

Université de Mostaganem Abdelhamid Ibn Badis



Faculté Des Sciences Exactes et de l'Informatique

Domaine des Sciences de la Matière

Département de physique

Projet de Fin d'Etudes

Pour obtenir le diplôme de

Master en Physique

Option : Modélisation et Caractérisation des Matériaux

Présenté par :

Mlle HENNI Fatima.

Sujet :

Etude par la méthode *ab initio* des propriétés vibrationnelles de l'alanine

Soutenu le : 23/05/2017

Devant le jury composé de :

Mr BELHOUARI Aissa	MCA	Université de Mostaganem	Président
Mlle MEGHOUFEL	MCA	Université de Mostaganem	Examineur
Mr BENMALTI Mohammed El Amine	MCA	Université de Mostaganem	Encadreur

Introduction Général

La chimie computationnelle est devenue à nos jours un moyen précieux pour l'interprétation des systèmes à l'échelle microscopique dans le domaine de la chimie-Physique.

Les acides aminés sont des unités de structures fondamentales des protéines. Tous les peptides et les polypeptides sont des polymères des acides aminés. Ils peuvent interagir avec une base ou un acide.

Les acides aminés existent à l'état de zwitterions, c'est-à-dire qu'ils peuvent contenir des charges positives et négatives par leurs groupement carboxylique chargé négativement et aminé, chargé positivement et par les groupements ionisables de leurs chaînes latérales. Par définition le zwitterion est une forme neutre qui possède autant de charges positives que de charges négatives

L'alanine est l'un des acides aminés les plus simples possédant des structures énantiomériques et le plus utilisé dans la construction des protéines.

L'étude de l'interaction de l'eau avec les acides aminés est importante pour la compréhension de l'hydratation des protéines et le rôle de l'eau dans les systèmes biologiques.

Dans ce mémoire nous nous sommes proposés d'étudier la molécule de l'alanine et de sa forme zwitterionique (Zalanine) en phase neutre en solution. Pour cela nous avons utilisé le logiciel gaussian03 [1] pour le calcul des énergies et des fréquences avec différentes bases.

La spectroscopie infrarouge est une technique souvent utilisée pour l'identification structurale au niveau moléculaire. Les changements sur le spectre infrarouge nous renseignent sur les modifications qui se produisent dans la molécule, on peut par exemple facilement détecter la présence d'une liaison hydrogène à travers les bandes de vibrations (intensité, largeur des pics, déplacements des fréquences...). L'étude théorique des mécanismes intervenant dans le changement de structure de systèmes moléculaires présente le but de plusieurs théoriciens.

Ce mémoire est rédigé en trois chapitres:

Dans le premier chapitre nous présentons quelques méthodes théoriques quantiques utilisées pour calculer les énergies ainsi que les fréquences de vibrations sur les molécules étudiées.

Le deuxième chapitre est consacré à une brève description de la technique de la spectroscopie infrarouge. Et enfin dans le troisième chapitre nous comparons nos résultats avec ceux trouvés à l'aide de méthodes différentes prises dans la littérature.

Dans ce chapitre nous tentons d'expliquer le principe des méthodes *ab initio* et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) que nous avons utilisé dans notre étude. Notre objectif est de calculer les énergies ainsi que les propriétés vibrationnelles de l'alanine et de la Zalanine en phase neutre et en solution.

Il est important de noter que toutes ces méthodes sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.1. L'équation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger [2] est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné.

Tout système à l'échelle atomique est composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2]

$$H\Psi = E\Psi \quad (I.1)$$

H est l'opérateur Hamiltonien de l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

Pour un système donné, l'hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (I.2)$$

Avec \hat{T} et \hat{V} les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Tel que:

$$\hat{T} = \hat{T}_N + \hat{T}_e \quad (I.3)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (I.4)$$

$\hat{T}_N = \sum_K \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_K$ est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux de masse M.

$\hat{T}_e = - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j$ est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons de masse m.

$\hat{V}_{NN} = \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|}$ est l'énergie interaction entre noyaux-noyaux.

