REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE DE « EL HADJ LAKHDER » BATNA

FACULTE DES SCIENCES

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTER

En : **Chimie** Option : **Physique, Chimie Théorique et Informatique.**

Présenté par :

Amraoui Nour El-Yakine

Sujet :

ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES SPECTROSCOPIQUES DES BASES DE L'ADN ET/OU ARN

Soutenu le: 16/05/2011 devant le jury composé de :

Mr A. Dibi	Professeur	U. Batna	Président
Mme N. Ouddai	Professeur	U. Batna	Examinatrice
Mme L. Hambaba	Professeur	U. Batna	Examinatrice
Mlle D. Hammoutène	Professeur	USTHB	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire *de Thermodynamique et Modélisation Moléculaire, Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumédiène.*

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma reconnaissance à notre promotrice, Mlle ***D. HAMMOUTENE,*** *Professeur à l'USTHB, pour m'avoir aidée et soutenue dans notre travail pendant toute la période du stage. Je tiens à la remercier chaleureusement pour ses encouragements et les précieux conseils qu'elle m'a accordé.*

Je remercie Mr ***A. DIBI****, Professeur à l'Université de Batna, de bien vouloir présider ce jury.*

Je tiens également à remercier Mme ***N. OUDDAI****, professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté de juger ce travail.*

Je remercie Mme ***L. HAMBABA****, Professeur à l'Université de Batna, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Je remercie Mr ***H. OUNISSI****, maitre de conférences à l'Université de BATNA pour ces efforts la journée de la soutenance.*

DEDICACES

Je tiens à dédier ce mémoire à mes très chers parents que je remercie beaucoup pour m'avoir soutenue et encouragée tout au long de mes études. Je le dédie également à toute ma famille sans exception.

SOMMAIRE

Introduction générale…… …….....(1)

Partie Théorique

Chimie théorique : méthode et concepts…….....(4)

A- Les méthodes ab-initio…….(5)

A-1 L'équation de Schrodinger…….....(5)

A-2 L'approximation de Born-Oppenheimer…….(6)

A-3 L'approximation de Hartree-Fock……..……(7)

A-4 Les méthodes Post-Hartree-Fock..…….(12)

A-4-1 La méthode perturbative Mϕller-Plesset.……...(12)

A-4-2 Les méthodes Multi-configurationnelle…….....(13)

A-4-2-1 L'interaction de configurations…….……..(13)

A-4-2-2 La méthode de l'espace actif complet : CASSCF..…….(14)

A-5 Formation de la corrélation électronique…….……..(15)

A-6 Les fonctions de base…….....(17)

B- La théorie de la fonctionnelle de la densité….…….……..(19)

B-1 La densité électronique……..(21)

B-2 Les théorème de Hohenberg et Khon…….....(21)

B-2-1 Le premier théorème de Hohenberg et Khon…….(21)

B-2-2 Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon…….. ……...(24)

B-3 Le formalisme de Kon- Sham…….....(25)

B-4 traitement de l'échange et de corrélation…….…….(28)

B-4-1 L'approximation de la densité local (LDA)……..(28)

B-4-1-i Le modèle du gaz uniforme d'électrons…….(29)

B-4-1-ii Le model de Thomas-Fermi……..... …(30)

B-4-2 L'approximation du gradient généralisé(GGA)…….....(31)

B-4-3 Les fonctionnelles hybrides…….(33)

B-5 La performance de quelques fonctionnelles de densité.....(35)

C- Traitement des états excités :

Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT).....(37)

Chapitre I : Travaux antérieurs

I- La tautomérie : Nature et généralités……..(38)

I-1Introduction…….....(38)

I-2 Types de tautomérie…….(39)

I-2-1 La tautomérie prototropique…….(39)

I-2-2 La tautomérie annulaire……...(40)

I-2-3 La tautomérie non-prototropique…….(41)

I-3Quelques effets de la tautomérie sur Cétone-Alcool……(42)

I-4 Tautomérie de l'uracile……...(45)

I-5 Travaux antérieurs ……..……(47)

I-5-1 l'effet de la tautomérie sur les paramètres géométriques de l'uracile…….(48)

I-5-2 l'effet de la tautomérie sur les charges partielles des tautomères……(51)

Chapitre II : Stabilité relative des tautomères

II-1 Introduction…….(57)

II-2 Résultats…….(58)

II-2-1 La stabilité relative des tautomères de l'uracile…….(58)

II-2-2 Le potentiel d'ionisation ……(62)

II-2-4 Les polarisabilités dynamiques…….....(64)

II-2-5 L'enthalpie de déprotonation……..(70)

Chapitre III : l'effet de l'ionisation sur les tautomères de l'uracile

III-1 introduction……...(71)

III-2 L'effet de l'ionisation sur les tautomères de l'uracile……..(72)

III-2-1 L'effet de l'ionisation sur les géométries……(72)

III-2-2 L'effet de l'ionisation sur les propriétés électroniques….. ……..(78)

Chapitre IV : Les états excités des tautomères de l'uracile

IV-1 Introduction……. ……. .(79)

IV-2 Les états excités des cinq tautomères les plus stables……..(80)

Chapitre V : Analyse vibrationnel

V-1 Introduction……...(87)

V-2 Les modes vibrationnels de quelques tautomères……. ……(88)

V-3 L'effet de la tautomérie sur les vibrations……. ……...(96)

Chapitre VI : attachement électronique des tautomères de l'uracile

VI-1 Introduction……(97)

VI-2 L’affinité électronique des tautomères……...(99)

Conclusion générale……(101)

Abréviations

ARN : Acide ribose nucléique

ADN : Acide désoxyriboses nucléique

UV : rayonnement ultraviolet

HOMO : highest occupied molecular orbital

LUMO : lowest occupied molecular orbital

U: Uracile

DFT: Density functional theory

TD-DFT: Time dependent density functional

HF: Hartree- Fock

RHF: Restrictrd Hartree-Fock

UHF: Unrestricted Hartree-Fock

LCAO: linear combination of atomic orbitals

MP: Mϕller-plesst

MCSCF: Multi-Configuration self consistent field

CID: Configuration interaction doubles

CISD: Configuration interaction simples and doubles

CASSCF: complete active space self-consistent field

STO: Slater type orbital

GTO: Gaussian type orbital

SZ: Single zeta

DZ: Double zeta

TZ: Triple zeta

$\mathbf{V_{ex}}$: Le potentiel externe

$\mathbf{E^{xc}}$: l'énergie d'échange corrélation

EPZ : L'énergie au point zéro

G : L'énergie de Gibbs

$\mathbf{PI_a}$: Potentiel d'ionisation adiabatique

$\mathbf{PI_v}$: Potentiel d'ionisation verticale

$\mathbf{E_{excit}}$: L'énergie d'excitation

T : L'énergie cinétique

$\mathbf{AE_a}$: L'affinité électronique adiabatique

$\mathbf{AE_v}$: L'affinité électronique verticale

Introduction générale

L'uracile est l'un des composés du matériel génétique (ARN) [1,2], il joue un rôle fondamental dans les processus biologiques [1]. Son existence sous plusieurs formes tautomères, semble être cruciale pour expliquer la mutation qui se déroule durant la duplication de l'ADN [3,4]. Il a été montré que plusieurs facteurs sont responsables de l'équilibre entre les différentes formes tautomères, selon un processus de transfert de proton à travers la liaison hydrogène des bases de l'ADN/ARN. L'un de ces facteurs est la radiation solaire, en particulier, le rayonnement UV [5]. Cette radiation UV peut aussi arracher un électron de la base menant à un cation radicalaire [6,7,8], qui peut être introduit dans un processus de transfert de charge à travers les bases empilées, générant un trou mobile dans les brins de l'ADN/ARN [9], ce qui justifie l'importance pratique et fondamentale des recherches menées en dynamique de collision photon-molécule et électron-molécule[10].

Les structures vibrationnelles cationiques des tautomères de l'uracile ont des propriétés physiques essentielles pour comprendre le processus de transfert de charge à travers le trou/électron [11] entre les niveaux de la « HOMO » des bases constituant l'ARN grâce à l'interaction π - π entre les bases adjacentes empilées [12].

L'absorption d'un photon UV génère plusieurs autres processus photoniques, telles que l'excitation électronique, l'auto-ionisation (excitation résonante) et la photo-fragmentation [13], menant à des cassures dans les brins de l'ADN\ARN [14].

L'électron excité peut quitter la molécule en laissant une charge positive, donc la distinction entre la photo-absorption et la photo-ionisation est importante particulièrement au voisinage du seuil (threshold), où la probabilité de l'auto-ionisation est importante. La molécule excitée a la possibilité de se fragmenter, comme elle peut revenir à l'état fondamental.

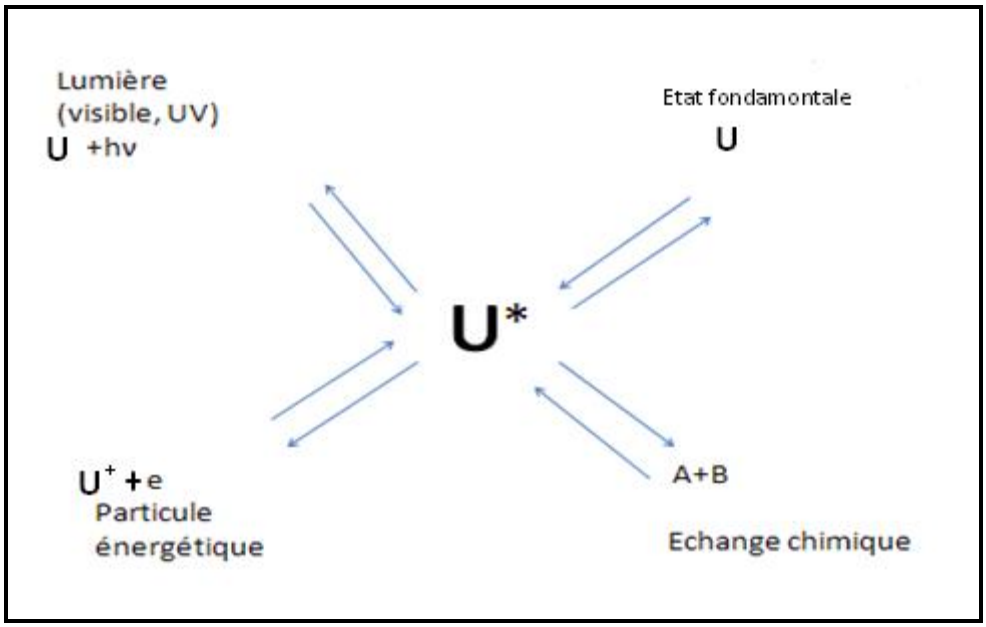


Figure 1:Schéma représentant les différents processus d'un état excité.

Ces endommagements sont attribués à l'énergie cinétique photo-électronique. Pour l'uracile, l'électron d'énergie inférieure au seuil d'excitation (<3eV) [15] génère un anion U^-:

$$\mathbf{U} + \mathbf{e^-} \rightarrow \mathbf{U^-}$$

Ces formes transformées à partir de l'uracile neutre U peuvent largement modifier la structure de l'ARN et peuvent aussi affecter la loyauté de la transcription et la traduction [16]. Il en résulterait une altération du caractère héréditaire de l'être vivant [17].

En définitive, la tautomérie, l'ionisation, l'excitation électronique et l'attachement électronique sont les premiers pas dans la mutation et l'endommagement de l'ARN engendrés par l'exposition aux radiations solaires.

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique, au moyen de la méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité **(DFT),** en utilisant la fonctionnelle **PBE0** avec la base **6-311+G (d,p)** des structures neutres, cationiques et

anioniques des 13 tautomères de l'uracile, en vue d'évaluer leurs stabilités relatives. Les liaisons hydrogène de type **N—H⋯O** et **O—H⋯N**, responsables de leur activité biologique, ont été mises en évidence. Les résultats ont été comparés aux données

expérimentales, lorsque celles-ci sont disponibles. La confrontation de l'ensemble des résultats à ceux de la littérature, est satisfaisante.

Le premier chapitre sera consacré aux généralités sur les travaux antérieurs ainsi qu'à une brève description de la tautomérie.

Dans le deuxième chapitre nous exposerons nos résultats sur la stabilité relative des 13 tautomères de l'uracile, les grandeurs thermodynamiques (telles que les enthalpies et les énergies libres de Gibbs), les charges partielles atomiques, les potentiels d'ionisation verticale et adiabatique, les enthalpies d'ionisation et de déprotonation, ainsi que sur les polarisabilités dynamiques qui ont été évaluées.

Nous avons élucidé, dans le troisième chapitre, les changements induits dans les structures ionisées des 13 tautomères, quant à leur géométrie et leurs propriétés électriques (moments dipolaires et polarisabilités).

Le quatrième chapitre concerne l'étude spectroscopique des cinq tautomères neutres les plus stables. Leur spectre d'excitation a été établi pour les deux multiplicités de type singulet et triplet, des 10 premiers états les plus bas.

Dans le cinquième chapitre, nous dresserons une analyse vibrationnelle de quelques tautomères.

Dans le sixième chapitre, nous avons effectué une étude sur les 13 tautomères anioniques. Leurs propriétés physico-chimiques, telles que les énergies relatives, les affinités électroniques verticales et adiabatiques, ont été déterminées.

Enfin, nous terminerons par une conclusion puis nous donnerons les perspectives auxquelles ouvre ce travail.

Chimie théorique: méthodes et concepts

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

•Les méthodes quantiques qui décrivent le système étudié par résolution (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron) de l'équation de Schrödinger. Parmi ces méthodes, il faut distinguer celles de type Hartree-Fock (décrites par une fonction d'onde). Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique qui incluent la corrélation dynamique. Les méthodes HF ne comprennent pas de traitement de la corrélation. Cette dernière est ajoutée dans les méthodes Post-Hartree-Fock soit sous la forme d'une perturbation soit d'une interaction de configuration.

Ces modèles nécessitent d'importants temps de calcul, ce qui limite leur domaine d'application actuellement à des systèmes contenant moins d'une centaine d'atomes.

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

A- Les méthodes ab-initio :

A-1 L'équation de Schrödinger :

Considérons un système constitué par **N** électrons positionnés en **{ri},** et **M** noyaux atomiques positionnés en **{R_k}.** En mécanique quantique non-relativiste toute l'information est continue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps :

$$H\ \Psi(\{r_i\},\{R_k\}) = i\hbar\ \frac{\partial}{\partial t}\ \Psi(\{r_i\},\ \{R_k\}) \qquad (1)$$

Ou H est l'Hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'Hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps :

$$(T+U+V+W)\ \Psi(\{r_i\},\{R_k\}) = E\ \Psi(\{r_i\},\{R_k\}) \quad (2)$$

L'énergie cinétique :

$$T = T_e + T_n = \sum_{i=1}^{N} \frac{-\hbar 2}{2me}\ \Delta\ + \sum_{k=1}^{M} \frac{-\hbar 2}{2mk}\ \Delta \qquad (3)$$

L'interaction coulombienne :

$$U = U|(r_i,r_j)| = \sum_{i=1}^{N} \sum_{i<j}^{N} \frac{e2}{|ri-rj|} \qquad (4)$$

L'énergie potentielle :

$$V = v(r_i) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} \frac{-Zk\,e2}{|ri-Rk|} \qquad (5)$$

Ou les **{R_K}** sont les vecteurs-positions des noyaux et **Z_K** leur charges nucléaires

L'énergie potentielle d'interactions inter -noyaux :

$$W = w(Rk, Rl) = \sum_{k=1}^{M} \sum_{k<l}^{M} \frac{ZkZl\ e2}{|Rk-Rl|} \qquad (6)$$

A–2 L'approximation de Born-Oppenheimer:

L'énergie totale pour un état électronique moléculaire est approximativement la somme d'énergies électroniques, vibrationnelle, rotationnelle et transrationnelle.

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans} \qquad (7)$$

L'approximation qui sépare le mouvement électronique et nucléaire est dite : l'approximation **de Born -Oppenheimer** [18]. Elle est de base de la chimie quantique. Cependant elle est fondée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, se déplacent beaucoup plus rapide que ces derniers, leur comportement n'est donc pratiquement pas modifier par les faibles déplacement des noyaux, qu'ils sont considérés comme figés dans leurs positions instantanés, donc les électrons sont considérés qu'ils se déplacent dans un champs du noyaux figés. Le traitement mathématique **Born -Oppenheimer** a indiqué que la véritable fonction d'onde moléculaire est donc en juste proportion rapprochée comme :

$$\Psi(r_i, R_K) = \Psi_{elec}(r_i)\, \Psi(R_k) \qquad (8)$$

Ou :

$\Psi(r_i, R_K)$: est la fonction d'onde totale à N électrons et M noyaux.

Ψ_{elec} : est la fonction d'onde électronique correspondante à un jeu de positions R de noyaux figés. Elle ne dépend pas du mouvement des noyaux, mais seulement de leurs positions.

r est R symbolisant les coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

Si l'on remplace $\Psi(r, R)$ par $\Psi_{elec}(r)\, \Psi_N(R)$ dans **l'équation de Schrödinger (2)**

On obtient :

$$H\{\Psi_{elec}(r)\, \Psi_N(R)\} = (T+V_{ne}+V_{ee})\, \Psi_{elec}(r) + (T_{nn}+V_{nn})\, \Psi_N(R) \qquad (9)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger mène aux fonctions d'onde électroniques.

L'approximation Born-Oppenheimer présente peu d'erreur pour les états fondamentales pour l'électron moléculaire. Les corrections pour les états électroniques existés sont plus grandes que pour l'état fondamental.

A-3 L'approximation de Hartree-Fock :

Cette approximation est très importante car est à la base de presque toutes les méthodes **ab-initio** (basée sur la fonction d'onde). Il n'existe de solutions exactes à l'équation de Schrödinger poly -électronique que pour des systèmes triviaux tel que l'atome d'hydrogène.

Ceci est lié à la complexité intrinsèque des systèmes poly-électroniques et notamment à la présence des termes répulsifs coulombiennes de forme $\mathbf{(1/r_{ij})}$, qui couplent le mouvement des électrons entre eux.

Afin de contourne cette difficulté, Une première approximation consiste à ramener le problème à une seule particule se déplaçant au sein d'un potentiel moyen causé par la présence de ses autres partenaires. La répulsion électron-électron se voit donc incluse comme un effet moyen. Cette approximation est nommée « principe de champ moyen », la méthode (**HF)** tire avantage de cette simplification en l'appliquant aux électrons d'une molécule.

Afin de tenir compte du principe d'antisymétrie imposant à la fonction d'onde **Ψ** de changer de signe au cours de la permutation de deux électrons, une bonne approximation de celle-ci est obtenue sous la forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant est constitué de fonctions mono-électroniques nommées spin-orbitales et s'applique aux systèmes à couche dite « fermée» correspondant au cas où tous les électrons sont appariés. Chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction de spin.

Pouvant prendre deux valeurs opposées : $\boldsymbol{\alpha(s)=1/2}$ et $\boldsymbol{\beta(s)=-1/2}$. La densité de spin étant nulle pour un système à couche fermée, le système est ainsi systématique par rapport à ces deux valeurs ce qui rend possible la description d'une paire d'électrons en fonction d'un même orbitale ϕ_i , de cette manière, le déterminant poly-électroniques associé au système à **N** électrons est constitué de **N/2** orbitales :$\boldsymbol{\{\phi 1\ldots\ldots, \phi i, \phi j, \ldots\ldots\ldots, \phi N/2\}}$.

Sachant que deux spin-orbitales du déterminant comportant la même fonction spatiale possèdent des fonctions de spins différents ; ceci permet donc de vérifier le principe de Pauli, qui postule que deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace. La fonction d'onde poly-électronique s'écrit donc :

$$\Phi_1\ \alpha(1)\varphi_1\ \beta(1)\ldots\ldots\varphi_{N/2}\,\alpha(1)\ \varphi_{N/2}\,\beta(1)\ \Psi(1,..,N) = \frac{1}{N}\varphi_1\alpha\ (N)\ \varphi_1\ \beta(N)\ldots\varphi_{N/2}\alpha(N)\varphi_{N/2}\beta(N) \quad (10)$$

Le formalisme basé sur une telle fonction d'onde **Ψ** est appelé (**HF)** restreint. Le modèle (**HF)** fournit un point de départ, sont pour faire des approximations supplémentaires comme dans le cas des méthodes semi-empiriques, soit pour ajouter des déterminants supplémentaires générant des solutions qui convergent vers une solution aussi proche que possible de la solution exacte de l'équation de Schrödinger électronique.

La théorie **Hartree-Fock** utilise le principe vibrationnel permettant d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle fonction d'onde normalisée et antisymétrique **Ψ** sera toujours supérieure ou égale à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte Ψ_0 d'où $\langle\Psi|H|\Psi\rangle \geq E_0$, E_0 représente la plus basse valeur propre associée à la fonction propre exacte.

Pour un système non dégénéré, l'égalité n'est atteinte que lorsque **Ψ** est indépendante à Ψ_0. L'énergie de la fonction d'onde exacte peut ainsi servir de borne limite inferieur à l'énergie calculée pour n'importe quelle autre fonction d'onde antisymétrique normalisée. Ainsi, le déterminant de Slater optimal est obtenu en cherchant le minimum énergétique et en minimisant le terme $\langle\Psi|H|\Psi\rangle$.

A partir de la fonction d'onde définie en **(11)** on aboutit pour les orbitales à des équations mono-électroniques de la forme :

$$f(v)\ \phi_k(v) = e_k\ \phi_k(v) \qquad v=1,2,\ldots..,N$$

$$f = h + V_{eff} = h + \sum_{j=1}^{m}\{2J - K\} \qquad (11)$$

La position d'un électron et insiste sur le caractère mono-électronique des différents opérateurs. Le terme V_{eff} représente le potentiel moyen dans lequel se déplacent les électrons. Il est constitué d'une somme d'opérateurs de coulomb **J** et d'échange **K** définis comme suit :

$$J_j(\nu)\,\phi_k(\nu)=\left[\int \frac{e^2}{r\nu\mu}|\phi j(\mu)|^2 d\tau(\mu)\right]\phi_k(\nu) \quad (12)$$

$$K_j(\nu)\,\phi_k(\nu) = \left[\phi^* j(\mu)\phi k(\mu)\frac{e^2}{r\mu\nu}\ d\tau(\mu)\right]\phi_j(\nu) \quad (13)$$

L'opérateur de coulomb J_j représente le potentiel lié à la distribution de charge moyenne des électrons. L'opérateur d'échange K_j n'a pas d'interprétation physique au sens classique du terme mais il est présent car les particules élémentaires, telles que les électrons, ne sont pas discernables.

De plus, une partie importante de l'opérateur d'échange sera une correction à l'erreur d'auto-interaction présente dans le terme de coulomb, il sera donc possible d'écrire l'expression de l'énergie électronique en fonction de h, j et K :

$$E^{RHF}=<\Psi_{HF}|H|\Psi_{HF}> =2\ \sum_{i=1}^{N} hii + \sum_{i\neq j}^{N}(2Jij - Kij) \quad (14)$$

Les équations d'**HF** (12) et (13) sont trop complexes pour permettre une résolution directe par des techniques d'analyse numérique. Il est donc nécessaire d'effectuer une transformation supplémentaire qui sera plus adaptée.

Pour ce faire, une nouvelle approximation consiste à exprimer les approximations consiste à exprimer les orbitales moléculaires (OM) comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonctions mono-électronique **(χ_K)** : c'est l'approximation **LCAO** de l'anglais « linear combinaison of atomic orbitals ».

Ces fonctions de base sont en générale centrées sur les noyaux des différents atomes de la molécule. Ainsi, les orbitales peuvent s'écrire sous la forme :

$$\Phi_i = \sum_{i=1}^{m} Cki\,\chi k \qquad i=1,2\ldots, m \quad (14)$$

Le calcul des OM se ramène donc à la détermination des coefficients C_{ki}. Le déterminant de Slater, solution de l'équation à **N** électrons, est construit à partir des **N/2** orbitales de plus basses énergies. A partir de l'équation précédente, il est possible de réécrire l'équation d'HF sous la forme :

$$\sum_{k=1}^{m} Cki\int \chi k*(\mu) f(1)\,\chi\nu(1) dri = e_i \sum\int \chi_k^*\,\chi_\nu(\mu)\,dr_i \quad (15)$$

On aboutit ainsi aux équations de **Roothaan** et **Hall** qui s'écrivent comme suit :

$$\sum_{k=1}^{m} C\nu i(F_{k\nu} - \varepsilon_i S_{k\nu}) = 0 \qquad k=1, 2,\ldots, m \qquad (16)$$

Avec:

$$F_{k\nu} = \int \chi_k^* \, f(1) \, \chi_\nu (1) \, dr_1 \qquad (17)$$

$$S_{k\nu} = \int \chi_k^* (1) \, \chi_\nu (1) \, dr_1$$

La forme matricielle de l'expression (17) devient donc :

$$FC = S C e \qquad (18)$$

Ou chaque élément est une matrice

• e est une matrice diagonale d'énergies orbitalaire ; chacun de ces éléments e_i représente l'énergie orbitalaire d'un électron de l'OM ϕ_i

•F est la matrice de **Fock** représentant l'effet moyen du champ crée par tous les électrons sur chaque orbitale.

•S est la matrice recouvrement.

•C est la matrice constituée des coefficients des orbitales moléculaires sur les fonctions de base.

Etant donné que la matrice de Fock F dépend des coefficients de la matrice C, l'équation (18) n'est pas linéaire et doit être résolue de manière itérative à l'aide de la procédure nommée champ Auto-cohérent ou méthode SCF de l'anglais «self-consistent field ». Lorsque cette procédure converge, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les même orbitales d'où le nom de la technique.

Les solutions produisent un ensemble d'orbitales qui sont, soit occupées, soit vides et le nombre total d'orbitales est égale au nombre de fonction de base utilisées.

La méthode **HF** possède deux variantes :

•L'approche Hartree-Fock restreint ou **RHF** de l'anglais « restricted Hartree-Fock » et

•L'approche Hartree-Fock non restreint ou **UHF** de l'anglais

« unrestricted Hartree-Fock ».

Le premier formalisme est celui qui a été abordé tout au long de ce paragraphe et qui concerne les systèmes à couche **« fermée »,** ce formalisme contraint les spin-orbitales appariées de spins différents à avoir la même partie spatiale.

Le second formalisme concerne les systèmes à couche **« ouverte »** et consiste à traiter indépendamment les orbitales de spin **α** et **β**. Cette approche est plus couteuse en temps de calcul car elle double le nombre d'intégrales à calculer, les orbitales n'étant plus doublement occupées.

Il faut également remarquer que dans le cadre de la méthode **HF**. Les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres et se déplacent chacun dans un potentiel moyen crée par l'ensemble des noyaux et des autres électrons, il n'y a donc pas d'interaction instantanée électron-électron d'où le développement de certaines méthodes pour tenter de remédier à ce problème de manque de corrélation.

