales,
- L'énergie d'ordre 1 est l'énergie Hartree-Fock.

Dans la pratique, les méthodes de Moller-Plesset à l'ordre 2 (MP2) ou à l'ordre 4 (MP4) sont les plus utilisées. Cependant, cette approche n'est valable que si la fonction d'onde d'ordre zéro est déjà une bonne approximation de la fonction d'onde exacte. Si cette méthode peut correctement modéliser une grande variété de systèmes et les géométries optimisées par MP2 sont précises, il existe des cas où la méthode MP2 ne donne pas de solution satisfaisante. En conclusion, plus la structure électronique d'un système est inhabituelle, tel que dans les composés hybrides, plus le niveau de théorie nécessaire pour le modéliser est élevé.

I-IV.5 Méthodes d'interaction de configuration (IC)

Une fonction d'onde en interaction de configuration est construite à partir de la fonction d'onde d'HF à laquelle s'ajoutent des déterminants, issus du passage d'électrons des orbitales occupées vers les orbitales vides. Les calculs IC sont classés selon le nombre d'excitations utilisées pour construire chaque déterminant de Slater. Le ICS est le calcul à excitation simple ou un seul électron est déplacé pour chaque déterminant et fournit une approximation des états excités de la molécule (sans modification de l'énergie de l'état fondamental). Les calculs à simple et double excitation (ICSD) donnent une énergie du niveau fondamental corrigée pour prendre en compte la corrélation.

Considérons une fonction d'onde Hartree Fock HF initiale ψ_0 de multiplicité définie et décrivant l'état d'un système. L'idée de base de la méthode IC est de représenter la fonction d'onde totale sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminants ψ_a^r , ψ_{ab}^{rs} ... orthogonaux entre eux, orthogonaux à ψ_0 et de même multiplicité de spin que ψ_0 :

$$\psi_{IC} = c_0 \psi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \psi_a^r + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} \psi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c,r<s<t} c_{abc}^{rst} \psi_{abc}^{rst}$$

Ces déterminants sont obtenus en remplaçant dans ψ_0 une ou plusieurs spin-orbitales occupées χ_a , χ_b ... par une ou plusieurs spin-orbitales virtuelles χ_r , et χ_s ... portant le nom de configurations : mono, bi, tri... excitées.

Les coefficients ainsi que l'énergie sont calculés en s'appuyant sur le principe variationnel. Ce principe consiste à construire la matrice d'interaction de configuration $\langle \psi_{IC} | H | \psi_{IC} \rangle$ et à trouver les valeurs propres de cette matrice. La valeur propre la plus basse représente la limite supérieure de l'énergie de l'état fondamental tandis que les autres valeurs sont des limites supérieures des énergies des états excités du système.

Dans le cas où la fonction d'onde ψ_{IC} prend en compte la totalité des déterminants, pouvant être construits à partir des excitations multiples dans ψ_0 , on parle *d'interaction de configuration complète* (Full CI). En conclusion, l'utilisation d'une base complète donne les propriétés exactes du système étudié.

Des théorèmes permettent de s'affranchir du calcul de certains éléments de la matrice d'interaction de configurations. En revanche, le théorème de Brillouin [26] établit qu'il n'existe aucun couplage direct entre la fonction d'onde Ψ_0

et les déterminants issus des excitations simples. De plus, l'ensemble des éléments $\langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle$ de la matrice, pour lesquels les déterminants Ψ_a et Ψ_b diffèrent par plus de deux spin-orbitales sont nuls [27].

I -V Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la densité électronique (DFT)

Une fonctionnelle est un objet mathématique qui renvoie un scalaire à partir d'une fonction ; plus simple, une fonctionnelle est fonction de fonction.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn [28] qui stipule :

- l'énergie d'un système dans son état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$,
- que toute densité $\rho'(r)$, autre que la densité réelle, conduit nécessairement à une énergie supérieure.

Ainsi, contrairement aux méthodes décrites précédemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité ne consiste pas à chercher une fonction d'onde complexe Ψ à 3N-dimensions, décrivant le système à étudier,

mais à chercher plutôt une simple fonction à trois dimensions : la densité électronique totale ρ [29,30]. Ainsi, l'énergie d'une molécule peut être déterminée de la densité électronique au lieu d'une fonction d'onde.

I-V.1 Equations de Kohn-Sham (KS)

Une application pratique de la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée par Kohn et Sham en formulant une méthode similaire à la méthode HF. Kohn et Sham [31] approche dans leurs travaux que, dans un système moléculaire, les équations qui permettent d'obtenir la densité électronique totale proviennent de l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ qui s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = U[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$$

- L'énergie électrostatique classique $U[\rho(\mathbf{r})]$ représente la somme des attractions électron-noyau et des répulsions électron-électron:

$$U[\rho(\mathbf{r})] = - \sum_A \int \frac{Z_A \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$$

- Le deuxième terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique d'un système de même densité $\rho(\mathbf{r})$ mais dans lequel les électrons n'interagiraient pas entre eux.
- Le terme final $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contient à la fois les contributions de l'échange et de la corrélation électronique à l'énergie et la différence entre le terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ et la vraie énergie cinétique électronique du système.

Suivant Kohn et Sham, la densité électronique d'un système à N électrons, contenant N^α électrons de spin haut et N^β électrons de spin bas, peut être exprimée comme la somme des carrés des modules d'orbitales moléculaires orthonormales entre elles et occupées par un seul électron. Ces orbitales moléculaires sont appelées orbitales moléculaires de Kohn-Sham.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^\alpha(\mathbf{r}) + \rho^\beta(\mathbf{r}) = \sum_i^{N_i^\alpha} |\psi_i^\alpha(\mathbf{r})|^2 + \sum_i^{N_i^\beta} |\psi_i^\beta(\mathbf{r})|^2$$

Ainsi, l'énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$ s'écrit :

$$T[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{\sigma=\alpha,\beta} \sum_i^{N_i^\sigma} \int \psi_i^\sigma \frac{-\Delta}{2} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

Sachant que la fonctionnelle énergie est minimisée selon la densité de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r})$, la fonctionnelle énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ doit être stationnaire par rapport à n'importe quelle variation de l'une ou l'autre des densités de spin, soit:

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\beta(\mathbf{r})} = \mathbf{0}$$

Cette condition conduit aux équations de Kohn-Sham relatives à un électron:

$$\left\{ -\frac{\Delta}{2} - \left(\sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \right) + \int \frac{\rho'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho^\alpha(\mathbf{r})} \right\} \psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i^\alpha(\mathbf{r})$$

Avec $\sigma = \alpha$ ou β , ces équations sont résolues de manière auto-cohérente, comme dans le cas des équations de Hartree-Fock.

A partir d'une densité électronique initiale, les équations de Kohn-Sham sont construites et leur résolution aboutit à un jeu de spin-orbitales de Kohn-Sham, $\psi_i^\alpha(\mathbf{r})$, qui est utilisé pour générer un nouveau jeu de densité de spin totale $\rho^\alpha(\mathbf{r})$ et $\rho^\beta(\mathbf{r})$. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que le système ait atteint sa cohérence interne.

I-V.2 Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation

Selon l'approximation utilisée, Il existe différentes classes de fonctionnelles énergies d'échange et corrélation :

I-V.2a Les fonctionnelles locales (LDA)

Ces fonctionnelles permettent de dériver des expressions approchées tirées de la théorie du gaz d'électrons de densité uniforme. Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme, cette approximation n'est que localement valable et les fonctionnelles (S, X_α , VMN) [32,33] ne sont plus guère utilisées toutes seules. Elles s'appuient uniquement sur la densité électronique.

I-V.2b Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)

Ces fonctionnelles corrigent les défauts des fonctionnelles locales. Elles permettent de représenter les régions de grande fluctuation et, de ce fait, elles prennent en compte, en plus, le gradient de la densité électronique. Les fonctionnelles les plus employées sont: Becke88, PW91, P86 et LYP [34, 35,36,37].

I-V.2c Les fonctionnelles hybrides :

Dans ces fonctionnelles, on introduit un certain pourcentage de l'échange exact calculable tel qu'en théorie HF. Becke a proposé l'expression suivante de l'énergie d'échange et de corrélation, qualifiée d'hybride car elle prend en compte l'énergie d'échange exact HF ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation DFT [38]:

$$E_{hybride}^{xc} = c_{HF} E_{HF}^X + c_{DFT} E_{DFT}^{XC}$$

Les paramètres c_{HF} et c_{DFT} étant des constantes à déterminer. La fonctionnelle hybride la plus populaire est connue sous le nom de B3LYP. Elle est proposée par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par **B3** [39] et fait appel à l'approximation B88 pour l'échange et celle de Lee, Yang et Parr (**LYP**) pour la corrélation. Elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires organiques et aussi de métaux de transition et de ligands [37,40].

A leur tours, ces fonctionnelles traitent la partie échange de la fonctionnelle comme un mélange d'échange Hartree-Fock et d'échange *DFT*. La partie corrélation reste purement *DFT*. Elles permettent d'avoir une meilleure représentation énergétique de l'énergie d'échange-corrélation. Les meilleures fonctionnelles, à l'heure actuelle sont des fonctionnelles hybrides.

L'approche DFT possède l'avantage d'introduire les effets de la corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes *ab initio* traditionnelles. Cependant, les résultats obtenus en DFT sont très dépendants des systèmes étudiés et de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. Il est souvent nécessaire d'appuyer des calculs DFT par des calculs de type MP2 ou autre, quand cela est possible, afin de valider les résultats.

La DFT étant plus récente que les méthodes *ab-initio*, il est impératif de faire des calculs préliminaires sur des systèmes tests avant de l'appliquer à un système inconnu car une meilleure base n'entraîne pas nécessairement un meilleur résultat.

I-VI Prise en compte de l'effet du solvant : *La méthode dite du continuum*

La possibilité d'intégrer les effets dus au solvant pour le calcul des différentes propriétés des systèmes chimiques reste un défi en chimie quantique. Ce rajout implique l'intervention de la mécanique statistique et donc l'ajout de difficultés d'ordre supérieur. La majorité des réactions chimiques et biologiques ont cependant lieu en solution, et le désir du chimiste théoricien est donc de pouvoir posséder et utiliser des modèles permettant de tenir compte des effets dus au solvant.

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie date des travaux de Kirkwood [41] et Onsager sur les effets de la solvation sur les molécules polaires [42]. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés [43.44]. Dans cette approche le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité entourée du solvant considéré comme un continuum. Ce modèle de continuum simple est le "modèle de la cavité d'Onsager", souvent dénommé "modèle SCRF", pour "Self Consistent Reaction Field".

Les modèles de type "continuum" impliquent toute sorte de formes de cavité contenant le soluté, et le solvant se trouvant en-dehors est traité comme un milieu continu, caractérisé par quelques-unes seulement de ses propriétés comme sa constante diélectrique, par exemple. Le champ électrique produit par les particules chargées comprenant le soluté interagit alors avec ce milieu, produisant une polarisation, ce qui se reflète sur les fonctions d'onde du soluté.

Le modèle de solvant selon Onsager est implémenté en standard dans les programmes comme *Gaussian* en utilisant les particularités suivantes :

- Utilisation d'une cavité sphérique,
- Le potentiel électrostatique du soluté est représenté par sa charge (dans le cas d'un ion) ou par son moment dipolaire.

D'autres méthodes ont été développées avec des cavités sphériques plus proches de la réalité (une surface découpée en mosaïque constituée de petits polygones à courbure sphérique). Ainsi, l'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un ensemble de charges ponctuelles, placées au centre de chaque petit élément de surface. Ce modèle permet une description plus précise de la cavité en ce qui concerne l'énergie résultant de l'interaction électrostatique entre le soluté et le milieu environnant. Parmi ces méthodes il y a : la méthode PCM "Polarizable Continuum Model" [44,45], la méthode COSMO-PCM (CPCM) basée sur l'implémentation du *Conductor like Screening Model (COSMO)* [43,44]. Dans le modèle COSMO, des charges de polarisation apparaissent aussi à la surface de la cavité. Mais, celles-ci sont définies de manière à annuler sur la surface le potentiel électrostatique total. C'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle.

Ces modèles ont cependant de nombreuses limitations ; l'une des plus importantes est qu'ils ne permettent pas de tenir compte de l'aspect dynamique des effets entre le soluté et le solvant (liaisons hydrogène, par exemple). Malgré cela, ces méthodes de solvation peuvent être utilisées afin d'améliorer les énergies et les géométries des espèces chimiques intervenant dans les mécanismes réactionnels [46, 47].

References

- [1] Rivai, J. L. *Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, Inter Editions : Paris, CNRS Editions ed. ; 1994.
- [2] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-HILL : New York, 1989.
- [3] McWeeny, R.; Sutcliffe, B. T. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press: London and New York, 1969.
- [4] Atkins, P. W. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press: Oxford, 1983.
- [5] Valérian Forquet, Doctorat de l'université Claude Bernard Lyon1, spécialité chimie, 2014, France.
- [6] Schrodinger, E. *Ann. Phys.* 1926, 79, 361.
- [7] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik.* 1927,84,457-84.
- [8] Pauli, W. *Z. Physik* 1925, 31, 765.
- [9] Slater, J. *Phys. Rev.* 1929, 34, 1293.
- [10] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 1951,23,69-89.
- [11] Leach, A. R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Longman 1996.
- [12] Atkins, P. W. *Chimie Physique*, De Boeck Université 2000.
- [13] Vidal, B. *Chimie quantique : de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson 1993.
- [14] Leila Sadr-arani, thèse de l'université Claude Bernard Lyon1,2014.
- [15] Stewart, I. I. P. *Review in Computational Chemistry*. In , Vol. 1 ; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH: New York, 1990; Chapter 2, pages 45-81.
- [16] Zerner, M. C. *Review in Computational Chemistry*. In; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH : New York, 1991; Chapter 8, pages 313-365.
- [17] Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* 1965,43, S129.
- [18] Dewar, M. J. S.; Zoehisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107,3902.
- [19] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 1989, 10,221.
- [20] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 1989, 12,320-341.
- [21] Pople, I. A.; Segal, G. A. *J. Chem. Phys.* 1966,44,3289-3296.
- [22] Hartree, D. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928,24, 89-110.
- [23] Fock, V. *Z. Physik* 1930,61, 126.

- [24] Lowdin, P. O. *Adv. Chem. Phys.* 1959,2,207.
- [25] Miller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* 1934,46,618-622.
- [26] Brillouin, L. *Actualités Sci. Ind.* 1933, 71,.
- [27] Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R. *Int. J. Quantum Chem.* 1977, 11, 149.
- [28] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* 1964, 136, B864-b871.
- [29] St-Amant, A. In *Review in Computational Chemistry*. In , Vol. 7; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH : New York, 1996.
- [30] Kohn, W. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 12974.
- [31] Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev* 1965, 140, A1133-A1138.
- [32] Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solides*,. volume 4 McGraw-Hill:New York,1974. 185
- [33] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *J. Cano Phys.* 1980,58, 1200.
- [34] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* 1988,38,3098-3100.
- [35] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* 1992, 46, 6671.
- [36] Perdew, J. P.; Yang, W. *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
- [37] Lee, c.; Yang, W.; Parr, R G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- [38] Boucekkine, G. *méthodes de la chimie quantique*, Edition TI, AF6050 2007.
- [39] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical review B* 1988, 37, 785.
- [40] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* 1993,98,5648-5652.
- [41] Kirkwood, J. G. *J. Chem. Phys.* 1934,2,351.
- [42] Onsager, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1936, 58, 1486.
- [43] Baldrige, K.; Klamt, A. *J. Chem. Phys.* 1997, 106,6622.
- [44] Cossi, M.; Mennucci, B.; Pitarch, J.; Tomasi, J. *J. Comput. Chem.* 1998, 19, 833.
- [45] Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.* 1981,55,117-129.
- [46] Barone, V.; Cossi, M. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 1995-2001.
- [47] Asma Aloui, thèse de l'université Claude Bernard lyon1, 2010.

Chapitre II :
Modélisation des modes de Vibration
par *Gaussian*

II-I Choix de la méthode *Gaussian* (logiciel)

Plusieurs types de méthodes ont été développées dans le but de modéliser précisément les grandeurs thermochimiques (enthalpie, énergie du point zéro,...) qui sont reliées aux fréquences de vibration par l'intermédiaire d'une fonction de répartition selon la mécanique statistique [1]. Nous avons choisi l'une de ces méthodes les plus utilisée qui est le *Gaussian*. Portée par le programme *Gaussian* [2,3], elle affecte à chaque calcul de fréquences, un calcul des grandeurs thermochimiques du système également.

Avec le *Gaussian*, le minimum global sur l'hypersurface d'énergie potentielle correspond à l'énergie électronique E_{elec} du système dans son état fondamental, à 0K. Cependant, le système ne peut jamais atteindre cette énergie car même au zéro absolu, les molécules ne sont pas complètement immobiles, mais animées de mouvements de vibration. Ainsi, il faut ajouter à E_{elec} l'énergie vibrationnelle du point zéro notée ZPE(zero point energy) [4, 5].

A noter que : Les grandeurs thermochimiques calculées par *Gaussian* sont exprimées en Hartree (Ha) [6] à l'inverse de l'énergie de formation libre qui est exprimée en (a.u). Sa valeur étant assez importante, il faut veiller à utiliser tous les chiffres disponibles lors des conversions en joules ou en calories, et n'arrondir que la valeur finale si nécessaire.

II-II Choix de la fonctionnelle

Les calculs basés sur la DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de divers systèmes, particulièrement les systèmes moléculaires complexes relativement gros, contenant plusieurs centaines d'électrons (systèmes métalliques, ioniques, organométalliques...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...).

Dans la présente étude, nous avons testé des méthodes DFT dont l'usage est répandu pour identifier une fonctionnelle de la densité appropriée pour traiter notre composé hybride en partant des molécules de base qui le constitue. Dans *Gaussian*, en se basant sur la bibliographie, nous avons testé les méthodes DFT (MPW, WB97XD, B3LYP) conjuguées à deux bases [6-31G(d,p), 6-311G(d,p)] car c'est celles qui sont les mieux adaptées aux composés organiques.

Ce teste vise à évaluer la capacité de la combinaison de ces fonctionnelles avec ces bases à optimiser les interactions non covalentes qui sont spécialement les liaisons hydrogène dans les composés hybrides. Cette étape de teste a été réalisée sur les molécules qui forment l'unité asymétrique du composé hybride étudié l'adéninium hémisulfate hydrate et qui sont : l'adénine, l'ion sulfate et la molécule d'eau).

La méthode hybride B3LYP avec une petite base donne de bons résultats pour l'étape d'optimisation. Il est fréquent que, les fonctionnelles produisant les meilleurs géométries ne donnent pas les meilleures énergies, d'où l'importance des études structurelles de référence.

II-III Choix des bases avec la fonctionnelle hybride B3LYP

Devant l'étendue des combinaisons possibles entre les méthodes et les bases d'orbitales existantes, il est essentiel de choisir un modèle en adéquation avec le système à traiter et les ressources disponibles. Notre recherche bibliographique a été orientée vers les travaux relatifs aux choix des bases pour des molécules similaires à notre molécule qui n'est autre que l'unité asymétrique du composé hybride l'adéninium hémisulfate hydrate.

En 1995, Bauschlicher *et al.* [7] se sont intéressés aux énergies vibrationnelles du point zéro ZPE calculées avec la fonctionnelle hybride B3LYP, associée aux bases 6-31G(d) et 6-311 +G(3df,2p). En 2005, Anderson *et al.* [8] présentent des facteurs correctifs déterminés avec B3LYP et des bases à triple ζ . Leur travail indique que la convergence des fréquences de vibration en fonction de l'ajout de fonctions diffuses et de polarisation survient dès le niveau 6-311G(d,p).

Pour les molécules comportant des atomes d'hydrogène et une charge négative significative (H₂CO, HCN et CH₃OH par exemple), une fonction diffuse sur les atomes « lourds » (autres que l'hydrogène) est nécessaire pour atteindre la convergence, soit la base 6-311+G(d,p). Toujours pour les fréquences de vibration, cette dernière base est celle conduisant à la plus faible erreur et donc celle que nous avons utilisé.

II-IV Etapes de calcul

En utilisant le logiciel *Gaussian*, différents chemins de calcul sont proposés selon les besoins de l'étude en cours. Lors de notre travail, nous avons choisi le schéma suivant pour accomplir nos calculs :

II-IV.1 Optimisation de la géométrie moléculaire

- conformation- Moléculaire

La conformation moléculaire joue un rôle crucial dans la sélectivité et la fonction des molécules biologiquement actives. La forme moléculaires et les forces interactives entre la molécule et ses plus proches voisins contrôlent également les processus de reconnaissance moléculaire. Ces paramètres sont impliqués dans pratiquement tous les aspects de la fonction biologique (la neurotransmission, les interactions médicament-récepteurs spécifiques, ..).

Les facteurs qui contrôlent la conformation moléculaire impliquent un équilibre subtil entre les interactions au sein de la molécule, et leur modification par des interactions non liés avec l'environnement. Ces dernières ne sont que les interactions de liaison hydrogène qui sont omniprésentes, fonctionnant à la fois à l'intérieur et à l'extérieur des molécules, en particulier avec les molécules d'eau environnantes. Ensemble, ces interactions déterminent l'architecture moléculaire et les distributions de charges électroniques. Leur influence relative et la façon dont leur comportement coopératif peut contrôler la conformation moléculaire et la spécificité de la fonction moléculaire restent à déterminer !