$\hat{V}_{Ne} = -\frac{e^2}{2} \sum_K \sum_j \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_j|}$ est l'énergie interaction entre électrons-noyaux.

$\hat{V}_{ee} = \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est l'énergie interaction entre électrons-électrons.

En utilisant le système des unités atomiques, dans lequel toutes les constantes sont égales à

l'unité : $m_e = 1$, $\hbar = 1$, $e^2/4\pi\epsilon_0 = 1$ nous obtenons le Hamiltonien total du système :

$$H = \sum_K -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_K + \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j + \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_{K>L} \frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K - \vec{R}_L|} - \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_j \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.5)$$

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger [2] d'un système de particules se trouvant en interaction des approximations sont utilisées.

I.2. Approximation de Born Oppenheimer:

L'approximation Born-Oppenheimer [3] suppose que les noyaux soient fixes, cela permet de séparer dans un premier temps l'étude du mouvement des électrons de celui des noyaux. Le terme cinétique nucléaire s'annule et le terme potentiel nucléaire devient une constante.

L'hamiltonien s'écrit :

$$H^{el} = \sum_j -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j - \frac{e^2}{2} \sum_K \sum_j \frac{Z_K}{|\vec{R}_K - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.6)$$

L'approximation Born-Oppenheimer simplifie énormément l'équation de Schrödinger, qui reste néanmoins en pratique impossible à résoudre, c'est encore un problème à N électrons insoluble directement par résolution de l'équation de Schrödinger dès que l'on dépasse un électron.

I.3. Méthodes *ab initio*:

Les calculs dans les méthodes *ab initio* sont basés sur les lois de la mécanique quantique. La méthode *ab initio* la plus simple est le schéma Hartree-Fock où on néglige les répulsions électronique et on calcul seulement son effet moyen. Dans cette méthode la taille de la base est inversement proportionnelle à l'énergie et la fonction d'onde c'est-à-dire que lorsque la taille de la base augmente l'énergie et la fonction d'onde tend vers une limite appelée limite Hartree-Fock.

Il y'a des méthodes rectificatives de la méthode Hartree-Fock appelées méthode post-Hartree-Fock qui viennent corriger la négligence des répulsions électron-électron par la corrélation électronique, l'une de ces méthode est la théorie de perturbation de Moller-Plesset MPn.

I.3.1 Méthode de Hartree-Fock:

La Méthode de Hartree-Fock [4] est une approximation utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger et d'exprimer les orbitales moléculaires comme des combinaisons linéaires de jeux prédéfinis de fonction monoélectronique.

On appelle ces jeux prédéfinis les bases. Une orbitale est donc définie comme :

$$\Psi = \varphi_{a,\alpha}(1)\varphi_{a,\beta}(2)\dots\varphi_{z,\beta}(N) \quad (I.7)$$

Où la fonction d'onde d'une molécule possèdent N électrons dans des orbitales complètes. C'est-à-dire chaque électron occupe un orbitale φ_a comme dans le cas précédant, l'électron(1) occupe φ_a avec un spin α et l'électron (2) occupe φ_a avec un spin β et ainsi de suite.

Toute fois la fonction d'onde φ doit être en accord avec le principe de Pauli et change de signe lors de la permutation de toute paire d'électron. On écrit la fonction Ψ sous la forme d'une somme de toutes les permutations possible

$$\Psi = \varphi_{a,\alpha}(1)\varphi_{a,\beta}(2)\dots\varphi_{z,\beta}(N) - \varphi_{a,\alpha}(2)\varphi_{a,\beta}(1)\dots\varphi_{z,\beta}(N) + \dots \quad (I.8)$$

Cette somme comporte (N!) terme et peut être écrite sous forme d'un déterminant appelé déterminant de Slater :

$$\Psi(r_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_{N_e}(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_{N_e}(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_{N_e}) & \Psi_2(r_{N_e}) & \dots & \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (I.9)$$

Avec la combinaison de fonction d'onde contenant le déterminant et le principe variationnel on obtient les fonctions d'ondes optimales correspondant à l'énergie la plus faible.

$$\mathcal{F} \Psi_{a\sigma} = \varepsilon \Psi_{a\sigma} \quad (I.10)$$

σ Peut être soit α ou β , \mathcal{F} est l'opérateur de Fock et ε est l'énergie minimale.