A-4 Les méthodes post-Hartree-Fock :

Ces méthodes permettent de traiter les effets de corrélation qui ne sont pas pris en compte dans une approche de type **HF**. Elles se partagent en deux catégories : **les méthodes perturbatives** et les méthodes **multi-configurationnelles**. Selon la méthode, une partie plus ou moins grande de la corrélation pourra être atteinte.

Ces méthodes font appel à une fonction d'onde corrélée, solution du problème à N électrons, qui est décrite sous la forme d'une combinaison linéaire de déterminant de Slater.

La méthode **post-HF** la plus économique est la théorie perturbative de **Mφller-Plesset** et au seconde ordre **(MP_2).** Cette méthode peut être également utilisée à des ordres supérieurs **(MP_3 Mp_4……etc)** qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles ; nous pouvons citer la méthode d'interaction de configuration ou CI de l'anglais « configuration interaction et MCSCF de l'anglais « Multi-configuration self consistent field ».

A-4-1 La méthode perturbative Mφller-Plesset :

La théorie de perturbation **Mφller-Plesset** est souvent appelée **« Many-Body perturbation theory ».** Cette théorie s'applique lorsque l'Hamiltonien du système peut se décomposer en deux termes :

un Hamiltonien d'ordre zéro $\mathbf{H^0}$ dont les fonctions propres $\mathbf{\Psi_i^0}$ sont connues et dont les valeurs propres $\boldsymbol{\varepsilon_i^0}$ ne sont pas trop éloignées des valeurs propres recherchées de **H** et d'un terme perturbatif $\mathbf{l}.V$ supposé petit devant $\mathbf{H^0}$ en mécanique quantique, les méthodes perturbatives peuvent être utilisées dans le but d'ajouter la correction à des solutions utilisant l'approximation des particules indépendantes.

$$\mathbf{H=H_0 + l}.V$$

$$\mathbf{H|\Psi_i^0> = \varepsilon_i^0 |\Psi_i^0>} \qquad \mathbf{i=1,2,\ldots.. , a} \qquad \mathbf{(19)}$$

Les énergies $\boldsymbol{\varepsilon_i^0}$ sont les solutions choisis orthogonales ou non, de l'Hamiltonien non perturbé pour une base complète. **l** est un paramètre déterminant la tailles de la perturbation.

A-4-2 Les méthodes Multi-configurationnelles :

La méthode **HF** détermine, pour une base donnée, une fonction d'onde mono-déterminantale. Pour améliorer le résultat **HF**, il est possible d'utiliser une fonction d'onde contenant plusieurs déterminants. Les méthodes multi-configurationnelles utilisent donc la fonction d'onde **HF** comme point de départ. La forme générale de la fonction d'onde multi-configurationnelles est :

$$\mathbf{\Psi = a_0 \Psi_{HF} + \sum a_i \Psi_i} \qquad \mathbf{(20)}$$

Ou a_0 est en générale proche de 1.

Ces méthodes diffèrent dans leur manière de calculer les coefficients a_i qui pondèrent les kets Ψ_i , a_0 étant déterminé par les conditions de normalisation.

A-4-2-1 L'interaction de configurations :

La méthode la plus complète pour décrire la corrélation électronique est l'interaction de configuration. Elle est basée sur le principe variationnel. Dans cette approche, la fonction

d'onde est décrite comme une combinaison linéaire de plusieurs fonctions déterminantale et les coefficients de cette combinaison sont obtenus en minimisant l'énergie.

$$\Psi_{CI} = a_0 \ \Psi_{HF} + \sum a_i^a \Psi_i + \ \sum a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}$$

(21)

$$\Psi_{CI} = a_0 \ \Psi_{HF} + \sum a_s \Psi_s + \sum a_D \Psi_D$$

Où Ψ_{HF} est la configuration **Hartree-Fock**, Ψ_s et Ψ_D sont respectivement, les excitations simples et doubles. Les électrons des orbitales occupées i et j sont excités dans les orbitales vacantes a et b.

Les OM utilisées pour construire les déterminants de Slater excités sont issus d'un calcul HF et sont conservés par la suite.

Il est possible de ne considérer que les excitations doubles ―calculs **CID** de l'anglais « configuration interaction doubles » ou les excitations simples et doubles- calculs **CISD** de l'anglais « configuration interaction simples and doubles ». On parle alors de méthodes **CI** tronquées car on ne tient compte que des excitations inferieures à un certain seuil.

Cependant, si cette méthode multi-configurationnelles est complète et performante pour la description des systèmes électroniques, elle nécessite des ressources informatiques conséquentes.

Elle est donc peu employée et limitée à de petites molécules en raison du nombre important de déterminants qu'elle génère quelle que soit la taille de la base utilisée. Pour palier à ce problème majeur, des méthodes multi-configurationnelles approchées du type MCSCF ont été développées de façon à restreindre le nombre de déterminants mis en jeu.

A-4-2-2 La méthode de l'espace actif complet : CASSCF

Les méthodes **MCSCF** sont assimilables à des interactions de configuration dans lesquelles, les coefficients pondérant les déterminants tout comme les OM sont optimisés par le principe variationnel. Pour pouvoir appliquer ce type de méthode, il faut effectuer une sélection rigoureuse des déterminants à prendre en compte, afin d'en restreindre

efficacement le nombre et avoir, par la même, une bonne connaissance de la structure électronique du système ainsi étudié.

La méthode **MCSCF** la plus utilisée est la méthode **CASSCF** de l'anglais « complete active space self-consistent field ». Celle-ci consiste à diagonaliser l'Hamiltonien dans un espace de déterminants. Cet espace contient toutes les configurations qui respectent la symétrie et le spin de l'état recherché, issues de la partition suivante des OM :

• **Les orbitales inactives:** ces orbitales sont toujours doublement occupées. Elles seront optimisées mais non corrélées.

• **Les orbitales actives:** leur occupation varie d'une configuration à l'autre (0.1 ou 2 électrons par orbitale). Elles seront à la fois optimisées et corrélées.

• **Les orbitales virtuelles:** ces orbitales ne contiennent jamais d'électrons.

La fonction d'onde est donc construite comme combinaison linéaire de toutes les configurations électroniques obtenues par permutation des électrons actifs entre les orbitales actives choisies.

Il s'agit d'une bonne approximation de la fonction d'onde d'ordre zéro dans le cas de systèmes possédant des niveaux énergétiques quasi-dégénéré, il est à noter que cette approche n'introduit que les effets de corrélation électronique statique et ne permet pas de décrire les effets de corrélation dynamique.

A-5 Formulation de la corrélation électronique :

Une fonction d'onde représentée par un seul déterminant de Slater ne sera jamais égale à la fonction d'onde exacte. Cela signifie donc que la quantité $\mathbf{E_{HF}}$ est nécessairement supérieure à l'énergie exacte de l'état fondamental.

En effet, la théorie **HF** ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. La corrélation entre deux électrons de spins parallèles dite de ''fermi '' est en partie décrite dans les méthodes **HF**.

Outre cette corrélation de ''fermi'', il existe, par ailleurs, la corrélation de coulomb due à la répulsion électronique entre les électrons.

La différence entre les résultats obtenus en **HF** et ceux issus de la solution exacte de l'équation de Schrödinger est appelée énergie de corrélation, définie par :

$$\mathbf{E_{corr} = E_0 - E_{HF} < 0} \qquad \mathbf{(22)}$$

$\mathbf{E_{corr}}$ est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation **HF** et elle est principalement due à la résolution quasi instantanée des électrons dont ne tient pas compte le potentiel effectif **HF**, $\mathbf{V_{eff}}$.

Dans un schéma de ce type, on peut considérer que les électrons sont souvent proches les uns des autres car l'interaction électronique n'est traitée que par des termes moyennes. Le terme de répulsion inter électronique est donc trop grand et l'énergie $\mathbf{E_{HF}}$ est plus grande que l'énergie exacte $\mathbf{E_0}$.

Cet écart pouvant être d'une grande importance, il est nécessaire pour le prendre en compte pour le calcul des propriétés d'un système moléculaire.

Il est utile d'introduire les concepts de corrélation dynamique et de corrélation statique.

•Le terme de corrélation dynamique est employé pour évoquer la répulsion entre deux électrons lors de leurs déplacements respectifs.

• son origine est la répulsion de courte portée de deux électrons, qui entraine leur éloignement l'un de l'autre (c.-à-d. une diminution de l'énergie).

•l'effet est plus marqué pour des électrons de spins opposés car deux électrons de même spin s'évitent déjà en vertu du principe d'antisymétrie.

• le terme de corrélation statique est quant à lui relié à l'existence de déterminants de Slater dégénérés. Cet effet est présent lorsque l'état fondamental d'un système électronique ne peut être décrit par un seul déterminant de Slater, cas rencontré par exemple lors de la séparation dans l'espace d'une paire d'électrons notamment lors de processus dissociatifs entre deux atomes. Un exemple typique en est la dissociation de la molécule de H_2. Ce sont des effets de longue portée.

A-6 Les fonctions de base :

Les méthodes ab-initio permettent d'obtenir des informations à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger sans paramètres de lissage ou de données expérimentales. Cependant, une des approximations inhérentes à ces méthodes consiste en l'introduction d'un ensemble de fonctions de base.

Les orbitales moléculaires **HF** sont définis d'après comme des combinaisons linéaires de fonctions mono-électroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs.

Il y a quatre types de fonction de base également nommées orbitales atomiques communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

- les orbitales de type **Slater** ou **STO** de l'anglais ''Slater type orbitals''
- les orbitales de type **Gaussienne** ou **GTO** de l'anglais ''Gaussian type Orbitals ''
- les fonctions de base numérique
- les ondes planes

Les orbitales de type Slater en coordonnées sphériques, sont de la forme :

$$\mathbf{X_{e,\,n,\,l,\,m}\,(r,\,q,\,j\,) = N\,Y_{l,m}(\,q\,,j\,)\,r^{n-1}\;e^{-\xi\,r}} \qquad \mathbf{(23)}$$

Où **N** est un facteur de normalisation**,** ξ est l'exposant orbitalaire, n, l, m sont les nombres quantiques et $\mathbf{Y_{l,\,m}}$ est une fonction harmoniques sphériques usuelle.

Il est à noter qu'une **STO** ne possède pas de nœuds radiaux comme on pourrait s'y attendre pour la description d'une orbitale atomique. Ces nœuds seront donc introduits par le biais de combinaisons linéaire de **STO**. Ces fonctions présentent une décroissance correcte, de type exponentielle avec **r** et ont un bon comportement prés du noyau ; elles présentent des effets de points traduisant une annulation de leur dérivée à l'origine.

Les orbitales de type gaussienne peuvent être formulées comme suit :

$$\mathbf{\chi_{v}\,(r-R_A) = P\,(r-R_A)\sum d_{pv}\;\;g_p\,(\alpha_{pv}\,,\,|r—R_A|)} \qquad \mathbf{(24)}$$

Ou $\mathbf{g_p}$ et **p(r)** sont définies par :

$$\mathbf{g_p(\alpha,r)= e^{-\alpha r2}}$$

$$\mathbf{P(r) = C\ X^n\ Y^m\ Z^l}$$

Chaque fonction est centrée sur un atome défini par sa position $\mathbf{R_A}$. Elle possède une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques OA correspondant aux solutions des équations **HF** pour les atomes isolés.

La partie angulaire p(r)de la fonction est constituée d'un polynôme de degré variable. Il sera possible de définir des gaussiennes de type : s,p,d..etc. la partie radiale de la fonction est définie, pour sa part, comme une combinaison linéaires de gaussiennes primitives, g_p .

Les différents paramètres nécessaires à l'expression des **GTO**, les coefficients et exposants du polynôme, les coefficients $\mathbf{d_{pv}}$ et les exposants $\boldsymbol{\alpha_{pv}}$ de la contraction sont fixés et définissent la base de travail.

Les bases qualifiées de minimales comportent un nombre de fonctions suffisant pour décrire tous les électrons d'un atome. De manière générale les primitives à petit exposant- qui sont diffuses- ne sont pas contractées tandis que les autres sont réparties dans des contractions, initialement groupées pour reproduire les **STO** on peut ainsi définir les bases suivantes :

• la base single ξ ou **SZ** dans le cas d'une seule contraction.

• la base double ξ ou **DZ** dans le cas de deux contractions.

• la base triple ξ ou **TZ** dans le cas de trois contractions.

•etc.

Par exemple une base **DZ** est construite en doublant le nombre de fonctions de base minimale pour décrire la fonction d'onde avec plus de souplesse et de précision.

On peut également privilégier les orbitales de valences avec des bases split-valence **SV** qui sont construites en augmentant uniquement le nombre de fonctions de la couche de valence et en ne conservant qu'une seule fonction de chaque type de symétrie pour les niveaux de cœur.

Au final, l'ajout de fonctions de polarisation permettra d'accroitre la qualité des résultats : ces fonctions décrivant la distorsion du nuage électronique par rapport à la symétrie sphérique de l'atome.

A partir de là, les bases de pople sont de type split-valence et définies par :

- **n-ij G** pour les bases DZ (pour la valence)
- **n-ijk G** pour les bases TZ (pour la valence)

Ou n est le nombre de primitives pour les orbitales internes et i, j, k sont les nombres de primitives pour les orbitales de valence, l'adjonction de fonction de polarisation amène à une notation du type **: n- i j G******.**

B La théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) :

Dans les dernières années, les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ont gagné une grande popularité. Les meilleures méthodes de DFT réalisent une exactitude sensiblement plus grande que la théorie d'HF. Elles font ainsi en incluant une partie de l'effet de corrélation électronique beaucoup moins couteuse que les méthodes traditionnelles corrélées [19].

Elles sont émergées comme des méthodologies puissantes pour la simulation des systèmes chimiques. Elles sont fondées sur que l'énergie de l'état fondamentale d'un système électronique non dégénéré et les propriétés électroniques correspondantes sont uniquement définies par sa densité électronique ρ [20]. Cependant, bien que le théorème de **Hohenberg-Khon** confirme l'existence d'une fonctionnelle peut relier la densité électronique et l'énergie d'un système, mais la recherche de ces fonctionnelles reste un des buts de la méthode **DFT.**

Ces fonctionnelles divisent l'énergie électronique en plusieurs composants qui sont calculés séparément : l'énergie cinétique, l'interaction électron-électron, la répulsion du coulomb et un terme d'échange-corrélation.

- **Les fonctionnelles traditionnelles**

Une série de fonctionnelles ont été définis pour traité le terme d'échange-corrélation :

•• L'approximation de la densité locale (LDA) : elle dépend seulement de la densité spin-électron et les déterminants de Slater, X_α sont bien connus comme des fonctionnelles locales d'échange, et le traitement de densité-spin locale de VOSKO, WILK et NUSAIR(VWN) utilise la fonctionnelle locale de corrélation.

••L'approximation du gradient généralisé (GGA) : elle dépend de densité **ρ** et de son gradient **Δ(ρ),** elle est appelée aussi l'approximation non locale, la fonctionnelle populaire est celle proposée par Becke dans 1988**(B88),** et la plus utilisée est la fonctionnelle **LYP** (Lee, Yang, Parr) et La combinaison entre les deux fonctionnelles donne **BLYP**.

••Les fonctionnelles hybrides: Ces fonctionnelles d'échange sont combinées de fonctionnelles de corrélation; locale et/ou de gradient généralisé. Les fonctionnelles hybrides les plus populaires sont **B3LYP**et **B3PW91**.

Selon le formalisme de **DFT,** l'énergie électronique **E** est donnée en fonction de la densité électronique **E[ρ],** et une correspondance linéaire existe entre la densité électronique d'un système et son énergie.

B-1 La densité électronique

La densité électronique **ρ (r)** est définie comme l'intégrale multiple des coordonnées de spin de tous les électrons sauf un des variables spatiale. Pour un système comportant **N** électrons **ρ(r)** représente toute la densité électronique à un point particulier dans l'espace **R**

$$\rho(r) = N\int_2^N |\Psi(\vec{r1},\vec{r2},\ldots\ldots,\vec{rN},ms1,\ldots,msN)|^2 d\vec{r2},\ldots..d\vec{rN},\ d\vec{\omega 1},\ldots..,\ d\vec{\omega N}. \qquad (25)$$

La densité électronique est toujours une fonction positive de trois coordonnées spatiales qui disparaît à l'infinie, alors que l'intégrale en tous l'espace donne le nombre totale d'électrons :

$$\bullet \rho(r \to \infty) = 0$$

(26)

$$\bullet \int \rho(r) dr_1 = N$$

Au contraire de la fonction d'onde, la densité électronique est observable et peut être mesurée expérimentalement, par exemple par la diffraction des rayons X.

B-2 Les théorèmes de Hohenberg et Khon

Les théorèmes de **Hohenberg** et **Khon** représentent les piliers théoriques principaux sur lesquels toutes les théories de la fonctionnelle de la densité moderne sont érigées.

B-2-1 le premier théorème de Hohenberg et Khon

Le premier théorème de **Hohenberg-Khon** fournit la preuve argument que : « le potentiel externe $\mathbf{V_{ext}}$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique **ρ (r)**» [21], ceci implique que l'énergie **E** est une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamentale, c.-à-d. pour un potentiel externe donné $\mathbf{E=E_V[\rho]}$ [22] :

$$\mathbf{E= \langle \Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \int V_{ext}(r)\,\rho(r)\,dr + \langle \Psi|T+V_{ee}|\Psi\rangle} \qquad \mathbf{(27)}$$

La preuve est basée et fonctionnées commençant par deux potentiels externes V_{ext} et V'_{ext} qui font partie de deux Hamiltonien qui diffèrent seulement dans le potentiel externe, et qui appartiennent à deux fonctions d'onde différentes d'état fondamentale ; Ψ et Ψ', et correspondants aux énergies de l'état fondamentale ; $\mathbf{E_0}$ et $\mathbf{E'_0}$ respectivement, avec $\mathbf{E_0 \neq E'_0}$

$$\mathbf{\hat{H}= T+V_{ee}+V_{ext} \quad et \quad \hat{H}'=T+V_{ee}+V'_{ext}.}$$

Supposant que les deux fonctions d'onde provoquent la même densité électronique **ρ(r)** :

$$\mathbf{V_{ext} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi \rightarrow \rho(r) \leftarrow \Psi' \leftarrow \hat{H}' \leftarrow V'_{ext}}$$

On doit alors avoir en vertu du principe de variation :

$$\mathbf{E_0 < \langle \Psi'|\hat{H}|\Psi'\rangle = \langle \Psi'|\hat{H}'|\Psi'\rangle + \langle \Psi'|\hat{H}-\hat{H}'|\Psi'\rangle} \qquad \mathbf{(28)}$$

Et parce que les deux operateurs Hamiltonien diffèrent seulement dans le potentiel externe :

$$\mathbf{E_0 < E'_0 + \langle \Psi'|T + V_{ee} + V_{ext} - T - V_{ee} - V'_{ext}|\Psi'\rangle} \qquad \mathbf{(29)}$$

Ce qui rapporte :

$$E_0 < E_0' + \int \rho(r) \{V_{ext} - V'_{ext}\} dr \qquad (30)$$

Répétant les étapes ci-dessus des équations (28) à (30), avec $E'_0 < E_0$ on arrive à l'équation correspondante :

$$E_0' < E_0 - \int \rho(r) \{V_{ext} - V'_{ext}\} dr \qquad (31)$$

Après l'ajout d'équation (30) à l'équation (31), ceci on laisse avec une contribution claire :

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad ou \quad 0<0 \qquad (32)$$

Cette conclusion est la preuve qu'il ne peut pas y avoir deux potentiels externes différents qui rapportent la même densité électronique de l'état fondamentale, ou en d'autre terme, que la densité de l'état fondamentale spécifie uniquement le potentiel externe V_{ext}.

Puisque l'énergie de complète de l'état fondamentale est une fonctionnelle de la densité électronique, ainsi doit être écrire ses différents composants comme suit :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + E_{Ne}[\rho_0] \qquad (33)$$

Il est commode de séparer cette expression d'énergie dans ces parties dont lesquels dépend le système, c.à.d. l'énergie potentielle due à l'attraction de noyau-électron,

$E_{Ne}[\rho_0] = \int \rho_0(r) V_{Ne} dr$, et ceux qui sont universel dans le sens que leur forme indépendante de N, R_A et Z_A :

$$E_0[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{Ne} dr + T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] \qquad (36)$$

Rassemblant ces parties indépendantes du système dans une nouvelle quantité ; la fonctionnelle de Hohenberg-Khon $F_{H\text{-}K}[\rho_0]$,on arrive :

$$E_0[\rho_0] = \int \rho_0(r) V_{Ne} dr + F_{HK}[\rho_0] \qquad (37)$$

Si la fonctionnelle de **Hohenberg-Khon** est alimentée avec une certain densité arbitraire $\rho(r)$, elle tourne en dehors la valeur d'expectation $\langle \Psi | T+V_{ee} | \Psi \rangle$, donc :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Psi | T+V_{ee} | \Psi \rangle \qquad (38)$$

Si ce terme est connu, l'équation de Schrödinger est résolue exactement, et non approximativement.la forme explicite de ces deux termes $\mathbf{E[\rho_{ee}]}$ et $\mathbf{T[\rho]}$ se situent dans l'obscurité, cependant, on peut extraire au moins la partie classique $\mathbf{J[\rho]}$:

$$\mathbf{E_{ee}[\rho]=\frac{1}{2}\iint\frac{\rho(r1)\rho(r2)}{r12}\,dr_1\,dr_2 + E_{ncl}[\rho]}$$

$$\mathbf{=J[\rho] + E_{ncl}[\rho]} \qquad \mathbf{(39)}$$

Ou :

$\mathbf{E_{ncl}[\rho]}$: est la contribution non-classique à l'interaction électron-électron contenant tous les effets de correction self-interaction, d'échange et de corrélation de Coulomb.

$\mathbf{T[\rho]}$ et $\mathbf{E_{ncl}[\rho]}$**,** représentent le défi principale dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

On devrait noter en ce moment que la densité de l'état fondamentale détermine uniquement l'opérateur Hamiltonien qui caractérise tous les états du système, fondamentale et excité. Ainsi, **« toutes les propriétés de tous les états sont formellement déterminées par la densité de l'état fondamentale ».**

B-2-2 Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon :

Jusqu'à ce point on a établit que la densité de l'état fondamentale est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés d'intérêt.

Mais, comment pouvons- nous être surs qu'une certain densité est vraiment la densité de l'état fondamentale que nous recherchons ?, une description formelle pour la façon dont ce problème devrait être abordé a été donnée par le deuxième théorème de **Hohenberg-Khon**.

Ce théorème déclare que $\mathbf{F_{HK}[\rho]}$**,** est la fonctionnelle qui fournit l'énergie de l'état fondamentale du système, elle fournit la plus basse énergie si et seulement si la densité d'entré est la véritable densité de l'état fondamentale ρ_0. Le principe de variation qui en contexte actuel peut être exprimé comme :

$$\mathbf{E_0 \leq E[\rho'] = T[\rho'] + E_{Ne}[\rho'] + E_{ee}[\rho']} \qquad \mathbf{(40)}$$

Rappelons que n'importe quelle densité d'essai **ρ'(r)** définit son propre Hamiltonien **Ĥ'** et par conséquent sa propre fonction d'onde Ψ'.

Cette fonction d'onde peut être prise comme fonction d'onde d'essai pour l'Hamiltonien produit du véritable potentiel externe $\mathbf{V_{ext}}$:

$$\langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = T[\rho'] + V_{ee}[\rho'] + \int \rho'(r)\, V_{ext}\, dr$$

$$= E[\rho'] \geq E_0[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{H} | \psi_0 \rangle \qquad (41)$$

Récapitulons : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $\mathbf{V_{ext}}$ sont déterminées par la densité de l'état fondamentale. En particulier, l'énergie de l'état fondamentale liée à une densité ρ disponible par la fonctionnelle : $\int \rho(r)\, V_{Ne}\, dr + F_{HK}[\rho]$.

Cette fonctionnelle atteint sa valeur minimum en ce qui concerne toutes les densités laissées si et seulement si la densité d'entrée est la densité exacte de l'état fondamentale, c à d, pour $\rho'(r) \equiv \rho_0(r)$.

B-3 Le formalisme de Khon-Sham :

W. Khon et L. Sham ont développé, avec l'introduction des orbitales atomiques, un formalisme qui est la base pour l'application courante de DFT dans le calcul chimique [22]. Ce formalisme rapporte une manière pratique de résoudre le théorème de **Hohenberg-Kohn** pour un système virtuel comportant des électrons n'interagissent pas et ayant une densité globale de l'état fondamentale égale à la densité d'un certain vrai système d'intérêt chimique ou ayant des électrons agissent l'un sur l'autre.

L'approche de **Kohn-Sham** estime que la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un système peut être divisé en deux parties : une partie qui peut être calculé exactement et qui considère les électrons comme des particules non interagissant, et un petit terme de correction tient en compte les interactions électron-électron.

D'après le formalisme de **Kohn-Sham**, l'énergie électronique de l'état fondameé ntale d'un système comportant **n** électrons et **N** noyaux est peut être écrite comme [23] :

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \int \Psi^*_i(r_1)\, \nabla^2\, \Psi_i(r_1)\, dr_1 - \int \frac{Z_\chi}{r_{xi}} \rho(r_1)\, dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r1)\rho(r2)}{r12}\, dr_1\, dr_2 + E^{XC}[\rho]$$

$$= T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \qquad (42)$$

Dans cette équation, Ψ_i **(i=1,2,……, n)** sont les orbitales de **Kohn-Sham.**

Le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons, qui n'interagissent pas, le deuxième terme explique les interactions électron-noyau, et le troisième terme correspond aux répulsions coulombiennes entre toutes les distributions de charge à $\mathbf{r_1}$ et $\mathbf{r_2}$.