Dans le tableau II-1, nous avons regroupé les énergies de formation de la molécule de l'adénine ($C_5H_5N_5$), de l'anion sulfate (SO_4^{2-}) et de la molécule d'eau (H_2O) en utilisant différentes fonctionnelles.

	Energies libres de formation (a.u)			
	HF	Semi-empirique (mp3)	B3LYP	WB97XD*
Adénine	-464.5361	0.0892	-467.3314	-467.1780
SO4	-696.7835	-0.2167	-698.9320	-698.8293
H2O	-76.0236	-0.0850	-76.4585	-76.3978

Tableau II-1 : Calculs DFT des énergies libres de formation $E_{formation}$ par différentes fonctionnelles.

*D :dispertion (prendre en considération l'environnement de la molécule)

L'étude comparative des énergies libre de formation montre bien que la fonctionnnelle B3LYP est la mieux adaptée car elle donne les plus basses énergies pour les trois molécules testés. En conclusion, dans notre travail, tous nos calculs d'optimisation et de fréquence sont réalisés par la fonctionnelle (B3LYP) et la base 6-31G(d,p).

A savoir, qu'en respectant ce résultat, le point de départ dans nos calculs des fréquences sera toujours l'une des géométries moléculaires optimisées (c.à.d le fichier out de la séquence d'optimisation).

II-IV.2 Calcul des fréquences -Aspect général des fréquences simulées-

Il existe plusieurs sources d'erreur dans le calcul des fréquences de vibration, et donc de la ZPE. La plus importante vient du fait que les fréquences sont calculées dans le cadre de l'approximation harmonique alors que les fréquences des systèmes réels sont anharmoniques et s'analyse comme suit :

- Pour les hautes fréquences de vibration, la différence entre le résultat de l'approximation de l'oscillateur harmonique et le potentiel de Morse (anharmonique) est d'environ 4% pour les fonctionnelles hybrides comme B3LYP.
- Pour les basses fréquences de vibration, cette différence est encore plus importante, mais leur contribution à la ZPE est moindre.

Les erreurs proviennent également, mais dans une moindre mesure, de la manière plus ou moins complète dont la méthode choisie traite la corrélation électronique ainsi que de l'utilisation de bases, certes plus ou moins larges, mais finies [9].

II-V Calculs des conformations moléculaires –optimisation-

Les calculs des optimisations des géométries moléculaires, des trois molécules qui constituent l'unité asymétrique (adénine, sulfate et l'eau) ont été réalisés par la B3LYP6-31G(d,p).

Les énergies libres de formation correspondant aux structures moléculaires optimisées séparément sont données dans le tableau II-1 Précédent.

Aucunes différence notable n'est relevée entre les valeurs standard (figurant dans la banque des données de *Gaussian*) et les valeurs calculées des longueurs de liaisons et des angles de liaisons aussi dans les trois molécules.

II-VI Calcul des fréquences

Définition des coordonnées internes

Les coordonnées internes sont des paramètres géométriques permettant de décrire les déplacements des atomes dans une molécule proposée. Ces paramètres ne sont autres que des variations commises sur les longueurs des liaisons et les angles de valence ou les deux à la fois.

D'une façon générale les coordonnées internes les plus utilisées sont:

- *Stretching* ν (élongation) : Représente la variation de la longueur d'une liaison. Il peut être symétrique (ν_s) ou antisymétrique (ν_{as}).
- *Bending* (déformation) : Simule la variation de l'angle entre deux liaisons. Cette variation peut avoir lieu dans le plan moléculaire (β) ou hors du plan moléculaire (γ).
- *Rocking* ρ (rotation) : variation dans l'angle entre un groupe d'atomes, qui peut être dans le plan ou hors du plan de la molécule (ρ_i et ρ_o respectivement).
- *Wagging* ω (balancement) : variation de l'angle entre le plan d'un groupe d'atomes.
- *Twisting* τ (torsion) : variation dans l'angle fait par les plans respectifs de deux groupes d'atomes.
- *Scissoring* ζ (*cisaillement*) / il existe deux types ; l'un symétrique ζ_s et l'autre antisymétrique ou asymétrique ζ_{as} .

II-VI.1 Adénine

L'adénine, de formule chimique brute $C_5H_5N_5$, appartenant à la famille des purines, est une molécule hétérocyclique possédant plusieurs atomes d'azotes associés en cycle avec des atomes de carbone (Fig.II-1). Sa molécule, présente partout dans le corps seule ou agencée à plusieurs autres molécules différentes, joue plusieurs rôles dont le plus important est sa présence sous forme de nucléotide l'ADN et dans l'ARN.

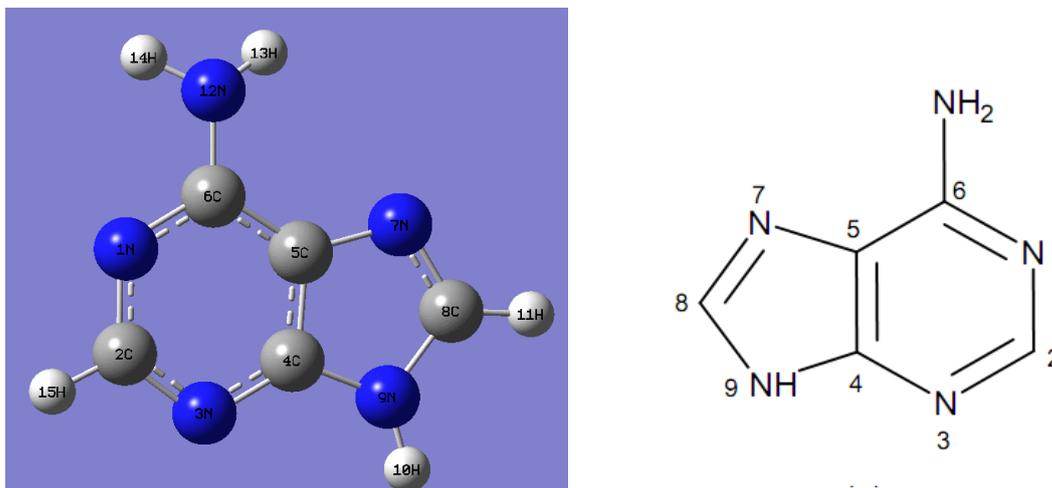


Figure II-1: Représentation schématique de la molécule de l'adénine avec numérotation des atomes

L'étude théorique DFT des modes des vibrations de l'adénine a été réalisée avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G(d,p). La molécule possède 15 atomes ce qui nous mène à calculer 39 modes ($15 \times 3 - 6 = 39$). Le calcul des fréquences des modes de vibration a été précédé par le calcul d'optimisation de la géométrie moléculaire. Ce calcul est impératif dans l'ensemble des calculs quantiques et a pour but de positionner la molécule au minimum d'énergie dans son potentiel moléculaire.

A savoir que, seule la configuration du minimum d'énergie permettra une étude comparative avec l'expérience. Un état excité est un état de transition et par conséquent ne reproduit pas les propriétés fondamentales de la molécule étudiée.

Le tableau II-2 résume le résultat du calcul des fréquences moléculaires de vibration de la molécule de l'Adénine.

N° modes	Fréquences(cm ⁻¹)			Attributions [11]
	cal	exp.[10]	cal.réf.[11]	
1	3754	3565	3751	$\nu_{as}(NH_2)$
2	3668	3506	3666	$\nu(N_9-H_{10})$
3	3615	3448	3613	$\nu_s(NH_2)$
4	3258	3057	3255	$\nu(C_8-H_{11})$
5	3178	3041	3176	$\nu(C_2-H_{15})$
6	1674	1639	1673	$\zeta(NH_2)$, $\beta(C_5, N_1, C_6)$, $\nu(C_6-NH_2)$
7	1649	1612	1648	$\beta(N_3C_4C_5)$, $\nu(R_1)$
8	1617	-	1616	$\zeta(NH_2)$, $\beta(C_2N_3C_4)$, $\nu(C_2=N_3)$
9	1532	1482	1530	$\nu(N_7=C_8)$, $\beta(C_8-H_{11})$, $\beta(N_3C_4N_9)$
10	1517	1474	1517	$\nu(N_1=C_6)$, $\beta(C_2-H_{15})$, $\nu(C_6-NH_2)$, $\nu(C_2=N_3)$
11	1445	1419	1444	$\nu(C_4=C_5)$, $\beta(C_4C_5N_7)$, $\nu(C_4-N_9)$, $\beta(N_3C_4N_9)$, $\beta(N_3C_4C_5)$, $\beta(C_2-H_{15})$
12	1429	1389	1428	$\beta(C_2-H_{15})$, $\beta(N_9-H_{10})$, $\nu(C_4-N_9)$, $\beta(C_5N_7C_8)$
13	1377	1345	1376	$\beta(C_5N_7C_8)$, $\beta(C_8-H_{11})$, $\nu(R_1)$, $\beta(C_2-H_{15})$,
14	1369	1328	1368	$\nu(N_1-C_2)$, $\nu(C_5-N_7)$, $\beta(N_1C_2N_3)$, $\beta(C_2-H_{15})$
15	1343	1290	1342	$\nu(R_1)$, $\beta(C_2-H_{15})$
16	1275	1240	1273	$\beta(C_8-H_{11})$, $\nu(N_7=C_8)$, $\beta(N_9-H_{10})$
17	1252	1229	1251	$\nu(C_5-N_7)$, $\rho(NH_2)$, $\nu(C_2=N_3)$, $\beta(C_8-H_{11})$
18	1151	1127	1150	$\nu(R_2)$, $\beta(C_2N_3C_4)$, $\beta(C_8-H_{11})$, $\nu(C_6-NH_2)$
19	1086	1061	1086	$\beta(N_3C_4N_9)$, $\beta(N_9-H_{10})$, $\beta(C_5N_7C_8)$, $\beta(C_8-H_{11})$
20	1020	1005	1019	$\rho(NH_2)$, $\nu(N_1=C_6)$

21	973	958	972	$\gamma(C_2-H_{15})$
22	943	927	943	$\beta(R_2), \nu(C_4=C_5)$
23	900	887	900	$\beta(R_1), \beta(R_2)$
24	847	848	846	$\gamma(C_8-H_{11})$
25	809	802	809	$\gamma(R_1), \gamma(C_6-NH_2), \gamma(C_8-H_{11})$
26	728	717	727	$\nu(Ring)-breathing$
27	686	-	686	$\gamma(C_6-NH_2), \gamma(C_2N_3C_4C_5), \gamma(C_2N_3C_4N_9), \gamma(N_3C_4C_5N_7)$
28	670	655	670	$\gamma(C_4C_5N_7C_8), \gamma(N_3C_4C_5N_7), \gamma(C_2N_3C_4C_5), \gamma(C_2N_3C_4N_9)$
29	619	610	619	$\beta(R_1), \beta(C_4C_5N_7)$
30	579	566	578	$\gamma(R_1), \gamma(N_3C_4C_5N_7), \gamma(C_2N_3C_4N_9), \gamma(N_9-H_{10}), \gamma(C_4C_5N_7C_8)$
31	537	-	537	$\tau(NH_2), \beta(N_3C_4C_5)$
32	531	-	531	$\beta(R_1)$
33	521	513	519	$\gamma(N_9-H_{10}), \beta(N_3C_4C_5)$
34	513	503	513	$\tau(NH_2), \gamma(N_9-H_{10}), \beta(N_3C_4C_5)$
35	304	-	304	$\gamma(N_3C_4C_5N_7), \gamma(R_1)$
36	275	276	274	$\beta(C_6-NH_2), \beta(N_3C_4C_5), \beta(C_4C_5N_7)$
37	246	242	245	$\omega(NH_2), \gamma(C_2N_3C_4C_5)$
38	206	214	207	$\omega(NH_2), \gamma(C_2N_3C_4C_5), \gamma(N_3C_4C_5N_7),$
39	166	-	166	$\gamma(R_1), \gamma(C_6-NH_2), \gamma(N_3C_4C_5N_7)$

Tableau II-2 : Fréquences calculées (B3LYP 6-31G(d,p) et expérimentales de l'Adénine

L'étude comparative des fréquences calculées avec celles rapportées par la littérature montre un très bon accord. Cet accord confirme le principe de base que la méthode de calcul peut être adaptée à un autre calcul similaire incluant la molécule de l'Adénine.

II-VI.2 Ion sulfate (SO_4^{2-})

Les sulfates (SO_4) peuvent être trouvés dans presque toutes les eaux naturelles. Des concentrations importantes en sulfate dans l'eau, peuvent avoir un effet laxatif important combiné avec le calcium et le magnésium, les deux composés majeurs de la dureté de l'eau.

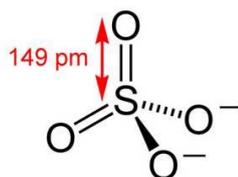


Figure II-2 : Représentation schématique de l'ion poly atomiques de sulfate SO_4^{2-}

En utilisant la même fonctionnelle et la même base que précédemment, nous avons calculé les fréquences de vibration de l'ion sulfate qui sont au nombre de 9 modes ($5 \times 3 - 6 = 9$). A noter que, nous avons pris en considération la charge totale que porte la molécule (ion sulfate Fig.II-2) dans nos calculs et ce selon les fonctionnalités du logiciel *Gaussian*.

Le résultat obtenu comparé aux calculs d'autres auteurs est en bon accord. Le tableau II-3 résume l'ensemble des fréquences obtenues de l'ion sulfate SO_4^{-2} .

N° mode	$\nu_{\text{cal.}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{réf.}}[12]$	Attributions
1	410	416	$\beta \text{ O}_4$
2	410	499	$\beta \text{ O}_4$
3	581	612	$\gamma \text{ SO}_4$
4	581	629	$\gamma \text{ SO}_4$
5	581	676	$\gamma \text{ SO}_4$
6	895	1017	$\nu \text{ SO}_4$
7	1087	1110	$\beta \text{ SO}_4$
8	1087	1128	$\beta \text{ SO}_4$
9	1087	1159	$\beta \text{ SO}_4$

Tableau II-3: Fréquences calculées de l'ion SO_4 par B3LYP631(d,p)

II-VI.3 Eau (H_2O)

La plus simple des molécules utilisées dans notre travail est la molécule d'eau (Fig.II-3).

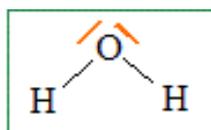


Figure II-3: Représentation schématique de la molécule d'eau H_2O

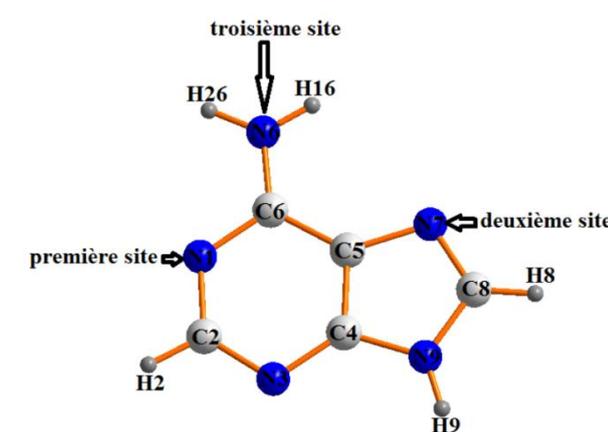
Le calcul de ses 3 modes de vibration moléculaire ($3 \times 3 - 6 = 3$) montre que nous avons un bon accord avec la littérature et ce selon le tableau II-4.

N° mode	$\nu_{\text{cal.}}(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{réf.}}[13]$	Attributions[13]
1	1602	1600	β (HOH)
2	3819	3650	vs(OH)
3	3924	3760	vas(OH)

Tableau II-4 : Fréquences de l'eau calculées par B3LYP6-31G(d,p)

II-VI.4 Adénine protoné –adéninium-

Selon l'étude structurale du composé hybride, adéninium hémisulfate hydrate [15], l'entité adénine peut recevoir un proton dans trois sites distincts, dans un ordre bien précis guidé par la basicité du site en question (Fig.II-4).



FigurII-4 : Sites de protonation de l'adénine

L'étude DFT de l'optimisation des géométries moléculaires par la B3LYP-6 31g(d,p), des trois configurations possible du cation adénine (adéninium), est résumé dans le tableau II-5

Molécule	Adénine	Adénine 1 ^{er} site protoné	Adénine 2 nd site protoné	Adénine 3 ^{ème} site protoné
E _{formation} (a.u)	-467.3314	-467.81177	-467.8681	-467.7039

Tableau II-5 : Energies libres de formations calculées par B3LYP6-31G(d,p) pour la molécule de l'adénine sous différentes configurations.

D'après le tableau ci-dessus, les valeurs obtenues montrent que la conformation moléculaire la plus stable est celle de l'adénine avec le 2nd site de protonation.

Selon la théorie des groupes rajouter un atome à la molécule de l'adénine, revient à calculer 42 modes ($16 \times 3 - 6 = 42$). Les calculs des fréquences des modes de vibration pour le cation adéninium dans les deux configurations favorisées énergétiquement sont reportés dans les tableaux II-6 et II-7.

Adénine avec le 1^{er} site protoné

N° modes	Fréquences cal.(cm ⁻¹)	Attribution
1	3653	v(N₁-H₁₅)
2	3637	v(N ₉ -H ₁₀)
3	3530	v _s (NH ₂)
4	3457	v _{as} (NH ₂)
5	3171	v(C ₂ -H ₁₆)
6	3094	v(C ₈ -H ₁₁)
7	1675	ζ(NH ₂), β(C ₅ ,N ₁ ,C ₆), v(C ₆ -NH ₂)
8	1624	β(N ₃ C ₄ C ₅), v(R ₁)
9	1594	ζ(NH ₂), β(C ₂ N ₃ C ₄), v(C ₂ =N ₃)
10	1570	v(N ₇ =C ₈), β(C ₈ -H ₁₁), β(N ₃ C ₄ N ₉)
11	1461	β (N₁-H₁₅)
12	1440	v(N ₁ =C ₆), β(C ₂ -H ₁₆), v(C ₆ -NH ₂), v(C ₂ =N ₃)
13	1402	v(C ₄ =C ₅), β(C ₄ C ₅ N ₇), v(C ₄ -N ₉), β(N ₃ C ₄ N ₉), β(N ₃ C ₄ C ₅) β(C ₂ -H ₁₆)
14	1309	β(C ₂ -H ₁₆), β(N ₉ -H ₁₀), v(C ₄ -N ₉), β(C ₅ N ₇ C ₈)
15	1290	β(C ₅ N ₇ C ₈), β(C ₈ -H ₁₁), v(R ₁), β(C ₂ -H ₁₆), β(N ₉ -H ₁₀)
16	1246	v(N ₁ -C ₂), v(C ₅ -N ₇), β(N ₁ C ₂ N ₃)
17	1174	v(R ₁), β(C ₂ -H ₁₆)

18	1162	$\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{N}_7=\text{C}_8)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
19	1128	$\nu(\text{C}_5\text{-N}_7)$, $\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$
20	1097	$\nu(\text{R}_2)$, $\beta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$
21	1031	$\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$
22	957	$\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{N}_1=\text{C}_6)$
23	929	$\gamma(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
24	910	$\beta(\text{R}_2)$, $\nu(\text{C}_4=\text{C}_5)$
25	884	$\beta(\text{R}_1)$
26	753	$\gamma(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
27	681	$\gamma(\text{R}_1)$, $\gamma(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
28	663	$\nu(\text{Ring})$ –breathing (respiration du cycle)
29	622	$\gamma(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$
30	600	$\gamma(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$
31	588	$\beta(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$
32	576	$\gamma(\text{R}_1)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\gamma(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\gamma(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$
33	566	$\tau(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
34	506	$\beta(\text{R}_1)$
35	482	$\gamma(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
36	452	$\gamma(\text{N}_1\text{-H}_{15})$
37	380	$\tau(\text{NH}_2)$, $\gamma(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
38	296	$\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{R}_1)$
39	255	$\beta(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$
40	223	$\omega(\text{NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
41	124	$\omega(\text{NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$
42	68	$\gamma(\text{R}_1)$, $\gamma(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$

Tableau II-6 : Fréquences calculées (B3LYP 6-31G(d,p) de l'Adénine avec le 1^{er} site de protonation

Adénine avec le 2nd site protoné

N° modes	Fréquences cal.(cm ⁻¹)	Attribution
1	3697	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
2	3696	$\nu(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
3	3583	$\nu(\text{N}_7\text{-H}_{12})$
4	3578	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
5	3183	$\nu(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
6	3122	$\nu(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
7	1695	$\zeta(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{C}_5, \text{N}_1, \text{C}_6)$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$

8	1659	$\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\nu(\text{R}_1)$
9	1637	$\zeta(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$
10	1521	$\nu(\text{N}_7=\text{C}_8)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$
11	1507	$\nu(\text{N}_1=\text{C}_6)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{15})$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$
12	1441	$\nu(\text{C}_4=\text{C}_5)$, $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\nu(\text{C}_4\text{-N}_9)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
13	1394	$\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\nu(\text{C}_4\text{-N}_9)$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$
14	1377	$\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
15	1368	$\nu(\text{N}_1\text{-C}_2)$, $\nu(\text{C}_5\text{-N}_7)$, $\beta(\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
16	1338	$\nu(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
17	1285	$\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{N}_7=\text{C}_8)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
18	1250	$\beta(\text{N}_7\text{-H}_{12})$
19	1163	$\nu(\text{C}_5\text{-N}_7)$, $\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
20	1123	$\nu(\text{R}_2)$, $\beta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$
21	1065	$\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
22	1035	$\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{N}_1=\text{C}_6)$
23	962	$\gamma(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
24	910	$\beta(\text{R}_2)$, $\nu(\text{C}_4=\text{C}_5)$
25	885	$\beta(\text{R}_1)$, $\beta(\text{R}_2)$
26	832	$\gamma(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
27	779	$\gamma(\text{R}_1)$, $\gamma(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
28	721	$\nu(\text{Ring})$ –breathing (respiration du cycle)
29	674	$\gamma(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$
30	629	$\gamma(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$
31	596	$\beta(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$
32	554	$\gamma(\text{R}_1)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\gamma(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\gamma(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$
33	528	$\tau(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
34	517	$\beta(\text{R}_1)$
35	492	$\gamma(\text{N}_7\text{-H}_{12})$
36	414	$\gamma(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
37	354	$\tau(\text{NH}_2)$, $\gamma(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
38	339	$\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{R}_1)$
39	263	$\beta(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$
40	256	$\omega(\text{NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
41	183	$\omega(\text{NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$
42	142	$\gamma(\text{R}_1)$, $\gamma(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$

Tableau II-7 : Fréquences calculées (B3LYP 6-31G(d,p) de l'Adénine avec le 2nd site de protonation

Du point de vue pratique électrostatique, l'adénine protonée n'est autre que l'adénine avec une charge positive (+1) en plus. Cependant dans les calculs théoriques, les deux cas cités n'ont aucun point commun.