I.3.2. La méthode Moller-Plesset MPn :

C'est une méthode perturbative qui améliore la représentation des électrons issue de l'approximation HF [4]. Le but de la méthode MP2 est de tenir compte des corrélations électroniques (interactions entre les électrons) non prises en considération dans le cas de la méthode HF.

$$H = H_0 + \lambda v \quad (\text{I.11})$$

(λv) est la perturbation appliquée à H_0

Cette méthode apporte une correction aux énergies de Hartree Fock mais comme c'est une méthode de perturbation, les énergies obtenues peuvent être inférieure à l'énergie exacte (elle n'obéit pas au principe variationnel).

I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité:

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité.

Pour évaluer l'énergie totale d'un système à une géométrie donnée (la position des noyaux est fixée), la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) associée à une bonne base permet un bon compromis entre précision et temps de calculs pour les biomolécules.

L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système a toujours existé mais n'a obtenu de preuve formelle qu'après l'énoncé deux théorèmes de Kohn et Sham [5].

La méthode basée sur la fonctionnelle de la densité utilise une expression de l'énergie électronique E en fonction de la densité électronique ρ , elle même fonction de la position \vec{r} de l'électron

$$E = F[\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.12})$$

L'énergie est donc une fonction de fonction, c'est-à-dire une fonctionnelle de \vec{r} .

I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

La Théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn [6] (1964) s'applique à tout système à N électrons interagissant dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ et dont l'état fondamental.

Théorème 1:

Le premier postulat de théorème de Hohenberg et Kohn [6] consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamental du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué, etc.), est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{I.14})$$

La variable de base est désormais $\rho(\mathbf{r})$.

Théorème 2:

La densité de l'état fondamental exacte pour un système est celle qui minimise l'énergie totale à travers la fonctionnelle $E[\rho]$.

De plus, le premier théorème de Hohenberg-Kohn indique que pour la fonctionnelle énergie d'un système dans un potentiel externe donné $\hat{V}_0(\vec{r})$:

$$E_{V_0}[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_0 | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{I.15})$$

La densité exacte de l'état fondamental peut être obtenue par minimisation de $E_{V_0}[\rho]$:

$$E_0 = \min E_{V_0}[\rho] \quad (\text{I.16})$$

La partie de la fonctionnelle énergie qui n'est pas liée au potentiel externe, $F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle densité universelle.

$$E_{HK}[\rho] = E_{V_0}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_0(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{I.17})$$

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi[\rho] | H - V_{ext} | \Psi[\rho] \rangle = \langle \Psi[\rho] | T + V_{ee} | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{I.18})$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{I.19})$$

Avec:

$T[\rho]$ est fonctionnelle de l'énergie cinétique.

$V_{ee}[\rho]$ est fonctionnelle de l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est une fonctionnelle de $\rho(\mathbf{r})$, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (I.20)$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ correspond à la densité $\rho_0(\vec{r})$ à l'équilibre). Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Le théorème de HK ne comporte pas de schéma pratique permettant une modélisation. Il ne dit pas comment relier $\rho \rightarrow \psi$ en pratique, il définit de façon formelle ce qu'est F_{HK} . Ce n'est qu'en 1965 que Kohn et Sham [5] ont fourni une formulation modélisable différente de ce théorème.

I.4.2 Les équations de Kohn et Sham:

Le théorème de Kohn et Sham est valide pour tout système à N électrons, et aussi pour N électrons indépendants ($V_{ee} = 0$). L'idée de Kohn et Sham [5] (1965) est de trouver un potentiel externe $V_{KS}(\mathbf{r})$ pour un système fictif d'électrons indépendants et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système.