Le quatrième et le dernier terme, représente la correction à l'énergie cinétique résultant de la nature d'interaction des électrons, et de toutes les corrections non classique à l'énergie de répulsion électron-électron. Le plus grand défi de DFT set la description de ce terme. La densité électronique de l'état fondamentale ρ(r) à un endroit r peut être écrite comme une somme des carrés des orbitales mono-électroniques [24] (les orbitales de Kohn-Sham), donné par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\Psi i(r)|2 = \rho_{0(r)} \qquad (43)$$

Les orbitales de **Kohn-Sham** sont déterminées en résolvant les équations de **Kohn-Sham.** Celles-ci peuvent être dérivées par l'application du principe de variation à l'énergie électronique **E[ρ],** avec la densité de charge donnée par l'équation (43) :

$$\hat{h}_i \Psi_i(r_1) = \varepsilon_i \Psi_i(r_1) \qquad (44)$$

$\hat{h}_i$ **:** représente l'Hamiltonien de **Kohn-Sham**

ε_i **:** est l'énergie associée à l'orbitale de **Kohn-Sham**

L'Hamiltonien de **Kohn-Sham** peut être écrit comme :

$$\hbar i = -\frac{1}{2}\nabla^2_1 - \sum_{x=1}^{N}\frac{Zx}{rxi} + \int\frac{\rho(2)}{r12}dr_2 + V^{xc}(r1) \qquad (45)$$

Kohn et **Sham** ont abordé ce problème considérant la fonction d'onde est un déterminant singulier de Slater Φ_{SD} construit de **N** spin orbitales. Ce déterminant de Slater introduit la méthode de **Hartree-Fock** comme approximation à la fonction d'onde exacte d'un système fictif construit par **N** électrons sans interaction. Pour ce type de fonction d'onde l'énergie cinétique peut être exactement exprimée comme :

$$T_S = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} < \Phi i|\nabla 2|\Phi i > \qquad (46)$$

Kohn et Sham ont expliqué cela en présentant la séparation suivante du fonctionnelle **F[ρ]** :

$$\mathbf{F\ [\rho\ (r)] = T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)]} \quad \mathbf{(47)}$$

Ou $\mathbf{E_{XC}}$ est l'énergie d'**échange-corrélation**

$$\mathbf{E_{XC}[\rho] \Xi (T[\rho] — T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] — J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}\ [\rho]} \quad \mathbf{(48)}$$

La partie résiduelle de la véritable énergie cinétique, $\mathbf{T_c}$ qui n'est pas couvert par $\mathbf{T_S}$, est simplement ajoutée aux contributions électrostatiques non classiques. En d'autre terme l'énergie d'échange-corrélation est la fonctionnelle dont contient tout qui est inconnu, et qui on ne peut pas manipuler exactement.

$$\mathbf{E[\rho(r)] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{Ne}[\rho]} \quad \mathbf{(49)}$$

Le grand terme inconnu est $\mathbf{E_{XC}}$**,** mais quelle condition doit accomplir les orbitales $\mathbf{\Psi_i}$ afin de minimiser cette expression d'énergie sous la contrainte $\mathbf{\int \Psi_i\ \Psi_i\ dr = \delta_{ij}}$ **?** Les équations résultantes :

$$\mathbf{\left(-\frac{1}{2}\ \nabla^2 + \int \frac{\rho(r2)}{r12}\ dr_2 - \sum_x \frac{Zx}{Rxi} + V_{XC}\right) \Phi_i\ (r_1) = h_{ks} \Phi_i(r_1)} \quad \mathbf{(50)}$$

$$\mathbf{= \varepsilon_i\ \phi_i(r_i)}$$

Avec :

$$\mathbf{V_{XC}[\rho]} = \frac{\delta Exc[\rho]}{\delta \rho} \quad \mathbf{(51)}$$

Si le terme $\mathbf{E_{XC}}$ est connu, $\mathbf{V_{XC}}$ peut être aisément obtenu. L'importance des orbitales de **Kohn-Sham** est qu'ils permettent de calculer la densité à partir de l'équation.

B-4 Traitement de l'échange et de corrélation

Le traitement des équations de **Kohn-Sham** correspond la détermination des coefficients dans une combinaison linéaire des fonctions de base, d'une manière semblable à celle dans les calcules de **Hartree-Fock**. Le choix de la fonction à une grande importance dans les calculs DFT, mais tandis que dans les calculs **HF** le temps est de quatrième puissance $\mathbf{N^4}$, dans les calculs DFT il est de troisième puissance $\mathbf{N^3}$.

L'énergie d'échange-corrélation $\mathbf{E_{XC}\ [\rho]}$ est une somme d'interactions complexes, et il est très difficile de lui donner une forme réaliste. Elle est généralement divisée dans une certaine légitimité en deux termes séparés, un terme d'échange $\mathbf{E^X}$ qui est lié à l'interaction des électrons de même spin, et un terme de corrélation $\mathbf{E^C}$ qui est lié à l'interaction des électrons de spin différents.

$$\mathbf{E^{XC}[\rho]=E^{x}[\rho] + E^{C}[\rho]} \qquad \mathbf{(52)}$$

Ces deux termes $\mathbf{E^X}$ et $\mathbf{E^C}$ sont ils mêmes des fonctionnelles de la densité électronique qui sont connus comme des fonctionnelles d'échange et des fonctionnelles de corrélation, respectivement.

Ces deux derniers sont de deux types : les **fonctionnelles locales** dépondent seulement à la densité électronique **ρ(r),** et **des gradients corrigées** dépondent à la densité électronique

ρ(r)et son gradient $\Delta\mathbf{\rho(r)}$**.** il est important de maintenir que la source principale d'inexactitude dans la **DFT** est normalement un résultat de la nature approximative des fonctionnelles d'échange-corrélation.

B-4-1) L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale constitue l'approche la plus simple pour représenter la fonctionnelle **d'échange-corrélation**. Elle suppose implicitement que **l'énergie d'échange-corrélation à un point quelconque dans l'espace est une fonction de la densité électronique à ce point dans l'espace seulement et peut être indiquée par la même densité électronique d'un gaz uniforme d'électrons.**

B-4-1-i Le modèle du gaz uniforme d'électrons

Est un tel système, dont la seule variable indépendante est la densité électronique [25]. Il suppose que pour un système fictif comportant **N** électrons avec une densité uniforme dans un espace très grand, la répulsion des électrons est exactement contrebalancée par un bain de charges positives. L'énergie totale de ce système fictif est donné par :

$$E[\rho]= T_S[\rho]+\int\rho(r)\, V_{ne}\, dr + J[\rho]+E_{XC}[\rho]+E_b \qquad (53)$$

E_b : est l'énergie électronique du bain de charges positives.

Se réduit de fait que **:**

$$\int\rho(r)\, V_{ne}\, dr + J[\rho] + Eb=0 \qquad (54)$$

A :

$$E[\rho] =T_S[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$$=T_S[\rho] +E_X[\rho] +E_C[\rho]$$

Et on a :

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2}\int [\nabla^2 (r)\, \rho(r)]\, dr$$

$$E_X[\rho]= -\frac{1}{2}\iint \frac{|\rho(r)|2}{r12}| \, dr \qquad (55)$$

Dans ce cas particulier du gaz uniforme d'électrons, l'utilisation des ondes planes

($\Phi_i= A\, e^{-i K r}$) conduit aux valeurs analytiques suivantes :

$T_S[\rho]=C_F \int\rho(r)^{5/3}\, dr$; $C_F=3/10\ (3\pi^2)^{2/3} =2.87/2$

$E_X[\rho]=- C_x \int\rho(r)^{4/3}\, dr$ $C_X =3/4(3/\pi)^{1/3} =0.7386$

B-4-1-ii le modèle de Thomas-Fermi

Thomas et **Fermi** arrivent dans ses travaux à une expression très simple ; pour un système fictif ayant une densité électronique constante, l'énergie cinétique basée sur le modèle du gaz uniforme d'électrons est donnée par :

$$T_{TH}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}(r)\,dr. \qquad (56)$$

Pour un atome l'énergie de **Thomas-Fermi** est donnée par :

$$T_{TH}[\rho(r)] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}(r)\,dr - Z\int\frac{\rho(r)}{r}\,dr + \frac{1}{2}\iint\frac{\rho(r1)\,\rho(r2)}{r12}\,dr_1\,dr_2 \qquad (57)$$

L'importance de cette équation est que l'énergie donnée complètement en fonction de la densité électronique.

La première approximation à l'énergie d'échange était proposée par Dirac en 1930 ; elle était utilisée avec le modèle de Thomas-Fermi :

$$E^{X,Dirac}{}_{LDA}[\rho] = -\,C_X \int \rho^{4/3}(r)\,dr \qquad (58)$$

Avec :

$$C_X = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}$$

Les résultats étaient extrêmement modestes à cause du fonctionnelle d'énergie cinétique du modèle initiale de Thomas-Fermi.

Une application plus générale de **LDA** qui représente la dépendance de spin dans les fonctionnelles **(LSDA)** était proposée par J.C. Slater, cette approche traite les systèmes qui sont soumis à un champ magnétique externe, les systèmes polarisés et les systèmes ayant un important effet relativiste. Dans cette approximation la fonctionnelle d'échange est donnée par :

$$E^{X}_{LSDA}[\rho] = -2^{1/3} C_X \int (\rho_\alpha{}^{4/3} + \rho_\beta{}^{4/3})\,dr \qquad (59)$$

α et **β** sont pour les densités de spin up et de spin down respectivement, pour les systèmes à couche fermées **α** et **β** sont égaux, donc **LSDA** et **LDA** deviennent identiques.

Dans LDA, il est difficile d'obtenir l'énergie de corrélation $\mathbf{E^C}$ séparément par particule. C'est pour ce raison plusieurs formules d'interpolation appropriée sont développées, à partir du modèle d'un gaz uniforme d'électrons, comme celle développée par S.Vosko, L.Wilk, et M. Nusair appelée VWN. Une autre fonctionnelle populaire de corrélation développée par Perdew appelée (PL).

LDA tend à sous-estimer l'énergie atomique de l'état fondamentale et l'énergie d'ionisation, tandis qu'elle surestime typiquement les énergies des liaisons. Elle donne des mauvais résultats pour les systèmes de petite taille, elle s'améliore avec la taille du système. En fait, **LDA** sous-estime typiquement l'énergie d'échange $\mathbf{E_X}$ et surestime l'énergie de corrélation $\mathbf{E_c}$**,** résultant elle donne une valeur acceptable pour l'énergie d'échange-corrélation $\mathbf{E_{XC}}$.

B-4-2 L'approximation du gradient généralisé

Un système réel est très différent d'un gaz uniforme d'électrons, donc il n'obéit pas à l'approximation **LDA**. Une autre approximation était développée pour traiter les systèmes hétérogènes appelée l'approximation du gradient généralisé. Pour cela, l'énergie d'échange et de corrélation dépendent non seulement de densité ρ(r) mais aussi de son gradient $\Delta\boldsymbol{\rho(r)}$**,** et peut être écrit comme :

$$\mathbf{E^{GGA}_{XC}\ [\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \Delta\rho_\alpha, \Delta\rho_\beta)\, dr} \qquad \mathbf{(60)}$$

$\mathbf{E^{GGA}_{XC}}$ est habituellement divisée en deux contributions d'échange et de corrélation :

$$\mathbf{E^{GGA}_{XC} = E^{GGA}_{X} + E^{GGA}_{C}} \qquad \mathbf{(61)}$$

$$\mathbf{E^{GGA}_{X} = E^{LDA}_{X} - \sum \int F(s_\sigma)\, \rho_\sigma^{4/3}(r)\, dr} \qquad \mathbf{(62)}$$

F est le gradient de densité réduit pour le spin **σ**.

$$\mathbf{S_\sigma(r) = |\Delta\rho_\sigma(r)| / \rho_\sigma^{4/3}(r)} \qquad \mathbf{(63)}$$

S_σ est un paramètre d'hétérogénéité. Il assume une grande valeur pas seulement pour un large gradient mais également dans les régions de petites densités, tel que les régions loin des noyaux.

Les petites valeurs de S_σ se produisent pour de petits gradients, typique pour les régions des liaisons, mais également pour des régions de grandes densités.

Le premier classe des fonctionnelles d'échange de **(GGA)** est fondé sur celle de développée par Becke (1988) **B88**, qui est basée sur des procédures numériques convenables impliquant un ensemble de formation moléculaire, sa forme est donnée par :

$$\mathbf{F^B = (\beta S^2_\sigma / 1+6 \beta S_\sigma \sinh^{-1} S_\sigma)} \qquad \mathbf{(64)}$$

β est un paramètre empirique égale à 0.0042ua, déterminé par un ajustement des moindres carrées aux énergies d'échange exactement connues des atomes de gaz rare. Cette fonctionnelle était conçu pour récupérer la densité d'énergie d'échange asymptotiquement loin d'un système fini.

Le deuxième classe des fonctionnelles d'échange qui suive celle de B88, sont P86 développée par Perdew, PW développée par Perdew-Wang et m-PW ; Perdew-Wang modifiée, et celle de Lacks-Gordon1993(LG) qui est l'exécution de Perdew-Wang-Erzerhof (1996) PBE qui elle même une modification de la fonctionnelle P86.

La forme explicite de la fonctionnelle P86 comme exemple est donnée par :

$$\mathbf{F^{P86}=[1 + 1.296\left(\frac{S\sigma}{\sqrt[3]{24\pi^2}}\right)^2 + 14\ \left(\frac{S\sigma}{\sqrt[3]{24\pi^2}}\right)^4 + 0.2\left(\frac{S\sigma}{\sqrt[3]{24\pi^2}}\right)^6]^{1/15}} \qquad \mathbf{(65)}$$

Cette fonctionnelle est basée sur une analyse de l'expansion du gradient du trou d'échange-corrélation autour de sa forme **LSDA**.

•OPTX :

Cette fonctionnelle est une amélioration de la fonctionnelle d'échange de Beck :

$$\mathbf{E^{GGA}_{XC}(\rho, \Delta\rho) = 1.051\ E^{LDA}_X - \int F^{OPTX}(S(r))\rho^{4/3}(r)dr} \qquad \mathbf{(66)}$$

Avec :

$$\mathbf{F^{OPTX}(S) = 1.43169\left(\frac{gS^2}{1+gS^2}\right)^2 \text{ avec } g=0.006}$$

Les trois coefficients ont été obtenus en reproduisant l'énergie Hartree-Fock de l'état fondamentale des 18 atomes (H-Ar).

•les fonctionnelles de corrélation :

Pour les fonctionnelles de corrélation, plusieurs formulations ont été développée comme, les fonctionnelles de **GGA B88** (Beck 88), PW91 (Perdew-Wang 91) et LYP (Lee-Yang-Parr).

les fonctionnelles méta-GGA:

Une nouvelle classe de fonctionnelles de DFT basée sur l'approximation **GGA** a été développée en incluant des informations additionnelles semi- locale au-delà du gradient de densité de premier ordre contenu dans $\mathbf{GGA_s}$. Ces fonctionnelles sont nommées méta-GGA, elles dépendent explicitement des gradients évolués de densité, ou typiquement de le densité d'énergie cinétique, qui implique des dérivés des orbitales occupés de Kohn-Sham:

$$\tau = \frac{1}{2}\sum|\Delta\phi i|^2 \qquad (67)$$

Le terme d'échange $\mathbf{E^{Mgga}_X}$ peut s'écrire :

$$E^{\,m\,GGA}_X = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{4}\right)^{1/3}\int f(\rho,\Delta\rho,\tau)\,\rho^{4/3}(r)\,dr \qquad (68)$$

elles présentent une amélioration significative de détermination des propriétés, telles que des énergies d'atomisation. Parmi ces fonctionnelles ; **B95, KCIS, TPSS et VSXC.**

B-4-3 les fonctionnelles hybrides

Les méthodes des fonctionnelles de densité hybrides **(H-GGA)** combinent l'échange-corrélation conventionnelle à la méthode **GGA** avec un pourcentage de d'échange Hartree-Fock (ou exacte). Un certain degré d'empirisme est employé en optimisant le facteur de pondération pour chaque

et pour les fonctionnelles mélangées. La quantité exacte d'échange de **Hartree-Fock** est adaptée **semi-empiriquement**.

Ces fonctionnels hybrides ont introduit une amélioration significative aux méthodes $\mathbf{GGA_S}$ pour beaucoup de propriétés moléculaires. Pour ceci elles deviennent un choix très populaire en chimie quantique.

Becke a choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie **d'échange-corrélation**. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par **B3** :

$$E_{XC} = E_{XC}^{LDA} + a_0 (E^{exact}_x - E^{LDA}_X) + a_x \Delta E^{B88}_x + a_c \Delta E^{PW91}_C \qquad (69)$$

Ou les coefficients a_0 , a_x et a_c sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.

E_{XC}^{exact} : représente l'énergie d'échange exacte obtenue à partir d'un calcul **Hartree-Fock**.

Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient a_0 peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. Les deux termes suivants permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation.

L'approximation la plus populaire est celle développée par Lee-Yang-Parr (LYP) plutôt qu'à celle de Perdew et Wang, connue sous le nom de B3LYP :

$$E_{XC}^{B3LYP} = a_0 E_X^{LDA} + (1 - a_0) E^{exact}_x + a_1 \Delta E^{B88}_X + E^{LDA}_c + a_2 (E^{LYP}_C + E^{LDA}_C) \qquad (70)$$

Ou : a_0=0.80, a_1=0.72 et a_2=0.81. Les paramètres a_0, a_1 et a_2 sont des quantités semi-empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules.

Parmi les fonctionnels hybrides de densité, il existe : B3LYP, P3P86, B3PW91, B97-1, B97-2, B98, BH&HLYP, MPW1K, Mpw3LYP, O3LYP et X3LYP.

Les fonctionnelles hybrides méta-GGA

Les méthodes des hybrides **méta-GGA** représentent une nouvelle classe des fonctionnelles de densité, basées sur un concept semblable aux fonctionnelles de **méta-GGA**, et en cours de développement actif. Ces méthodes sont dépendent de l'échange **Hartree-Fock**, la densité électronique et son gradient, et la densité d'énergie cinétique. Parmi ces fonctionnelles qui incluent l'échange-corrélation : **B1B95, PBE1KCIS, MPW1B95, MPW1KCIS, PBE1KCIS, TPSS1KCIS, et TPSSh.**

Ces fonctionnelles représentent une amélioration par rapport aux formalismes précédentes, en particulier dans la détermination des énergies d'atomisation et des sommets de barrière énergétique.

B-5 la performance de quelques fonctionnelles de densité

En particulier, ces dernières années ont été fertiles pour l'apparence des nouvelles fonctionnelles de densité, et La performance de chaque fonctionnelle n'est pas uniforme, selon la propriété étudiée et sur le type de système étudié ; les comparaisons de différents fonctionnelles de densité dans le calcule de plusieurs propriétés d'intérêt chimique généralement sont référé aux paramètres expérimentale :

La géométrie :

- **La longueur de liaison**

Les fonctionnelles de densité : **B3LYP, B3PW91, B3P86, BLYP, BPW91, BP86** ont été évalués par Wang et Wilson avec un ensemble de différents bases dans la description de géométrie moléculaire pour les 17 molécules de premières rangées à couche fermée. En cette étude, la petite erreur signée été obtenue avec **BPW91** avec la base **aug-cc-pV5Z** , suivi par **BP86** et **B3LYP.**

Zhao et **Truhlar** ont évalué l'exécution de 12 fonctionnelles de densité dans la détermination de longueur de liaison considérant le transfert d'hydrogène, le meilleur résultat a été obtenue avec **MPW1K** (avec la base **MG3S**), les fonctionnelles **XB1K, BB1K, MPWB1K** sont également semblent des bons rendus, tandis que B3LYP a donné la plus mauvaise erreur. Riley et al. Ont comparé des fonctionnelles de densité(le spin, **SVWNV**, **BLYP**, **B3LYP** et **c-SVWNV**) avec la base **6-311+G**** considérant les paramètres de 32 petite molécules neutres. B3LYP a donné les meilleures résultats, elle été suivi par c-SVWNV et BLYP.

Dans les méthodes GGA les fonctionnelles ; **BP86, G96LYP, mPWLYP et X3LYP** étaient les plus réussis, tandis que **BB95** est venu parmi les **m-GGA**, et **B97-2** parmi les **H-GGA$_s$. B1B95**, **TPSS1KCIS, TPSSh** sont parmi les meilleures fonctionnelles de **HM-GGA$_s$**.

•• Les angles

A partir des études effectués par **Wang** et **Wilson** sur les fonctionnelles **(B3LYP, B3P86, BLYP, BPW91, B3PW91 et BP86)** dans la détermination des angles des liaisons, les meilleurs résultats ont été établé selon la fonctionnelle **B3LYP** avec la base **au-ccpV5Z**, suivi par **BLYP** et **B3P86**. Dans la comparaison de **Riley** et al des fonctionnelles**(le spin, SVWNV, BLYP, B3LYP et c-SVWNV)**. **c-SVWNV** et **SVWNV** donnent les meilleurs résultats avec la base **6-311+G**.** Autres études sont effectuées par **Riley** et al sur des petites molécules organiques dans le cadre d'évalué la capacité des fonctionnelles de densité à reproduire correctement les géométries, et les meilleurs résultats sont été établées selon **PBE1PBE** avec la base **aug-ccpVQZ**, suivi par **B3P86**.

•• L'énergie de liaison

Schultz et **al** ont effectué des études sur 42 fonctionnelles de densité dans le calcul des potentiels de dissociation des liaisons pour des composés de métaux de transition, les résultats les plus précis sont celles effectués avec : **TPSS1KCIS** suivi par **O3LYP** et **MPW1KCIS** avec les bases **DZQ** et **TZQ. Zhao** et **Truhlar** ont évolué la performance de sept fonctionnelles de densité **(B3LYP,B97-2,BLYP,MO5 ,MPWLYP1M,TPSS et TPSSh)** avec la base **QZVP** dans la détermination des énergies des liaisons des dimères comportant un métal de transition. Globalement, **MO5** donne les meilleurs résultats suivis par **B97-2.**

•• Le potentiel d'ionisation

L'utilisation de la base **MG3S** dans les études effectuées par **Zhao** et **Truhlar** détermine que la fonctionnelle **MPWB1K** est la plus convenable pour analyser le potentiel d'ionisation, suivi par **BB1K** et **MPW1BB95.**

Et dans les travailles de **Riley** et **al** les meilleurs résultats sont obtenus avec **B3LYP** avec la base **6-311+G**,** suivie par **c-SVWNV** et **SVWNV** respectivement. **Schultz** et **al** étaient effectué la performance des fonctionnelles **B1B95**, **O3LYP** avec les base **DZQ** et **TQZ** pour déterminer les potentiels d'ionisation.

Autres études ont été effectuées par **Riley** et al montrent la capacité de la fonctionnelle **B1B95** de donner les meilleurs résultats pour le potentiel d'ionisation.

••La liaison d'hydrogène

A partir des travaux réalisés par **Zhao** et **Truhlar** sur quelques dimères, les fonctionnelles **X3LYP** et **B98** donnent des meilleurs résultats pour analyser la liaison hydrogène. Cependant les études de **Zhao** et **al** prouvent que les fonctionnelles **MPW1B95**, **MPWB1K**, **PW6B95** et **PWB6K** donnent les énergies les plus précises pour les interactions de liaison hydrogène

C-Traitement des états excités

Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TD-DFT)

Il existe un grand nombre d'approches pour essayer d'évaluer les états excités. Parmi ces approches l'utilisation d'une fonctionnelle **d'échange –corrélation** dépendante des symétries du système pour calculer les états excités les plus bas pour chaque classe de symétrie. **La TD-DFT** permet aussi l'étude des systèmes couplés à des champs extérieurs comme des systèmes atomiques soumis à des lasers intenses.

I-1 Introduction

La tautomérie des composées englobe tous les cas où un atome mobile, peut se mouvoir d'un site à l'autre dans une molécule hétéro-atomique. Le type le plus commun implique le transfert de proton entre un atome "d'azote cyclique" et un atome directement connecté au cycle [26]. Ce transfert de proton à travers la liaison hydrogène possède une importance dans les processus physiques, chimiques et biochimiques [27], la raison est qu'il peut engendrer des points de mutation dans la molécule [28] tels que des changements géométriques.

Une liaison hydrogène est une interaction attractive inter ou intramoléculaire entre un donneur de proton A-H et un accepteur de proton B. Par exemple, le complexe A-H…B **[fig2]** possède un pont entre un donneur et un accepteur de proton, où A et B sont deux atomes électronégatifs, tels que l'oxygène, l'azote ou le fluor. Cet atome électronégatif (A) attire le nuage électronique autour de l'hydrogène, et par conséquent une charge partielle positive localise sur l'atome d'hydrogène. La liaison hydrogène est engendrée quant cette forte densité de charge positive attire le doublet électronique libre de l'autre atome électronégatif. Le proton peut quitter leur atome d'origine et il se fixe sur l'atome adjacent. Ce mécanisme donne alors, plusieurs structures.

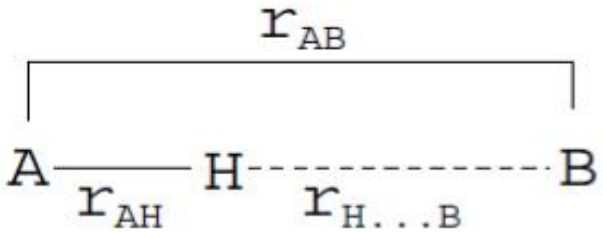
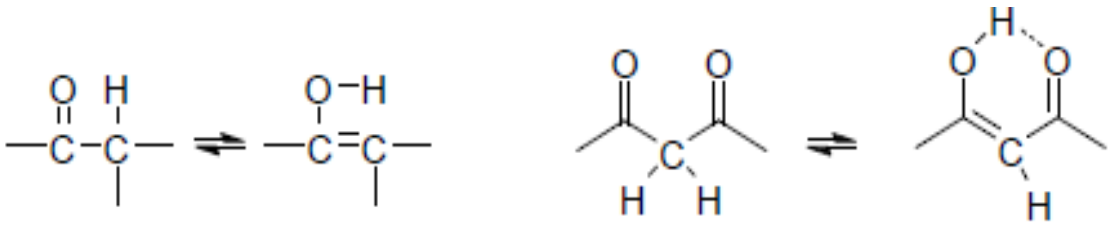


Figure 2: schéma représentatif de la liaison hydrogène.

I-2 Types de tautomérie

I-2-1 La tautomérie prototropique

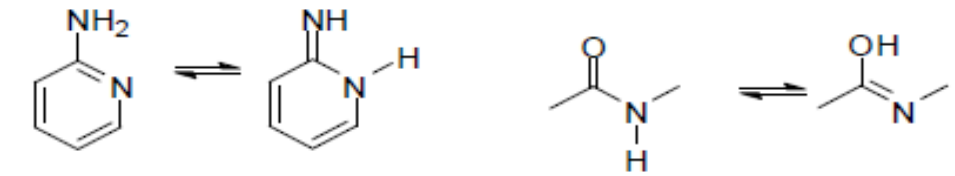
La tautomérie prototropique englobe tous changement de la situation de l'atome H et du double liaison, un exemple de la tautomérie prototropique est celui entre les formes cétone-alcool.



[a] [b]

Donc la tautomérie change la fonction cétone(C=O) à une fonction alcool (O-H) augmentant l'acidité de proton. La forme alcoolique est plus favorable que celle de cétone en [b] à cause de la liaison hydrogène conjuguée.