Ainsi, nous avons repris l'optimisation de l'adénine en imposant la charge +1 au calcul. Le nombre d'atomes ne change pas et reste égale à 15 atomes, l'objectif de cette étape est de comparer le résultat aux calculs précédents de l'adénine et ses variantes protonées qui comportent 16 atomes. Le calcul de l'optimisation géométrique donne une énergie libre de formation $E_{\text{formation}} = -467.0500$ a.u. Cette valeur comparée aux valeurs du tableau II-5, montre que la configuration étudiée est plus stable que celle de la molécule de départ l'adénine. Par contre, elle est moins stable par rapport à ses variantes protonées.

Le calcul des fréquences des modes moléculaires qui caractérise l'adénine avec une charge positive est résumé dans le tableau II-8.

N° modes	Fréquences cal. (cm ⁻¹)	Attribution
1	3667	$\nu_{as}(\text{NH}_2)$
2	3615	$\nu(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
3	3532	$\nu_s(\text{NH}_2)$
4	3274	$\nu(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
5	3226	$\nu(\text{C}_2\text{-H}_{15})$
6	1668	$\zeta(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_1\text{C}_6)$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$
7	1646	$\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\nu(\text{R}_1)$
8	1579	$\zeta(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$, $\nu(\text{C}_6=\text{C}_5)$
9	1513	$\zeta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{15})$
10	1470	$\nu(\text{N}_1=\text{C}_6)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{15})$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
11	1449	$\beta(\text{N}_7\text{C}_8\text{N}_9)$, $\beta(\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
12	1430	$\beta(\text{C}_2\text{-H}_{15})$, $\nu(\text{C}_5\text{-N}_7)$, $\beta(\text{C}_6\text{N}_1\text{C}_2)$
13	1429	$\beta(\text{C}_6\text{N}_1\text{C}_2)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{15})$, $\nu(\text{R}_1)$,
14	1394	$\nu(\text{C}_4\text{-C}_5)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{15})$
15	1322	$\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{15})$
16	1219	$\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
17	1198	$\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}_2\text{-N}_3)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
18	1131	$\beta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
19	1110	$\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$, $\beta(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{15})$

20	1000	$\rho(NH_2)$, $\nu(N_1=C_6)$
21	985	$\gamma(C_2-H_{15})$
22	922	$\gamma(C_8-H_{11})$
23	919	$\beta(R_2)$
24	880	$\beta(R_2)$, $\beta(R_1)$
25	806	$\gamma(C_2N_3C_4C_5)$, $\gamma(C_2N_3C_4N_9)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$
26	733	$\nu(Ring)$ -breathing (respiration du cycle)
27	713	$\gamma(C_6-NH_2)$, $\gamma(C_2N_3C_4C_5)$, $\gamma(C_2N_3C_4N_9)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$
28	663	$\gamma(N_9-H_{10})$
29	638	$\gamma(C_6-NH_2)$
30	607	$\tau(NH_2)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$, $\gamma(C_2N_3C_4N_9)$
31	605	$\beta(NH_2)$, $\beta(R_1)$, $\beta(R_2)$
32	562	$\beta(C_8-H_{11})$, $\gamma(N_9-H_{10})$
33	521	$\beta(NH_2)$, $\beta(R_1)$
34	507	$\beta(R_1)$
35	437	$\gamma(N_3C_4C_5N_7)$, $\gamma(R_1)$, $\gamma(C_2-H_{15})$
36	278	$\gamma(R_1)$, $\gamma(R_2)$
37	277	$\beta(C_6-NH_2)$
38	219	$\omega(NH_2)$, $\gamma(C_2N_3C_4C_5)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$, $\gamma(C_8-H_{11})$
39	143	$\gamma(R_1)$, $\gamma(C_6-NH_2)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$

Tableau II-8 : Fréquences calculées (B3LYP 6-31G(d,p) de l'adénine avec q = +1

Les valeurs calculées dans ce tableau montrent plus un accord avec l'adénine (Tab.II-2) qu'avec l'adénine 1^{er} site protoné (Tab.II-6) et l'adénine 2nd site protoné (Tab.II-7). Ces deux derniers, englobent plus de modes donc les systèmes moléculaires qu'ils représentent sont différents de système étudié.

II-VII Interprétation des résultats

Les calculs DFT sont en accord avec les données expérimentales et permettent une analyse comparative. D'après les résultats de ce chapitre, le calcul DFT [B3LYP6-31G(d,p)] des fréquences des modes de vibration des entités moléculaire, adénine, ion sulfate, eau et le cation de l'adénine (adéninium), est en bon accord avec l'expérience.

Dans les deux entités ioniques de l'adénine, le calcul met en évidence les trois modes associés au proton capturé. (Ce proton est impliqué dans nos calculs par l'addition d'un atome d'hydrogène à la molécule de départ).

Dans les deux cas, avec le cation de l'adénine 1^{er} site ou 2nd site respectivement, les Premiers modes calculés à 3653 cm⁻¹ et à 3583 cm⁻¹ sont des modes d'étirements dans le plan moléculaire de la liaison N-H (ν_{N1-H15} Fig.II-5 et ν_{N7-H12} Fig.II-6) [14].

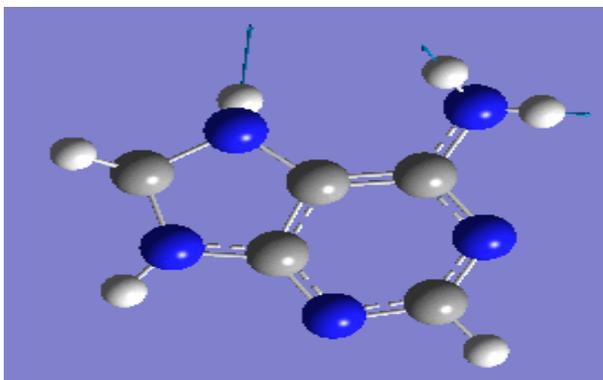


Figure II-5 : Mode d'étirement ν_{N1-H15} à 3653 cm⁻¹
de l'adénine avec le 1^{er} site protoné

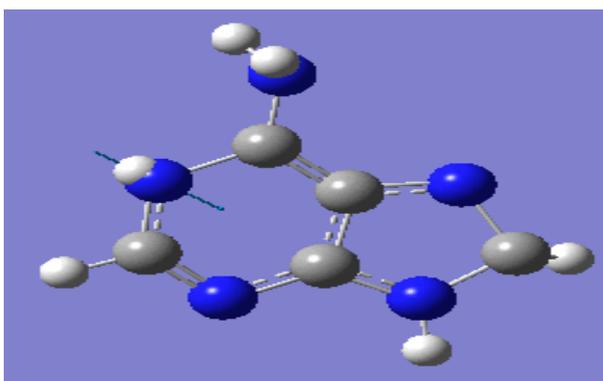


Figure II-6 : Mode d'étirement ν_{N7-H12} à 3583 cm⁻¹
de l'adénine avec le 2nd site protoné

Les seconds modes calculés à 1461 cm^{-1} et à 1250 cm^{-1} sont des modes de déformation angulaire dans le plan moléculaire N-H ($\beta_{\text{N1-H15}}$ Fig.II-7 et $\beta_{\text{N7-H12}}$ Fig.II-8).

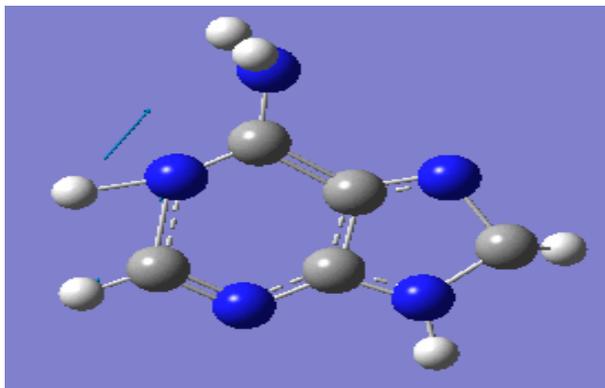


Figure II-7 : Mode de déformation dans le plan $\beta_{\text{N1-H15}}$ à 1461 cm^{-1} de l'adénine avec le 1^{er} site protoné

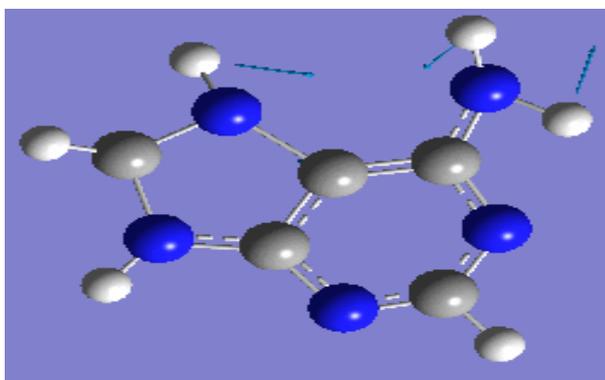


Figure II-8 : Mode de déformation dans le plan $\beta_{\text{N7-H12}}$ à 1250 cm^{-1} de l'adénine avec le 2nd site protoné

Par contre, les troisièmes modes, calculés à 452 cm^{-1} et à 492 cm^{-1} , sont des modes de déformation hors du plan moléculaire (Fig.II-9, Fig.II-10 respectivement).

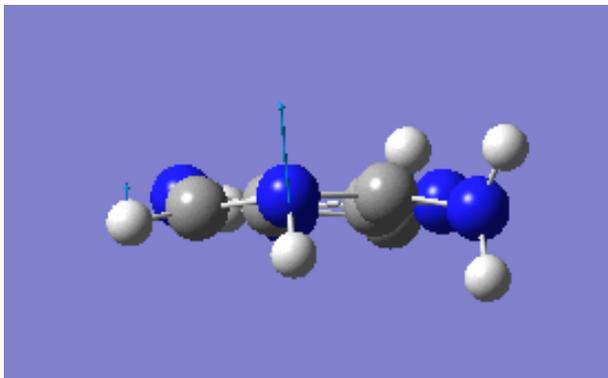


Figure II-9 : Mode de déformation hors du plan moléculaire γ_{N1-H15} à 452 cm^{-1} de l'adénine avec le 1^{er} site protoné

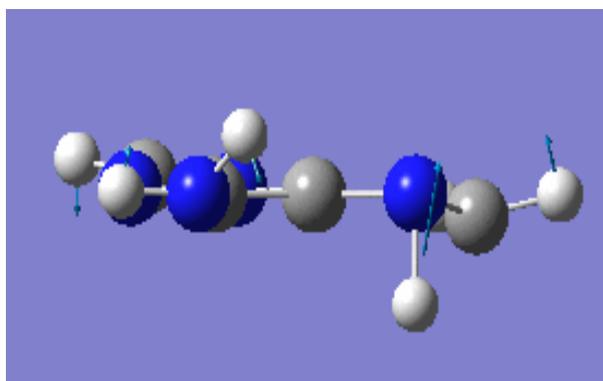


Figure II-10 : Mode de déformation hors du plan moléculaire γ_{N7-H12} à 492 cm^{-1} de l'adénine avec le 2nd site protoné

L'étude comparative des modes moléculaires de l'adénine et de son cation (1^{er} ou 2nd sites de protonation) est résumée dans les tableaux II-8 et II-9 respectivement.

N° modes	Fréquences cal. adénine	Fréquences Cal.1 ^{er} site protoné	Attribution
1		<u>3653</u>	$\nu(\text{N}_1\text{-H}_{15})$
2	3754	3457	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3	3668	3637	$\nu(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
4	3615	3530	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
5	3258	3094	$\nu(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
6	3178	3171	$\nu(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
7	1674	1675	$\zeta(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{C}_5, \text{N}_1, \text{C}_6)$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$
8	1649	1624	$\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\nu(\text{R}_1)$
9	1617	1594	$\zeta(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$
10	1532	1570	$\nu(\text{N}_7=\text{C}_8)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$
11		<u>1461</u>	$\beta(\text{N}_1\text{-H}_{15})$
12	1517	1440	$\nu(\text{N}_1=\text{C}_6)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$
13	1445	1402	$\nu(\text{C}_4=\text{C}_5)$, $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\nu(\text{C}_4\text{-N}_9)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
14	1429	1309	$\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\nu(\text{C}_4\text{-N}_9)$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$
15	1377	1290	$\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
16	1369	1246	$\nu(\text{N}_1\text{-C}_2)$, $\nu(\text{C}_5\text{-N}_7)$, $\beta(\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3)$
17	1343	1174	$\nu(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
18	1275	1162	$\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{N}_7=\text{C}_8)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
19	1252	1128	$\nu(\text{C}_5\text{-N}_7)$, $\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$
20	1151	1097	$\nu(\text{R}_2)$, $\beta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$
21	1086	1031	$\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$
22	1020	957	$\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{N}_1=\text{C}_6)$
23	973	929	$\gamma(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
24	943	910	$\beta(\text{R}_2)$, $\nu(\text{C}_4=\text{C}_5)$
25	900	884	$\beta(\text{R}_1)$
26	847	753	$\gamma(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
27	809	681	$\gamma(\text{R}_1)$, $\gamma(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
28	728	663	$\nu(\text{Ring})\text{-breathing}$ (respiration du cycle)
29	686	622	$\gamma(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$
30	670	600	$\gamma(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$
31	619	588	$\beta(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$
32	579	576	$\gamma(\text{R}_1)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\gamma(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\gamma(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$
33	537	566	$\tau(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
34	531	506	$\beta(\text{R}_1)$
35	521	482	$\gamma(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
36		<u>452</u>	$\gamma(\text{N}_1\text{-H}_{15})$
37	513	380	$\tau(\text{NH}_2)$, $\gamma(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$

38	304	296	$\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{R}_1)$
39	275	255	$\beta(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$
40	246	223	$\omega(\text{NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$
41	206	124	$\omega(\text{NH}_2)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\gamma(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$
42	166	68	$\gamma(\text{R}_1)$, $\gamma(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\gamma(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$

Tableau II-8 : Comparaison entre les fréquences calculées [B3LYP6-31G(d,p)]
de l'adénine et de l'adénine 1^{er} site protonée

N° modes	Fréquences cal. adénine	Fréquences Cal. 2 nd site protoné	Attribution
1	3754	3697	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
2	3668	3696	$\nu(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
3		<u>3583</u>	$\nu(\text{N}_2\text{-H}_{16})$
4	3615	3578	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
5	3258	3183	$\nu(\text{C}_8\text{-H}_{11})$
6	3178	3122	$\nu(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
7	1674	1695	$\zeta(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_1\text{C}_6)$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$
8	1649	1659	$\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\nu(\text{R}_1)$
9	1617	1637	$\zeta(\text{NH}_2)$, $\beta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$
10	1532	1521	$\nu(\text{N}_7=\text{C}_8)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$
11	1517	1507	$\nu(\text{N}_1=\text{C}_6)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$
12	1445	1441	$\nu(\text{C}_4=\text{C}_5)$, $\beta(\text{C}_4\text{C}_5\text{N}_7)$, $\nu(\text{C}_4\text{-N}_9)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{C}_5)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
13	1429	1394	$\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\nu(\text{C}_4\text{-N}_9)$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$
14	1377	1377	$\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
15	1369	1368	$\nu(\text{N}_1\text{-C}_2)$, $\nu(\text{C}_5\text{-N}_7)$, $\beta(\text{N}_1\text{C}_2\text{N}_3)$
16	1343	1338	$\nu(\text{R}_1)$, $\beta(\text{C}_2\text{-H}_{16})$
17	1275	1285	$\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{N}_7=\text{C}_8)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$
18		<u>1250</u>	$\beta(\text{N}_7\text{-H}_{12})$
19	1252	1163	$\nu(\text{C}_5\text{-N}_7)$, $\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}_2=\text{N}_3)$
20	1151	1123	$\nu(\text{R}_2)$, $\beta(\text{C}_2\text{N}_3\text{C}_4)$, $\beta(\text{C}_8\text{-H}_{11})$, $\nu(\text{C}_6\text{-NH}_2)$
21	1086	1065	$\beta(\text{N}_3\text{C}_4\text{N}_9)$, $\beta(\text{N}_9\text{-H}_{10})$, $\beta(\text{C}_5\text{N}_7\text{C}_8)$
22	1020	1035	$\rho(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{N}_1=\text{C}_6)$
23	973	962	$\gamma(\text{C}_2\text{-H}_{16})$

24	943	910	$\beta(R_2)$, $\nu(C_4=C_5)$
25	900	885	$\beta(R_1)$
26	847	832	$\gamma(C_8-H_{11})$
27	809	779	$\gamma(R_1)$, $\gamma(C_6-NH_2)$, $\gamma(C_8-H_{11})$
28	728	721	$\nu(\text{Ring})$ -breathing (respiration du cycle)
29	686	674	$\gamma(C_6-NH_2)$, $\gamma(C_2N_3C_4C_5)$, $\gamma(C_2N_3C_4N_9)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$
30	670	629	$\gamma(C_4C_5N_7C_8)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$, $\gamma(C_2N_3C_4C_5)$, $\gamma(C_2N_3C_4N_9)$
31	619	596	$\beta(R_1)$, $\beta(C_4C_5N_7)$
32	579	554	$\gamma(R_1)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$, $\gamma(C_2N_3C_4N_9)$, $\gamma(N_9-H_{10})$, $\gamma(C_4C_5N_7C_8)$
33	537	528	$\tau(NH_2)$, $\beta(N_3C_4C_5)$
34	531	517	$\beta(R_1)$
35		492	$\gamma(N_7-H_{12})$
36	521	414	$\gamma(N_9-H_{10})$, $\beta(N_3C_4C_5)$
37	513	354	$\tau(NH_2)$, $\gamma(N_9-H_{10})$, $\beta(N_3C_4C_5)$
38	304	339	$\gamma(N_3C_4C_5N_7)$, $\gamma(R_1)$
39	275	263	$\beta(C_6-NH_2)$, $\beta(N_3C_4C_5)$, $\beta(C_4C_5N_7)$
40	246	256	$\omega(NH_2)$, $\gamma(C_2N_3C_4C_5)$
41	206	183	$\omega(NH_2)$, $\gamma(C_2N_3C_4C_5)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$, $\gamma(C_2N_3C_4N_9)$
42	166	142	$\gamma(R_1)$, $\gamma(C_6-NH_2)$, $\gamma(N_3C_4C_5N_7)$

Tableau II-9 : Comparaison entre les fréquences calculées [B3LYP6-31G(d,p)] de l'adénine et de l'adénine 2nd site protoné

Tel que c'est prédit par les calculs de l'optimisation de la géométrie moléculaire de l'adénine protonée (tableau II-1), les fréquences de l'adénine protonée sur le 2nd site, comparées à celle de l'adénine protonée sur le 1^{er} site, s'accordent plus avec celles de la molécule neutre de l'adénine.

Cette divergence du calcul par rapport à l'expérience est à prendre en considération dans les calculs d'optimisation et de fréquences qui suivent. Nous rappelons que, l'étude structurale de l'adéninium hémisulfate hydrate a montré que le 1^{er} site de protonation sur l'adénine est le site le plus favorable [15].

Références

- [1] Ohyun Kwon et Michael L. McKee. « Polynitrogens as promising high-energy density material : computational design ». Dans : *Energetic Materials : Decomposition crystal and molecular properties*. Sous la dir. de Peter Politzer et Jane S. Murray. Theoretical and computational chemistry. Vol. 12 part. 1. Elsevier, 2003. Chap. 14.
- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski et D. J. Fox. *Gaussian 09 Revision A.02*. Gaussian Inc. Wallingford CT 2010.
- [3] Joseph W. Ochterski. *Thermochemistry in Gaussian*. White paper. Gaussian, Inc., 2000. url : http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm
- [4] Roger S. Grev, Curtis L. Janssen et Henry F. Schaefer III. « Concerning zero-point vibrational energy corrections to electronic energies ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 95.7 (1991), p. 5128–5132.
- [5] Gabor I. Csonka, Adrienn Ruzsinszky et John P. Perdew. « Estimation, Computation, and Experimental Correction of Molecular Zero-Point Vibrational Energies ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 109.30 (2005) p. 6779–6789.