La densité électronique s'exprime alors en fonction des orbitales Ψ_{KS}^i :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum |\Psi_{KS}^i|^2 \quad (I.21)$$

On peut aussi exprimer $T_S[\rho]$ en fonction des orbitales Ψ_{KS}^i :

$$T_S[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum \int \Psi_{KS}^{i*}(\mathbf{r}) \Delta \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad (I.22)$$

$T_S[\rho]$ L'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction (libres) de densité $\rho(\mathbf{r})$.

A partir de la densité, on peut définir $E_H[\rho]$ terme de l'énergie coulombienne (ou énergie de Hartree):

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r}' \quad (I.23)$$

Le lien avec le système en interaction se fait en définissant une énergie d'échange et de corrélation par :

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - V_H[\rho] \quad (I.24)$$

$T[\rho]$ L'énergie cinétique du système réel.

$$E[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (I.25)$$

Le minimum de $E[\rho]$ avec les contraintes de l'équation précédente, est ensuite donné par la solution de l'équation de Kohn-Sham

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) \quad (I.26)$$

Avec:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (I.27)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\partial E_{XC}(\rho)}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (I.28)$$

On injecte $V_{eff}(\mathbf{r})$ dans l'équation (1.26)

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right) \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_{KS}^i(\mathbf{r}) \quad (I.29)$$

$V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r})$ ces deux termes peuvent être déterminés avec exactitude.

$V_{xc}(\mathbf{r})$ toute la complexité du problème réside dans ce terme.

I.5. Les fonctionnelles d'échange et de corrélation:

Ce terme d'échange-corrélation se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (universelle veut dire ici que la fonctionnelle est indépendante de $V_{ext}(\vec{r})$ pour tous les systèmes) de Hohenberg et Kohn F_{HK} . Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles $T_e[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$

Où le terme E_{xc} représente ce qui n'est pas connu, c.-à-d. l'énergie d'échange-corrélation à travers cette approche, Kohn et Sham ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit E_{xc} . De ce fait l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le

système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [7].

I.5.1. Approximation de la densité locale (LDA):

La première proposée dès 1965 [5] par Kohn et Sham est celle de la densité locale (LDA).

Elle consiste à considérer le terme de corrélation comme équivalent à celui d'un gaz d'électrons homogènes. Le terme d'échange et corrélation est donc séparé en deux :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = E_X[\rho] + \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho(r)] d^3r \quad (I.30)$$

Où $E_{XC}^{LDA}[\rho]$ est l'énergie d'échange exacte de Fock.

Une approximation un peu plus forte mais présentant l'avantage de la cohérence consiste à considérer tout le terme d'échange et corrélation comme celui d'un gaz homogène d'électrons d'où :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_C[\rho(r)] d^3r \quad (I.31)$$

Trouver la fonction $[\rho(r)]$ n'est pas trivial. Ce travail fait l'objet de nombreuses études qui déterminent les valeurs de ce que l'on appelle la fonctionnelle d'échange et corrélation. Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par D. Ceperley et B. J. Alder [8], et par Hedin-lindqvist (1972) [9]. D'autres travaux tels J. P. Perdew et A. Zunger [10] ou précisent, modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents.

I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA):

Une première étape réalisée dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange-corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Dans le formalisme de la GGA, La contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme.

Cette définition de la fonctionnelle GGA implique qu'elle soit de la forme:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.32)$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange –corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation de la fonctionnelle de type GGA permet en effet d'accroître de façon significative la précision des calculs comparativement à la description fournie par la LDA, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules.

I.6. Choix d'une fonctionnelle:

Le choix d'une fonctionnelle dépend du système étudié, ses propriétés ainsi que du temps de calcul. Les fonctionnelles implémentées dans le logiciel Gaussian03 [1] (B3LYP, PBE, etc....) sont des fonctionnelles hybrides ne nécessitant pas le calcul du terme d'échange de Hartree Fock. Nous avons choisi d'utiliser la fonctionnelle B3LYP pour l'étude des propriétés vibrationnelles de l'alanine et de la Zalanine en milieu neutre et en solution.