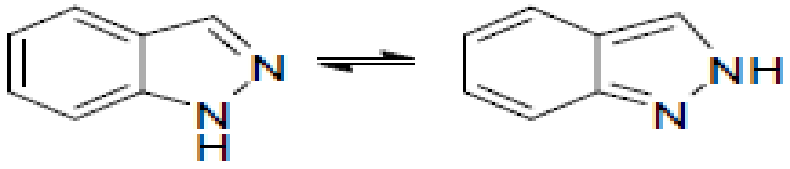
Autres exemples de la tautomérie prototropique présentés avec les processus amine-imine et amide-imide.



amine imine amide imide

I-2-2 La tautomérie annulaire

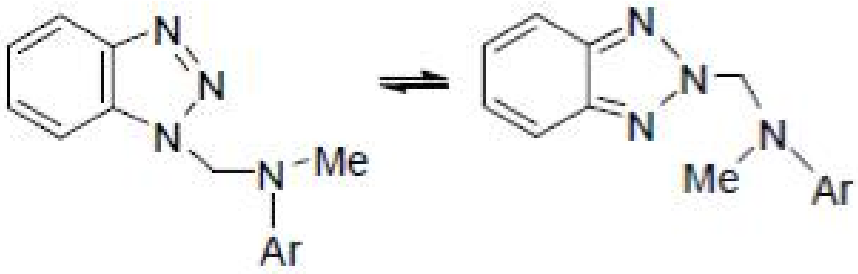
C'est un cas spécial de la tautomérie prototropique, ou l'atome H peut occuper deux ou plusieurs situations dans un système hétérocyclique.



indazole

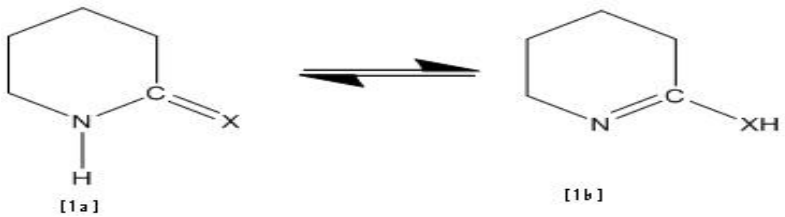
I-2-3 La tautomérie non-prototropique

La tautomérie non-prototropique englobe autres substituant que l'hydrogène comme dans le cas de 1 et 2-(N-N aminométhyle disubstitué) benzotriazoles.



Autre types de tautomérie :

• Un azote annulaire avec un atome adjacent du cycle [1a] ⇌ [1b].



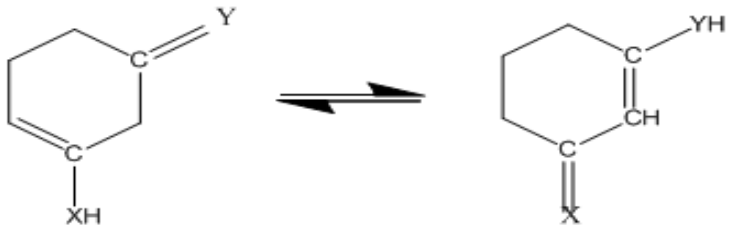
[1a] [1b]

•Un carbone cyclique avec un atome adjacent: [2a] ⇌ [2b].

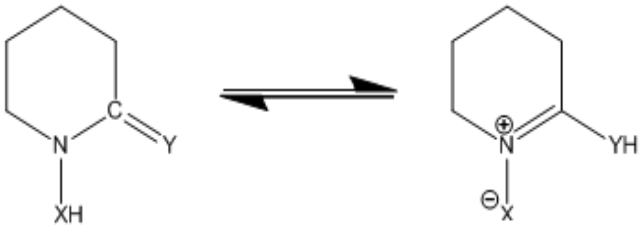
[2a] [2b]

•deux atomes adjacents dans un cycle : [3a] ⇌ [3b], [4a] ⇌ [4b] ou

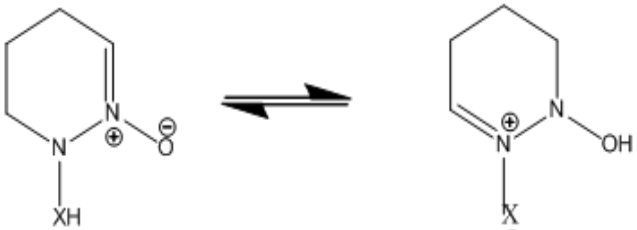
[5a] ⇌ [5b].



[3a] [3b]



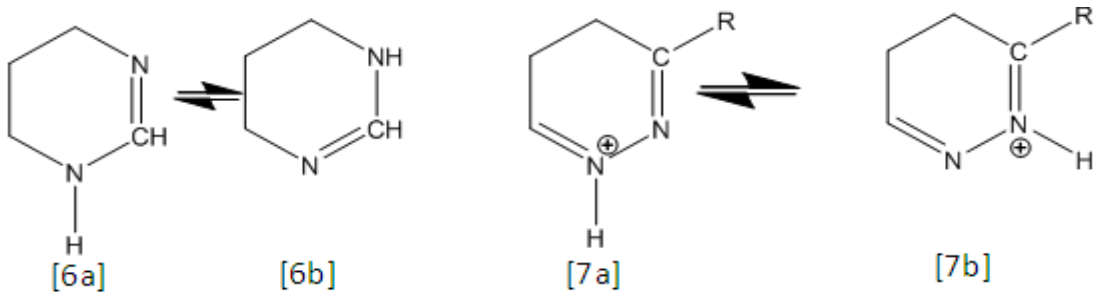
[4a] [4b]



[5a] [5b]

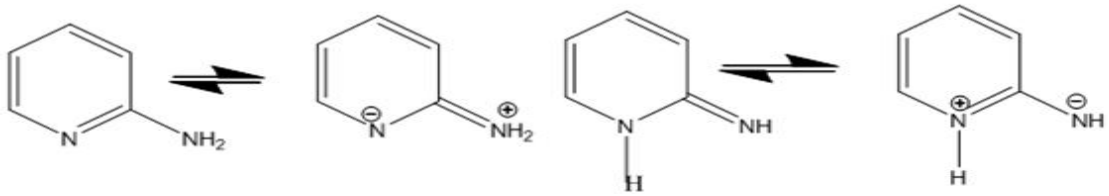
•deux atomes d'azote cyclique: molécule neutre [6a] ⇌ [6b],

molécule chargée [7a] ⇌ [7b].



La tautomérie influe sur le comportement réactionnel des composés [26] ; par exemple ; un amine peut être attaqué par un électrophile au niveau de l'atome d'azote du cycle. Alors que l'imine doit être attaqué par un électrophile au niveau de l'azote

exo-cyclique.

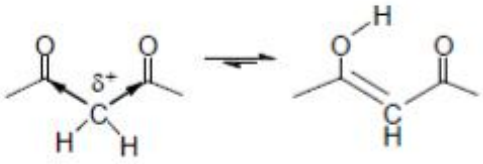


I-3-Quelques effets de la tautomérie sur cétone-alcool

L'acidité du proton lié au carbone α par rapport au groupe C=O est un facteur important dans la tautomérie cétone-alcool [26].

Le solvant polaire est fortement sensible à l'équilibre cétone-alcool [29]. Les solvants polaires généralement favorisent la forme cétone, alors que les solvants apolaires favorisent la forme alcool.

Dans le cas où le proton est lié au carbone α par rapport à deux groupes « C=O », La tautomérie a accompagné par une délocalisation des électrons **π.**



Les doubles liaisons conjugués aident à la stabilisation de forme “alcool“. un autre facteur stabilisant est la formation des liaisons hydrogène intramoléculaire.

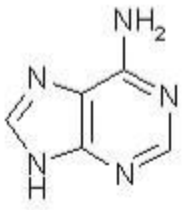
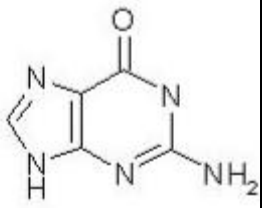
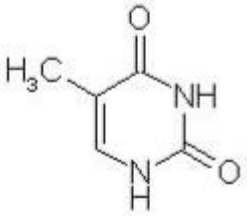
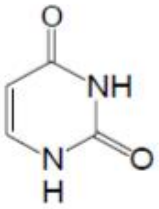
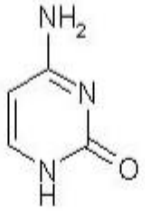
Les deux acides nucléiques, ADN et ARN, sont des macromolécules biologiques dont le but est la conservation et le transfert de l’information génétiques chez la plupart des organismes vivants. Il s’agit respectivement de polymères de désoxyribonucléotides ou de ribonucléotides, reliés entre eux par des liaisons phosphodiester.

L’ADN est constitué de deux brins polynucléotiques reliés par des liaisons hydrogène entre les bases, alors que l’ARN est un simple brin.

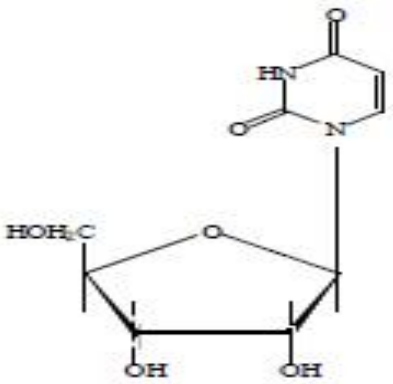
Les différentes bases nucléotides entrant dans la constitution de l’ADN ou de l’ARN sont répertoriées dans le tableau suivant :

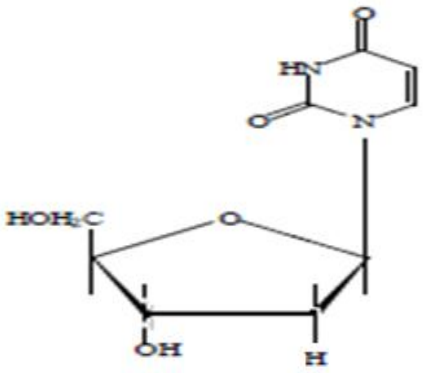
Tableau 1 : les différentes bases azotées.

Bases puriques		Bases pyrimidiques		
Adénine	Guanine	Thymine	Uracile	cytosine

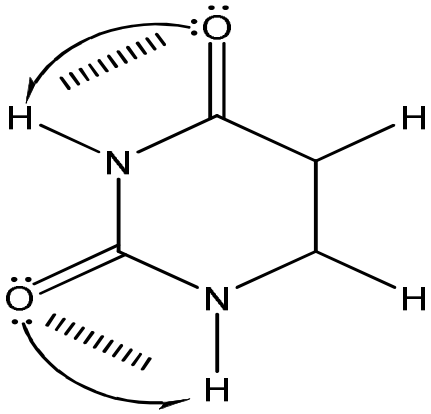
 adénine	 guanine	 thymine	 uracile	 cytosine

L'uracile est une base existé naturellement dans l'ARN alors que dans l'ADN elle est remplacée par la thymine [30]. Cette base est liée avec un ribose ou avec un désoxyribose composant les deux nucléosides; l'uridine et le désoxyuridine successivement.


URIDINE


désoxyuridine

Et à cause du rôle crucial de ces molécules dans la vie biologique, par exemple, ils ont été utilisés pendant plusieurs années dans la thérapie combinatoire pour traiter le « HIV/AIDS » [31, 32], et aussi des états convulsifs dans certain cas d'épilepsie. En plus de ça, la drogue « triacetyleuridine TAU» qui se converti à l'uridine dans le Corps Humain [33]. À cet effet, l'uracile a été étudié par plusieurs méthodes chercheurs en utilisant plusieurs méthodes théoriques.



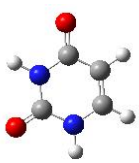
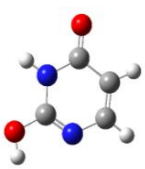
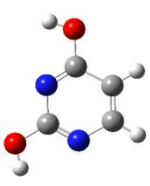
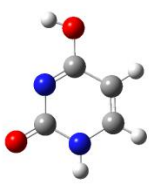
uracile

La base de l'uracile (C4 H4 N2 O2=112g/mol) comporte deux liaisons hydrogènes intramoléculaires et parce que l'atome d'oxygène est plus électronégative que celui d'azote, le proton quitte leur atome d'origine et il se fixe sur l'oxygène, donc cette molécule soumise à plusieurs processus de transfert de proton ceci permet de donner plusieurs formes tautomères à la molécule.

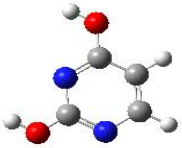
I-4- Tautomérie de l'uracile

Dans ces dernières années, plusieurs efforts ont été effectuées pour l'étude des propriétés des tautomères de l'uracile, ces études impliquent que la forme « 2-4 dioxo » est la plus stable [34]. Et en réalité la tautomérie de l'uracile comporte deux processus différents ; le premier est celui de transfert de proton, alors que l'autre c'est la rotamérisation de la liaison (-OH).

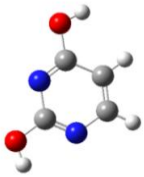
La molécule de l'uracile peut être existé sous 13 formes tautomères possédants structures électroniques et géométries différentes, et en principe peuvent produire des variations importantes dans leurs propriétés physico-chimiques [35].

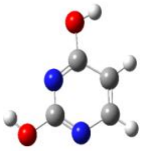
U1



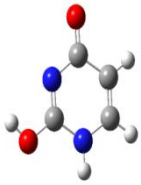
U2



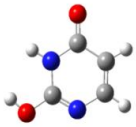
U3



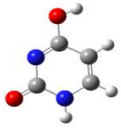
U4



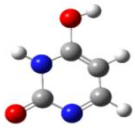
U5



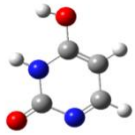
U6



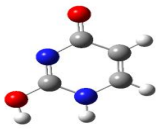
U7



U8



U9



U10

U11

U12

U13

Les 13 tautomères de l’uracile

I-5- Travaux antérieurs

Plusieurs études théoriques ont été effectuées sur la stabilité relative des différents tautomères. Ces études mettent en évidence l'importance accordée à cette molécule dans le fonctionnement de l'ARN/ADN [36].

Le tableau suivant présente l'énergie relative des tautomère.

Tableau2: l'énergie relative des tautomères en (Kcal/mol).

	CCSD(T)b	**MP2b**	**DFT/B3LYPb**
U1	0	0	0
U2	10,2	10,6	11,1
U3	10,8	10,9	12,8
U4	11,6	11,8	12
U5	11,9	12,1	14
U6	16,4	16,7	18,3
U7	16,4	16,7	18,4
U8	18,2	18,7	19,6
U9	18,8	19,3	19,5
U10	19	19,4	19,2
U11	21,5	21,9	21,4
U12	24,8	25,2	24,5
U13	28,9	29,7	30,5

b : [36]

Généralement les tautomères diffèrent légèrement en énergie, et en passant de tautomère le plus stable U1 à celui le moins stable U13 l'énergie relative augmente environ de 30 Kcal/mol.

Les calculs effectués au niveau de **DFT/B3LYP/6-31+G**** suggèrent l'ordre de stabilité décroissant suivant:

U1>U2>U4>U3>U5>U6>U7>U10>U9>U8>U12>U11>U13

Cependant que les méthodes ab-initio (MP2, CCSD(T)) suggèrent que l'ordre de stabilité décroissant :

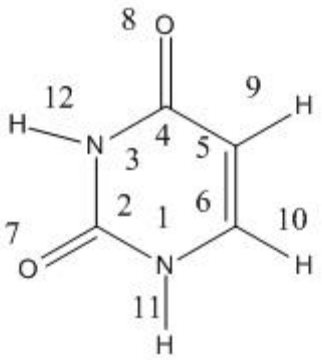
U1>U2>U3>U4>U5>U6>U7>U8>U9>U10>U12>U11>U13

Les géométries des tautomères permettent de suggérer qu'il y'a deux facteurs influant sur la stabilité des tautomères [35]:

••L'attraction entre les liaisons O-H et N-H avec les doublets libres des atomes adjacents d'azote ou d'oxygène.

••La répulsion entre les groupes voisins –OH avec –NH ou –CH.

I-5-1 l'effet de la tautomérie sur les paramètres géométriques de l'uracile



La molécule de l'uracile peut exister en plusieurs formes tautomères diffèrent en positon des protons liés aux atomes d'azote N1 ou N3 ou d'oxygène O7 et O8.

Les deux tableaux suivants présentent les paramètres géométriques ; longueurs de liaison et angles respectivement.

Pour les longueurs des liaisons Le changement le plus significatif est l'élongation de la liaison(C=O) correspond à la formation de la liaison (O-H). La migration du proton correspond à une augmentation de la liaison(C-N). On remarque aussi que la tautomérie brise la double liaison (C5=C6) et forme autres doubles liaisons : entre (N1=C6), (C2=N3) et (C4=C5) dans le cas de U8 et U13. Il y'a aussi une formation d'une nouvelle double liaison entre (C2=N3) correspondante au transfert de proton de N3 vers O7. L'apparence d'une double liaison en plus de celle entre (C5=C6), entre (N1=C2) pour U2 et U9, et entre (N3=C4) pour U4 et U10 et entre (C4=C5) pour U11 et U12.

La tautomérie influe aussi sur les angles internes du cycle particulièrement celles entre C2 et C4 (le groupe carbonyle).

La migration du proton gère à des variations au niveau de la structure de cycle.

Tableau3 : les longueurs des liaisons R en Å des tautomères d'uracile obtenues avec B3LYP/6-31+G* [37].

	U1	**U2**	**U8**	**U4**	**U5**	**U3**	**U12**	**U11**	**Exp.**
N1-C2	1.393	1.302	1.366	1.425	1.329	1.335	1.375	1.382	1.374
N1-C6	1.377	1.376	1.385	1.358	1.343	1.345	1.317	1.313	1.370
N1-H7	1.012	-	1.011	1.013	-	-	-	-	1.002
C2-N3	1.385	1.355	1.288	1.380	1.342	1.335	1.442	1.434	1.381
C2-O8	1.220	1.343	1.348	1.221	1.346	1.345	1.22	1.219	1.219
N3-C4	1.412	1.423	1.413	1.308	1.332	1.330	1.355	1.349	1.380
N3-H9	1.015	1.016	-	-	-	-	1.016	1.016	1.002
C4-C5	1.459	1.449	1.475	1.430	1.400	1.403	1.375	1.376	1.444
C4-O10	1.223	1.224	1.224	1.345	1.346	1.346	1.347	1.347	1.233
C5-C6	1.352	1.365	1.349	1.363	1.389	1.386	1.415	1.419	1.343
C5-H11	1.082	1.083	1.083	1.082	1.083	1.083	1.082	1.084	1.072
C6-H12	1.085	1.087	1.084	1.085	1.088	1.088	1.090	1.091	1.072
H7-O8	-	0.975	-	-	0.973	0.974	-	-	-
H7-O10	-	-	-	-	-	-	0.972	0.971	-
O8-H9	-	-	0.975	-	-	-	-	-	-
H9-H10	-	-	-	0.977	0.975	0.976	-	-	-

Tableau 4: les angles (°) obtenus avec B3LYP/6-31+G* [37].

	U1	**U2**	**U8**	**U4**	**U5**	**U3**	**U12**	**U11**	**Exp**
(C2N1C6)	123.6	115.4	118.4	123.7	114.9	115.3	118.8	118.9	122.0

(C2N1H7)	115.1	-	119.5	115.0	-	-	-	-	115.8
(N1C2N3)	113.1	124.8	125.8	115.6	127.4	127.4	116.0	116.0	115.4
(N3C2O8)	122.7	121.1	112.6	119.0	116.0	117.4	126.5	125.9	122.9
(C2N3C4)	128.0	123.1	119.4	119.9	116.0	115.7	124.0	124.1	120.4
(C2N3H9)	115.6	119.9	-	-	-	-	113.9	116.3	129.3
(N3C4C5)	113.7	111.9	116.2	125.6	122.6	123.2	118.7	119.2	114.1
(N3C4O10)	120.2	119.7	121.1	118.0	117.8	117.5	120.0	113.8	120.5
(C4C5C6)	119.8	120.0	120.4	115.2	115.2	115.2	115.9	115.5	120.7
(C_4C5H11)	118.2	117.8	118.2	121.8	121.7	121.8	121.1	122.3	118.9
(N1C6C5)	121.8	124.8	119.7	120.0	123.8	123.3	126.6	126.4	121.2
(N1C6H12)	115.3	114.6	115.7	116.7	115.7	115.9	115.4	115.6	115.1
(C2O8H7)	-	106.9	-	-	107.4	106.8	-	-	-
(C2O8H9)	-	-	106.4	-	-	-	-	-	-
(C4O10H9)	-	-	-	106.9	107.6	107.2	-	-	-
(C4O10H7)	-	-	-	-	-	-	112.3	110.2	-

I-5-2 L'effet de la tautomérie sur les charges partielles des tautomères

Tableau5 : les charges atomiques de Mulliken des tautomères (calculés avec

CCSD (T), H_mH_n est le proton de (m, n) U.

	H_m	H_n	H_5	H_6	O_7	O_8	N_1	N_3
(1,3)**U1**	0.381	0.393	0.214	0.201	-0.635	-0.602	-0.615	-0.732
(2,3)**U2**	0.415	0.392	0.207	0.180	-0.568	-0.629	-0.489	-0.694
(2,4)**U3**	0.397	0.401	0.204	0.177	-0.553	-0.569	-0.455	-0.563
(1,4)**U4**	0.378	0.405	0.212	0.200	-0.638	-0.554	-0.584	-0.596
(2,4)**U5**	0.392	0.397	0.204	0.177	-0.554	-0.573	-0.413	-0.591
(2,4)**U6**	0.396	0.374	0.181	0.177	-0.549	-0.546	-0.410	-0.545
(2,4)**U7**	0.395	0.372	0.181	0.177	-0.542	-0.535	-0.453	-0.519
(1,2)**U8**	0.380	0.418	0.207	0.196	-0.582	-0.596	-0.574	-0.562
(2,3)**U9**	0.374	0.362	0.207	0.180	-0.533	-0.636	-0.450	-0.682
(1,4)**U10**	0.379	0.368	0.189	0.201	-0.626	-0.512	-0.579	-0.545
(3,4)**U11**	0.392	0.398	0.186	0.175	-0.615	-0.573	-0.437	-0.697
(3,4)**U12**	0.364	0.382	0.207	0.177	-0.625	-0.563	-0.443	-0.696
(1,2)**U13**	0.353	0.367	0.207	0.193	-0.536	-0.578	-0.566	-0.499

Les valeurs de charge partielle de Mulliken des hydrogènes du groupe (-OH) et (-NH) sont positive, ceci renforce la répulsion entre les groupes (-OH) et (-NH) adjacents et déstabilise en plus les deux tautomères U12 et U13.

Les charges partielles des atomes d'oxygène O_8 est plus négatives que celles de l'oxygène O_6.

Tableau6 : Les moments dipolaires des tautomères (en Debye).

	B3LYP/6-31+G[a]**	**MP2/6-31+G**[a]**	**B3LYP/6-31G*[b]**	**PBE0/6-11+(d,p)**	**Exp**
U1	4.66	5.28	4.26	4.56	4.32

U2	3.41	3.87	3.21	3.36	
U3	1.30	1.65	1.05	1.25	
U4	5.06	5.78	4.61	4.98	
U5	2.49	2.49	2.49	2.50	
U6	4.20	4.76	-	4.14	
U7	3.82	4.16	-	3.79	
U8	6.72	7.40	4.61	6.64	
U9	2.37	2.48	-	2.40	
U10	7.93	8.91	-	7.83	
U11	7.46	8.11	5.78	7.38	
U12	6.07	6.45	5.78	6.03	
U13	9.44	9.94	-	9.34	

-a : [35].

-b : [37].

La plus grande valeur du moment dipolaire est obtenue avec la structure U13, alors que U3 possède la plus petite valeur.

Les moments dipolaires calculés au niveau MP2 sont légèrement plus élevés que ceux obtenus avec B3LYP.

Dans le cas du tautomère U1, ce sont les valeurs obtenues en B3LYP qui se rapprochent le plus à la valeur expérimentale, comparativement à MP2 [37].

Tableau7 : les polarisabilités de quelques tautomères en (au).

	α xx (a)	**α xy (a)**	**α yy (a)**	**α zz (a)**
U1	80.2	- 2.3	63.0	23.5

U2	79.6	2.4	65.9	23.4
U3	77.6	0.2	66.3	23.4
U4	79.9	1.1	65.7	23.5
U5	73.5	1.5	70.1	23.4
U8	-	1.1	65.7	23.5
U11	90.7	5.5	77.1	37.7
U12	76.3	2.7	72.0	23.5

-a: [37].

Les polarisabilités expérimentales des tautomères de l'uracile ne sont pas encore connues.

On remarque bien que les polarisabilités selon (xx) sont les plus élevées et la valeur dominante est celle obtenue avec U11, alors que celles obtenus avec (xy) sont les plus petites.

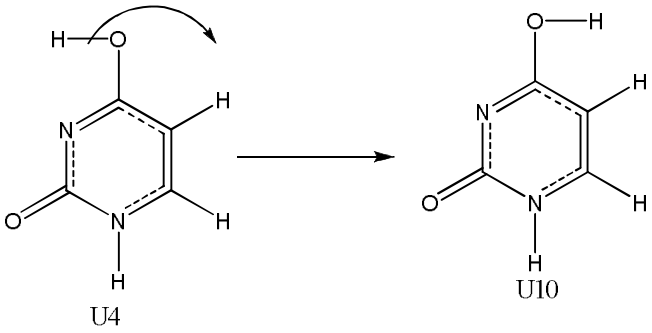


Tableau8: les énergies d'activation des processus de rotamérisation des tautomères d'uracile (en Kcal/mol)/6-31+G**.

	B3LYP[a]	**MP2**[a]	**CCSD (T)** [b]
U5 →U7	8.9	8.5	9.2
U12 →U11	4.9	4.6	4.7
U6 →U7	8.6	8.2	9.0
U3 →U5	8.8	8.3	9.2
U2 →U9	9.4	9.2	9.7
U3 →U6	9.8	9.5	10.3
U8→ U13	10.6	10.9	11.1
U4→ U10	11.5	11.5	12.1

Les énergies d'activation des processus de rotamérisation du groupe (-OH) calculées avec B3LYP sont légèrement plus grandes que celles obtenues avec MP2. Pour les trois méthodes la plus grande énergie d'activation est obtenue avec le processus qui fait passer (U4 →U10), et la plus faible avec le processus qui fait passer (U12→U11).

Tableau9: les énergies d'activation des processus de transfert du proton des tautomères (en Kcal/mol)/6-31+G**.

	B3LYP[a]	**MP2[a]**	**CCSD(T)[b]**
U5→ U9	36.1	37.9	42.8
U6 →U10	34.1	36.1	41.0
U3→U4	33.5	35.6	40.3
U2 →U3	35.6	36.1	40.7
U7 →U12	35.6	37.6	42.6
U5 →U12	38.4	40.0	45.6
U1→ U4	40.8	41.2	46.3
U1→U12	41.9	42.6	47.4
U1→U8	47.2	46.6	51.7

Généralement, les énergies d'activation des processus de transfert du proton sont plus élevées que celles de rotamérisation du groupe (-OH). La rotamérisation serait alors plus probable qu'un transfert de proton.