- [6] Anthony P. Scott et Leo Radom. « Harmonic Vibrational Frequencies : An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry* 100.41 (1996), p. 16502–16513.
- [7] Charles W. Bauschlicher et Harry Partridge. « A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 103.5 (1995), p. 1788–1791
- [8] Mattias P. Andersson et Per Uvdal. « New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p) ». Dans : *The Journal of Physical Chemistry A* 109.12 (2005), p. 2937–2941.
- [9] Valérien Forquet, these de l'université de Lyon, 2012
- [10] M. J. Nowak, L. Lapinski, J. S. Kwiatkowski and J. Leszczyński, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 3527.
- [11] Spectral studies of polyatomic molecules ch 05 Vibrational spectroscopy study of adenine using anharmonic calculations; Tabish Rasheed; Aligarh Muslim University: Department of Physics 12-Nov-2013
- [12] Liu, Y., Wang, A., Freeman, J. J., 2009. Raman, MIR, and NIR spectroscopic study of calcium sulfates: gypsum, bassanite, and anhydrite. 40th Lunar and Planetary Science Conference. The Woodlands, Texas.
- [13] APPLICATION DE LA THEORIE DES GROUPES AU DENOMBREMENT DES VIBRATIONS Université Mohammed V / Faculté des sciences / Master / Cours de Spectroscopie Vibrationnelle / A. EL HAJJI
- [14] GaussView, Version 5, Roy Dennington, Todd Keith, and John Millam, *Semichem Inc.*, Shawnee Mission, KS, 2009. www.gaussian.com.
- [15] W .Boukhemis, these de l'université des frères Mentouri Constantine, 2014

Chapitre III :
Calcul des fréquences de vibration de
l'adéninium hémisulfate hydrate

III-I Introduction

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de la capacité de la DFT à traiter la liaison hydrogène dans les paires de bases puriques et pyrimidiques et ce en comparant les structures optimisées et les énergies correspondantes avec les géométries et les énergies expérimentales [1,2]. Les déviations notées n'accèdent pas 0.080 \AA° pour la liaison hydrogène, et $< 2^\circ$ pour les angles de cette liaison [3, 4].

III-II Optimisation de la géométrie moléculaire

III-II.1 Optimisation par le Gaussian

Avec le logiciel *Gaussian09*, l'étude de la conformation moléculaire se fait dans la phase gazeuse (cas de la molécule isolée) à la température 0K. Dans ce calcul, notre molécule isolée est représentée par l'unité asymétrique du composé hybride : adéninium hémisulfate hydrate [$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_5^+ \cdot 1/2 \text{SO}_4^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$]. Cette unité est représentée dans la Figure III-1.

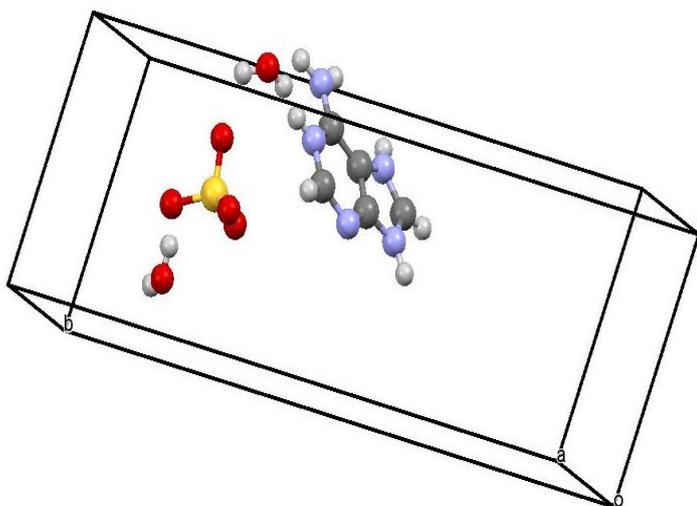


Figure III-1: Unité asymétrique de l'adéninium hémisulfate hydrate donnée par *Gaussian* selon le « cif ».

L'optimisation de la géométrie moléculaire en utilisant la fonction hybride B3LYP6-31G (d,p) s'est vouée à l'échec après des temps de calcul dépassant la semaine (>170h). A savoir que, le stade de non convergence n'a jamais été atteint.

III-II.2 Optimisation par le Gaussian périodique

En général, les calculs d'optimisation de la molécule isolée se font dans un repère orthonormé et nécessite une matrice de transformation des coordonnées obliques aux coordonnées normales pour toute étude comparative des distances et angles de liaisons. Dans notre cas, l'adéninium hémisulfate cristallise dans le système monoclinique ($P2_1/m$) avec les paramètres de maille : $a = 5.2704 \text{ \AA}$, $b = 20.0540 \text{ \AA}$, $c = 7.7444 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.63^\circ$ et $\gamma = 90^\circ$. Ainsi, par construction géométrique (Fig.III-2), à une position atomique oblique (x_{obl} , y_{obl} , z_{obl}) correspond une position normale (x_{nor} , y_{nor} , z_{nor}) et ce selon les équations de transformation :

$$\begin{cases} x_{normale} = x_{oblique} \cdot \cos 13,63 \\ y_{normale} = y_{oblique} \\ z_{normale} = z_{oblique} - x_{oblique} \cdot \cos 13,63 \end{cases}$$

Avec

$$\begin{cases} x_{oblique} = a x_{fraction} \\ y_{oblique} = b y_{fraction} \\ z_{oblique} = c z_{fraction} \end{cases}$$

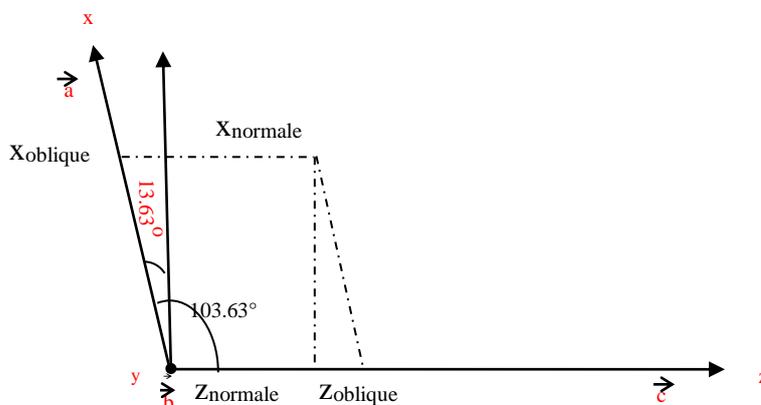


Figure III-2: Projection géométrique

En parallèle, dans les calculs périodiques, la matrice de translation de la maille élémentaire est indispensable pour générer le cristal. Si l'on considère notre cas, pour un vecteur \vec{T} de translation défini par :

$$\vec{T} = n\vec{a} + m\vec{b} + l\vec{c}$$

ou : n,m,l entiers

La matrice de translation, en utilisant la construction géométrique précédente, est donnée par :

$$\begin{bmatrix} a \cdot \cos 13,63 & 0 & -a \cdot \sin 13,63 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$$

Cette étape s'est distinguée par l'usage d'autres fonctionnelles pour essayer d'aboutir à une optimisation de la géométrie moléculaire. Toutes les tentatives ont données après optimisation une maille élémentaire complètement différente de celle donnée par l'expérience. La fonctionnelle B3LYP6-31G(d,p) est la seule dont, dès le premier cycle, le logiciel affiche l'impossibilité d'obtenir une convergence. Ce résultat reflète une erreur dans les données de départ qui pour nous, à ce stade, n'est pas prise en compte.

III-II.3 Optimisation par le VASP

Nos calculs ab initio ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide du logiciel VASP (Vienna Ab initio Software Packag) [5]. La conformation moléculaire a été étudiée selon la méthode du pseudopotentiel en utilisant la DFT. Les corrections non locales d'échange et de corrélation de type gradients généralisés GGA ont été utilisées selon la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). Les optimisations de géométrie ont été entreprises selon la méthode développée par Versluis et Ziegler en utilisant la fonctionnelle PBE [6].

En partant de la maille élémentaire donnée par le fichier cif (Fig.III-3), nous avons représenté la variation de l'énergie de formation ($E_{\text{formation}}$) en fonction des cycles d'optimisation jusqu'au point de convergence (Fig.III-4).

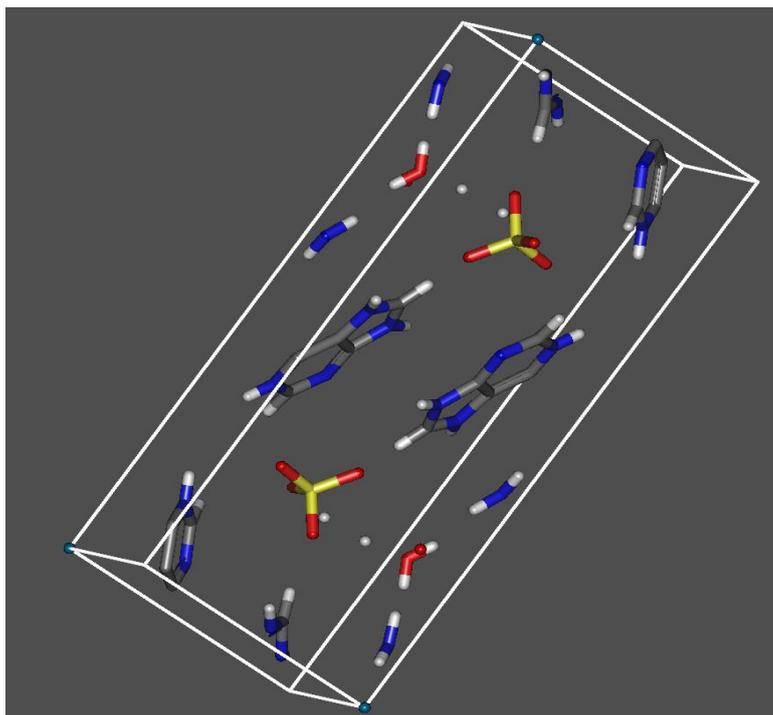


Figure III-3 : Représentation *VASP* de la maille élémentaire « cif » de l'adéninium hémisulfate hydrate

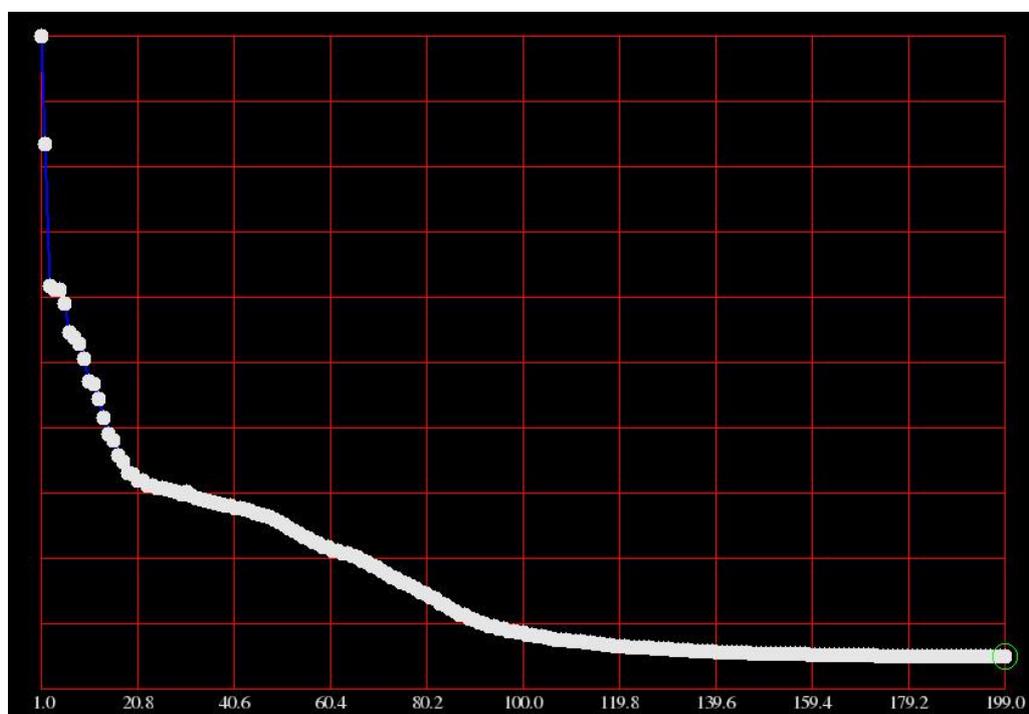
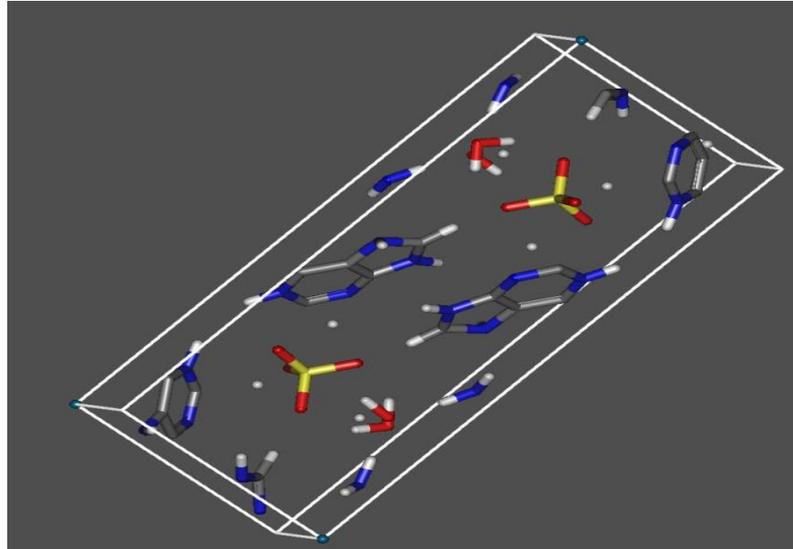
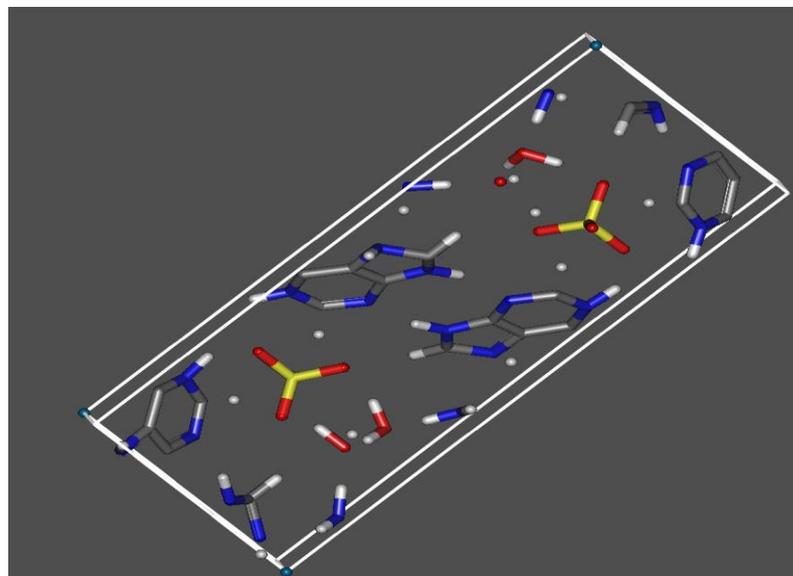


Figure III-4 : Variation de l' $E_{\text{formation}}$ en fonction des cycles d'optimisation de la maille élémentaire de l'adéninium hémisulfate hydrate selon le *VASP*

A titre d'exemple, deux représentations de la forme de la maille élémentaire sont reportés : celle obtenue après le premier cycle d'optimisation (Fig.III-5a) et celle du dernier cycle correspondant à la maille optimisée (Fig.III-5b).



a)



b)

Figure III-5 : Représentation *Vasp* de la maille élémentaire de l'adéninium hémisulfate hydrate :

a) Après le premier cycle d'optimisation

b) Optimisation finale –convergence-

La comparaison entre ces deux dernières figures (Fig.III-5a,b) et la figure III-1 montre bien les modifications apportées aux positions atomiques dans la maille élémentaire. Cette configuration du minimum d'énergie montre bien que plan moléculaire de l'adéninium n'est pas plane. Contrairement à ce que rapporte la littérature [7,8], la planéité de l'adénine est contre dite. Cet écart par rapport à l'expérience influe le calcul des fréquences des modes moléculaires d'où la difficulté de les attribuer voir l'impossibilité de faire une comparaison avec l'expérience.

III-III Calcul des fréquences de vibration

III-III.1 Calcul par Gaussian

Lors de ce calcul de fréquences, nous avons omis le fait que la conformation moléculaire expérimentalement n'a pas été validée par nos calculs théoriques de la DFT. L'argument de base pris en considération est que l'analyse conformationnelle est fondée sur l'exactitude des données structurales expérimentales regroupées dans le « cif ». Ainsi, les fréquences de vibrations harmoniques de l'adéninium hémisulfate hydrate ont été calculées au même niveau de validation à savoir : si la structure obtenue était à l'état fondamental (au minimum d'énergie), toutes les fréquences seront réelles. A l'inverse, si elle est dans un état de transition (état excité), une partie des fréquences sera imaginaire. Selon la littérature, les fréquences négatives sont un critère formel pour tester l'état énergétique de la molécule.

Etant une propriété moléculaire, les modes de vibration ne se calculent pas dans un état moléculaire excité. Dans notre cas nous avons testé ce calcul pour étudier l'implication des liaisons hydrogènes surtout dans les fréquences négatives. Dans le tableau III-1, nous avons regroupé les fréquences calculées. L'unité asymétrique comporte 26 atomes, le nombre de modes correspondants est de 72 modes. La notion de mode dans le plan et hors du plan moléculaire n'est plus valide dans car l'unité asymétrique n'est pas plane.

N° modes	Fréquences .cal.	Atomes impliqués	Types de liaisons
1	-1920	H-O(w ₁),NH ₂	Liaison hydrogène
2	-1859	H-O(w ₁),N ₁ -H ₁₅	Liaison hydrogène
3	-1812	H-O(w ₁),N ₉ -H ₁₀ , N ₁ -H ₁₅ , NH ₂	Liaison hydrogène
4	-1808	H-O(w ₁),N ₉ -H ₁₀ , N ₁ -H ₁₅ , NH ₂	Liaison hydrogène
5	-1792	H-O(w ₁), N ₁ -H ₁₅ , NH ₂	Liaison hydrogène
6	-1772	H-O-H(w ₂)	Liaison hydrogène
7	-1761	H-O(w ₁),C ₉ -H ₁₀ , N ₁ -H ₁₅ , NH ₂	Liaison hydrogène
8	-1701	H-O-H(w ₂)	Liaison hydrogène
9	-1663	H-O-H(w ₂)	Liaison hydrogène
10	-1496	NH ₂	Liaison hydrogène
11	-1310	C ₈ -H ₁₁ , C ₂ -H ₁₆	Liaison hydrogène
12	-1266	C ₂ -H ₁₆	Liaison hydrogène
13	-1235	C ₉ -H ₁₀	Liaison hydrogène
14	-911	N ₁ -H ₁₅	Liaison hydrogène
15	-658	C ₈ -H ₁₁	Liaison hydrogène
16	-396	C ₂ -H ₁₆	Liaison hydrogène
17	-238	SO ₄ -H ₂ O-adéninium	Liaison hydrogène
18	-219	SO ₄ -H ₂ O-adéninium	Liaison hydrogène
19	-204	SO ₄ -H ₂ O- adéninium	Liaison hydrogène
20	-95	H ₂ O- SO ₄ - adéninium	Liaison hydrogène
21	-40	H ₂ O- SO ₄ - adéninium	Liaison hydrogène
22	4	H ₂ O- SO ₄ - adéninium	Liaison covalente
23	31	adéninium - H ₂ O- SO ₄	Liaison covalente
24	38	H ₂ O- SO ₄ - adéninium	Liaison covalente
25	54	H ₂ O - adéninium - SO ₄	Liaison covalente
26	84	SO ₄ -H ₂ O- adéninium	Liaison covalente
27	107	adéninium - H ₂ O- SO ₄	Liaison covalente
28	160	SO ₄ -H ₂ O	Liaison covalente
29	189	adéninium - H ₂ O	Liaison covalente
30	192	adéninium - H ₂ O	Liaison covalente
31	254	adéninium - H ₂ O	Liaison covalente
32	287	SO ₄ - NH ₂	Liaison covalente
33	302	adéninium - H ₂ O	Liaison covalente
34	359	NH ₂	Liaison covalente
35	365	SO ₄ , NH ₂	Liaison covalente
36	369	adéninium	Liaison covalente
37	470	adéninium	Liaison covalente

Chapitre III: Calcul des fréquences de vibration de l'adéninium hémisulfate hydrate

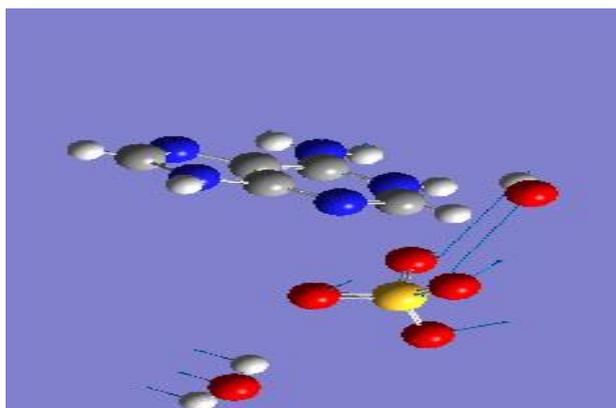
38	472	SO ₄	Liaison covalente
39	592	H-O-H(w ₂)	Liaison covalente
40	635	adéninium - H-O-H(w ₂)	Liaison covalente
41	660	adéninium	Liaison covalente
42	667	adéninium	Liaison covalente
43	682	adéninium	Liaison covalente
44	711	adéninium	Liaison covalente
45	761	adéninium	Liaison covalente
46	816	adéninium	Liaison covalente
47	843	adéninium	Liaison covalente
48	952	adéninium	Liaison covalente
49	983	adéninium	Liaison covalente
50	1204	SO ₄	Liaison covalente
51	1232	adéninium	Liaison covalente
52	1284	adéninium	Liaison covalente
53	1308	SO ₄	Liaison covalente
54	1338	SO ₄	Liaison covalente
55	1352	adéninium	Liaison covalente
56	1358	SO ₄	Liaison covalente
57	1384	adéninium	Liaison covalente
58	1454	adéninium	Liaison covalente
59	1495	adéninium	Liaison covalente
60	1541	adéninium	Liaison covalente
61	1603	adéninium	Liaison covalente
62	1662	adéninium	Liaison covalente
63	1749	adéninium	Liaison covalente
64	5007	C ₂ -H ₁₆	Liaison covalente
65	5023	C ₈ -H ₁₁	Liaison covalente
66	5663	H ₂ O(2)	Liaison covalente
67	5703	N ₁ -H ₁₅	Liaison covalente
68	5728	NH ₂	Liaison covalente
69	5839	N ₉ -H ₁₀	Liaison covalente
70	5847	H ₂ O(w ₂)	Liaison covalente
71	5889	HO(w ₁)	Liaison covalente
72	5947	NH ₂	Liaison covalente

Tableau III-1 : Fréquences calculées par B3LYP6-31G(d,p)
de l'adéninium hémisulfate hydrate

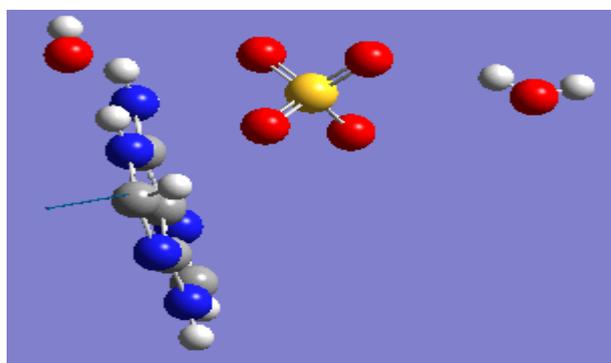
La visualisation des 72 modes de vibration avec l'interface *Gauss view* nous a permis d'identifier les atomes impliqués dans chaque mode. Pour chaque mode, nous avons listés, par ordre décroissances, les atomes et le type de liaison impliqués. Notre attention était majoritairement concentrée sur les modes imaginaires.