I.7. Les fonctionnelles hybrides :

Dans ces fonctionnelles, on introduit un certain pourcentage de l'échange exact calculable tel qu'en théorie HF. Becke a proposé l'expression suivante de l'énergie d'échange et de corrélation, qualifiée d'hybride car elle prend en compte l'énergie d'échange exact HF ainsi que l'énergie d'échange et de corrélation DFT [11].

$$E_{hybride}^{XC} = C_{HF} E_{HF}^X + C_{DFT} E_{DFT}^{XC} \quad (I.33)$$

Les paramètres C_{HF} et C_{DFT} étant des constantes à déterminer. La fonctionnelle hybride la plus populaire est connue sous le nom de B3LYP. Elle est proposée par Becke sous forme d'une expression de trois paramètres désigné par **B3** [12] et fait appel à l'approximation B88 pour l'échange et celle de Lee, Yang et Parr (**LYP**) pour la corrélation. Elle permet de décrire correctement les propriétés magnétiques de composés moléculaires organiques et aussi de métaux de transition et de ligands [13,14]. A leur tours, ces fonctionnelles traitent la partie échange de la fonctionnelle comme un mélange d'échange Hartree-Fock et d'échange DFT. La partie corrélation reste purement DFT. Elles permettent d'avoir une meilleure représentation énergétique de l'énergie d'échange-corrélation. Les meilleures fonctionnelles, à l'heure actuelle sont des fonctionnelles hybrides.

I.8. Les Bases de calculs:

I.8.1 Définition :

Ce sont des fonctions mathématiques qui permettent de décrire les orbitales atomique. Il existe plusieurs types de bases, on peut utiliser les bases de types Slater (STO_S) ou des bases de type Gaussiennes GTO_S .

Les bases (STO_S) permettent de mieux décrire la structure électronique que les bases GTO_S qui ne prennent pas en considération les électrons les plus proches du noyau et les plus loin, mais on peut obtenir une orbitale de type Slater à partir de combinaison des orbitales de type Gaussienne dont on combine trois fonctions Gaussienne pour une Slater. Dans les calculs numérique on utilise beaucoup les orbitales de types Gaussienne car ils réduisent les calculs drastiques des intégrantes électronique. Plus la base choisie est petite, plus la représentation de la fonction d'onde est pauvre, plus les calculs sont moins précis.

I.8.2. La base 6-31 G :

C'est une base du type K-nlG où K représente le nombre de gaussiennes utilisées pour décrire les électrons de cœur et – signifie split c.-à-d. traitement différent des orbitales de valence et n+1 correspond au nombre de gaussiennes utilisées pour décrire les électrons de valence on a donc 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur et 4 gaussiennes pour les électrons de valence et G désigne une gaussienne.

I.8.2. La base 6-31 G* :

On ajoute des fonctions de polarisation à la base 6-31G. Cela permet de mieux décrire les régions de l'espace non décrites par les autres fonctions. Les liaisons seront mieux décrites et les calculs seront plus précis.

I.8.3. La base 6-31G(+) :

Dans cette base une fonction diffuse est ajoutée à la base 6-31G, ce qui permet d'avoir une meilleure représentation des orbitales moléculaires du noyau.

Exemple :

La base 6-31G est très populaire

Pour un Carbone ($1s^2 2s^2 2p^2$):

- 6 gaussiennes sont utilisées pour l'orbitale de cœur 1s.
- (-) signifie split-valence : les orbitales de valence 2s et 2p sont représentées par des orbital de cœur et de valence.
- 3 gaussiennes utilisées pour décrire les électrons de valence on a donc 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur.
- 1 gaussiennes utilisées pour décrire les électrons de valence.

Si l'on ajoute un astérix à fin de la notation (Ex: 6-31G*):

On ajoute des termes de polarisation, qui vont permettre de tenir compte des orbitales lorsque les atomes s'approchent les uns des autres.

On ajoute ainsi des orbitales 2p à des orbitales 2s afin d'éliminer le caractère isotrope sphérique de l'orbitale 2s, ou bien on ajoute des orbitales 3d aux orbitales 2p pour donner des formes asymétriques, etc....