Les études effectuées par Hu et al. [36] montrent que le transfert de proton intramoléculaire des tautomères de l'uracile est lié à la distance du transfert du proton.

Tableau10: la relation entre l'énergie d'activation de processus de tautomérisation De l'uracile et la distance du transfert du proton.

	MP2 (Kcal/mol)	La distance de transfert (A°)
U1 →U2	42.6	0.957

U1→ U4	41.2	0.955
U1→ U8	46.6	1.020
U2 →U3	36.1	0.900
U9 →U5	32.2	0.833
U4 →U3	35.1	0.886
U10 →U6	34.1	0.877
U12→ U7	33.2	0.876
U11 →U5	29.5	0.812

On remarque bien que l'énergie d'activation la plus élevée pour le processus de rotamérisation est correspond à la plus grande distance avec le processus (U1→U8), cependant la petite valeur correspond à la plus petite distance avec le processus (U11→U5).

II -1-Introduction

Dans ce chapitre on présente notre étude sur la stabilité relative des tautomères de l'uracile neutres et cationiques, et pour cet objectif nous avons effectués un calcul d'optimisation et de fréquence pour chaque tautomère neutre et cationique au moyen de la méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité **(DFT)** au moyen de la fonctionnelle **PBE0** avec la base **6-311+G (d, p).** Pour les cations, on utilise l'option **unrestricted** (**UPBE0**) c. à. d à couche ouverte, les résultats sont comparés avec ceux obtenus précédemment. Nous avons effectué aussi au même moyen de calcul un scan pour le processus de la tautomérie qui détermine que ce dernier se déroule avec un état de transition. Par ailleurs, et pour chaque tautomère neutre ou cationique, les grandeurs thermodynamiques telles que les enthalpies et les énergies libres de Gibbs, aussi les potentiels d'ionisation et les polarisabilités dynamiques des tautomères neutres ont été évalués. Les liaisons hydrogènes intramoléculaires de type **N—H…O** et **O—H……N**, responsable de l'activité biologique des différents tautomères ont été mises en évidence. Nous présentons, pour chaque espèce considérée, l'énergie au point zéro. Nous présente aussi l'enthalpie de déprotonation en position **1** et **3** de la forme la plus stable. Tous les calculs ont été effectués au moyen de programme **Gaussian03**.

II-2 Résultats

II-2-1 La stabilité des tautomères de l'uracile

Tableau 11: Energies relatives de tautomères neutres et cationiques en (Kcal/mol).

	Tautomères neutres					**Tautomères cationiques**				
	ΔE	**ΔEPZ**	**ΔE ther**	**ΔH° ther**	**ΔG°**	**ΔE**	**ΔEPZ**	**ΔE ther**	**ΔH° ther**	**ΔG°**
U1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U2	11,4	10.60	11.16	11.10	11.35	1.88	1.8260	1.74	1.74	2.00
U3	12,9	12.36	12.86	12.80	13.24	10.35	10.52	10.42	10.42	10.68
U4	12,2	11.42	11.98	11.90	12.11	6.78	6.40	6.32	6.32	6.56
U5	14,2	13.49	13.99	13.99	14.30	11.16	11.23	11.15	11.16	11.36
U6	18,5	17.69	18.26	18.17	18.51	17.63	17.77	16.31	10.04	18.19
U7	18,6	17.75	18.26	18.26	18.52	17.19	17.78	17.90	17.27	19.15
U8	19,8	18.82	25.60	19.45	19.39	13.99	13.83	13.66	13.66	14.13
U9	19,9	18.57	19.32	19.25	19.07	9.72	9.36	9.35	9.35	8.40
U10	19,4	18.32	19.01	19.01	18.89	13.87	13.21	13.19	13.19	13.25
U11	21,9	20.58	21.27	21.20	21.14	11.23	10.61	10.62	10.61	10.72
U12	24,9	23.40	24.22	24.22	23.84	12.86	12.21	12.22	12.21	12.30
U13	30,8	18.76	19.32	19.45	19.39	25.10	20.71	20.70	20.08	21.33

Nos résultats de calculs DFT/PBE0/6-311+G(d,p) suggèrent que l'ordre de stabilité des tautomères neutres décroit comme suit:

U1> U2> U4 ≈ U3> U5> U6> U7> U10> U8 ≈ U9> U11> U12> U13.

Cet ordre de stabilité relative est en accord avec les résultats théoriques présentés précédemment, sauf pour U8 et U9 pour lesquels, l'ordre est inversé comparativement avec celui obtenu avec B3LYP/6-31+G**. Il est de même pour U11 et U12.

Cet ordre est en accord avec celui obtenu au niveau de calcul ab-initio (CCSD(T), MP2), à l'exception des tautomères U3 et U4 pour lesquels l'ordre est inversé.

Pour les formes neutres, la correction de l'EPZs stabilise les tautomères de l'uracile, stabilise l'énergie relative de **« U1 »** par 0.8 Kcal/mol. Ces corrections de l'EPZ_s ne changent pas l'ordre de stabilité, sauf pour celui de U_8 et de U_9 qui s'inversent. Il semble que le tautomère U_{13} est très proche en énergie de U_8. De même pour l'énergie thermique, l'enthalpie thermique et l'énergie libre de chaque tautomère neutre, elles stabilisent légèrement les formes tautomères. Et de même pour les tautomères cationiques, la correction de l'EPZ stabilise légèrement les formes tautomères.

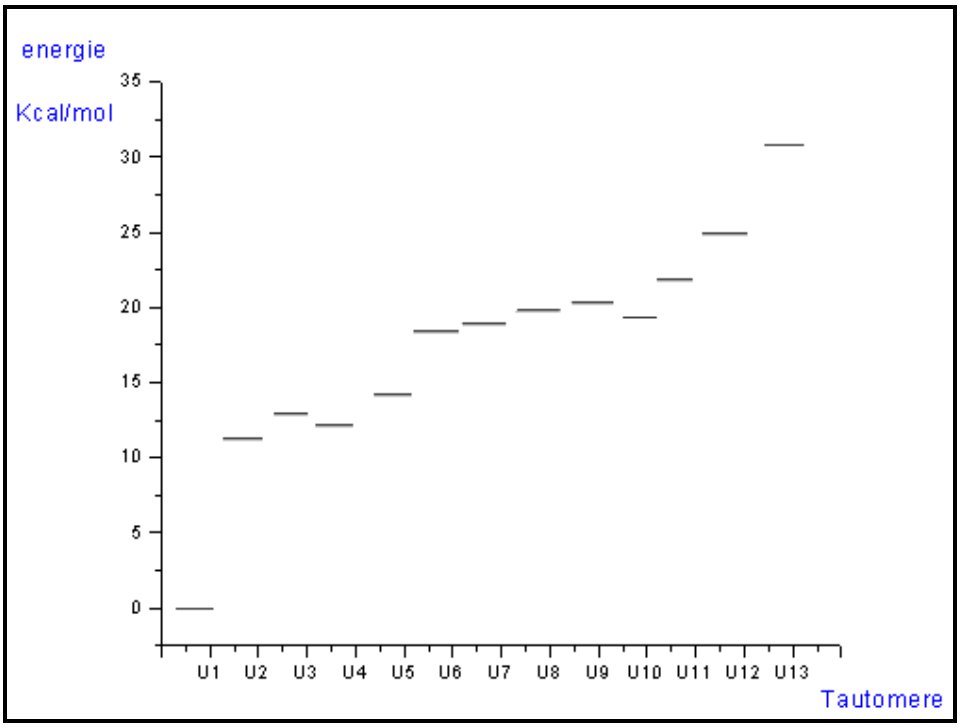


Figure3: Schéma représentatif de stabilité relative des tautomères.

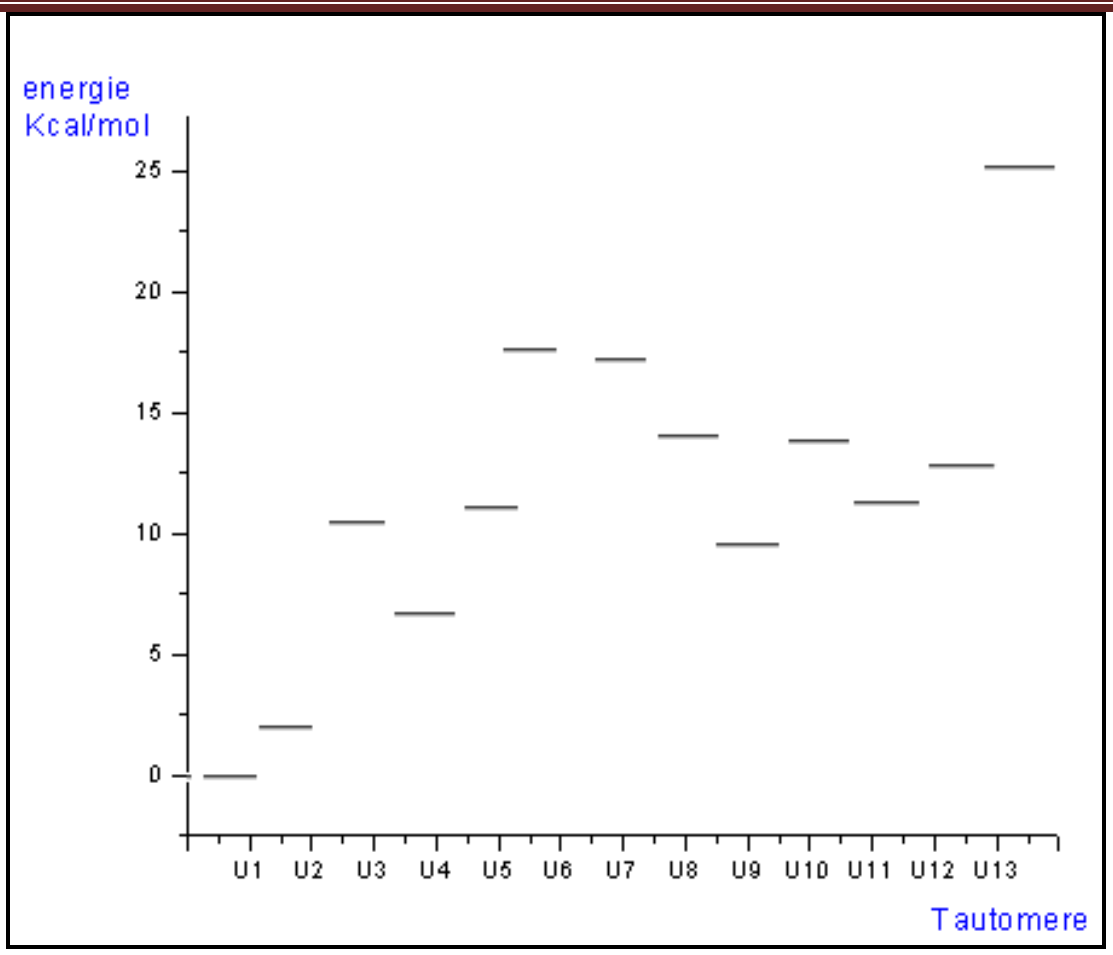


Figure 4: Schéma représentatif de la stabilité relative des tautomère Cationiques

Tableau12 : les charges de Mulliken des tautomères neutres.

	N1	**C2**	**N3**	**C4**	**C5**	**C6**	**O7**	**O8**	**H9**	**H10**	**H11**	**H12**
U1	-0.41	0.41	-0.47	0.12	0.098	-0.12	-0.35	-0.33	0.170	0.17	0.35	0.361
U2	-0.26	0.30	-0.38	0.075	0.099	-0.20	-0.24	-0.35	0.163	0.16	0.306	0.346
U3	-0.2	0.12	-0.25	-0.007	0.149	-0.22	-0.23	-0.23	0.157	0.156	0.288	0.287
U4	-0.33	0.27	-0.30	0.014	0.113	-0.13	-0.36	-0.20	0.164	0.164	0.337	0.285
U5	-0.16	0.12	-0.27	-0.083	0.15	-0.17	-0.23	-0.23	0.157	0.158	0.283	0.28
U6	-0.2	0.16	-0.21	-0.15	0.20	-0.22	-0.22	-0.19	0.139	0.154	0.287	0.255
U7	-0.2	0.2	-0.22	-0.22	0.204	-0.17	-0.23	-0.20	0.139	0.159	0.288	0.256
U8	-0.32	0.27	-0.26	-0.001	0.078	-0.16	-0.25	-0.33	0.166	0.161	0.338	0.308
U9	-0.23	0.26	-0.35	0.044	0.096	-0.15	-0.20	-0.36	0.163	0.163	0.267	0.304
U10	-0.32	0.30	-0.25	-0.12	0.15	-0.12	-0.35	-0.16	0.147	0.163	0.336	0.249
U11	-0.20	0.28	-0.41	-0.08	0.197	-0.15	-0.34	-0.22	0.141	0.161	0.283	0.349
U12	-0.20	0.27	-0.40	-0.003	0.149	-0.14	-0.35	-0.21	0.16	0.163	0.267	0.313
U13	-0.30	0.25	-0.24	0.054	0.067	-0.18	-0.20	-0.32	0.166	0.159	0.298	0.256

Le déplacement du proton provoque un processus de transfert de charge. A partir des charges de Mulliken présentés dans le tableau précédent, on remarque l'effet de transfert de proton sur les charges partielles atomiques.

Pour le tautomère U1, une charge partielle négative (-0.411 ua) localise sur l'atome d'azote N1. Cette charge est deux fois augmentée pour: U2, U3, U5, U6, U7, U9, U11et U12. Pour les tautomères: U4, U8, U10 et U13, une charge partielle négative

(-0.33, -0.32, -0.32, -0.30) localise sur l'atome d'azote N1. Le carbone C2 est l'atome le plus chargé positivement pour U1, cette charge est quatre fois réduite pour les tautomères: U3, U5, U6, U7 et U8.

Pour les autres tautomères (U2, U4, U9, U10, U11, U12, U13), cette charge est légèrement diminuée.

L'atome d'azote N3 est l'atome le plus chargé négativement pour les tautomères U1, U2, U3, U5, U11et U12.

Une charge partielle positive localisée sur le carbone C4 a été observée pour les tautomères (U1, U2, U4 et U9) alors que cette charge est négative pour les autres tautomères (U3, U5, U6, U7, U8, U9, U10, U11, U12 et U13).

La tautomérie n'a pas un effet remarquable sur la distribution de charge partielle sur le carbone C5 chargé positivement et sur le carbone C6 chargé négativement pour tous les tautomères.

L'atome d'oxygène O7 est plus chargé négativement que O8 pour la forme la plus stable U1, ce qui est convenable avec les travaux expérimentaux en [38], qui montrent que lorsque la forme U1 est éjectée par un proton, ce dernier se fixe sur O7. Cette charge augmente lorsque le proton se fixe sur l'oxygène.

Pour H11 et H12, la charge partielle positive diminue légèrement lorsque le proton lié à l'atome d'oxygène.

II-2-2 Le potentiel d'ionisation

Le potentiel d'ionisation d'une molécule neutre est l'énergie nécessaire pour arracher un électron de la molécule [39].

Nous présentons, dans cette partie, les potentiels d'ionisation adiabatique (PI_a) et verticale (PI_v) des tautomères. Les résultats obtenus son consignés dans le Tableau suivant et représentés dans la Figure 5.

Tableau13: Potentiels d'ionisation adiabatique et verticale en (eV) des tautomères de l'uracile.

	U1	**U2**	**U3**	**U4**	**U5**	**U6**	**U7**	**U8**	**U9**	**U10**	**U11**	**U12**	**U13**
PI_{ad}	7.23	6.91	7.14	7.05	7.13	7.20	7.18	7.03	6.88	7.04	6.87	6.82	7.03
PI_{Ver}	7.54	7.10	7.35	7.16	7.35	7.39	7.38	7.19	7.10	7.15	6.99	7.40	7.20

Ils semblent que les potentiels d'ionisation adiabatique sont légèrement plus bas que ceux de l'ionisation verticale.

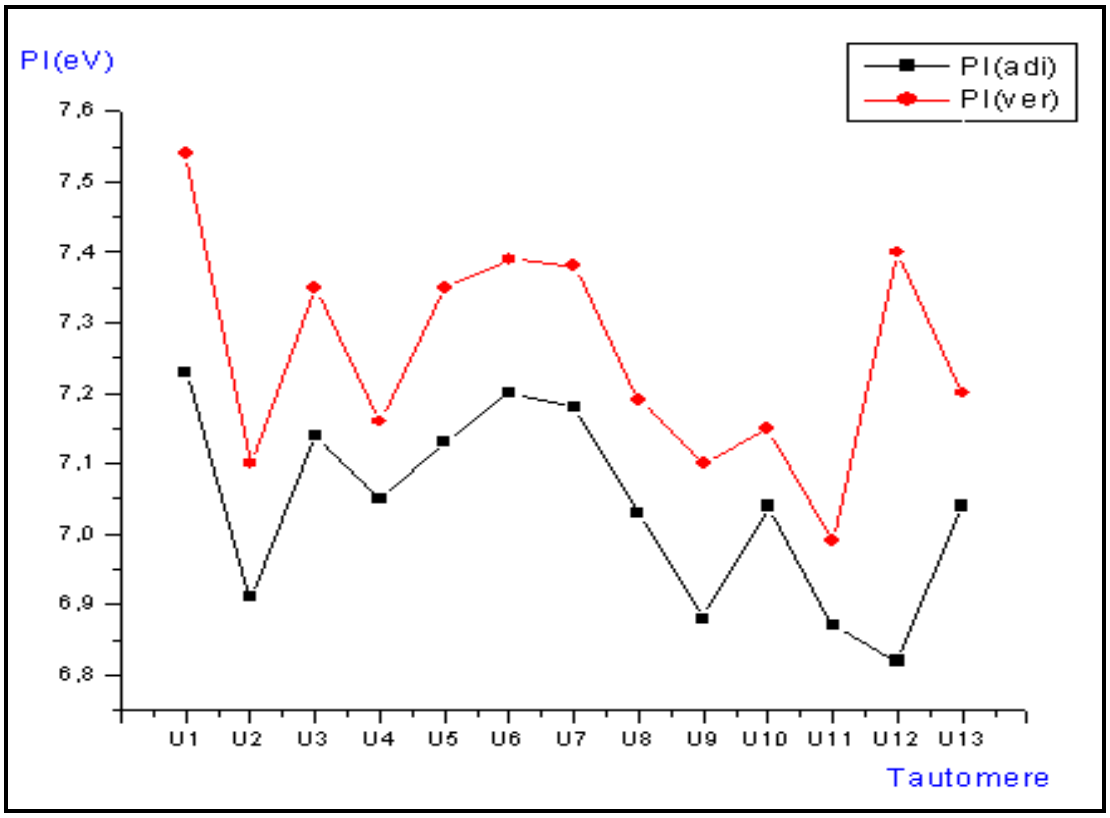


Figure 5: diagramme de PI verticale et adiabatique des tautomères de l'uracile.

Nous avons par ailleurs déterminé le Gap **HOMO – LUMO**. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau suivant. Cette grandeur énergétique sert à caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule. Une molécule ayant un gap faible est plus polarisable et généralement elle est associée de haute réactivité chimique, stabilité cinétique basse et aussi appelée molécule molle [38].

Tableau14: les gaps des tautomères de l'uracile exprimé en (eV).

	E(HOMO)	**E(LUMO)**	**Gap**
U1	-5.88	-1.13	4.75
U2	-5.60	-1.02	4.57
U3	-5.83	-0.83	5.00
U4	-5.64	-1.17	4.47
U5	-5.82	-0.85	4.97
U6	-5.87	-0.83	5.03
U7	-5.86	-0.84	5.015
U8	-5.62	-0.77	4.84
U9	-5.60	-1.06	4.53
U10	-5.64	-1.20	4.45
U11	-5.49	-1.16	4.32
U12	-5.47	-1.19	4.27
U13	-5.58	-0.82	4.76

Par la suite, nous avons effectué un calcul de Scan pour le tautomère le plus stable U1, au niveau de calcul DFT/PBE0/6-311+G (d,p). Au vu des résultats obtenus, nous pouvons constater que le transfert de proton se déroule avec la présence d'un état de transition, du fait que le calcul de fréquences a donné une seule fréquence imaginaire importante, valant -1839.29 Cm^{-1}. Cette fréquence correspond bien au déplacement des atomes concernés. En ce qui concerne l'état de transition ET1, il a été validé par un calcul IRC. Les résultats sont reportés sur le diagramme 3. Il est à noter que ce processus est endothermique.

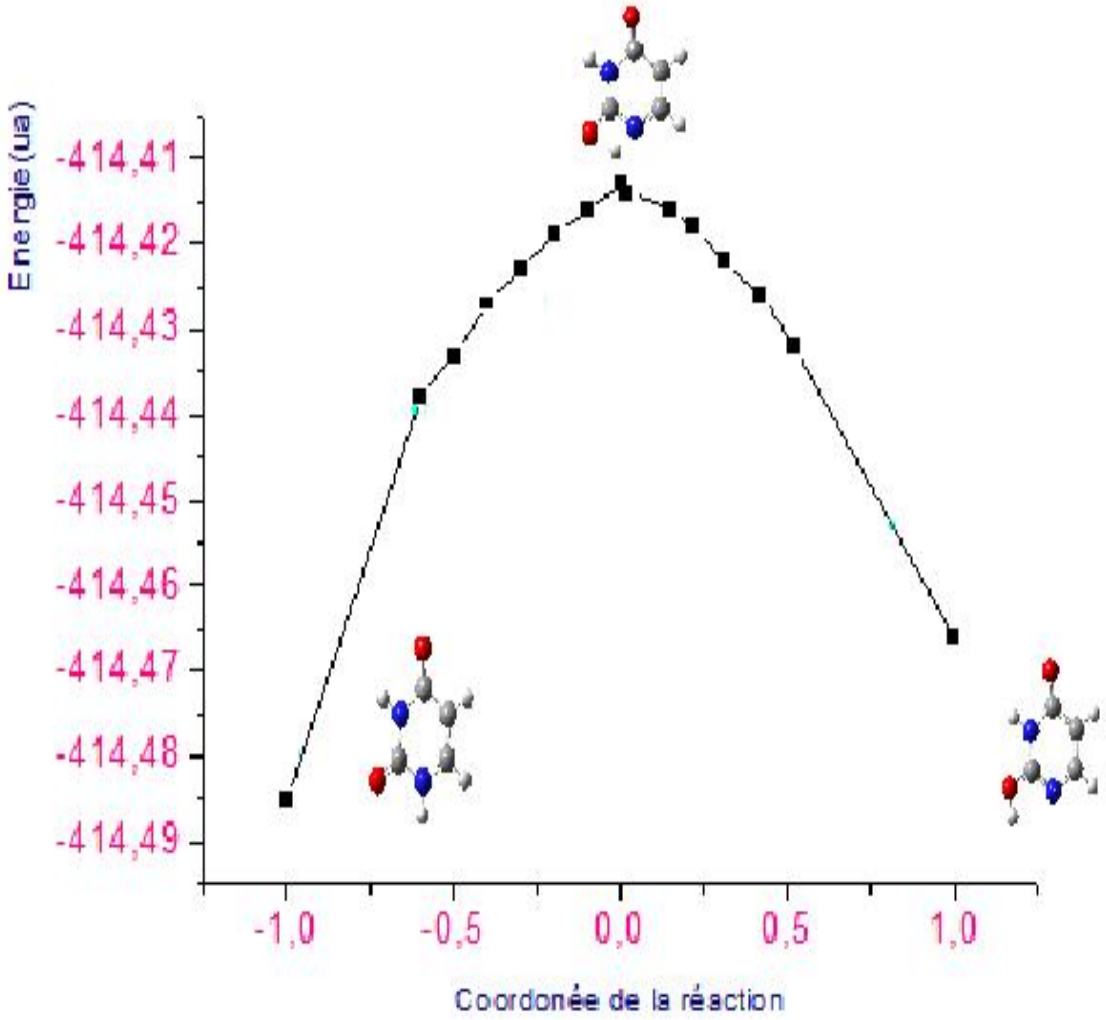


Figure 6: profil énergétique de l'ET passant le tautomère U1 au tautomère U2.

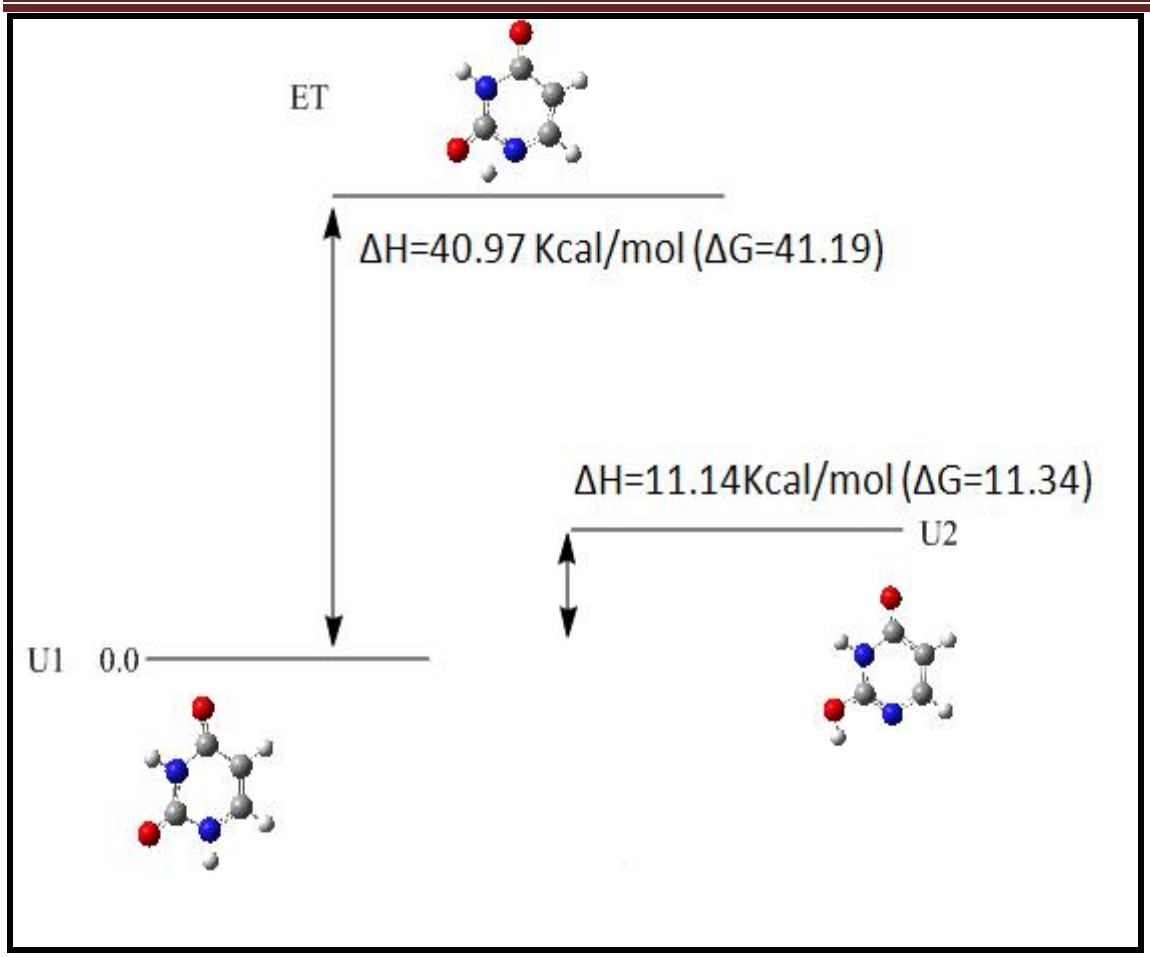


Figure 7: diagramme énergétique de processus U1→ U2.