En conclusion : l'ensemble des modes, avec une fréquence imaginaire, se partagent les caractéristiques communes suivantes :

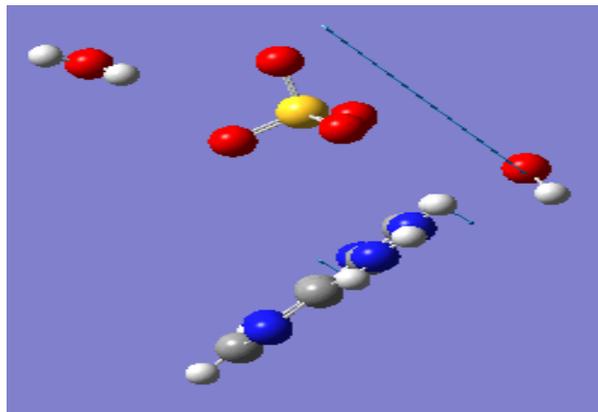
- ✓ Des atomes des différentes entités formant l'unité asymétrique interviennent dans le mode de vibration. Dans la figure III-6a,b,c, nous avons représenté quelques modes pour illustration.
- ✓ Dans chaque mode de vibration, la liaison hydrogène est impliquée directement (FigIII-6a,b,c).



a) $\nu = -204\text{cm}^{-1}$



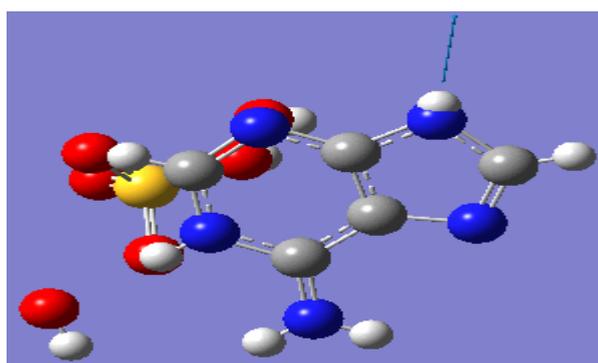
b) $\nu = -1266\text{cm}^{-1}$



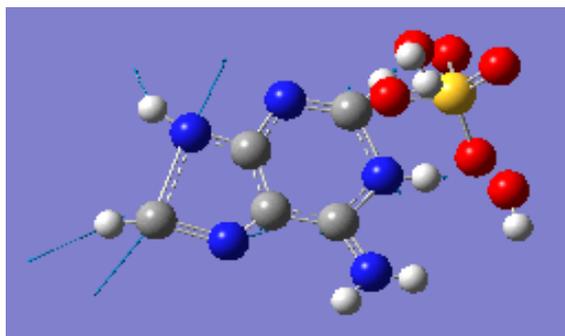
c) $\nu = -1859 \text{ cm}^{-1}$

Figure III-6 : Représentation de trois modes (a, b, c) à fréquences imaginaires donnés par *Gaussian*

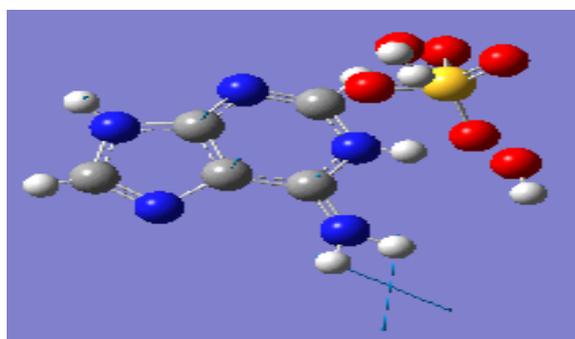
Ainsi, nous avons validé que sans calcul d'optimisation de la géométrie moléculaire et même en partant des données expérimentales, le calcul des fréquences n'est pas fondé. Cependant, malgré ce désaccord, les fréquences positives se partagent entre elles l'implication de l'une des liaisons covalentes du système étudié ce qui est montré dans la figure III-7.



α) $\nu = 5839 \text{ cm}^{-1}$



$$\beta) \nu = 1352\text{cm}^{-1}$$



$$\gamma) \nu = 365\text{cm}^{-1}$$

Figure III-7 : Représentation de trois modes (α , β , γ) à fréquences réelles données par *Gaussian*

III-III.2 Calcul périodique des fréquences par *Gaussian*

Avec la version libre du *Gaussian* et partant du fichier *cif*, le calcul *Gaussian* des fréquences de l'unité asymétrique isolée de l'adéninium hémisulfate hydrate a donné des fréquences négatives (imaginaires). Ce résultat est resté inchangé malgré plusieurs tentatives de calculs avec d'autres fonctionnelles et d'autres bases. Face à cette difficulté, et pour confirmer les résultats obtenus, nous avons repris ce travail à l'ILM à l'université de Claude Bernard Lyon1 en effectuant *un calcul périodique* avec le *Gaussian*.

La première étape était de reprendre les calculs de la molécule isolée de l'adéninium hémisulfate hydrate avec le *Gaussian* du centre de calcul de l'ILM. Ce calcul a donné dès le début des formes géométrique optimisées sans aucune ressemblance avec l'unité asymétrique de la maille élémentaire du fichier « cif ». Ce résultat peut être la conséquence de l'un des deux cas de figure suivants :

- La molécule n'est pas libre dans le cristal et donc impossible de simuler son potentiel moléculaire : Sans ce potentiel aucune propriété moléculaire n'est reproduite.
- L'unité asymétrique, considérée comme un fragment c.à.d. comme une molécule isolée, n'est pas à l'équilibre. Autrement dit les distances et les angles de liaisons qui en découlent ne sont pas exactes!

La deuxième étape, sans optimisation de la géométrie moléculaire, était le calcul périodique des fréquences par *Gaussian* en utilisant une correction de dispersion. Ce calcul n'a pas convergé dès le premier cycle de calcul. Cette non convergence est induite par le fait que l'énergie libre de formation calculée était très grande devant l'ordre de grandeur préconisé par défaut dans les calculs *Gaussian*. Nous n'avons pas ajusté ce paramètre car ce n'était qu'un calcul test sur nos données expérimentales (« cif ») dans le but d'effectuer une étude comparative du même calcul mais pour la molécule isolée (voir III-III.1).

Face à cette difficulté, et en se basant sur l'exactitude des données « cif » du composé hybride étudié, nous avons entrepris les calculs d'optimisation et des fréquences des modes par le logiciel *VASP* dédié aux calculs des propriétés physico-chimiques dans le solide [5]. Par ce choix, nous avons rejeté les résultats des calculs et validé l'exactitude des données expérimentales.

III-III.3 Calcul périodique des fréquences par le VASP

Avec la géométrie optimisée par le *VASP*, nous avons calculé les fréquences de vibrations. En absence de fréquences imaginaires, le résultat obtenu était satisfaisant. Dans l'annexe, nous avons listé les valeurs des fréquences calculées ainsi que l'énergie de chaque mode mais sans intensités. Pour associer l'intensité, l'introduction d'un pseudopotentiel est obligatoire dans la procédure du *VASP*.

Le nombre de ces fréquences est très élevé devant les 29 modes de l'adénine [9] et les 72 modes de l'unité asymétrique isolé de l'adéninium hémisulfate hydrate, d'où la difficulté de les attribuer. La structure de l'adénine n'étant pas connue à la phase gazeuse, la coplanarité du groupement amine NH_2 avec le cycle de la molécule reste à prouver. Dans les calculs théoriques,

La méthode *ab initio* Moller-Plesset (MP2) indique une forme pyramidale du groupe C- NH_2 contrairement à ce que donne l'optimisation géométrique par la DFT qui prédit une structure plane à semi-plane [10,11]. A titre indicatif, l'angle dièdre entre le NH_2 et le plan du cycle est estimé à $35,5^\circ$ contre $37,2^\circ$ (valeur expérimental en phase gazeuse) [12].

Le groupe amine dans l'adénine joue un rôle clé dans la formation des liaisons hydrogène dans des acides nucléiques et d'autres systèmes moléculaires dans les organismes vivants. Ainsi, les problèmes de la non-planéité du groupe C- NH_2 et de la barrière de planéité en sont d'une importance fondamentale dans l'étude et l'interprétation des propriétés moléculaire [11].

Selon la littérature, La sensibilité des composés hybrides peut être corrélée avec la cohésion plus ou moins forte des constituants de la maille cristalline via un réseau de liaisons hydrogènes plus ou moins dense. De ce fait, plus le composé présente de donneurs d'hydrogène (groupements amino et hydroxy principalement) et plus le réseau de liaisons hydrogène sera important, conférant ainsi plus de stabilité à l'édifice cristallin. Par conséquent, les liaisons hydrogènes générées automatiquement à partir des données d'affinage contenues dans les fichiers *CIF* (section intitulée *selected hydrogen bonds*), sont à réexaminées [13–14].

Avec un tel calcul théorique, toutes les fréquences sont présentes : les fréquences actives que dans l'IR, celles actives que dans le Raman, celles actives dans les deux et celles exténuées complètement. En conséquence, il faut associer une étude expérimentale à notre calcul pour pouvoir donner une première attribution des modes.

Références :

- [1] Wojciechowski, P. M.; Zierkiewicz, W.; Michalska, D.; Hobza, P.
J. Chem. Phys. 2003, *118*, 10900.
- [2] Cerny J. Hobza P. *J. Chem. B*, 112, 16734-16740, 2008
- [3] Jennifer L., Kellie and Stacey D. wetmore, *Can. J. Chem.* 91: 559-572 (2013)
- [4] Sponer J., Jurecka P., Hobza P., *J. Am. Chem. Soc.* 126(32), 10142, (2004)
- [5] <https://www.vasp.at>
- [6] Versuliuis L., Zeigler T., *J. Chem. Phys.* 88(1),&, 1988
- [7] Xue, Y.; Xie, D.; Yan, G. *Int. J. Quantum Chem.* 2000, *76*, 686.
- [8] Wang, S.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* 2006, *124*, 044303.
- [9] Berzekh Mahdjoubi D., Thèse de Magister, Université de Constantine, 2008
- [10] Shishkin, O. V.; Gorb, L.; Hobza, P.; Leszczynski, J. *Int. J. Quantum Chem.* 2000, *80*, 1116.
- [11] Wang, S.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* 2006, *124*, 044303
- [12] Zierkeiwicz W., Komorowski L., Michalska D.,
J. Phys. Chem. B, 112, 16734-1640, (2008).
- [13] Elangannan Arunan, Gautam R. Desiraju, Roger A. Klein, Joanna Sadlej,
Steve Scheiner, Ibon Alkorta, David C. Clary, Robert H. Crabtree,
Joseph J. Dannenberg, Pavel Hobza, Henrik G. Kjaergaard, Anthony
C. Legon, Benedetta Mennucci et David J. Nesbitt. « Definition
of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) ». Dans : *Pure and
Applied Chemistry* 83.8 (2011), p. 1637–1641.
- [14] Gautam R. Desiraju. « A Bond by Any Other Name ». Dans : *Angewandte
Chemie International Edition* 50.1 (2011), p. 52–59.

Chapitre IV :
Etude vibrationnelle expérimental
de
l'Adéninium hémisulphate hydrate

IV.1 Technique d'analyse vibrationnelle

IV.1a Spectroscopie Raman

Principe général

La spectroscopie Raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle est lié à la variation de la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation du nuage électronique de l'édifice moléculaire lors de la vibration.

En Raman, l'excitation est monochromatique, son énergie est fixe et supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé de courte durée de vie appelé *état virtuel* (fig. VI-1), et lors de sa désexcitation, trois cas peuvent se présenter [1] :

- Désexcitation avec la même fréquence que l'excitation : La *diffusion Rayleigh élastique*.
- Désexcitation avec une fréquence inférieure à celle de l'excitation : La *diffusion Raman inélastique Stokes*.
- Désexcitation avec une fréquence supérieure à celle de l'excitation : La *diffusion Raman inélastique anti-Stokes*.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle.

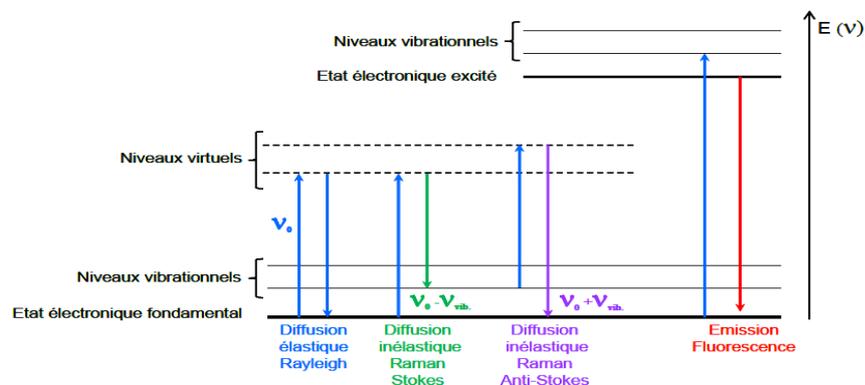


Fig. IV-1: Les différentes transitions énergétiques Raman

ν_0 : la fréquence d'excitation du laser

ν_{vib} : la fréquence de vibration de la molécule analysée.

En pratique sur un spectre Raman, la représentation schématique précédente se traduit par :

- une bande Rayleigh à la même fréquence, donc avec la même énergie que le rayonnement incident,
- des bandes à plus faible fréquence ; les bandes Stokes et d'autres à plus forte fréquence ; les bandes anti-Stokes. A noter que: Comme les fréquences Stokes et anti- Stokes dépendent de la fréquence d'excitation, la convention de travailler en « déplacement Raman » (Raman shift) qui correspond directement à la fréquence de vibration et remplacée par le « nombre d'onde » exprimé en cm^{-1} (wave number).

L'étude quantitative de la diffusion Raman montre que, l'intensité d'une raie de diffusion Raman:

- est proportionnelle à l'intensité de la radiation excitatrice,
- sa puissance est inversement proportionnelle au quatrième de sa longueur d'onde d'excitation ($1/\lambda^4$),
- et proportionnelle au carré de la variation de polarisabilité lors de la vibration.

Théoriquement, cette intensité dépend du nombre de molécules présentes dans l'état initial. Comme le montre la figure IV-1, l'excitation dans le cas de la diffusion anti-Stokes se fait à partir d'un niveau énergétique supérieur à celui de la diffusion Stokes. Etant donné la répartition des molécules suivant la loi de Boltzmann, la probabilité d'avoir des molécules dans un état vibrationnel excité est plus faible que celle de les avoir dans un état stable, les bandes Stokes sont donc plus intenses que les bandes anti-Stokes. Conclusion, ils sont préférentiellement enregistrés [2].

Comme nous nous intéressons à un matériau organique, il est impératif de rappeler que dans le cadre de l'analyse de matériaux organiques, parfois le problème de la fluorescence se pose. La fluorescence intervient lorsque la fréquence du rayonnement incident permet d'atteindre un niveau électronique excité de la molécule (fig. IV-1). La désexcitation se fait sous forme d'émission de lumière masquant très souvent le signal Raman.

Il est possible de s'affranchir de ce phénomène en utilisant des longueurs d'onde d'excitation moins énergétiques que les longueurs d'ondes habituelles comme celle à 1064 nm, dans le proche infrarouge. Dans ce cas, le signal Raman étant proportionnel à $1/\lambda^4$, la diminution d'intensité des spectres enregistrés à 1064 nm par rapport aux autres longueurs d'onde doit être compensée par une puissance d'excitation laser plus élevée [1].

La spectroscopie Raman peut être considérée comme totalement non destructive car elle ne nécessite aucun prélèvement, et même aucun contact avec l'échantillon [3]. Cependant, un critère d'analyse est essentiel : la puissance du laser. En effet, une puissance trop élevée pourrait chauffer et dégrader l'échantillon. Cette dégradation n'est pas toujours visible à l'oeil et peut correspondre à des modifications structurales du matériau : le spectre résultant peut alors être celui des produits transformés. Une attention particulière est portée systématiquement aux spectres obtenus par rapport aux puissances du laser utilisées.

IV.1b Spectroscopie infrarouge

Principe général

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde :

- le IR lointain entre 25 et 1000 μm ($4000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$),
- le moyen IR entre 2,5 et 25 μm ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$),
- le proche IR entre 0,75 et 2,5 μm ($10 - 400 \text{ cm}^{-1}$).

Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. La figure IV-2 montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En IR lointain, se sont les rotations moléculaires qui sont étudiées. Dans le moyen IR, se sont les vibrations et les rotations-vibrations qui sont étudiées. Par contre dans le proche IR des vibrations plus complexes sont étudiées tel que les harmoniques ou les combinaisons d'harmoniques. Afin de caractériser les structures moléculaires du matériau étudié, nous allons sonder les vibrations de ses molécules, comme pour le Raman, en travaillant dans le moyen IR.

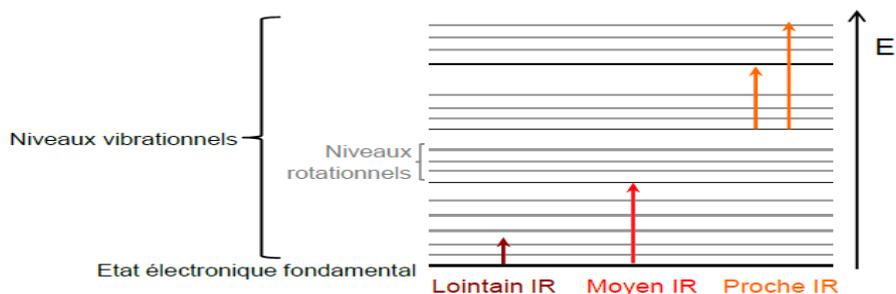


Fig. IV-2 : Diagramme énergétique d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge IR.

Expérimentalement, lors de l'analyse IR, un rayonnement polychromatique est envoyé sur le matériau. L'intensité du faisceau transmis est inférieure à celle du faisceau incident. Ceci implique que :

- l'échantillon a donc absorbé une partie de ce rayonnement.
- Le champ électromagnétique du rayonnement a interagit avec les charges électriques de la molécule et a entraîné une variation du moment dipolaire.

Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration de la molécule, l'interaction créée excite la vibration de certaines liaisons et donc l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice [4-5]. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement correspond à une transition permise entre deux niveaux vibrationnels de la molécule. Elle dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Une bande d'absorption est donc observée sur le spectre à une énergie caractéristique de la liaison et du mouvement de vibration [6].

La spectroscopie d'absorption infrarouge peut exploiter deux interactions rayonnement-matière différentes (fig. IV-2) [7] :

- la transmission,
- et la réflexion.