Quand on ajoute des orbitales 3d aux orbitales 2p des atomes de la seconde ligne du tableau périodique, on a une base notée 6-31G*.

Quand on ajoute des orbitales 2p à l'OA de l'atome d'hydrogène, on a une base notée 6-31G**.

II.1. Le rayonnement infrarouge:

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge sont situées entre la région du spectre visible et des ondes Hertziennes.

Le domaine infrarouge s'étend de 200 cm^{-1} à 14000 cm^{-1} . Il est arbitrairement divisé en trois catégories, le proche infrarouge (4000 cm^{-1} à 14000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (400 à 4000) et le lointain infrarouge (200 à 400).

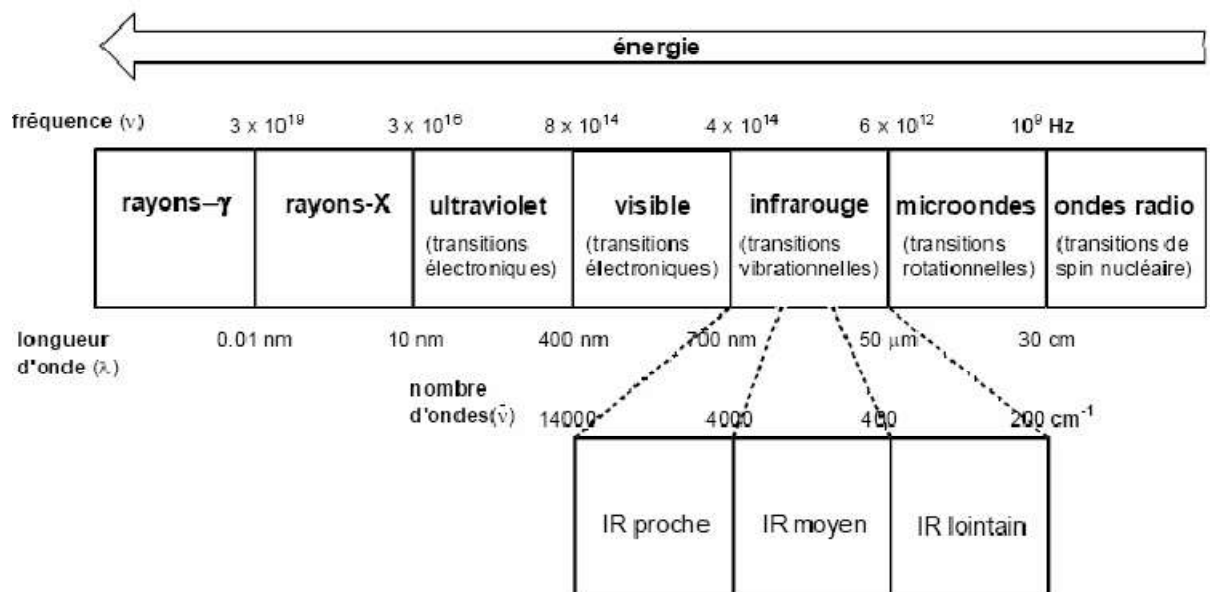


Figure 1: Le spectre électromagnétique

II.2. Principe de la spectroscopie infrarouge:

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle.

La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique.

Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski (Figure 2).