Un second calcul de scan a été aussi effectué pour les atomes H12 et O8. Il a donné une seule fréquence imaginaire importante, valant -1851.19 Cm^{-1}. En ce qui concerne l'état de transition ET_2, il a été validé par un calcul IRC. Les résultats sont portés sur la Figure9. Il est à noter que ce processus est endothermique.

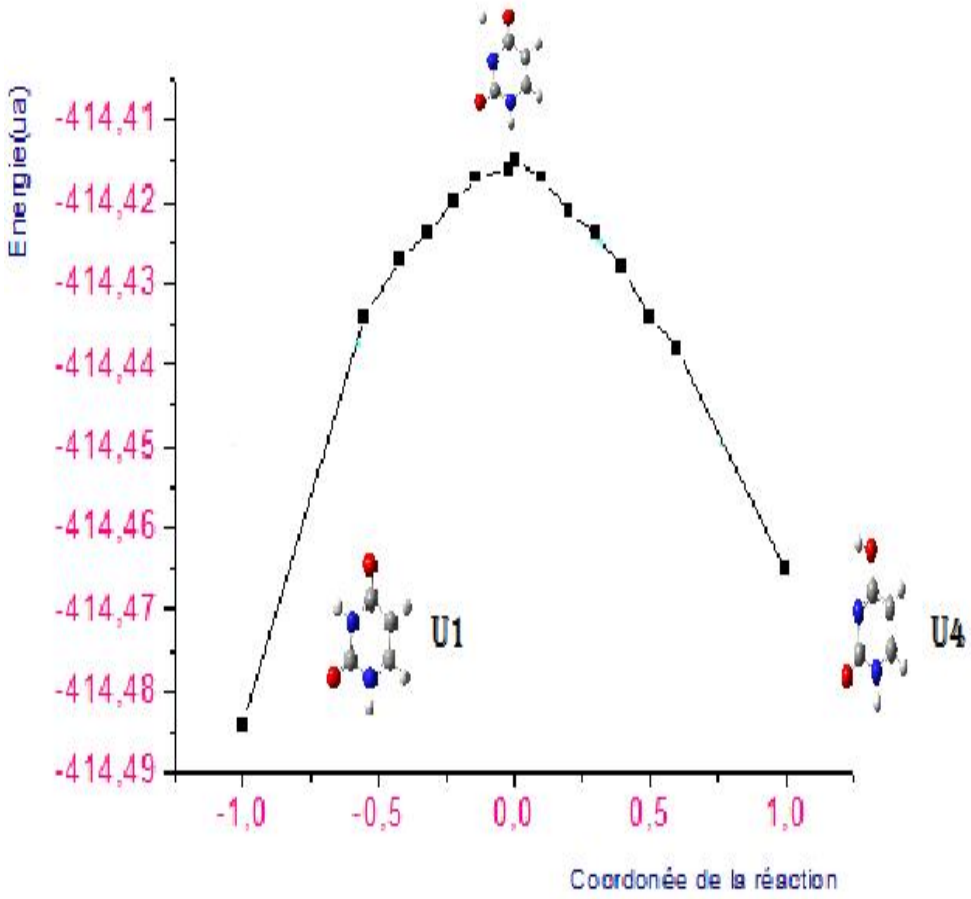


Figure 8: profil énergétique de l'ET passant le tautomère U1 au tautomère U4.

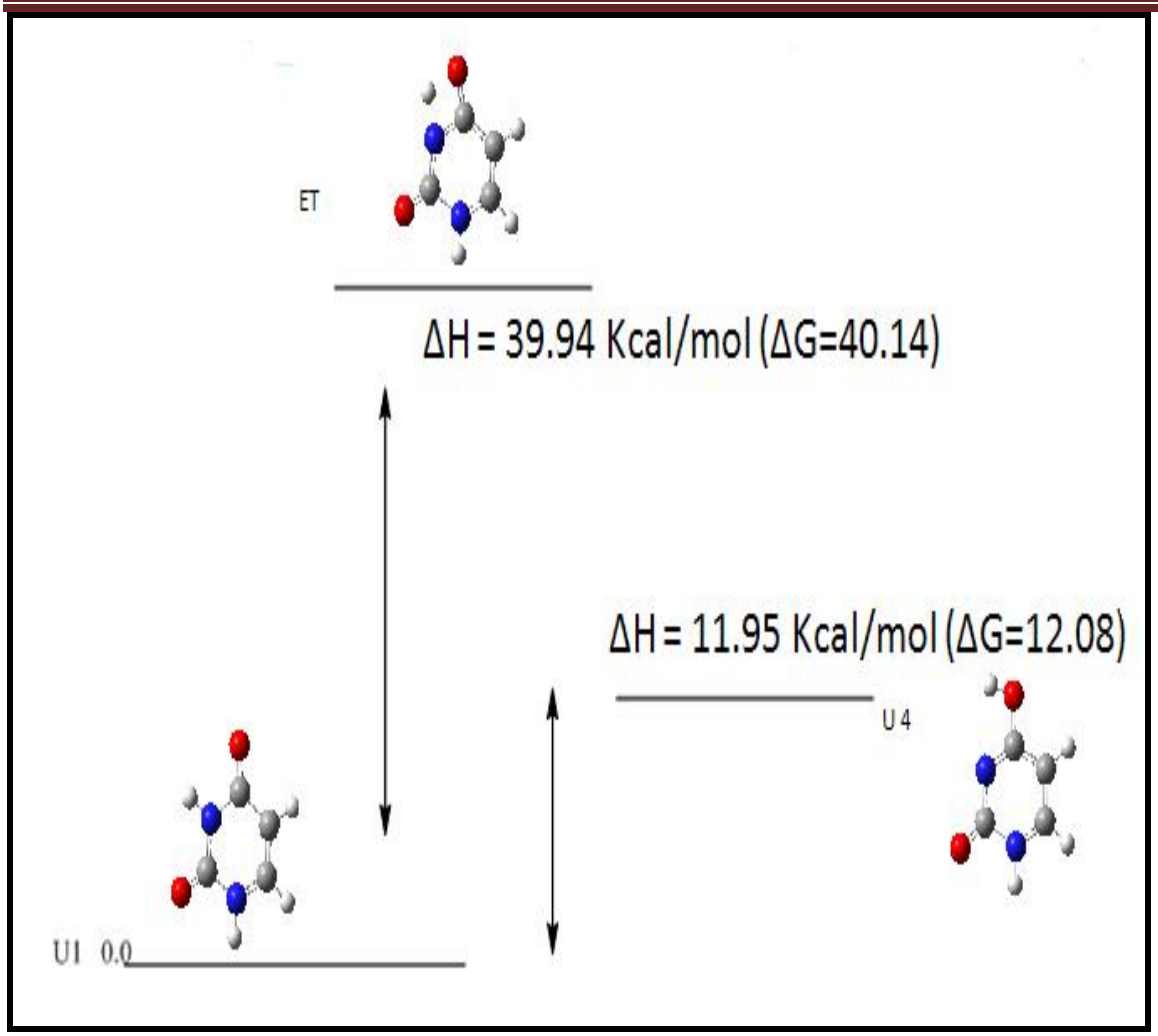


Figure 9: diagramme énergétique du processus U1→ U4.

II-2-4 L'enthalpie de déprotonation

L'enthalpie de déprotonation est reliés à l'acidité des sites comportant une liaison (-H) [40]. Nous avons effectué un calcul d'optimisation et de fréquence pour l'anion $(U\text{-}H)^-$. Et au vu des résultats obtenus, nous avons effectué un calcul d'enthalpie de déprotonation selon le processus suivant:

$$U \rightarrow (U\text{-}H)^- + H^+$$

$$\Delta H\ (dep) = [H_f(U\text{-}H)^- + H_f(H^+)] - H_f\ (U)$$

Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant.

Tableau15: Enthalpie et l'énergie de Gibbs de déprotonation en position 1 et 3.

	$(U-H)^-_1$	$(U-H)^-_3$	H^+ [a]
H^0 (ua)	-413.8597	-413.8381	1533.101(Kj/mol)
G^0(ua)	-413.8967	-413.8761	1513.324(Kj/mol)
μ (D)	2.304	7.96	
ν(Cm^-)	+	+	
ΔH^0 (dep) Kcal/mol	**699.42**	**713.004**	
ΔG^0(dep) Kcal/mol	**695.05**	**708.023**	

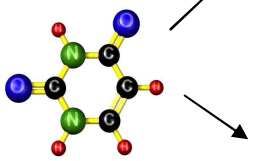
-a : l'enthalpie de formation de proton prise de la référence [41]

Au vu des résultats du Tableau15, nous constatons que l'enthalpie de déprotonation en position 1 est plus petite que celle obtenue en position 3, ce qui confirme que le proton lié à l'atome d'azote 1 est plus acide que celui lié à l'atome d'azote 3, ces résultats sont convenables avec les travaux de référence [42], ce qui justifie que U2 est plus stable que U4.

III-1 Introduction

Les radiations solaires, en particulier(UV) sont connues de causer des dommages carcinogènes [43] et mutagènes au niveau des cellules mammaires [44, 45, 46]. Actuellement, Il est bien établi, que les bases de l'ADN/ARN sont le siège de telles radiations solaires pouvant mener à la fatalité.

Pour l'uracile:



Uracile

$$+ \quad h\nu \quad \rightarrow \quad U^{*} \qquad \textbf{si} \qquad 3\ eV < E\ (h\nu) < 8.2eV\ [48].$$

$$+ \quad h\nu \quad \rightarrow \quad U^{\bullet +} \qquad \textbf{si} \qquad E\ (h\nu) > 8.2\ eV.$$

Cette radiation produit un processus ultérieur de transfert de charge [47], des liaisons chimiques peuvent être rompues engendrant des radicaux neutres et ionisés [48,49,50,51,52].

Cette ionisation est le premier pas dans la mutation et l'endommagement de l'ADN/ARN exposé à une irradiation ionisante.

La connaissance de la variation de la structure géométrique des bases de l'ADN/ARN, après ionisation, nous aide à mieux comprendre ce phénomène. De plus, le manque de données expérimentales exactes dans ce domaine, a mené beaucoup de chercheurs à tester des modèles théoriques plus ou moins sophistiqués.

L'objectif de notre travail est de mener une étude théorique pour caractériser la photoionisation de la molécule d'uracile.

III-2 L'effet de l'ionisation sur les tautomères de l'uracile

III-2-1 L'effet de l'ionisation sur les géométries

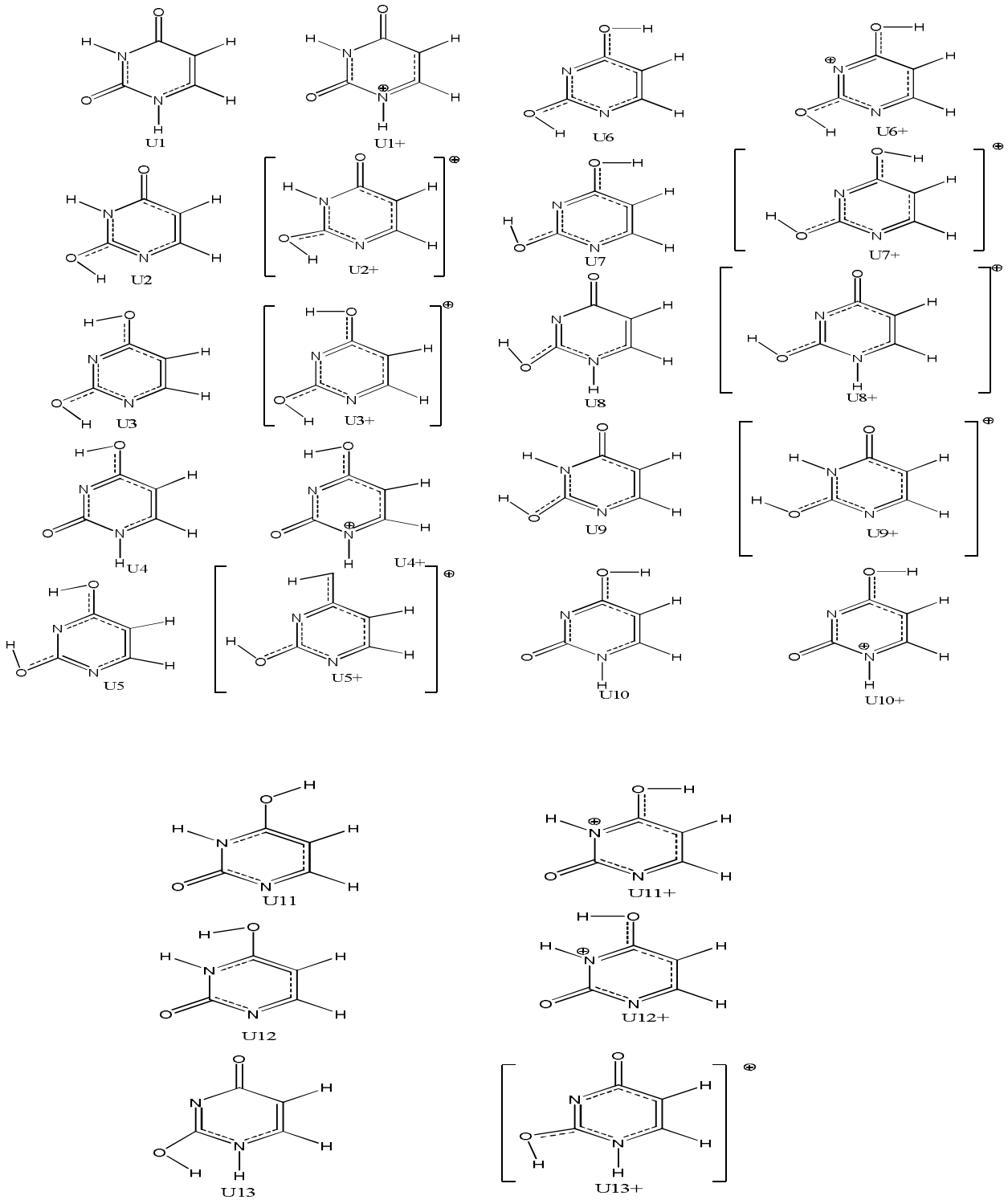


Figure11 : schéma représentatif des tautomères neutres et cationiques.

L'ionisation influe notamment sur la structure géométrique des tautomères. Ainsi, on remarque bien le brisement de la double liaison C_5=C_6 et la formation d'une autre double liaison entre C_6=N_1 pour les tautomères : $U1^+$, $U2^+$, $U3^+$, $U4^+$, $U5^+$, $U6^+$, $U7^+$, $U9^+$, $U10^+$.

Pour $U1^+$, $U4^+$ et $U9^+$, une charge positive est localisé sur l'atome d'azote N1, alors qu'elle est localisé sur l'atome d'azote N3 pour les tautomères $U6^+$, $U11^+$ et $U12^+$. Donc, les deux atomes d'azote représentent une cible d'une attaque nucléophilique.

Tableau 17: Distances internucléaires (en Å) prélevées des 13 tautomères neutres.

	U1	**U2**	**U3**	**U4**	**U5**	**U6**	**U7**	**U8**	**U9**	**U10**	**U11**	**U12**	**U13**
N1-C2	1.38	1.29	1.32	1.41	1.32	1.33	1.32	1.35	1.28	1.42	1.37	1.36	1.37
C2-N3	1.37	1.34	1.33	1.37	1.33	1.32	1.33	1.28	1.35	1.36	1.42	1.42	1.27
N3-C4	1.40	1.41	1.32	1.30	1.32	1.32	1.31	1.40	1.41	1.29	1.34	1.34	1.40
C4-C5	1.45	1.44	1.39	1.42	1.39	1.40	1.39	1.46	1.43	1.43	1.36	1.36	1.46
C5-C6	1.34	1.35	1.37	1.35	1.38	1.38	1.38	1.34	1.35	1.35	1.41	1.41	1.33
C6-N1	1.36	1.36	1.34	1.34	1.33	1.33	1.33	1.37	1.36	1.34	1.30	1.30	1.37
C2=O7	1.20	1.33	1.33	1.02	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.20	1.20	1.20	1.34
C4=O8	1.21	1.21	1.33	1.33	1.33	1.34	1.34	1.21	1.21	1.34	1.33	1.33	1.21
N1-H11	1.00	-	-	1.00	-	-	-	1.00	-	1.00	-	-	1.00
N3-H12	1.01	1.01	-	-	-	-	-	-	1.01	-	1.01	1.01	-
C5-H9	1.08	1.08	1.08	1.07	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
C6-H10	1.08	1.09	1.08	1.08	1.09	1.09	1.09	1.08	1.08	1.08	1.09	1.09	-
O7-H11	-	0.96	0.96	-	0.96	0.96	0.96	0.97	0.96	-	-	-	-
O8-H12	-	-	0.97	0.97	0.97	0.96	0.96	-	-	0.96	0.96	0.96	0.96

On assigne dans le tableau suivant les distances internucléaires des tautomères cationiques.

Tableau18 : Distances internucléaires (en Å) issues des 13 tautomères cationiques.

	U1+	**U2+**	**U3+**	**U4+**	**U5+**	**U6+**	**U7+**	**U8+**	**U9+**	**U10+**	**U11+**	**U12+**	**U13+**
N1-C2	1.45	1.35	1.38	1.42	1.37	1.38	1.38	1.38	1.35	1.40	1.37	1.37	1.37
C2-N3	1.36	1.32	1.32	1.35	1.33	1.32	1.32	1.29	1.33	1.34	1.42	1.44	1.27
N3-C4	1.39	1.41	1.30	1.31	1.31	1.30	1.30	1.37	1.43	1.35	1.32	1.32	1.40
C4-C5	1.46	1.44	1.44	1.42	1.44	1.45	1.44	1.44	1.44	1.41	1.43	1.43	1.47
C5-C6	1.40	1.41	1.41	1.39	1.41	1.41	1.41	1.38	1.41	1.39	1.40	1.40	1.34
C6-N1	1.31	1.31	1.30	1.31	1.30	1.30	1.30	1.33	1.31	1.34	1.32	1.31	1.38
C2=O7	1.18	1.28	1.28	1.21	1.28	1.28	1.28	1.30	1.29	1.28	1.20	1.20	1.34
C4-O8	1.20	1.20	1.29	1.30	1.29	1.29	1.29	1.25	1.21	1.32	1.30	1.29	1.21
N1-H11	1.02	-	-	1.01	-	-	-	1.02	-	1.01	-	-	1.01
N3-H12	1.01	1.01	-	-	-	-	-	-	1.02	-	1.02	1.02	-
C5-H9	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08
C6-H10	1.08	1.08	1.09	1.09	1.09	1.09	1.09	1.08	1.09	1.08	1.09	1.09	1.08
O7-H	-	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	-	-	-	0.96
O8-H	-	-	0.97	0.97	0.97	0.96	0.96	-	-	0.97	0.96	0.97	-

Tableau19 : les angles des tautomères neutres en degré.

	U1	U2	U3	U4	U5	U6	U7	U8	U9	U10	U11	U12	U13
N1-C2-N3	112.95	124.84	127.47	115.50	127.43	127.92	127.88	125.87	123.79	115.94	115.90	115.92	124.92
C2-N3-C4	128.28	123.32	115.67	120.02	116.10	115.66	116.16	119.48	123.97	120.10	124.31	124.31	120.09
N3-C4-C5	113.49	111.70	123.14	125.61	122.55	122.73	122.12	116.10	111.64	125.06	119.05	118.55	116.46
C4-C5-C6	119.71	119.99	115.09	114.98	115.10	115.55	115.53	120.37	119.60	115.50	115.36	115.65	120.09
C5-C6-N1	122.00	124.97	123.38	120.07	123.99	123.11	123.77	119.80	125.55	119.79	126.57	126.85	119.84
C6-N1-C2	123.56	115.15	115.25	123.83	114.81	115.01	114.51	118.35	115.16	123.57	118.79	118.63	118.59
N1-C2-O7	122.79	120.93	117.17	119.06	116.08	116.71	115.82	112.62	117.87	118.31	125.89	126.57	116.69
O7-C2-N3	124.26	114.22	115.37	125.43	116.48	115.36	116.29	121.50	118.33	125.54	118.20	117.50	118.38
N3-C4-O8	120.33	119.77	117.38	117.91	117.68	114.75	114.85	121.27	119.20	115.47	113.97	119.86	121.23
O8-C4-C5	126.17	128.52	119.48	116.47	119.76	122.51	123.02	122.62	129.14	119.45	126.97	121.58	122.30
C2-N1-H11	115.12	-	-	114.99	-	-	122.66	119.46	-	115.09	-	-	121.87
H11-N1-C6	121.31	-	-	121.17	-	-	-	122.18	-	121.32	-	-	119.53
C4-C5-H9	118.30	117.81	121.71	121.93	121.67	122.68	-	118.37	118.03	123.07	122.40	121.19	118.59
H9-C5-C6	121.99	122.19	123.19	123.10	123.21	121.76	121.80	121.25	122.35	121.42	122.22	123.15	121.31
C5-C6-H10	122.60	120.39	120.64	123.15	120.25	120.65	120.22	124.23	120.06	123.13	117.79	117.75	124.37
H10-C6-N1	115.39	114.63	115.98	116.78	115.76	116.23	116.00	115.95	114.38	117.06	115.62	115.38	115.78
C2-O7-H	-	-	106.19	-	106.92	106.27	106.58	105.98	111.70	-	-	-	112.11
C4-O8-H	-	-	106.78	106.33	107.13	109.53	109.47	-	-	109.91	109.83	109.83	-

On a rassemblé dans le tableau précédent les angles de valence de tautomères neutres en degrés.

Tableau20: les angles de tautomères cationiques en degré.

	U1+	U2+	U3+	U4+	U5+	U6+	U7+	U8+	U9+	U10+	U11+	U12+	U13+
N1-C2-N3	113.06	123.87	127.93	118.57	128.04	128.31	128.40	123.12	123.02	119.39	118.31	118.21	124.91
C2-N3-C4	127.05	122.19	115.39	119.79	115.63	115.89	116.21	118.45	122.55	119.92	123.41	123.09	120.08
N3-C4-C5	114.86	113.86	122.73	122.88	122.26	121.76	121.26	120.44	113.79	121.89	117.51	117.49	116.47
C4-C5-C6	120.16	119.15	115.91	117.33	115.98	116.54	116.56	118.12	118.84	117.88	117.76	117.98	120.09
C5-C6-N1	119.21	123.03	121.49	118.79	122.03	121.46	122.06	118.32	123.53	119.09	124.09	124.12	119.80
C6-N1-C2	125.67	117.91	116.53	122.64	116.07	116.04	115.51	121.56	118.26	121.83	118.92	119.09	118.62
N1-C2-O7	118.81	119.08	115.57	116.46	113.12	115.23	112.96	112.21	114.27	116.54	124.03	124.78	116.71
O7-C2-N3	128.12	117.05	116.49	124.98	118.83	116.47	118.64	124.67	122.70	124.06	117.66	117.00	118.38
N3-C4-O8	122.66	120.33	120.95	120.62	121.23	116.45	116.55	119.96	119.66	114.99	116.60	124.58	121.29
O8-C4-C5	122.49	125.81	116.32	116.51	116.51	121.79	122.19	119.59	126.55	123.12	125.89	117.93	122.23
C2-N1-H11	113.05	-	-	115.50	-	-	-	117.56	-	116.13	-	-	121.87
C6-N1-H11	121.28	-	-	121.86	-	-	-	120.88	-	122.04	-	-	119.50
C2-N3-H12	116.03	120.25	-	-	-	-	-	-	122.64	-	116.49	114.17	-
C4-N3-H12	116.92	117.56	-	-	-	-	-	-	114.81	-	120.09	122.73	-
C4-C5-H9	118.12	118.13	120.81	121.18	120.63	122.17	122.01	119.88	118.23	122.53	120.59	118.93	118.59
H9-C5-C6	121.72	122.72	123.27	121.48	123.39	121.29	121.43	121.98	122.93	119.58	121.65	123.09	121.32
C5-C6-H10	122.71	120.49	120.83	122.69	120.59	120.70	120.45	124.24	120.26	122.57	119.32	119.34	124.47
N1-C6-H10	118.08	116.49	117.67	118.51	117.38	117.84	117.49	117.45	116.20	118.34	116.58	116.54	115.73
C2-O7-H	-	110.38	110.02	-	110.67	110.12	110.27	110.28	115.45	-	-	-	112.12
C4-O8-H	-	-	110.66	110.55	111.05	113.88	113.88	-	-	117.78	114.01	115.77	-

On a cité dans le tableau 20 les angles de valence des tautomères cationiques en degrés.

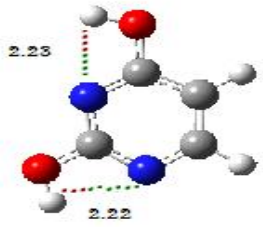
L'arrachement d'un électron induit des échanges dans les longueurs de liaison et dans les angles de valence, de même que sur la liaison hydrogène. Il a un effet aussi sur le transfert de proton:

Une élongation de la double liaison (C5=C6) d'environ 0.06 Å, a été observée presque pour tous les tautomères (à l'exception des tautomères U10, U11 et U12).

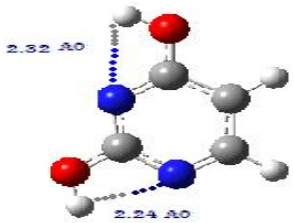
Pour les formes **« cétone »**l'ionisation provoque une petite diminution dans les liaisons **« C=O »** et une augmentation dans les angles de valence **N3-C4-O8** et **O7-C2-N3.** Ceci engendre une élongation de la distance entre **[O8…H12]** (de 2.46Å à 2.50Å pour U1) et entre **[O7….H11]** (de 2.42 Å à 2.46 Å) ce qui affaiblit la liaison hydrogène entre **[O8…H12]** et **[O7….H11]** dans les tautomères cationiques. Donc, le transfert de proton sera moins probable dans les tautomères ionisés.