Le plus courant est de déterminer l'absorbance d'un matériau en mesurant, par rapport à l'intensité du rayonnement incident, celle du rayonnement transmis. Pour cela, il est nécessaire d'avoir des échantillons de faible épaisseur. Ce mode d'analyse est très courant pour les gaz et les liquides.

Pour les matériaux solides, les analyses en transmission nécessitent une préparation de l'échantillon. En effet, il est possible de disperser une poudre du matériau à analyser dans une matrice de KBr transparente aux IR, le tout comprimé pour former une pastille aisément manipulable [8]. Cependant, l'approche qui peut être considérée comme la moins destructive pour les matériaux solides, serait de travailler en réflexion. Grâce aux différentes réflexions (spéculaire, diffuse ou réflexion totale atténuée), il est possible d'analyser divers types de matériaux solides: transparents, opaques, lisses, rugueux, etc.

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), présente trois avantages :

- L'usage d'un interféromètre permet l'acquisition simultanée des caractéristiques de toutes les fréquences (Fellgett).
- L'intensité lumineuse transmise par un faisceau collimaté traversant l'interféromètre est plus élevée que celle d'un spectromètre dispersif (Jacquinot).
- L'échelle des fréquences dans un spectre FTIR a pour référence interne celle d'un laser hélium-néon car sa fréquence est très stable et est connue avec précision (Connes).

Nous avons utilisé ce type de spectromètre pour enregistrer nos spectres Cette spectroscopie, malgré son principe de base simple, a la capacité de produire en un temps réduit des spectres de haute résolution, avec un rapport signal/bruit très satisfaisant [9].

IV.2 Etude IR comparative

L'identification d'une variété de composés par spectroscopie vibrationnelle est reconnue depuis longtemps. Mais, pour les grandes molécules, l'interprétation des spectres résultant devient difficile et souvent incertaine.

La quantification des écarts entre la théorie et l'expérience n'est pas facile même si les fréquences de différentes expériences sont similaires, et les attributions peuvent être différentes. Néanmoins, les résultats expérimentaux peuvent se compléter. Par exemple, l'IR et le Raman sont connus, dans la gamme des fréquences au-dessus de 500 cm^{-1} , de donner des chiffres précis pour les vibrations dans le plan des atomes lourds.

Chapitre IV : Etude vibrationnelle expérimentale de l'Adéninium hémisulfate hydrate

La diffusion inélastique des neutrons (INS) à faible nombre d'onde est précise pour les vibrations dans le plan de l'hydrogène. Ainsi, certaines précautions sont à prendre lorsque il s'agit de comparer les résultats théoriques avec les résultats des expériences dans différents intervalles [10].

Une fois le calcul des fréquences achevé avec le *VASP*, nous avons calculé les intensités des fréquences calculées puis simulé le spectre d'absorption IR (FigIV-3).

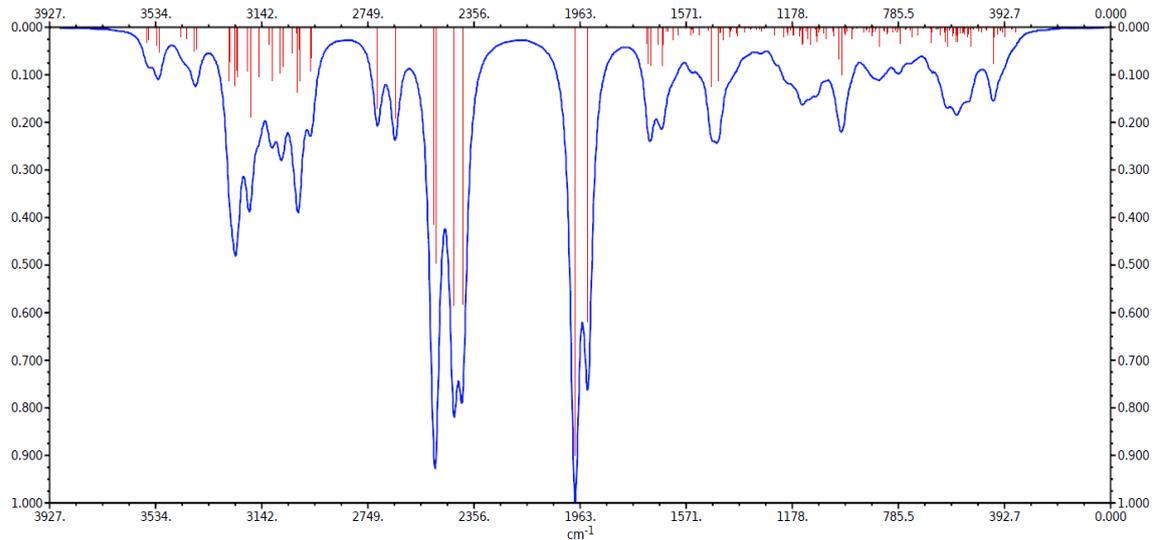


Figure IV-3: Simulation par le *VASP* du spectre d'absorption IR de l'adéninium hémisulfate hydrate

L'enregistrement du spectre de l'IR en transmittance, à la température ambiante, entre 500 et 4000 cm^{-1} est reproduit dans la figure IV-4

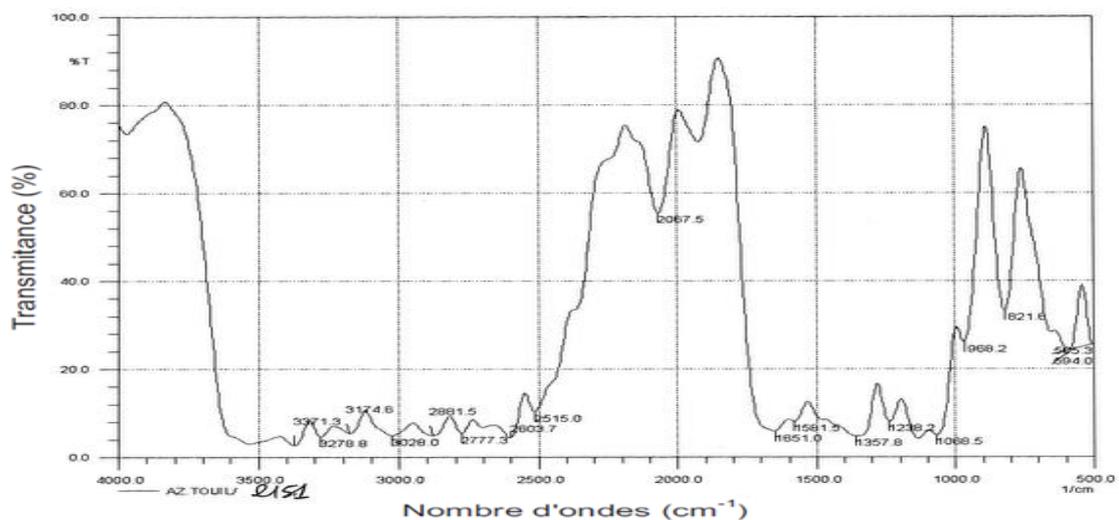
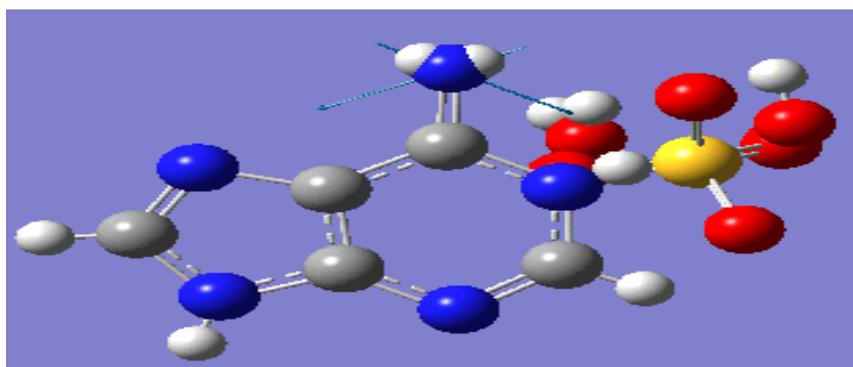


Figure IV-4 : Spectre expérimental IR de l'adéninium hémisulfate hydrate

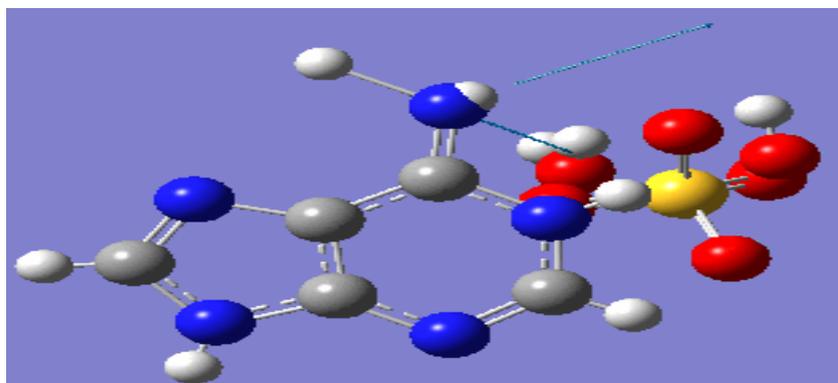
La comparaison entre le spectre simulé (Fig VI-3) et le spectre expérimental (Fig VI-4) révèle

- Une légère ressemblance dans la gamme allant de 1000 cm^{-1} à 2600 cm^{-1} .
- Une divergence complète sur les deux autres plages qui s'étalent entre $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ et $2700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Cependant, nous retrouvons par le calcul certains mode spécifiques au cycle pyrimidique : les modes d'étirements symétrique et antisymétrique de NH_2 dans la région des 3511 cm^{-1} (Fig IV-5), l'étirement $\text{C}_2\text{-H}$ vers 3100 cm^{-1} , la déformation angulaire hors le plan (Fig IV-6) $\gamma\text{C}_2\text{H}$ vers 976 cm^{-1} , la déformation angulaire dans le plan $\beta\text{ C}_6\text{-NH}_2$ à 169 cm^{-1} (Fig IV-7).

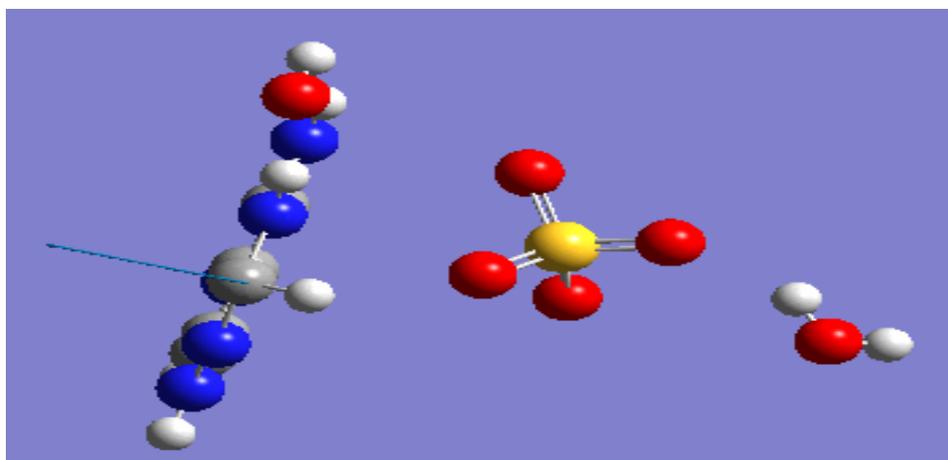


a) $\nu = 3511\text{ cm}^{-1}$



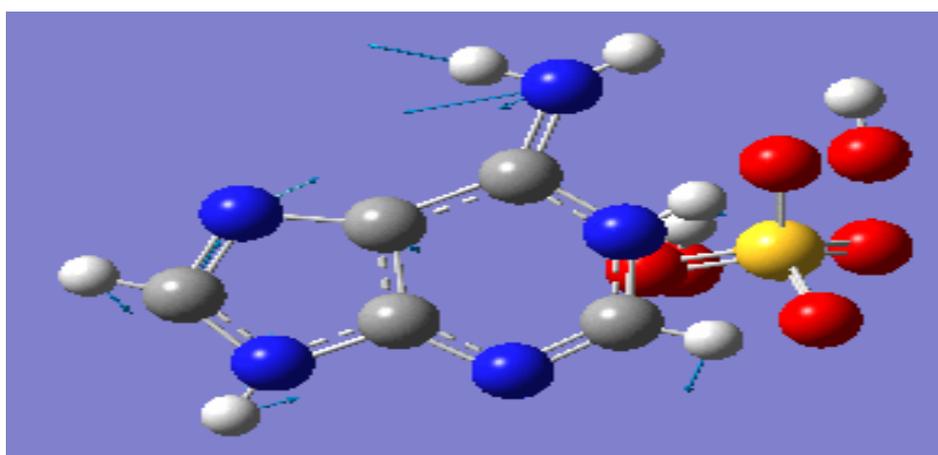
b) $\nu = 3504\text{ cm}^{-1}$

Figure IV-5 : Modes d'étirements ν de NH_2 a) mode symétrique, b) le mode antisymétrique



$$\nu = 976 \text{ cm}^{-1}$$

Figure IV-6: Mode de déformation hors du plan γ C₂H



$$\nu = 169 \text{ cm}^{-1}$$

Figure IV-7 : Mode de déformation dans le plan β C₆-NH₂

A cette comparaison, nous avons associé le spectre simulé IR calculé par *Gaussian* (Fig. IV-8)

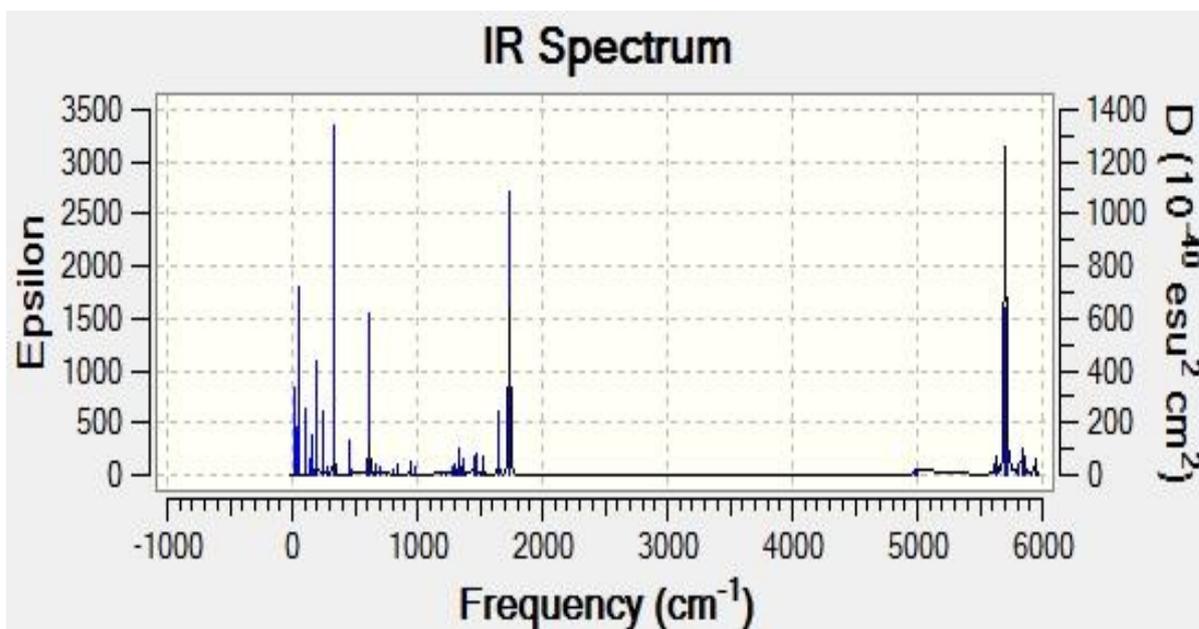


Figure IV-8: Simulation par le *Gaussian* du spectre d'absorption IR de l'adéninium hémisulfate hydrate

La simulation de ce spectre ne prend en compte que les fréquences positives. Ce dernier a un aspect complètement différent de celui de l'expérience. Ce désaccord est une conséquence de la comparaison entre deux structures l'une à l'état fondamental et l'autre à l'état excité. Le spectre simulé par *Gaussian* et celui simulé par le VASP ne s'accordent en aucun point car l'un est pour la molécule isolé et l'autre pour le solide. Cette hypothèse peut être surmontée si la molécule est pseudo libre dans son cristal.

IV-3 Etude comparative Raman

La non concordance entre les spectres IR simulés et le spectre IR expérimentale et présente aussi dans la diffusion Raman. Dans la Figure IV-9 est représenté le spectre Raman expérimental et dans la figure IV-10 est représenté le spectre Raman simulé par *Gaussia*. A ce jour le calcul de simulation du spectre Raman est en cours.

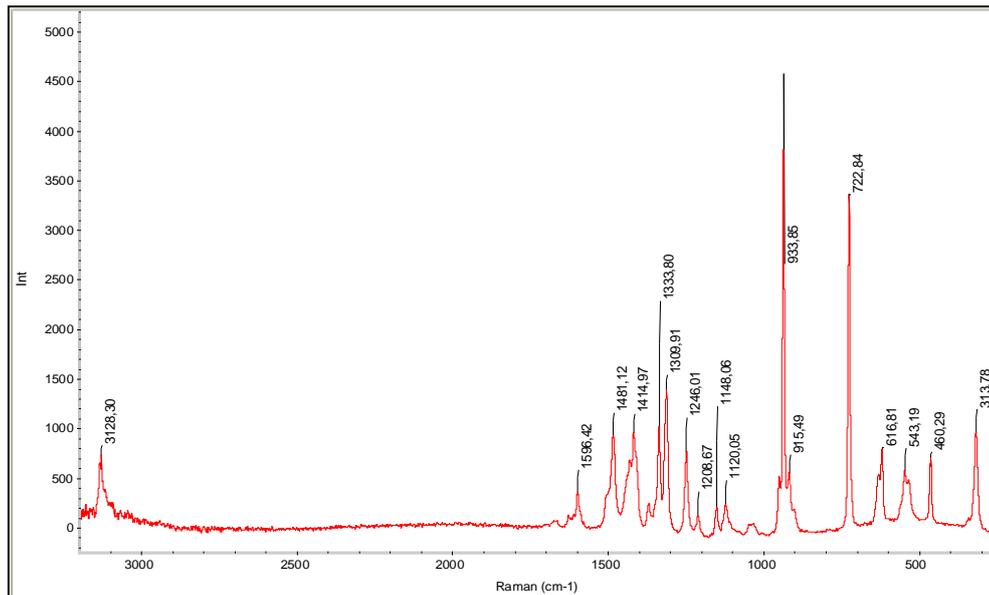


Figure IV-9 : Spectre expérimental Raman de l'adéninium hémisulfate hydrate

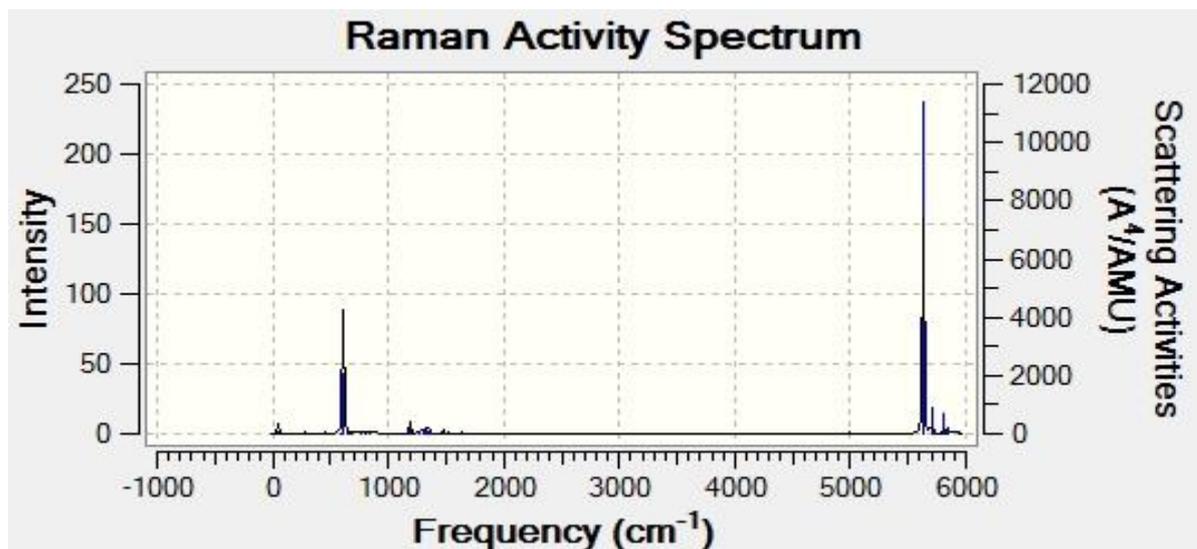


Figure IV-10 : Spectre Raman simulé par *Gaussian* de l'adéninium hémisulfate hydrate

La comparaison entre le spectre Raman, enregistré à la température ambiante, (Fig IV-9) et celui simulé par *Gaussian* (Fig IV-10) ne relève aucun accord même pour les pics les plus intenses. Afin d'être plus précis dans les attributions des modes, l'enregistrement de ces spectres à basse température est à prévoir afin d'écartier l'effet thermique sur le mouvement des atomes et principalement les atomes d'hydrogène. L'étude comparative entre les données expérimentales (IR et Raman) et les résultats des calculs montre bien le désaccord mentionné au cours des calculs de l'optimisation géométrique. Les spectres expérimentaux (IR et Raman) sont les précurseurs réels de notre composé hybride. Ces données expérimentales n'altère en rien l'efficacité de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) dans le domaine de l'optimisation des géométries moléculaires et des calculs des modes de vibration. Le point commun entre l'expérience et le calcul computationnel étant la structure cristalline, nous concluons que la différence réside dans les données de départ qui sont les données du fichier « cif » de l'adéninium hémisulfate hydrate !