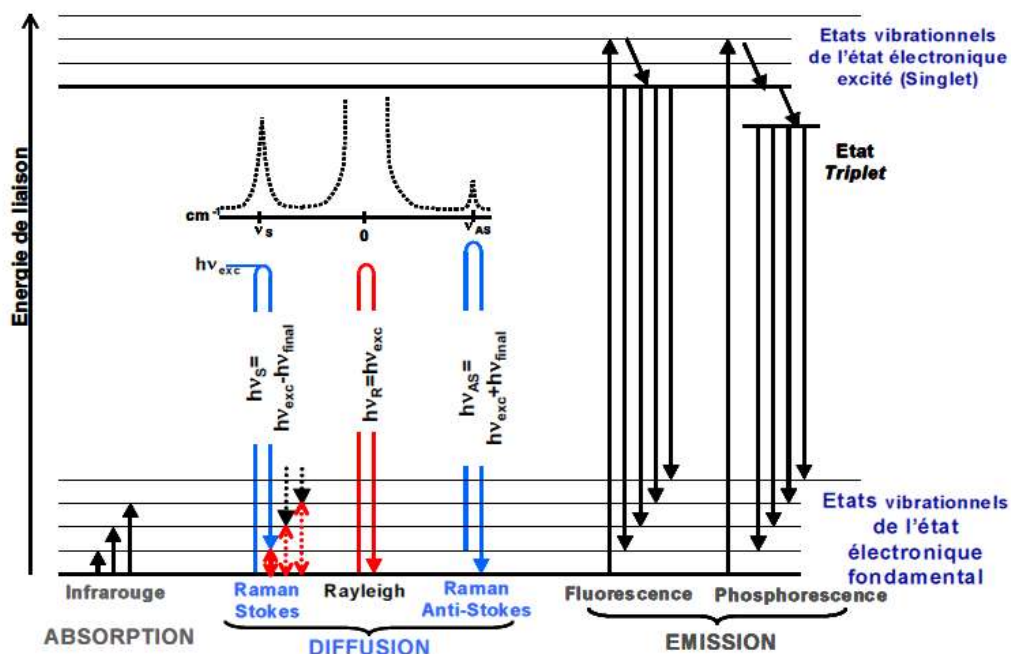


Figure 2: Le diagramme de Jablonski.

II.3. Modes de vibrations moléculaires:

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude des vibrations des liaisons moléculaires augmente, le retour à l'état normal libère de la chaleur.

Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donné. A chacun correspond une fréquence caractéristique. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations :

II.3.1. vibration de valence ou d'élongation:

Une vibration de valence (d'allongement ou d'élongation) est un mouvement des atomes le long de l'axe de la liaison. Ce mouvement implique une variation de la distance interatomique.

Les vibrations de valence sont représentées par « ν ». Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000 cm^{-1} .

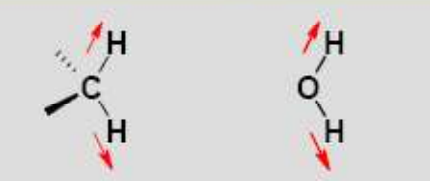
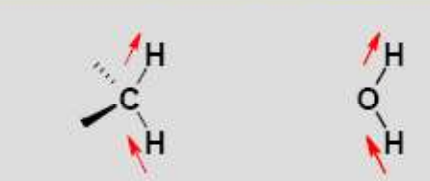
Vibrations de valence (stretching)	
Symétrique (ν_s)	Asymétrique (ν_{as})
 <p>$\nu_s = 2850\text{ cm}^{-1}$ $\nu_s = 3652\text{ cm}^{-1}$</p>	 <p>$\nu_{as} = 2930\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{as} = 3756\text{ cm}^{-1}$</p>

Figure 3: vibrations de valence (stretching).

a) Symétrique (ν_s) :

Les deux atomes d'hydrogène se rapprochent et s'éloignent de l'atome central en concordance de phase.

vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.

b) Asymétrique (ν_{as}):

Les deux atomes d'hydrogène se rapprochent et s'éloignent de l'atome central en discordance de phase.

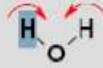
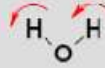
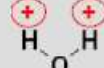
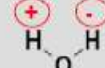
Vibration avec perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule exige plus d'énergie. $\sigma(\nu_{as}) > \sigma(\nu_s)$

II.3.2 vibrations de déformation angulaire:

Une vibration de déformation est un mouvement des atomes en dehors de l'axe de la liaison. Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante.

Elles peuvent se réaliser dans le plan ou perpendiculairement au plan.

Les vibrations de déformation sont représentées par « δ ».