Pour les formes « hydroxyle ; U3, U5, U6, U7», on remarque bien une légère diminution dans les liaisons **C4 =O8** et **C2=O7** correspondant à une augmentation dans les angles de valence **C2-O7-H** et **C4-O8-H**. Ces variations engendrent une élongation de la distance **[N3….H_{o7}]** (**U7** : de 2.21Å à 2.27Å) et **[N3….H_{o8}] (U5** : de 2.24Å à 2.33Å) et **[N1…H_{O7}]** (U6 : de 2.21Å à 2.23Å), ce qui affaiblit la liaison hydrogène entre **[N1…H_{O7}]** et **[N3…H_{O8}]** et **[N3…H_{O7}]** dans les tautomères cationiques.

Exemple :



U3 (neutre)



U3 (cation)

III-2-2 L'effet de l'ionisation sur les propriétés électriques.

Tableau21: Moments dipolaires et polarisabilités statiques des tautomères neutres et cationiques.

	Tautomères neutres					**Tautomères cationiques**				
	α_{XX}	**α_{YY}**	**α_{ZZ}**	**<α>**	**μ**	**α_{XX}**	**α_{YY}**	**α_{ZZ}**	**<α>**	**μ**
U1	89.19	69.93	36.46	65.19	4.56	96.01	63.66	30.46	63.38	6.09
U2	87.84	73.49	37.09	66.14	3.36	87.86	67.53	31.06	62.16	2.95
U3	85.28	74.45	37.65	65.79	1.25	94.02	66.08	31.66	63.92	2.24
U4	88.71	73.25	37.20	66.38	4.98	93.07	78.58	31.20	67.62	5.45
U5	82.43	77.04	37.63	65.70	2.50	90.67	68.64	31.78	63.70	2.57
U6	87.95	71.69	37.72	65.79	4.14	98.21	63.94	31.68	64.61	5.21
U7	84.98	74.39	37.70	65.70	3.79	94.91	66.70	31.83	64.31	4.32
U8	87.51	72.06	37.47	65.68	6.65	83.47	81.03	31.25	65.25	6.21
U9	85.64	76.09	37.06	66.26	2.40	85.84	69.30	31.1	62.08	1.35
U10	91.56	70.80	37.31	66.56	7.83	92.37	78.99	31.34	67.59	7.98
U11	88.33	75.55	37.23	67.03	7.38	92.22	68.66	31.38	64.08	7.25
U12	86.51	78.24	37.12	67.29	6.034	90.68	69.11	31.35	63.71	5.95
U13	87.40	72.06	37.4	65.62	9.34	87.49	72.06	37.47	65.67	8.87

Une bonne prédiction du moment dipolaire est une question très importante du fait que cette grandeur est fortement liée à la stabilité du tautomère dans l'environnement polaire [53]. Les polarisabilités électriques statiques ont été calculées et les résultats obtenus pour les tautomères neutres et cationiques, au niveau **DFT/PBE0 /6-311+G (d, p),** sont rassemblés dans le tableau précédent et montrent que la plus grande valeur du moment dipolaire a été observée pour le tautomère U_{13} alors que la petite valeur a obtenu avec le tautomère U3. Les polarisabilités des tautomères neutres semblent plus élevées que celles des tautomères cationiques. Les polarisabilités avec « xx », α_{xx} sont plus élevés que celles avec « yy » α_{yy} et avec « zz », α_{ZZ} pour les tautomères neutres et cationiques.

IV-1 Introduction

Une transition électronique consiste du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire d'une molécule à l'état fondamentale à une orbitale moléculaire inoccupée par une absorption d'un photon [54]. La radiation solaire est la source primaire d'exposition aux radiations UV pour l'être humain [55]. Il est bien connu que les bases azotées de l'ADN/ARN absorbent fortement dans l'UV [56,57,58]. Donc l'absorption directe de la lumière par l'uracile peut mener à une excitation. Cette dernière peut induire un endommagement cellulaire [59,60]. Les dommages photochimiques induits dans l'ARN/ADN sont considérés comme étant les conséquences les plus dangereuses d'irradiation UV en matière vivante [57,61,62].

Dans cette partie de notre travail, les états excités singulets et triplets, de quelques tautomères les plus stables, ont été étudiés au niveau de la **DFT/PBE0/6-311+G (d, p)** en phase gazeuse et à l'état isolé. Les énergies d'excitation de chaque tautomère sont consignées dans les tableaux suivants.

IV-2 Les états excités de quelques tautomères les plus stables

Tableau 22: les états excités singulets et triplets de U1.

	L'état singulet			L'état triplet		
	E(eV)	**λ (nm)**	**f**	**E(eV)**	**λ (nm)**	**f**
1	4.82	257.07	0.000	3.38	366.51	0.00
2	5.33	232.47	0.15	4.39	282.67	0.00
3	6.02	205.91	0.0001	4.83	256.84	0.00
4	6.05	204.83	0.002	5.53	224.30	0.00
5	6.13	202.03	0.04	5.71	217.10	0.00
6	6.44	192.53	0.0004	5.96	208.13	0.00
7	6.63	187.13	0.13	6.04	205.34	0.00
8	6.86	180.81	0.036	6.28	197.45	0.00
9	6.91	179.40	0.0001	6.63	186.96	0.00
10	7.01	176.88	0.0012	6.78	182.99	0.00

Dans le tableau ci-dessus, on représente les dix premiers états excités singulet et triplet du tautomère U1. Au vu de ces résultats, on remarque bien que les forces d'oscillateur sont nulles pour tous les états triplet. Alors que pour les états excités singulets, on obtient la force d'oscillateur la plus élevée **(f = 0.15)** est correspondante à une longueur d'onde (**λ =232.47 nm)** et une énergie d'excitation **E_{excit}= 5.33 eV.**

Dans le tableau suivant, on établit les dix états excités singulets et triplets du tautomère U2.

Tableau23 : les états excités singulets et triplets de U2.

	Etat singulet			**Etat triplet**		
	E(eV)	**λ (nm)**	**f**	**E(eV)**	**λ (nm)**	**F**
1	5.02	247.01	0.00	3.35	370.10	0.00
2	5.04	246.03	0.14	4.56	272.02	0.00
3	6.04	212.47	0.000	4.62	268.25	0.00
4	6.036	205.40	0.0023	5.56	222.82	0.00
5	6.18	200.76	0.00	5.66	219.02	0.00
6	6.36	194.93	0.17	5.96	208.03	0.00
7	6.73	184.13	0.0074	5.97	207.70	0.00
8	6.83	181.44	0.00	6.46	191.90	0.00
9	6.85	181.02	0.019	6.67	185.94	0.00
10	6.86	180.67	0.0065	6.73	184.07	0.00

Les forces d'oscillateur sont nulles pour les états triplets, alors qu'on trouve que pour les états singulets, la force d'oscillateur la plus élevée (f=0.17) a attribuée à une longueur d'onde (**λ =194.93 nm)** et une énergie d'excitation (E_{excit}= 6.36 eV).

Tableau24 : les états excités singulets et triplets de U3.

	Etat singulet			**Etat triplet**		
	E(eV)	**λ (nm)**	**F**	**E(eV)**	**λ (nm)**	**F**
1	5.19	238.94	0.0045	4.11	301.92	0.00
2	5.41	229.00	0.089	4.32	286.92	0.00
3	5.88	211.00	0.0009	4.72	262.78	0.00
4	6.38	194.38	0.106	5.29	234.32	0.00
5	6.58	188.62	0.005	5.55	223.27	0.00
6	6.89	179.90	0.0007	6.321	196.15	0.00
7	6.89	179.78	0.14	6.322	196.11	0.00
8	6.95	178.3	0.002	6.48	191.21	0.00
9	7.09	174.95	0.003	6.86	180.70	0.00
10	7.12	174.03	0.053	6.87	180.50	0.00

Dans le tableau 24 qui rassemble les états excité singulets et triplet du tautomère U3, on remarque toujours les forces d'oscillateur des états triplet sont nuls, et la force d'oscillateur la plus élevée pour les états singulets **(f= 0.14)** est correspondante à une longueur d'onde (**λ = 179.78 nm)** et une énergie d'excitation **(E_{excit}= 6.89 eV).**

Pour le tautomère U4, les états excité triplet sont représentés dans le tableau ci-dessous et ils possèdent aussi des forces d'oscillateur nulles. La valeur la plus élevée de la force d'oscillateur pour les états singulets égal à **(f= 0.25)** et elle correspond la longueur d'onde **(λ = 185.10nm)** et l'énergie d'excitation **(E_{excit}= 6.69 eV).**

Tableau25 : les états excités singulets et triplets de U4.

	Etat singulet			**Etat triplet**		
	E(eV)	**λ (nm)**	**f**	**E(eV)**	**λ (nm)**	**F**
1	4.79	258.81	0.07	3.39	365.13	0.00
2	5.03	246.46	0.0009	4.69	264.35	0.00
3	5.48	226.11	0.0012	4.75	261.16	0.00
4	5.89	210.28	0.000	4.77	259.78	0.00
5	5.91	209.7	0.003	5.13	241.42	0.00
6	6.22	199.40	0.03	5.48	226.06	0.00
7	6.65	186.42	0.0009	5.84	212.28	0.00
8	6.69	185.44	0.21	6.49	191.13	0.00
9	6.69	185.10	0.25	6.59	187.90	0.00
10	6.74	183.79	0.0006	6.62	187.21	0.00

Le tableau 26 représente les dix premiers états excité singulets et triplets du tautomère U5.

Tableau26 : les états excités singulets et triplets de U5.

	Etat singulet			**Etat triplet**		
	E(eV)	**λ (nm)**	**f**	**E(eV)**	**λ (nm)**	**F**
1	5.06	245.21	0.0038	4.10	302.40	0.00
2	5.38	230.27	0.092	4.31	287.88	0.00
3	5.82	213.07	0.0016	4.61	268.76	0.00
4	6.41	193.39	0.11	5.31	233.63	0.00
5	6.47	191.65	0.002	5.44	227.80	0.00
6	6.89	179.88	0.15	6.36	194.80	0.00
7	6.95	178.32	0.003	6.39	194.10	0.00
8	6.96	178.26	0.008	6.42	193.11	0.00
9	7.04	176.23	0.00	6.80	182.27	0.00
10	7.07	175.37	0.056	6.84	181.17	0.00

De même pour ce tautomère les forces d'oscillateur des états excités triplets sont nuls, et on remarque que la valeur la plus élevée du force d'oscillateur pour les états excités singulets est assignée par le tableau précédent **(f=0.15)**, cette valeur est correspondante à une longueur d'onde (**λ = 179.88nm)** et une énergie d'excitation **(E_{excit}=6.89 eV).**

Le schéma suivant représente les énergies de dix premiers états excités singulets pour les cinq tautomères les plus stables.

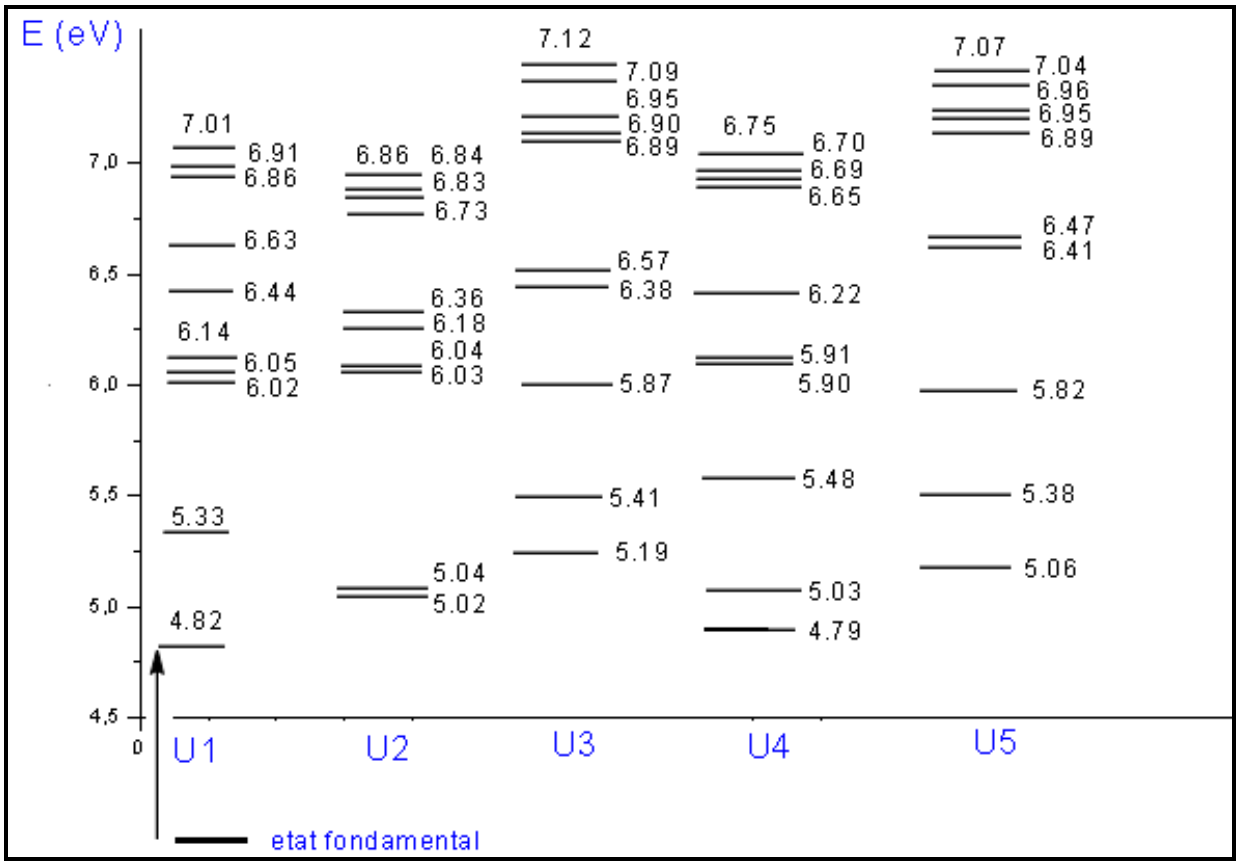


Figure12: les dix premiers états excités singulets pour les cinq tautomères stables.

Le schéma suivant représente les énergies de dix premiers états excité triplets singulets pour les cinq tautomères les plus stables.

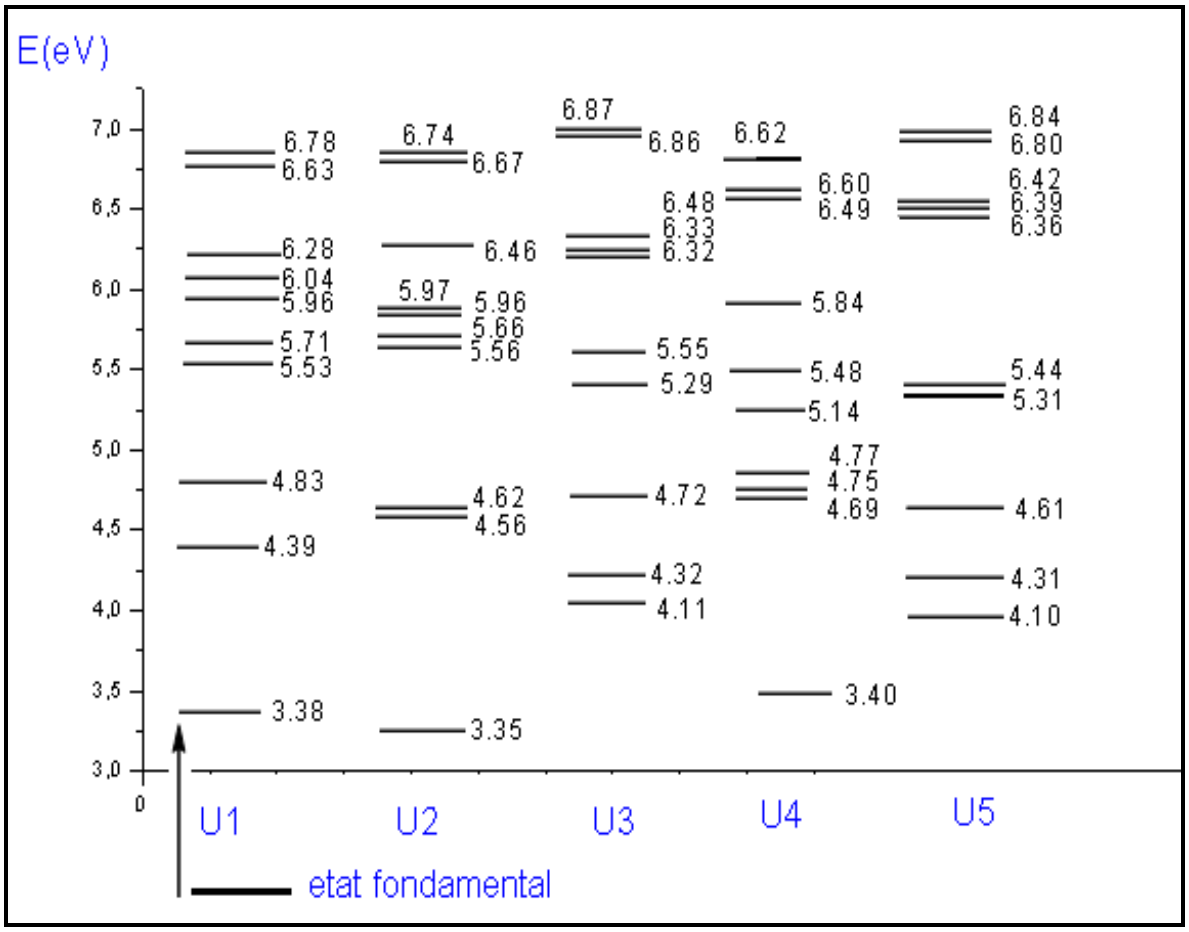


Figure 13: les dix premiers états triplets de cinq tautomères stables.

Les énergies d'excitation des tautomères à l'état singulet sont toujours plus élevées que celles de l'état triplet. On remarque, pour les cinq tautomères que la force d'oscillateur égale à zéro pour chaque état triplet. Donc la transition triplet est défavorable pour ces tautomères. Pour U1, le dixième état excité s'approche à son potentiel d'ionisation en énergie (PI=7.23 eV, E_{excit}=7.01 eV), de même pour U2 (PI=6.91 eV, E_{excit}=6.86 eV).

V-1 Introduction

Les tautomères de l'uracile sont polaires, ils sont de symétrie C_S, ils possèdent 12 atomes, donc ils subissent à 30 modes vibrationnels.

Les études concernant les propriétés vibrationnelles de l'uracile et de ses tautomères ont une importance considérable du point de vue biologique [63]. Plusieurs études théoriques ont été effectuées et beaucoup d'entre elles sont en difficulté pour l'assignement des modes vibrationnels de l'uracile [64].

Supposant que sous le groupe ponctuel CS la distribution des modes normaux vibrationnels sont : (a') plane et (a") non plane donnés par (21a' + 9 a") modes normaux.

Plusieurs études spectroscopiques sont consacrées aux bases pyrimidine, ces études sont intéressantes souhaitant à l'investigation la plus profond de la structure des bases d'acide nucléique.

Dans ce chapitre, on présente notre étude sur les modes vibrationnels de quelques tautomères, élucidant l'effet de la tautomérie et de l'ionisation sur les modes vibrationnels.

V-2 les modes vibrationnels de quelques tautomères

Tableau27: Modes vibrationnels de U1 en Cm-1 au niveau DFT/PBE0/6-311+G (d, p).

Tautomère	type		Assignement	fréquence	a	b
	(a')	1	ν N1-H11		3678.46(3485)	3901
U1		2	ν N3-H12		3634.63(3435)	3863
		3	νC5-H9		3269.33	3429
		4	νC6-H10		3225.06	3393
		5	νC4=O8, β N3C4C5		1810.78(1706)	2012
		6	νC2=O7, βN1C2N3		1846.13(1764)	1994
		7	νC5-C6, νC4=O8, βC2N1C6		1699.99(1643)	1847
		8	νN1-C6, βN1-H11, βN1C6C5		1523.03(1472)	1647
		9	νC5-C4, βN1-H11, βC6-H10, βN3-H12, βC5-H9		1432.11(1400)	1556
		10	βN3-H12, νN3-C4, βN1-H10, βC6-H10, βC5-H9		1422.60(1389)	1554
		11	βN3-H12, νN3-C2, βN1-H11, βC5-H9, βC6-H10		1396.30(1359)	1530
		12	βN3-H12, βN1-H11, βC5-H9, βN3-C4-C5		1241.77(1217)	1347
		13	βN1-H11, βN3-H12, β C2-N3-C4, βC2N3C4, β cycle		1213.80(1185)	1306
		1 4	βC5-H9, νN1-C6, βC5C6N1		1099.73(1075)	1175
		15	β cycle,		998.43(980)	1110
		16	β cycle, βN3-H12		982.07(958)	1053
		17	β cycle		782.48(759)	862
		18	β cycle, βC2=O7, βC4=O8		564.48(562)	593
		19	β cycle, βC2=O7, β C4=O8		546.44(537)	588
		20	β cycle		522.64(516)	561
		21	βC2=O7, βC4=O8, β cycle		391.22(391)	426
	(a")	1	βC5-H9, βC6-H11		976.07(987)	1076
		2	βN3-C4-C5, βC5-H9, β N3C4C5C6		816.78(804)	905

3	βN1-C2-N3, βN3-H12, βC2=O7	766.58(757)	829
4	βN1C6C5C4, βC5-H9	732.20(718)	803
5	βN3-H12, βN1-C6C5	680.63(662)	730
6	βN1-H11, βC6C5C4N3	564.96(551)	609
7	βN1C6C5C4, βN3-H12	394.56(411)	430
8	ν cycle, βC4=O8, βC2=O7	164.12(185)	179
9	β cycle, βN1C2N3C4, β C2=O7, βC4=O8	144.01	167

-a : notre étude au niveau DFT/PBE0/6-311+G (d, p).

-b : les valeurs calculées au niveau HF/6-31G (d, p) [65].

Les valeurs entres parenthèse sont expérimentale [66].

Abréviation : ν (élongation), β (déformation)

Nos résultats sur les modes vibrationnels sont rassemblés dans le tableau 1 et comparés avec ceux obtenus au niveau HF/6-31G (d, p) [65] et avec les valeurs expérimentales [66].

Les modes NH/CH :

Dans le cas du tautomère U1, les fréquences 3269.33, Cm^{-1} et 3225.06 sont attribuées à l'allongement coplanaire des liaisons C5-H9 et C6-H10 respectivement mais elles sont de faible intensité. Ces deux liaisons vibrent aussi hors du plan, antisymétrique avec la fréquence 976.07 Cm^{-1}et symétrique avec la fréquence 816.78Cm^{-1}.

Les liaisons N1-H11 et N3-H12 vibrent dans le plan, aux fréquences 3678.46 Cm^{-1} et 3634.63 Cm^{-1} respectivement, elles sont de forte intensité. Une fréquence égale à 1523.03 Cm^{-1} a attribué à une vibration déformante de la liaison (N1-H11). Une autre fréquence égale à1422.60 Cm^{-1} a attribué à une vibration déformante de la liaison

(N3-H12). Ces vibrations sont coplanaires.

Les liaisons N1-H11 et N3-H12 vibrent aussi hors du plan de la molécule, et assignent les fréquences : 564.96 Cm^{-1} et 680.63 Cm^{-1} respectivement.

Les modes C=O

Les vibrations les plus importantes de cette liaison sont assignées aux fréquences : 1846.13 Cm^{-1} et 1810.78Cm^{-1} qui sont attribuées à l'allongement coplanaire des liaisons C2=O7 et C4=O8 respectivement. Ces modes sont obtenus expérimentalement [67] assigné aux 1764 Cm^{-1} et 1706 Cm^{-1} respectivement et ils sont obtenus théoriquement au niveau HF/6-31G (d, p) [66] à 2012 Cm^{-1} et à 1994 respectivement. Ces deux liaisons vibrent aussi à la fréquence 391.22 Cm^{-1}, cette vibration était assigné expérimentalement [67] à la fréquence 391 Cm^{-1} et théoriquement au niveau HF/6-31G (d, p) à la fréquence 426 Cm^{-1}.

La fréquence 164.12 Cm^{-1} a attribué à une vibration hors du plan des deux liaisons (C2=O7) et (C4=O8). Cette fréquence est de faible intensité.

Les modes C5=C6

Cette liaison a un allongement coplanaire de forte intensité assigné à la fréquence 1699.99 Cm^{-1}, elle est obtenu expérimentalement à 1643 Cm^{-1} et au niveau HF/6-31G (d, p) à la fréquence 1847 Cm^{-1}. Cette liaison assigne aussi une déformation coplanaire à la fréquence 1523.03 Cm^{-1}. Cette fréquence est donnée expérimentalement à 1472 Cm^{-1}, et théoriquement à 1647 Cm^{-1}.

Le cycle pyrimidine

Le cycle pyrimidine est similaire au cycle de phénol. Les modes vibrationnels du cycle pyrimidine sont des combinaisons compliqués de l'allongement des liaisons C-N, C=N, C-C et C=C de cycle qui Ont été assignés aux fréquences : 1523.03, 1432.11, 1422.60, 982.07, 564.48, 546.44, 522.64 Cm^{-1}. Trois fréquences des vibrations non planaires sont aussi assigné à : 732.20, 394.56, 164.13 Cm^{-1}. Une respiration du cycle est assignée à : 998.43, 782.48 Cm^{-1}

Les fréquences obtenues au niveau de **DFT/PBE0/6-311+G (d, p)** sont les plus proches des fréquences expérimentales que celles obtenues au niveau de **HF/6-31G (d, p).**

Tableau28 : les modes de tautomère cationique U1+ en Cm^{-1}.

Tautomère	Type		Assignement	Fréquence
U1+	(a')	1	νN3-H12	3570.77
		2	νN1-H11	3534.31
		3	νC5-H9	3246.76
		4	νC6-H10	3214.26
		5	νC2=O7, νC4=O8, βN1H11, βN3-H12	1890.11
		6	νC4=O8, βN3-H12, βC5-H9	1693.60
		7	νN1=C6, βN1-H11,	1585.70
		8	βN1-H11, βC6-H10, νC5-C6	1536.58
		9	βN3-H12	1451.01
		10	β cycle, βN1-H11, βN3-H12, βC6-H9	1394.94
		11	β cycle, νN1-C2	1337.03
		12	βN1-H11, βN3-H12, βC5-H9, βN1C2N3C4	1275.65
		13	βN1-H9, βN3-H12, νC6-H10	1233.27
		14	βC5-H9, βC2N1C5C6	1098.34
		15	β cycle	981.65
		16	β cycle, βN1-H12	914.48
		17	respiration du cycle	716.69
		18	β cycle	542.55
		19	βC2=O7, βC4=O8	530.86
		20	ν cycle, νN1C2N3, νC4C5C6	493.33
		21	βC2=O7, βC4=O8	390.02
	(a")	1	βC6H10, βN1H11	1004.31
		2	βC5H9, βN1H11	848.80
		3	β cycle	767.90

	4	βN1H11, βN1C5C6	698.47
	5	βN1H11, β cycle	683.61
	6	βN1C6C5, βC6H10, βN3H12	618.94
	7	βC2=O7, βN1H10, βC5H9, βN1C6C5C4	351.38
	8	βC2N1C6C5, βC5H9	140.25
	9	βC2N3C4	126.51

L'ionisation influe sur les modes vibrationnels, particulièrement dans la fréquence 1699.99 Cm^{-1} qui est attribué à l'allongement de la liaison C5=C6 en U1 neutre. Alors qu'en U1+ cationique cette fréquence a été assignée à1585.70Cm^{-1}.On a remarqué aussi l'assignement de la fréquence 1536.58 Cm^{-1} qui est attribuée à l'allongement de la liaison C5=C6 avec le tautomère cationique U1+, cependant elle est assignée à 1523.03 Cm^{-1} avec le tautomère neutre.