References

- [1] Barbillat J., Bougeard D., Buntinx G., Delhaye M., Dhamelincourt P. et Fillaux F. (1999) Spectrométrie Raman, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*
- [2] Long D.A. (1977). Raman Spectroscopy, Eds., McGraw-Hill International Book Compagny, New York, 276
- [3] Vandenaabee P., Edwards H.G.M. et Moens L. (2007). A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology, *Chemical Reviews (ACS)*, 107, 675 – 686
- [4] Vandenaabee P., Ortega-Aviles M., Castelleros D.T. et Moens L. (2007). Raman spectroscopic analysis of Mexican natural artists' materials, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68, 1085-1088
- [5] Hollas M.J. (2003). Spectroscopie, *Sciences Sup*, Edition Dunod, Paris
- [6] Dalibart M. et Servant L. (2000) Spectroscopie dans l'infrarouge, *Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation*
- [7] Baker M.T. et Von Endt D.W. (1988). Use of FTIR-Microscopy in examinations of artistic and historic works, *Materials Research Society (MRS)*, 123
- [8] Van der Weerd J., Heeren R.M.A. et Boon J.J. (2004). Preparation methods and accessories for the infrared spectroscopic analysis of multi-layer paint films, *Studies in Conservation*, 49, 193-210
- [9] F. Moser-Borou, Thèse de Docteur es Sciences, Ecole polytechnique de Lausanne, Suisse, (1991).
- [10] Santamaria R., Charro E., Zacarias A. ? Castro M., *J. of Comp. Chem.* 20,5, 511- 530, 1999.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de chimie quantique computationnelle, les optimisations de géométries, ou les calculs d'énergie libre ont été effectués pour chaque entités, ont été suivies par un calcul des fréquences vibrationnelles.

L'étude théorique de la conformation moléculaire et des modes de vibrations moléculaires de l'adéninium hémisulfate hydrate ($C_5H_6N_5^+ \cdot 1/2SO_4^{2-} \cdot H_2O$) a été anticipée par une étude similaire sur les entités qui la constitue. Dans cette perspective, les conformations moléculaires (optimisation de la géométrie moléculaire) ainsi que les modes moléculaires de vibration de ces entités moléculaire; l'adénine ($C_5H_5N_5$), l'ion sulfate (SO_4^{2-}), l'eau (H_2O) et l'ion adéninium ($C_5H_6N_5^{1+}$) ont été calculés, analysés et comparés. L'adéninium a été étudié dans ses deux configurations les plus stables pour assurer une bonne étude comparative.

L'adéninium hémisulfate hydrate est un composé hybride qui cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/m$ et dont la cohésion structurale est assurée par les liaisons hydrogènes. Les calculs de sa conformation et de ses modes moléculaires, en utilisant DFT communément utilisée pour les composés organiques qui comportent de tels liaisons, ont été réalisés par trois logiciels le *Gaussian*, le *Gaussian périodique* et le *Vasp*.

Pour les entités qui constitue l'unité asymétrique de l'adéninium hémisulfate hydrate, les résultats obtenues par le logiciel *Gaussian*, conformes que la méthode la plus simple mais aussi la plus fiable pour l'analyse conformationnelle et donc le calcul des fréquences consiste à utiliser la théorie de la fonctionnelle de densité DFT avec la fonctionnelle hybride B3LYP comportant l'échange B3 de Becke et la base 6-31G(d,p). Cependant, cette hypothèse n'a pas été confirmée pour le composé hybride principal vu l'impossibilité d'optimiser sa géométrie moléculaire d'où l'obtention de fréquences imaginaires. La façon dont les liaisons hydrogène (les interactions non liées) déterminent les structures moléculaires et électroniques des composés hybrides est mise en cause.

Pour contourner ce résultat, et sachant que la DFT est plus récente que les méthodes *ab initio*, il est d'autant plus important de consulter la littérature et de faire des calculs préliminaires d'optimisations en évitant le cas de la molécule isolée. Cette alternative figure parmi les potentialités du logiciel *VASP*. Ce type de calcul périodique présente l'avantage de ne pas altérer l'environnement de la molécule dans le solide. Appliqué à l'adéninium hémisulfate hydrate, et basé sur les données de la résolution de structurale « cif », l'optimisation de la structure moléculaire donne une maille différente marquée par :

- la non planité de l'adéninium,
- une disposition de l'ion sulfate et de la molécule d'eau peu différente de celle donnée par le « cif ».
- un réseau de liaisons hydrogènes différent.

Pour surmonter et interpréter ce résultat, un recours à la reprise de traitement des données de la diffraction RX est en cours. En parallèle, le calcul des fréquences des modes étant positif, le nombre de fréquences calculées est proportionnel aux nombres d'atomes pris en compte lors de l'optimisation. Leurs attributions est complexe mais pas impossible car l'on retrouve les modes des atomes lourds et les modes des étirement de l'hydrogène facilement.

Annexe

Dans le fichier qui suit, nous avons résumé les fréquences calculées par le Vasp (fréquences sans intensité) pour l'adéninium hémisulfate hydrate. A noter que ce calcul est un calcul périodique réalisé sur 92 atomes. Le calcul d'intensité est en cours de réalisation afin de pouvoir simuler les spectres IR et Raman.

1 f =	105.258957 THz	661.361531 2PiTHz	3511.060761 cm⁻¹	435.316210 meV
2 f =	105.065214 THz	660.144211 2PiTHz	3504.598210 cm⁻¹	434.514956 meV
3 f =	104.218334 THz	654.823103 2PiTHz	3476.349314 cm⁻¹	431.012538 meV
4 f =	104.099596 THz	654.077052 2PiTHz	3472.388649 cm⁻¹	430.521478 meV
5 f =	101.838636 THz	639.871022 2PiTHz	3396.971149 cm⁻¹	421.170896 meV
6 f =	101.755084 THz	639.346050 2PiTHz	3394.184157 cm⁻¹	420.825353 meV
7 f =	98.983987 THz	621.934732 2PiTHz	3301.750303 cm⁻¹	409.365012 meV
8 f =	98.791091 THz	620.722730 2PiTHz	3295.315982 cm⁻¹	408.567257 meV
9 f =	98.323212 THz	617.782961 2PiTHz	3279.709226 cm⁻¹	406.632265 meV
10 f =	98.031030 THz	615.947126 2PiTHz	3269.963075 cm⁻¹	405.423896 meV
11 f =	96.372445 THz	605.525932 2PiTHz	3214.638652 cm⁻¹	398.564539 meV
12 f =	96.321219 THz	605.204067 2PiTHz	3212.929922 cm⁻¹	398.352684 meV
13 f =	95.734593 THz	601.518190 2PiTHz	3193.362204 cm⁻¹	395.926595 meV
14 f =	95.495905 THz	600.018466 2PiTHz	3185.400410 cm⁻¹	394.939458 meV
15 f =	95.446261 THz	599.706547 2PiTHz	3183.744485 cm⁻¹	394.734150 meV
16 f =	95.016749 THz	597.007841 2PiTHz	3169.417492 cm⁻¹	392.957828 meV
17 f =	94.705738 THz	595.053700 2PiTHz	3159.043275 cm⁻¹	391.671589 meV
18 f =	94.484883 THz	593.666027 2PiTHz	3151.676345 cm⁻¹	390.758206 meV
19 f =	93.384997 THz	586.755244 2PiTHz	3114.988123 cm⁻¹	386.209444 meV
20 f =	93.240053 THz	585.844528 2PiTHz	3110.153281 cm⁻¹	385.610000 meV
21 f =	93.062702 THz	584.730202 2PiTHz	3104.237505 cm⁻¹	384.876537 meV

22 f =	92.861466 THz	583.465798 2PiTHz	3097.524990 cm⁻¹	384.044291 meV
23 f =	92.828388 THz	583.257961 2PiTHz	3096.421616 cm⁻¹	383.907490 meV
24 f =	92.753984 THz	582.790473 2PiTHz	3093.939797 cm⁻¹	383.599783 meV
25 f =	91.182403 THz	572.915934 2PiTHz	3041.517480 cm⁻¹	377.100242 meV
26 f =	90.726064 THz	570.048674 2PiTHz	3026.295661 cm⁻¹	375.212976 meV
27 f =	84.627634 THz	531.731108 2PiTHz	2822.873938 cm⁻¹	349.991888 meV
28 f =	84.267317 THz	529.467168 2PiTHz	2810.855050 cm⁻¹	348.501735 meV
29 f =	82.986648 THz	521.420488 2PiTHz	2768.136535 cm⁻¹	343.205313 meV
30 f =	82.697549 THz	519.604025 2PiTHz	2758.493229 cm⁻¹	342.009694 meV
31 f =	82.530077 THz	518.551769 2PiTHz	2752.906970 cm⁻¹	341.317086 meV
32 f =	81.901607 THz	514.602974 2PiTHz	2731.943463 cm⁻¹	338.717942 meV
33 f =	80.599919 THz	506.424228 2PiTHz	2688.523832 cm⁻¹	333.334592 meV
34 f =	79.766957 THz	501.190571 2PiTHz	2660.739199 cm⁻¹	329.889735 meV
35 f =	68.564388 THz	430.802757 2PiTHz	2287.061742 cm⁻¹	283.559618 meV
36 f =	68.286842 THz	429.058883 2PiTHz	2277.803800 cm⁻¹	282.411780 meV
37 f =	50.705383 THz	318.591316 2PiTHz	1691.349459 cm⁻¹	209.700682 meV
38 f =	50.611055 THz	317.998640 2PiTHz	1688.203040 cm⁻¹	209.310576 meV
39 f =	50.312118 THz	316.120362 2PiTHz	1678.231566 cm⁻¹	208.074270 meV
40 f =	50.207545 THz	315.463312 2PiTHz	1674.743397 cm⁻¹	207.641792 meV
41 f =	50.106889 THz	314.830868 2PiTHz	1671.385852 cm⁻¹	207.225509 meV
42 f =	49.755088 THz	312.620436 2PiTHz	1659.651032 cm⁻¹	205.770577 meV
43 f =	48.901578 THz	307.257679 2PiTHz	1631.181025 cm⁻¹	202.240744 meV
44 f =	48.731163 THz	306.186927 2PiTHz	1625.496580 cm⁻¹	201.535963 meV
45 f =	48.596733 THz	305.342280 2PiTHz	1621.012485 cm⁻¹	200.980006 meV
46 f =	48.361179 THz	303.862249 2PiTHz	1613.155240 cm⁻¹	200.005831 meV
47 f =	48.049058 THz	301.901134 2PiTHz	1602.744003 cm⁻¹	198.715002 meV
48 f =	48.031014 THz	301.787763 2PiTHz	1602.142134 cm⁻¹	198.640380 meV
49 f =	47.989042 THz	301.524044 2PiTHz	1600.742092 cm⁻¹	198.466796 meV

50 f =	47.931785 THz	301.164286 2PiTHz	1598.832192 cm⁻¹	198.229999 meV
51 f =	46.967341 THz	295.104509 2PiTHz	1566.661825 cm⁻¹	194.241380 meV
52 f =	46.924383 THz	294.834596 2PiTHz	1565.228901 cm⁻¹	194.063720 meV
53 f =	46.865883 THz	294.467026 2PiTHz	1563.277532 cm⁻¹	193.821781 meV
54 f =	46.757330 THz	293.784966 2PiTHz	1559.656587 cm⁻¹	193.372841 meV
55 f =	46.653350 THz	293.131646 2PiTHz	1556.188213 cm⁻¹	192.942817 meV
56 f =	46.601416 THz	292.805333 2PiTHz	1554.455872 cm⁻¹	192.728034 meV
57 f =	45.168435 THz	283.801644 2PiTHz	1506.656754 cm⁻¹	186.801697 meV
58 f =	45.158590 THz	283.739790 2PiTHz	1506.328381 cm⁻¹	186.760984 meV
59 f =	44.898877 THz	282.107963 2PiTHz	1497.665273 cm⁻¹	185.686895 meV
60 f =	44.872504 THz	281.942256 2PiTHz	1496.785562 cm⁻¹	185.577825 meV
61 f =	44.777386 THz	281.344612 2PiTHz	1493.612772 cm⁻¹	185.184449 meV
62 f =	44.759763 THz	281.233888 2PiTHz	1493.024951 cm⁻¹	185.111568 meV
63 f =	44.096105 THz	277.063999 2PiTHz	1470.887692 cm⁻¹	182.366897 meV
64 f =	44.075864 THz	276.936820 2PiTHz	1470.212519 cm⁻¹	182.283186 meV
65 f =	43.709657 THz	274.635874 2PiTHz	1457.997170 cm⁻¹	180.768675 meV
66 f =	43.707821 THz	274.624339 2PiTHz	1457.935934 cm⁻¹	180.761083 meV
67 f =	42.984110 THz	270.077128 2PiTHz	1433.795528 cm⁻¹	177.768053 meV
68 f =	42.938104 THz	269.788062 2PiTHz	1432.260927 cm⁻¹	177.577787 meV
69 f =	42.899920 THz	269.548147 2PiTHz	1430.987258 cm⁻¹	177.419872 meV
70 f =	42.849816 THz	269.233333 2PiTHz	1429.315962 cm⁻¹	177.212657 meV
71 f =	42.470225 THz	266.848293 2PiTHz	1416.654169 cm⁻¹	175.642795 meV
72 f =	42.398347 THz	266.396670 2PiTHz	1414.256580 cm⁻¹	175.345531 meV
73 f =	42.174661 THz	264.991208 2PiTHz	1406.795210 cm⁻¹	174.420439 meV
74 f =	42.116060 THz	264.623011 2PiTHz	1404.840510 cm⁻¹	174.178087 meV
75 f =	40.274932 THz	253.054862 2PiTHz	1343.427087 cm⁻¹	166.563790 meV
76 f =	40.247191 THz	252.880562 2PiTHz	1342.501757 cm⁻¹	166.449064 meV
77 f =	39.901737 THz	250.710007 2PiTHz	1330.978637 cm⁻¹	165.020379 meV

78 f =	39.885476 THz	250.607837 2PiTHz	1330.436232 cm⁻¹	164.953129 meV
79 f =	39.738482 THz	249.684245 2PiTHz	1325.533030 cm⁻¹	164.345209 meV
80 f =	39.726622 THz	249.609727 2PiTHz	1325.137427 cm⁻¹	164.296161 meV
81 f =	38.938956 THz	244.660674 2PiTHz	1298.863712 cm⁻¹	161.038634 meV
82 f =	38.881740 THz	244.301175 2PiTHz	1296.955188 cm⁻¹	160.802007 meV
83 f =	38.533316 THz	242.111966 2PiTHz	1285.333034 cm⁻¹	159.361043 meV
84 f =	38.511646 THz	241.975811 2PiTHz	1284.610213 cm⁻¹	159.271425 meV
85 f =	38.394184 THz	241.237774 2PiTHz	1280.692091 cm⁻¹	158.785639 meV
86 f =	38.384209 THz	241.175098 2PiTHz	1280.359354 cm⁻¹	158.744385 meV
87 f =	37.794179 THz	237.467828 2PiTHz	1260.678063 cm⁻¹	156.304215 meV
88 f =	37.774349 THz	237.343237 2PiTHz	1260.016627 cm⁻¹	156.222207 meV
89 f =	35.940645 THz	225.821732 2PiTHz	1198.850833 cm⁻¹	148.638613 meV
90 f =	35.805020 THz	224.969574 2PiTHz	1194.326863 cm⁻¹	148.077712 meV
91 f =	35.351643 THz	222.120925 2PiTHz	1179.203852 cm⁻¹	146.202697 meV
92 f =	35.143179 THz	220.811107 2PiTHz	1172.250243 cm⁻¹	145.340559 meV
93 f =	35.061565 THz	220.298313 2PiTHz	1169.527899 cm⁻¹	145.003031 meV
94 f =	34.948130 THz	219.585577 2PiTHz	1165.744101 cm⁻¹	144.533900 meV
95 f =	34.537134 THz	217.003214 2PiTHz	1152.034754 cm⁻¹	142.834157 meV
96 f =	34.465148 THz	216.550913 2PiTHz	1149.633564 cm⁻¹	142.536447 meV
97 f =	34.317715 THz	215.624563 2PiTHz	1144.715722 cm⁻¹	141.926712 meV
98 f =	34.075517 THz	214.102785 2PiTHz	1136.636850 cm⁻¹	140.925059 meV
99 f =	33.805790 THz	212.408042 2PiTHz	1127.639736 cm⁻¹	139.809559 meV
100 f =	33.794818 THz	212.339102 2PiTHz	1127.273746 cm⁻¹	139.764182 meV
101 f =	33.483715 THz	210.384383 2PiTHz	1116.896459 cm⁻¹	138.477562 meV
102 f =	33.452059 THz	210.185487 2PiTHz	1115.840551 cm⁻¹	138.346646 meV
103 f =	32.854717 THz	206.432273 2PiTHz	1095.915348 cm⁻¹	135.876235 meV
104 f =	32.776050 THz	205.937993 2PiTHz	1093.291297 cm⁻¹	135.550894 meV
105 f =	32.536851 THz	204.435063 2PiTHz	1085.312485 cm⁻¹	134.561647 meV

106 f =	32.414416 THz	203.665779 2PiTHz	1081.228486 cm⁻¹	134.055295 meV
107 f =	32.235914 THz	202.544219 2PiTHz	1075.274303 cm⁻¹	133.317070 meV
108 f =	32.107453 THz	201.737080 2PiTHz	1070.989332 cm⁻¹	132.785802 meV
109 f =	32.011166 THz	201.132089 2PiTHz	1067.777537 cm⁻¹	132.387589 meV
110 f =	31.714874 THz	199.270427 2PiTHz	1057.894276 cm⁻¹	131.162221 meV
111 f =	31.584164 THz	198.449158 2PiTHz	1053.534292 cm⁻¹	130.621652 meV
112 f =	31.460634 THz	197.672993 2PiTHz	1049.413757 cm⁻¹	130.110770 meV
113 f =	31.156851 THz	195.764266 2PiTHz	1039.280638 cm⁻¹	128.854423 meV
114 f =	31.004180 THz	194.805009 2PiTHz	1034.188097 cm⁻¹	128.223028 meV
115 f =	30.752943 THz	193.226437 2PiTHz	1025.807714 cm⁻¹	127.183993 meV
116 f =	30.626525 THz	192.432133 2PiTHz	1021.590884 cm⁻¹	126.661172 meV
117 f =	30.527173 THz	191.807882 2PiTHz	1018.276837 cm⁻¹	126.250283 meV
118 f =	30.464025 THz	191.411113 2PiTHz	1016.170457 cm⁻¹	125.989125 meV
119 f =	30.125299 THz	189.282835 2PiTHz	1004.871777 cm⁻¹	124.588266 meV
120 f =	30.029679 THz	188.682037 2PiTHz	1001.682238 cm⁻¹	124.192814 meV
121 f =	29.718556 THz	186.727195 2PiTHz	991.304295 cm⁻¹	122.906113 meV
122 f =	29.595434 THz	185.953597 2PiTHz	987.197391 cm⁻¹	122.396921 meV
123 f =	29.429365 THz	184.910155 2PiTHz	981.657925 cm⁻¹	121.710115 meV
124 f =	29.276310 THz	183.948482 2PiTHz	976.552563 cm⁻¹	121.077130 meV
125 f =	27.923501 THz	175.448529 2PiTHz	931.427697 cm⁻¹	115.482358 meV
126 f =	27.855124 THz	175.018904 2PiTHz	929.146887 cm⁻¹	115.199573 meV
127 f =	27.760665 THz	174.425402 2PiTHz	925.996078 cm⁻¹	114.808923 meV
128 f =	27.751563 THz	174.368210 2PiTHz	925.692458 cm⁻¹	114.771279 meV
129 f =	27.694951 THz	174.012511 2PiTHz	923.804109 cm⁻¹	114.537153 meV
130 f =	27.613354 THz	173.499823 2PiTHz	921.082330 cm⁻¹	114.199695 meV
131 f =	27.369140 THz	171.965376 2PiTHz	912.936203 cm⁻¹	113.189704 meV
132 f =	27.360322 THz	171.909974 2PiTHz	912.642080 cm⁻¹	113.153237 meV
133 f =	27.068396 THz	170.075746 2PiTHz	902.904461 cm⁻¹	111.945926 meV

134 f =	27.001259 THz	169.653911 2PiTHz	900.665011 cm⁻¹	111.668270 meV
135 f =	26.834272 THz	168.604701 2PiTHz	895.094926 cm⁻¹	110.977667 meV
136 f =	26.746069 THz	168.050506 2PiTHz	892.152796 cm⁻¹	110.612889 meV
137 f =	26.671754 THz	167.583573 2PiTHz	889.673925 cm⁻¹	110.305548 meV
138 f =	26.648125 THz	167.435104 2PiTHz	888.885728 cm⁻¹	110.207824 meV
139 f =	26.001508 THz	163.372295 2PiTHz	867.316933 cm⁻¹	107.533633 meV
140 f =	25.860285 THz	162.484963 2PiTHz	862.606234 cm⁻¹	106.949581 meV
141 f =	24.561929 THz	154.327153 2PiTHz	819.297748 cm⁻¹	101.580011 meV
142 f =	24.548714 THz	154.244118 2PiTHz	818.856924 cm⁻¹	101.525356 meV
143 f =	23.426134 THz	147.190743 2PiTHz	781.411708 cm⁻¹	96.882739 meV
144 f =	23.318092 THz	146.511894 2PiTHz	777.807805 cm⁻¹	96.435912 meV
145 f =	22.392855 THz	140.698457 2PiTHz	746.945219 cm⁻¹	92.609437 meV
146 f =	22.363841 THz	140.516155 2PiTHz	745.977402 cm⁻¹	92.489443 meV
147 f =	22.009608 THz	138.290443 2PiTHz	734.161461 cm⁻¹	91.024453 meV
148 f =	21.964343 THz	138.006038 2PiTHz	732.651604 cm⁻¹	90.837254 meV
149 f =	21.824839 THz	137.129509 2PiTHz	727.998254 cm⁻¹	90.260312 meV
150 f =	21.805874 THz	137.010350 2PiTHz	727.365655 cm⁻¹	90.181880 meV
151 f =	21.692073 THz	136.295316 2PiTHz	723.569659 cm⁻¹	89.711236 meV
152 f =	21.553889 THz	135.427079 2PiTHz	718.960327 cm⁻¹	89.139752 meV
153 f =	21.409782 THz	134.521630 2PiTHz	714.153449 cm⁻¹	88.543775 meV
154 f =	21.313187 THz	133.914704 2PiTHz	710.931375 cm⁻¹	88.144288 meV
155 f =	21.169936 THz	133.014629 2PiTHz	706.153023 cm⁻¹	87.551848 meV
156 f =	21.065256 THz	132.356906 2PiTHz	702.661277 cm⁻¹	87.118926 meV
157 f =	20.641589 THz	129.694928 2PiTHz	688.529272 cm⁻¹	85.366781 meV
158 f =	20.615426 THz	129.530542 2PiTHz	687.656571 cm⁻¹	85.258579 meV
159 f =	20.014426 THz	125.754346 2PiTHz	667.609360 cm⁻¹	82.773041 meV
160 f =	19.997770 THz	125.649694 2PiTHz	667.053783 cm⁻¹	82.704158 meV
161 f =	19.518167 THz	122.636261 2PiTHz	651.055955 cm⁻¹	80.720680 meV

162 f =	19.451046 THz	122.214527 2PiTHz	648.817040 cm⁻¹	80.443089 meV
163 f =	18.671977 THz	117.319490 2PiTHz	622.830084 cm⁻¹	77.221116 meV
164 f =	18.543203 THz	116.510380 2PiTHz	618.534653 cm⁻¹	76.688551 meV
165 f =	18.356766 THz	115.338965 2PiTHz	612.315798 cm⁻¹	75.917511 meV
166 f =	18.331397 THz	115.179562 2PiTHz	611.469554 cm⁻¹	75.812590 meV
167 f =	18.170264 THz	114.167134 2PiTHz	606.094738 cm⁻¹	75.146197 meV
168 f =	18.104661 THz	113.754942 2PiTHz	603.906481 cm⁻¹	74.874888 meV
169 f =	18.049738 THz	113.409849 2PiTHz	602.074438 cm⁻¹	74.647743 meV
170 f =	18.002602 THz	113.113686 2PiTHz	600.502156 cm⁻¹	74.452805 meV
171 f =	17.972163 THz	112.922428 2PiTHz	599.486795 cm⁻¹	74.326916 meV
172 f =	17.843454 THz	112.113726 2PiTHz	595.193531 cm⁻¹	73.794619 meV
173 f =	17.783508 THz	111.737078 2PiTHz	593.193967 cm⁻¹	73.546705 meV
174 f =	17.687353 THz	111.132917 2PiTHz	589.986576 cm⁻¹	73.149039 meV
175 f =	17.627982 THz	110.759878 2PiTHz	588.006170 cm⁻¹	72.903500 meV
176 f =	17.592753 THz	110.538528 2PiTHz	586.831060 cm⁻¹	72.757805 meV
177 f =	17.553930 THz	110.294597 2PiTHz	585.536069 cm⁻¹	72.597246 meV
178 f =	17.305311 THz	108.732474 2PiTHz	577.243016 cm⁻¹	71.569038 meV
179 f =	17.139331 THz	107.689595 2PiTHz	571.706539 cm⁻¹	70.882602 meV
180 f =	17.057968 THz	107.178371 2PiTHz	568.992535 cm⁻¹	70.546109 meV
181 f =	16.949686 THz	106.498018 2PiTHz	565.380648 cm⁻¹	70.098292 meV
182 f =	16.909211 THz	106.243704 2PiTHz	564.030540 cm⁻¹	69.930899 meV
183 f =	16.563894 THz	104.074015 2PiTHz	552.512011 cm⁻¹	68.502783 meV
184 f =	16.470569 THz	103.487636 2PiTHz	549.399024 cm⁻¹	68.116822 meV
185 f =	16.420306 THz	103.171825 2PiTHz	547.722432 cm⁻¹	67.908951 meV
186 f =	16.369119 THz	102.850210 2PiTHz	546.015032 cm⁻¹	67.697260 meV
187 f =	16.139174 THz	101.405419 2PiTHz	538.344873 cm⁻¹	66.746281 meV
188 f =	16.092396 THz	101.111504 2PiTHz	536.784526 cm⁻¹	66.552823 meV
189 f =	16.027864 THz	100.706037 2PiTHz	534.631968 cm⁻¹	66.285940 meV

190 f =	15.891219 THz	99.847476 2PiTHz	530.074004 cm⁻¹	65.720824 meV
191 f =	15.871321 THz	99.722451 2PiTHz	529.410267 cm⁻¹	65.638531 meV
192 f =	15.781079 THz	99.155443 2PiTHz	526.400113 cm⁻¹	65.265319 meV
193 f =	15.107362 THz	94.922354 2PiTHz	503.927334 cm⁻¹	62.479049 meV
194 f =	15.044845 THz	94.529549 2PiTHz	501.841996 cm⁻¹	62.220500 meV
195 f =	14.745123 THz	92.646339 2PiTHz	491.844337 cm⁻¹	60.980948 meV
196 f =	14.660361 THz	92.113766 2PiTHz	489.016996 cm⁻¹	60.630402 meV
197 f =	14.462879 THz	90.872948 2PiTHz	482.429695 cm⁻¹	59.813680 meV
198 f =	14.390384 THz	90.417452 2PiTHz	480.011540 cm⁻¹	59.513867 meV
199 f =	13.966576 THz	87.754588 2PiTHz	465.874830 cm⁻¹	57.761138 meV
200 f =	13.945756 THz	87.623771 2PiTHz	465.180346 cm⁻¹	57.675033 meV
201 f =	13.049445 THz	81.992081 2PiTHz	435.282617 cm⁻¹	53.968186 meV
202 f =	13.010191 THz	81.745441 2PiTHz	433.973246 cm⁻¹	53.805844 meV
203 f =	12.570002 THz	78.979652 2PiTHz	419.290123 cm⁻¹	51.985368 meV
204 f =	12.518778 THz	78.657799 2PiTHz	417.581456 cm⁻¹	51.773521 meV
205 f =	12.271668 THz	77.105163 2PiTHz	409.338764 cm⁻¹	50.751557 meV
206 f =	12.231163 THz	76.850664 2PiTHz	407.987670 cm⁻¹	50.584042 meV
207 f =	12.031312 THz	75.594964 2PiTHz	401.321363 cm⁻¹	49.757525 meV
208 f =	12.026020 THz	75.561714 2PiTHz	401.144844 cm⁻¹	49.735640 meV
209 f =	11.771008 THz	73.959423 2PiTHz	392.638545 cm⁻¹	48.680993 meV
210 f =	11.619555 THz	73.007816 2PiTHz	387.586615 cm⁻¹	48.054633 meV
211 f =	11.128414 THz	69.921888 2PiTHz	371.203927 cm⁻¹	46.023438 meV
212 f =	11.067941 THz	69.541925 2PiTHz	369.186765 cm⁻¹	45.773342 meV
213 f =	10.525635 THz	66.134516 2PiTHz	351.097388 cm⁻¹	43.530544 meV
214 f =	10.446534 THz	65.637506 2PiTHz	348.458839 cm⁻¹	43.203405 meV
215 f =	10.364795 THz	65.123929 2PiTHz	345.732341 cm⁻¹	42.865363 meV
216 f =	10.269364 THz	64.524314 2PiTHz	342.549086 cm⁻¹	42.470689 meV
217 f =	9.953082 THz	62.537057 2PiTHz	331.999062 cm⁻¹	41.162652 meV

218 f =	9.931360 THz	62.400574 2PiTHz	331.274497 cm⁻¹	41.072818 meV
219 f =	9.855055 THz	61.921140 2PiTHz	328.729257 cm⁻¹	40.757248 meV
220 f =	9.824597 THz	61.729765 2PiTHz	327.713280 cm⁻¹	40.631283 meV
221 f =	9.384980 THz	58.967571 2PiTHz	313.049241 cm⁻¹	38.813173 meV
222 f =	9.309120 THz	58.490924 2PiTHz	310.518797 cm⁻¹	38.499438 meV
223 f =	9.299565 THz	58.430888 2PiTHz	310.200078 cm⁻¹	38.459922 meV
224 f =	9.255524 THz	58.154175 2PiTHz	308.731053 cm⁻¹	38.277786 meV
225 f =	8.559257 THz	53.779398 2PiTHz	285.506072 cm⁻¹	35.398254 meV
226 f =	8.540297 THz	53.660267 2PiTHz	284.873628 cm⁻¹	35.319841 meV
227 f =	8.376197 THz	52.629198 2PiTHz	279.399847 cm⁻¹	34.641179 meV
228 f =	8.292004 THz	52.100199 2PiTHz	276.591482 cm⁻¹	34.292985 meV
229 f =	7.993586 THz	50.225182 2PiTHz	266.637319 cm⁻¹	33.058826 meV
230 f =	7.938425 THz	49.878596 2PiTHz	264.797352 cm⁻¹	32.830699 meV
231 f =	7.370705 THz	46.311503 2PiTHz	245.860236 cm⁻¹	30.482795 meV
232 f =	7.293999 THz	45.829546 2PiTHz	243.301603 cm⁻¹	30.165565 meV
233 f =	6.760725 THz	42.478889 2PiTHz	225.513509 cm⁻¹	27.960122 meV
234 f =	6.715566 THz	42.195146 2PiTHz	224.007165 cm⁻¹	27.773359 meV
235 f =	6.242677 THz	39.223897 2PiTHz	208.233286 cm⁻¹	25.817646 meV
236 f =	6.189760 THz	38.891411 2PiTHz	206.468174 cm⁻¹	25.598800 meV
237 f =	6.028832 THz	37.880269 2PiTHz	201.100187 cm⁻¹	24.933254 meV
238 f =	5.984482 THz	37.601607 2PiTHz	199.620812 cm⁻¹	24.749835 meV
239 f =	5.852112 THz	36.769902 2PiTHz	195.205425 cm⁻¹	24.202397 meV
240 f =	5.783561 THz	36.339186 2PiTHz	192.918824 cm⁻¹	23.918894 meV
241 f =	5.551326 THz	34.880012 2PiTHz	185.172310 cm⁻¹	22.958449 meV
242 f =	5.531308 THz	34.754232 2PiTHz	184.504561 cm⁻¹	22.875658 meV
243 f =	5.454095 THz	34.269087 2PiTHz	181.929006 cm⁻¹	22.556330 meV
244 f =	5.402424 THz	33.944428 2PiTHz	180.205445 cm⁻¹	22.342636 meV
245 f =	5.077328 THz	31.901793 2PiTHz	169.361431 cm⁻¹	20.998149 meV

246 f =	4.935066 THz	31.007933 2PiTHz	164.616071 cm⁻¹	20.409799 meV
247 f =	4.343636 THz	27.291867 2PiTHz	144.888083 cm⁻¹	17.963839 meV
248 f =	4.311888 THz	27.092391 2PiTHz	143.829094 cm⁻¹	17.832541 meV
249 f =	4.213164 THz	26.472088 2PiTHz	140.536009 cm⁻¹	17.424251 meV
250 f =	4.085903 THz	25.672485 2PiTHz	136.291048 cm⁻¹	16.897942 meV
251 f =	3.706145 THz	23.286396 2PiTHz	123.623686 cm⁻¹	15.327389 meV
252 f =	3.642968 THz	22.889440 2PiTHz	121.516313 cm⁻¹	15.066108 meV
253 f =	3.266282 THz	20.522654 2PiTHz	108.951432 cm⁻¹	13.508261 meV
254 f =	3.090331 THz	19.417122 2PiTHz	103.082341 cm⁻¹	12.780586 meV
255 f =	2.890722 THz	18.162940 2PiTHz	96.424092 cm⁻¹	11.955068 meV
256 f =	2.879133 THz	18.090124 2PiTHz	96.037527 cm⁻¹	11.907140 meV
257 f =	2.666815 THz	16.756093 2PiTHz	88.955369 cm⁻¹	11.029064 meV
258 f =	2.622199 THz	16.475764 2PiTHz	87.467152 cm⁻¹	10.844549 meV
259 f =	2.524244 THz	15.860291 2PiTHz	84.199707 cm⁻¹	10.439437 meV
260 f =	2.289918 THz	14.387981 2PiTHz	76.383448 cm⁻¹	9.470344 meV
261 f =	2.169219 THz	13.629605 2PiTHz	72.357358 cm⁻¹	8.971172 meV
262 f =	1.849260 THz	11.619240 2PiTHz	61.684657 cm⁻¹	7.647925 meV
263 f =	1.662667 THz	10.446844 2PiTHz	55.460593 cm⁻¹	6.876240 meV
264 f =	1.347047 THz	8.463745 2PiTHz	44.932647 cm⁻¹	5.570940 meV
265 f =	1.323358 THz	8.314905 2PiTHz	44.142476 cm⁻¹	5.472971 meV
266 f =	1.257284 THz	7.899749 2PiTHz	41.938482 cm⁻¹	5.199711 meV
267 f =	0.610485 THz	3.835788 2PiTHz	20.363574 cm⁻¹	2.524762 meV
268 f/i=	0.019688 THz	0.123701 2PiTHz	0.656709 cm⁻¹	0.081422 meV
269 f/i=	0.029230 THz	0.183659 2PiTHz	0.975017 cm⁻¹	0.120887 meV
270 f/i=	0.038791 THz	0.243734 2PiTHz	1.293942 cm⁻¹	0.160428 meV

ملخص

حساب الحاسوبية لأنماط الاهتزاز لاجد مشتقات الأدينين نصف-كبريتات الادينيوم المميّه

نصف-كبريتات الادينيوم المميّه ($C_5H_6N_5^+ \cdot 1/2 SO_4^{2-} \cdot H_2O$) هو واحدة من المواد الهجينة التي تغطي مجموعة واسعة من المركبات التي تضمن فيها روابط الهيدروجين التماسك البنيوي . وهو مكون من قاعدة ازوتية و حمض معدني ، الدراسة الحسابية لأنماط الطيفية الاهتزازية تسمح بتخصيص التي تتدخل فيها الرابطة الهيدروجينية.

باستخدام نظرية وظيفية الكثافة (DFT) تم حساب البنية الجزيئية وترددات أنماط الاهتزاز، عن طريق ثلاثة برامج؛ هي قوسيان وقوسيان الدوري و *VASP* . واستعملنا الوظيفة B3LYP الهجين المرتبطة مع القاعدة 6-31G (d, p) في برنامج القوسيان و الوظيفة GGA في *VASP*.

نتائج حسابات الجزيء الحر، لا تتطابق مع المعطيات البنيوية التجريبية "سيف":البنية الجزيئية المحسوبة مختلفة تماما عن تلك التي قدمتها التجربة. من بين الترددات المحسوبة، كانت هناك ترددات وهمية. هذه الأخيرة هي نتيجة لحالة مثارة (الجزيء ليس في حالته الأساسية).

المعطيات الطاقوية للحسابات الدورية للبنية الجزيئية التي أعطاها *VASP* تتطابق أكثر مع التجربة من تلك التي حصل عليها بالقوسيان . في البنية الجزيئية التي قدمها *VASP*، حلقة الادينيوم ليست مسطحة. هذه النتيجة التي لا تتطابق مع التجربة أثرت على الترددات المحسوبة بالتالي إعادة النظر في المعطيات التجريبية.

الكلمات المفتاحية : DFT ، حساب الحاسوبية ، نصف-كبريتات الادينيوم المميّه ، أنماط الاهتزاز

Abstract

Computational Calculation of vibrational modes of a derivative of adenine Adeninium hydrate hemisulfate

Adéninium hydrate hemisulfate ($C_5H_6N_5^{+} \cdot 1/2 SO_4^{2-} \cdot H_2O$) is one of the hybrid materials covering a wide range of compounds wherein the structural cohesion is ensured by the hydrogen bonds. Consisting of a nitrogenous base associated with a mineral acid, the computational study spectroscopic vibrational modes allows allocation modes involving hydrogen bonding.

Using the Density Functional Theory (DFT) ,calculations of the molecular conformation and frequencies of vibration modes, have been made by the three software; *Gaussian*, *Periodical Gaussian* and *Vasp.*. The hybrid B3LYP functional associated with the base 6-31G (d, p) was used in the Gaussian and functional GGA in the *VASP*.

Calculation results of the isolated molecule, are not in agreement with experimental structural data "cif" the calculated molecular conformation was completely different from that given by experience. Among the calculated frequencies, there were imaginary frequencies. These are the result of an excited state (the molecule is not in its fundamental state).

Energy data periodic calculations of molecular conformation given by the *VASP* agree better with experiment than those obtained by the *Gaussian*. In the molecular conformation given by the *VASP*, the adéninium cycle is not planar. This result is at odds with the experience affects the frequencies calculated hence the need to review the data of experience.

Key words: DFT , Computational Calculation, Adeninium hydrate hemisulfate ,
vibrational modes

Résumé

Calcul computationnel des modes vibrationnelles d'un dérivé de l'adénine Adéninium hémisulfate hydrate

L'adéninium hémisulfate hydrate ($C_5H_6N_5^+ \cdot 1/2 SO_4^{2-} \cdot H_2O$) est l'un des matériaux hybrides qui couvrent une large gamme de composés où la cohésion structurale est assurée par les liaisons hydrogènes. Composé d'une base azoté associé à un acide minéral, l'étude computationnelle des modes spectroscopiques vibrationnels permet l'attribution des modes faisant intervenir la liaison hydrogène.

En utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), les calculs de la conformation moléculaire et des fréquences des modes de vibration, ont été réalisés par trois logiciels ; le *Gaussian*, le *Gaussian périodique* et le *VASP*. La fonctionnelle hybride B3LYP associée à la base 6-31G(d,p) a été utilisée dans le *Gaussian* et la fonctionnelle GGA dans le *VASP*.

Les résultats des calculs de la molécule isolée, ne sont pas en accord avec les données structurales expérimentales « cif » : la conformation moléculaire calculée était complètement différente de celle donnée par l'expérience. Parmi les fréquences calculées, il y avait des fréquences imaginaires. Ces dernières sont la conséquence d'un état excité (la molécule n'est pas dans son état fondamental).

Les données énergétiques des calculs périodiques de la conformation moléculaire donnés par le *VASP* s'accorde mieux avec l'expérience que ceux obtenus par le *Gaussian*. Dans la conformation moléculaire donnée par le *VASP*, le cycle de l'adéninium n'est pas plan. Ce résultat étant en désaccord avec l'expérience affecte les fréquences calculées d'où la nécessité de revoir les données de l'expérience.

Mots clés : DFT , Calcul computationnel , Adéninium hémisulfate hydrate ,
modes vibrationnelles

Résumé

Calcul computationnel des modes vibrationnelles d'un dérivé de l'adénine Adéninium hémisulfate hydrate

L'adéninium hémisulfate hydrate ($C_5H_6N_5^+ \cdot 1/2 SO_4^{2-} \cdot H_2O$) est l'un des matériaux hybrides qui couvrent une large gamme de composés où la cohésion structurale est assurée par les liaisons hydrogènes. Composé d'une base azoté associé à un acide minéral, l'étude computationnelle des modes spectroscopiques vibrationnels permet l'attribution des modes faisant intervenir la liaison hydrogène.

En utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), les calculs de la conformation moléculaire et des fréquences des modes de vibration, ont été réalisés par trois logiciels ; le *Gaussian*, le *Gaussian périodique* et le *VASP*. La fonctionnelle hybride B3LYP associée à la base 6-31G(d,p) a été utilisée dans le *Gaussian* et la fonctionnelle GGA dans le *VASP*.

Les résultats des calculs de la molécule isolée, ne sont pas en accord avec les données structurales expérimentales « cif » : la conformation moléculaire calculée était complètement différente de celle donnée par l'expérience. Parmi les fréquences calculées, il y avait des fréquences imaginaires. Ces dernières sont la conséquence d'un état excité (la molécule n'est pas dans son état fondamental).

Les données énergétiques des calculs périodiques de la conformation moléculaire donnés par le *VASP* s'accorde mieux avec l'expérience que ceux obtenus par le *Gaussian*. Dans la conformation moléculaire donnée par le *VASP*, le cycle de l'adéninium n'est pas plan. Ce résultat étant en désaccord avec l'expérience affecte les fréquences calculées d'où la nécessité de revoir les données de l'expérience.

Mots clés : DFT , Calcul computationnel , Adéninium hémisulfate hydrate ,
modes vibrationnelles