La vibration βC6-H10 hors du plan a assignée la fréquence 1004.31 Cm^{-1} avec le tautomère U1+ alors qu'avec le tautomère neutre U1 elle a assignée la fréquence 976.07 Cm^{-1}.

Tableau29 : les modes vibrationnels de tautomère U2.

tautomère	Type	Assignement	Fréquence
U2	(a') 1	νO7-H11	3678. 46
	2	νN3-H12	3621.47
	3	νC6-H10	3251.23
	4	νC6-H10	3195.22
	5	νC4=O8, βN3-H12, β cycle	1815.57
	6	βcycle, βO7-H11, νN1-C2	1694.02
	7	νC5=C6, βN3-H12, βN1-C2-N3	1629.80
	8	νC5=C6, βC5-H9, βC6-H10, βO7-H11, βN1-C2-N3	1556.87
	9	βN1C2C5C4, βC6-H10, βC5-H9, βO7-H11	1449.35
	10	βO7-H11, βN3-H12, βC6-H10	1351.23

11	βN1C2N3, βN3-H12, βC6-H10	1321.96
12	βN3C4C5, βO7-H11, βC5-H9	1236.23
13	βcycle, βO7-H11, βN3-H12, βC6-H10	1201.91
14	βN1C6C5H9, βO7-H11, βN3-H12	1110.90
15	βcycle, βC2N1C6, βN3-H12	1031.94
16	βcycle, βN3-H12, βC5-H9	971.30
17	βcycle	789.62
18	βcycle	580.01
19	βcycle, νN1C6C5C4, βC5-H9	541.96
20	βcycle, βC4=O8, βN3-H12, βO7-H11	523.84
21	βC4=O8, βC2O7H11	364.39
(a'') 1	βC5-H9, βC6-H10	1006.68
2	βN3C4C5C6, βC5-H9, βC6-H10	836.09
3	βcycle, βC2N1C5C6, βC5-H9	775.04
4	βcycle, βN3-H12, βC5-H9	734.42
5	βN3-H12	676.11
6	βO7-H11	527.72
7	βcycle, βN3-H12, βC6-H10	419.62
8	βN1C2O7H11, βC5-H9	210.95
9	βN1C2N3C4, βO7=H11, βC4=O8	163.48

Tableau30 : les modes vibrationnels de U3.

Tautomère	Type	Assignement	Fréquence
U3	(a') 1	νO7-H11	3842.39
	2	νO8-H12	3813.47
	3	νC5-H9	3254.52
	4	νC6-H10	3188.76
	5	βcycle, νC2O7H11, νC4O8H12	1680.85
	6	βcycle, νC6-C5, νN3-C4, βO7-H11, βO8-H12	1672.49
	7	βcycle, βO7-H11, νC4-O8, βC5-H9	1540.69
	8	νcycle, νN1C2-N3, βO8-H12, βC6-H10	1502.89
	9	βcycle, βO7-H11, νC4-O8, νC5-H9, βC6-H12	1416.18
	10	βO8-H12, βO7-H11, βC6-H10	1381.32
	11	βC6-H10, βcycle	1324.25
	12	βO8-H12, βO7-H11, βC6-H10	1263.89
	13	βO7-H11, βO8-H12, βC5-H9	1206.78
	14	νN1C2O7H11, νH9C5C6H10	1105.32
	15	νcycle, νC4-C5, βO8-H12, βO7-H11	1051.89
	16	νcycle, νC2N3C4, νC4C5C6, C2N1C6	1015.41
	17	νcycle	805.50
	18	νcycle, βN1C2O7H11, νC2N3C4C5	604.52

19	βcycle, βN3C4O8H12	564.89
20	βC2O7H11, βC4O8H12	524.56
21	βC4-O7, βC2-O7	360.87
(a'') 1	βC6H10, βC5H9	1004.73
2	βC5-H9	835.16
3	βC5-H9, βC6N1C2N3	811.47
4	βC5-H9, βC2N3C4O8, βC4N3C2O7	731.08
5	βO7-H11, βO8-H12	567.34
6	βO8-H12, βO7-H11	553.98
7	βH12O8C4C5, βO8-H12, βO7-H11	458.66
8	βC2N3C4O8, βN3C4O8H12	226.99
9	βcycle, βC5C4O8H12	191.46

V-3 L'effet de la tautomérie sur les vibrations

Avec le tautomère U2, il apparaît un mode vibrationnel assigne la fréquence ; 3831.09Cm^{-1} qui a attribué à l'allongement de la liaison O7-H11. Alors que pour le tautomère U3, il apparaît deux modes vibrationnels assignés aux fréquences;

3842.39Cm^{-1}, 3813.47Cm^{-1} attribués a la vibration coplanaire des liaisons O7-H11 et O8-H12 respectivement, ces deux vibrations sont de forte intensité.

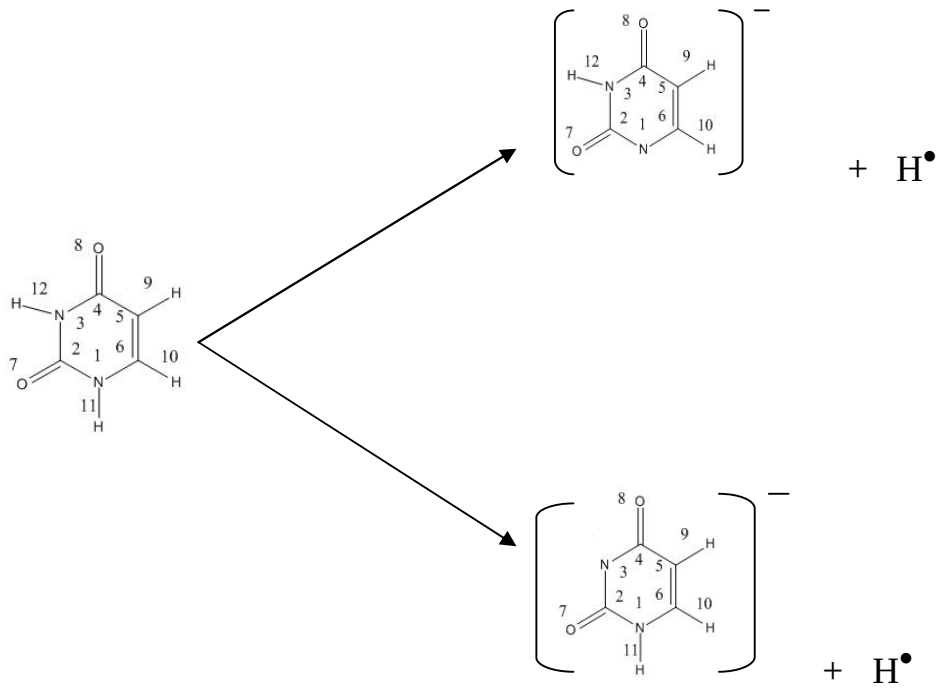
La bande de fréquence ; 1694.02, 1629.80, 1556.87, 1449.35, 1031.94, 789.62, 580.01, 541.96, 523.84Cm^{-1} a attribué à la distorsion coplanaire de cycle du tautomère U2.

La bande de fréquence ; 775.04, 734.42, 419.62 a attribué à la déformation du cycle du tautomère U2. Cependant, Pour le tautomère U3 les distorsions coplanaire de cycle apparaît à la bande de fréquence ; 1680.85, 1672.49, 1540.69, 1502.89, 1416.18, 1381.32, 1324, 1051.89, 1015.41, 805.50, 604.52, 564.86Cm^{-1} avec une distorsion hors du plan attribué à la fréquence 835.16Cm^{-1}.

VI-1 Introduction

La fixation d'un électron sur les bases d'acide nucléique a une grande importance en radiation biologique, depuis plusieurs décennies [68]. D'après les travaux expérimentaux réalisés par Hanel et al [69], il a été montré que la rupture des brins d'ADN était initialisée par la formation des charges négatives [70,71,72,73] localisés sur les différents composés d'ADN (base, phosphate, désoxyribose..). L'uracile gazeux anionique se décompose générant un fragment anionique correspondant à $(U\text{-}H)^-$ à couche fermée, libérant un hydrogène radicalaire mobile en position 1 ou 3 [74], selon le processus suivant :

$U + é \rightarrow U^- \rightarrow (U\text{-}H)^- + H^\bullet$



Ces fragments $(U\text{-}H)^-$ subissent après au clivage du cycle [69]. Comme ils peuvent participer dans des réactions chimiques menant à l'endommagement de l'ARN/ADN.

On représente dans le tableau suivant les énergies des tautomères anioniques. On remarque que la différence d'énergie entre le tautomère U^- 1 et le tautomère U^- 13 est de l'ordre de 28 Kcal/mol.

Tableau31: l'énergie en (ua) et l'énergie relative en (Kcal/mol) de chaque tautomère anionique.

	E (ua)	**Δ**E (Kcal/mol)
$U1^-$	-414.484	0
$U2^-$	-414.458	16.46
$U3^-$	-414.448	22.86
$U4^-$	-414.467	10.93
$U5^-$	-414.447	23.55
$U6^-$	-414.428	28.73
$U7^-$	-414.439	28.42
$U8^-$	-414.436	30.14
$U9^-$	-414.447	23.59
$U10^-$	-414.455	18.04
$U11^-$	-414.448	22.61
$U12^-$	-414.445	24.74
$U13^-$	-414.439	27.88

Le schéma suivant présente les niveaux énergétiques des différents tautomères anioniques.

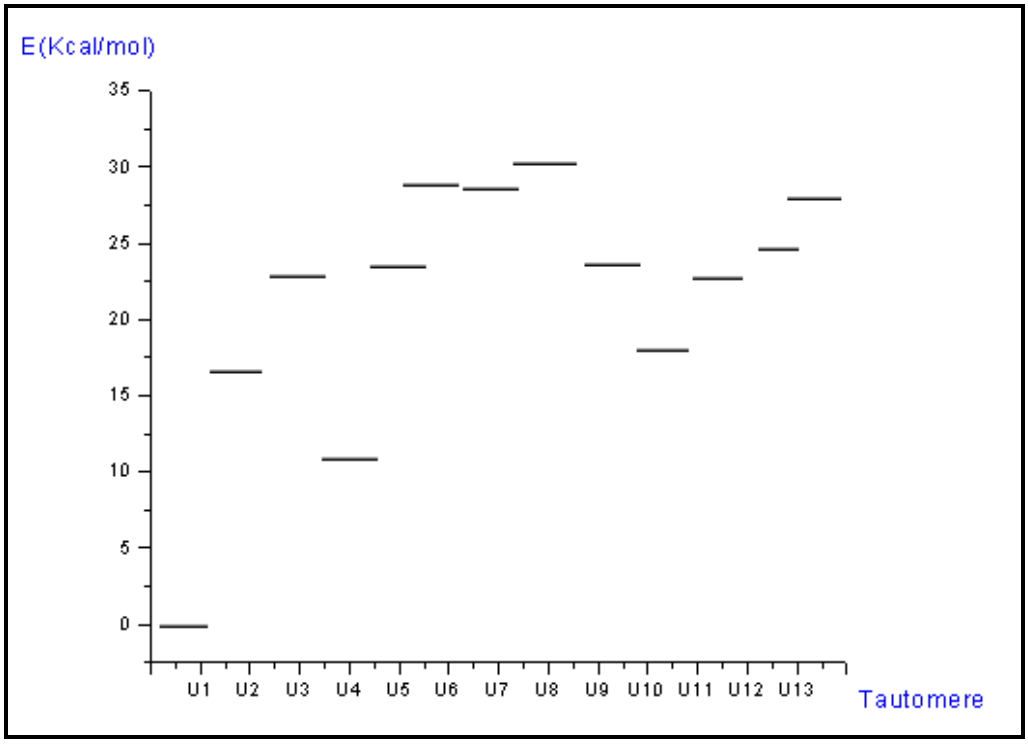


Figure 24: l'énergie relative de chaque tautomère anionique (U^-)

VI-2 L'affinité électronique des tautomères

L'affinité électronique d'une molécule neutre est l'énergie nécessaire pour détacher un électron d'un ion isolé chargé négativement. Donc l'affinité électronique d'une molécule neutre peut être définit comme la différence d'énergie entre l'état fondamentale d'un système neutre et celle de son anion.

$$AE = E(U) - E(U^-) \quad [70]$$

Le tableau suivant représente les valeurs d'affinité électronique adiabatique et verticale pour les tautomères de l'uracile.

Tableau 32 : affinité électronique et moment dipolaire des tautomères de l'uracile.

	AE_{vert} (eV)	**AE_{adia} (eV)**	**μ (D)**
U1	-0.013	-0.013	3.92
U2	-0.186	-0.186	4.55
U3	-0.348	-0.348	0.47
U4	0.027	0.027	3.46
U5	-0.330	-0.330	3.18
U6	-0.359	-0.359	2.58
U7	-0.346	-0.347	3.51
U8	-0.365	-0.365	7.12
U9	-0.141	-0.140	4.05
U10	0.034	+0.0337	6.12
U11	-0.039	-0.0395	7.73
U12	-0.004	-0.0041	6.65
U13	0.088	-0.360	3.14

Au vu des résultats de ce tableau, il semble que les valeurs de l'AE_{adia} et celles de l'AE_{vert} sont identiques et négatives [75] à l'exception des tautomères U4, U10 et U13 qui possèdent des valeurs positives de l'AE.

Bien que notre étude se soit faite en phase gazeuse, les résultats obtenus ne sont pas moins pertinents. En effet, la méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité a permis la description des propriétés physicochimiques des 13 tautomères de l'uracile neutres, cationiques et anioniques. Cette étude a permis de mettre en évidence, l'existence de la liaison hydrogène **N—H….O** et **O—H…N**, responsables de la stabilité des tautomères.

La prédiction de la **DFT/PBE0/6-311+G (d, p)** sur la stabilité relative des tautomères est en accord avec les résultats théoriques obtenus précédemment, et elle élucide que ce processus de tautomérie est endothermique. Le calcul de fréquence détermine l'existence d'une fréquence imaginaire importante et le calcul d'IRC confirme que ce processus se déroule avec un état de transition. L'enthalpie et l'énergie de Gibbs de déprotonation en position 1 (le proton lié à l'atome d'azote N1) sont plus faibles que celles en position 3, ce qui confirme que U2 est plus stable que U4. Le potentiel d'ionisation le plus élevé est attribué à la structure la plus stable U1. Les potentiels d'ionisation vertical des tautomères sont proches aux potentiels d'ionisation adiabatique.

Cette étude montre aussi que la photoionisation provoque une relaxation des systèmes étudiés, ainsi qu'un affaiblissement des liaisons hydrogène, et par conséquent une déstabilisation de ces systèmes. Elle induit aussi changements au niveau de la géométrie tel que l'élongation de la double liaison C5=C6, Création d'une autre double liaison N1=C6, pour tous les tautomères à l'exception de U8 et U13. L'arrachement d'un électron provoque aussi une élongation des liaisons C=O. L'effet de l'ionisation sur les moments dipolaires est très peu affecté, alors que sur la polarisabilité semble quasiment nul. La tautomérie influe sur les modes vibrationnelles en particulier ceux des liaisons (C=O) et (O-H). Cependant, l'ionisation influe sur les modes vibrationnelles de la liaison (C5=C6). Les AE_S adiabatiques et verticales sont négatifs et identiques.

Bibliographie

[1]: M. Alcolea palafox, G. Tardajos, A. Guerrero-Martinez, J.K.Vats, Hubert Joe, V.K. Rastogi.Spectrochimica Acta Part A75 (2010) 1261-1269.

[2]: Henryk Wincel. J. Am Soc Mass Spectrom 20(2009)1900-1905.

[3]: S. Millefiori *, A. Alparone Chemical Physics 303 (2004) 27–36

[4]: Tarek M. El-Gogary, Ahmed M. El-Nahas. Journal of molecular Structure: THEOCHEM 851(2008)54-62.

[5]: Luis Serrano-Andrés, Manuela Merchán. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 10 (2009) 21–32.

[6]: © 2003 The American physical society electron physical review letters (Received 27 November 2002; published 8 May 2003).

[7]: Spiridola Matsika. Chemical Physics 349(2008) 356-362

[8]: Xingbang Hu, Haoran Li, Wanchun Liang, Shijun Han. Chemical Physics Letters 417 (2006) 320–325.

[9]: Even-odd alternation in mass spectrum of thymine and Uracil clusters : Evidence of intracluster photodimerization.

[10]: Density functional Theory for the photoionisation dynamics of uracil.

[11]: Rafal A. Bachor Z, Janusz Rak and Maciej Gutowski. Phys. Chem(2005) 2116-2125.

[12]: Bojja Rajeshwar Rao. Indian journal of Chemistry 45B (2006)2083-2090.

[13]: Matrin Schwell, Hans-Werner Jochims, Helmut Baumgartel, François Dulieu. Planetray and Space Science 54(2006) 1073-1085.

[14]: J. Tabet, S. Eden, S.Feil, H. Abdoul-Carime, B. Farizon, M. Farizon, S. Ouaskit, T. D. Mark International Journal of Mass Spectrometry 292(2010) 53-63.

[15]: international journal of mass spectrometry 264 (2007)1-9.

[16]: ionization spectroscopy of a DNA base:Vaccum- ultraviolet mass-Analyzed Threshold ionization spectroscopy of jet-cooled Thymine. (Received july 25,2005, E-mail: Sangkyukim@Kaist.ac.Kr.

[17]: exploring chemistry with electronic structure methods James B. Foresman

[18]: Paul Monk Physical Chemistry
Understanding our Chemical world

[19]:David C Young.
computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems

[20]: a chemist's guide to density functional theory, 2nd Ed: Wolfram Koch.

[21]: the journal of physical chemistry A is published by the American chemical society. 1155 sixteenth street N.W, Washington, DC 20036

[22]: J.Phys.Chem.A.2007.111(42),10439-10452-DOI:10.1021/JP0734474-publication Date(web):25 August 2007.

[23]:J. chem. Theory compute, article ASAP. DOI:10.1021/ct 800531s.publication date (Web): 02Martch(2009).

[24]: chemistry- Modern density functional theory- A tool for chemistry theoritica.

[25]:The tautomerism of heterocycles
José Elguero, Claude Marzin, Alan R. Katritzky, Paolo Linda.
Academic press. New York. San Francisco. London.1976.

[26]: François Fillaux Qauntum . Chemical physics Letters 408(2005)302-306

[27]: Yevgeniy podolyan, Leouid Gorb, Jerzy Leszczynski* Int.J.Mol.Sci.2003, 4, 410-421.

[28]: Herbert Oberacher. Anal Bioanal Chem 391 (2008)135–149.

[29]: Frank S. De Silvia and Bernard Moss. Virology Journal (2008), 5: 145

[30]: Michaela Schanné. Jochen Bodem. Aslihan Gerhold-Ay. Anette Jacob. Kurt Fellenberg. Hans-Georg Krausslich. Jorg D. Hoheisel. Anal Bioanal Chem 391(2008) 1661-1669

[31]: Pi-Tai chou[a,*]. Chau-Shuen Chiou[b], Wei-Shanyu, Guo-Raywu[b], Tai- Huei Wei[c]. Chemical Physics Letters 370(2003)747-755.

[32]: Vassil B.Delechev. J. Mol Model.

[33]: Abraham F.Jalbout[a,*], B.Trzaskowski[b], Y. Xia[b], Y. Li[b,*],X.Hu[b], H.Li[b].

Chemical physics 332(2007)152-161.

[34]: S. Millefiori*, A. Alparone.

Chemical physics 303(2004)27-36.

[35]: S.X. Tian, C.F.Zhang, Z.J. Zhang, X.J.Chen, K.Z. Xu[1].

Chemical physics 242(1999)217-225.

[36]: Joot M.Bakker, Bajeev K.Sinha Thierry Besson, Maurizio Brugnara.

J.phys.Chem.A2008, 112, 12393-12400.

[37]: JSSINGH

Journal of Physics 70(2008) 479-486.

[38]: Daniel Roca-Sanjuán, Mercedes Rubio, Manuela Merchán, and Luis Serrano-Andrés. THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS **125** (2006) 084302.

[39]: Xiu-Xiang Yuan1, Yan-Fang Wang1, Xin Wang1*, Wenbo Chen2, John S Fossey2*, Ning-Bew Wong3 Chemistry Central Journal 2010.

[40]: John E. Bartmess. J. Phys. Chem. 1994, 98, 6420-6424.

Thermodynamics of the Electron and the proton.

[41]: Mary Ann Kurinovich and Jeehiun K. Lee

J Am Soc Mass Spectrom 2002, 13, 985–995.

[42]: Akihiko yoshikawa, Spiridoula Matsika. Chemical Physics 347(2008) 393-404.

[43]: Nam Joon Kim, Hyuk Kang, Gawoon Jeong, Yung Sam Kim, Kang Taek Lee, and Seong Keun Kim. Even-Odd alternation in mass spectrum of thymine and uracil clusters: Evidence of Intracluster photodimerization.

[44]: G. Kovacs, A. Fekete, A. Berces, Gy. Ronto.

Journal of photochemistry and photobiology B: biology 88 (2007) 77-82.

[45]: Winired M. Huo, Christopher E. Dateo, Graham D. Fletcher.

Radiation Measurements 41(2006)1202-1208.

[46]: P. Manoj, H. Mohan , J.P. Mittal , V.M. Manoj , C.T. Aravindakumar. Chemical Physics 331 (2007) 351–358

[47]: International Jr of Mass spectrometry 264(2007)1-9.

[48]: Electronic attachement to uracil: effective destruction at subexcitation energgies.

© 2003 the American Physical Society.

[49] : Spiridoula Matsika , Chemical Physics 349(2008) 356-362

[50]: Hans-Werner Jochims, Martin Schmell, Helmut Baumgartel, Sydney Leach.
Chemical Physics 314(2005)263-282.

[51]: Miral Dizdaroglu, Guldal Kirkali, Pawel Jaruga.
Free Radical Biology & Medicine 45(2008) 1610-1621.

[52] : S.X. Tian, C. F. Zhang, Z.J. Zhang, X.J.Chen, K.Z.Xu
Chemical physics 242(1999)217-225

[53]: Bernard Valeur Molecular fluorescence principles and applications
© 2001 Wiley-VCH Verlag GmbH.

[54]: David 1. Pattison and Michael J. Davies.
Actions of ultraviolet light on cellular structures (131) Edited by Leon P. Bignold
© 2006 Birkhauser Verlag/Switzerland

[55]: Roberto Improta, Vincenzo Barone, Alessandro Lami, and Fabrizio Santoro.
J. Phys. Chem. B 2009, 113, 14491-14503.

[56]: G. Kovacs, A. Fekete, A.Berces, Gy. Ronto.
Journal of photochemistry and photobiology B: Biology 88(2007) 77-82.

[57]: Hans-Werner Jochhims, Martin Schwell, Helmut Baumgartel, Sydney Leach.
Chemical physics 314(2005)263-282.

[58]: O. A. Snytnikova, Y. P. Tsentalovich, and R.Z. Sagdeev.
Appl. Magn. Reson. 26, 183-195(2004).

[59]: S. Ptasinska, P. Candori, S. Denifl, S.Yoon, V. Grill, P.Scheier, T.D. Mark.
Chemical Physics Letters 409(2005) 270-276

[60] : Thomas Gustavsson, Akos Banyasz, Elodie Lazzarotto, Dimitra Markovitsi,
Giovanni Scalmani, Michael J. Frisch, Vincenzo Barone, and Roberto Improta.
J.AM.CHEM. SOC.2006, 128, 607-619.

[61]: Clemens Woywod. Attilapapp. Gabor J. Halas Z. Agnes Vibok.
Theor Chem Acc (2010)125;521-533

[62]: Maciej Haranczyk, Rafal Bachorz, Janusz Rak, and Maciej Gutowski.

J. Phys. Chem. B107 (2003) 7889-7895.

[63]: G.Hanel, B.Gstir, S.Denifl, P. Scheier, M. Probst, B. Farizon, M. Farizon, E. Illenberger, and T.D. Mark

Physical Review Letters 90 (2003) 1881041-1881044

[64]: Steven S. Wesolowski, Matthew L. Leininger, Plamen N. Pentchev, and Henry F. Schaefer.

J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 4023-4028.

[65]: Adam M. Scheer, KayVan Aflatooni, Gordon A. Gallup, Paul Burrow.

Physical Review letters 92(2004) 068102-1. 068102-4

[66]: Jiande Gu, Yaoming Xie and Henry F. Schaefer
Nucleic Acids Research 35(2007)5165-5172

[67]: M. G utourski, L. Dabkowska, J. Rak, S. Xu, J.M. Nilles, D. Radisic, and K. H. Bowenjr.
Eur. Phys. J. D 20(2002) 431-439.

[68]: A. M. Scheer, C. Silvernail John, A. belot, Jr. Gordon A. Gallup, Paul Burrow.
Chemical Physics Letters 411(2005) 46-50.

[69]: Rafal A. Bachor Z, Janusz Rak and Maciej Gutowski.

Physic. Chem (2005) 2116-2125.

[70]: Daniel Roca-Sanjuán,1 Manuela Merchán,1 Luis Serrano-Andrés,1,a_ and Mercedes Rubio2.

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS 129 (2008) 095104 .

[71]: J. S. Singh.

J Biol Phys 34(2008) 569–576.

[72]: M. Graindouze, T. Grootaers, J. Smets, Th. Zeegers-Huyskens, G.Macs

J. Mol. Struct. 237(1990) 389.

[73]: Tabish Rasheed *, Shabbir Ahmad, S.M. Afzal, K. Rahimullah.

Journal of Molecular Structure: THEOCHEM 895 (2009) 18–20.

[74]: S. Ramalingam, S. Periandy, M. Govindarajan, S.Mohan

Spectrochimica Acta Part A 75(2010)1308-1314.

[75]: N. Amraoui, D. Hammoutene

Communication présentée aux Journées JCTC 9, Constantine, du 6 au 9 nov. 2010