Vibrations de déformation (bending)			
Dans le plan		Perpendiculaire au plan	
Cisaillement (δ) (scissoring)	Rotation plane (ρ) (rocking)	Balancement (ϖ) (wagging)	Torsion (τ) (twisting)
 $\delta = 1596 \text{ cm}^{-1}$	 $\rho = \text{variable}$	 $\varpi = \text{variable}$	 $\tau = 3756 \text{ cm}^{-1}$

modification
de l'angle de liaison

pas modification
de l'angle de liaison

déplacement
simultané des
deux atomes
hors du plan

déplacement
simultané des
deux atomes
de chaque côté
du plan

Figure 4: Représentation des différents modes de vibrations pour la molécule H₂O.

Les vibrations de déformations sont d'intensité plus faible que celle des vibrations de valence. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Ces vibrations constituent la région du spectre dite «empreinte digitale» (1000 à 600 cm^{-1}). Elles sont souvent difficiles à attribuer.

Dans la figure 5 est représenté le spectre IR de la molécule du formaldéhyde avec les différents modes de vibration.

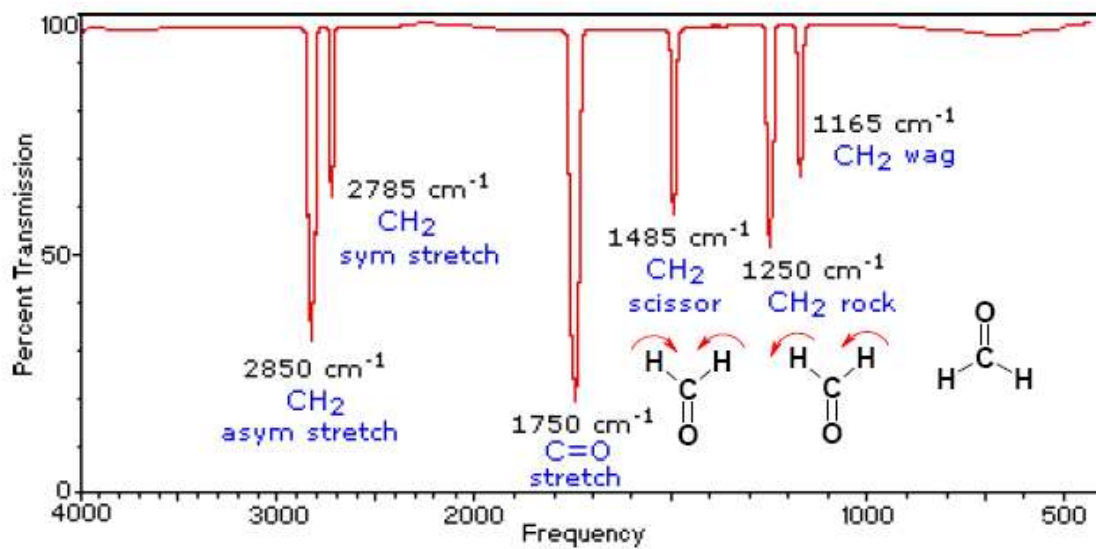


Figure 5: Spectre infrarouge de la molécule du formaldéhyde

III. Résultats et discussion :

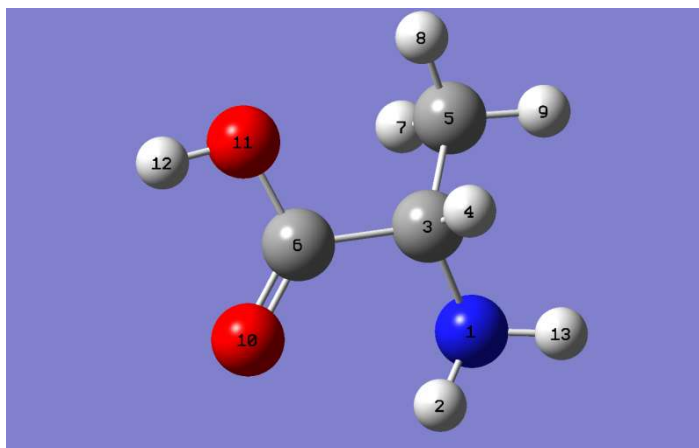
III.1. GAUSSIAN:

GAUSSIAN est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis plusieurs fois mis à jour. Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie quantique.

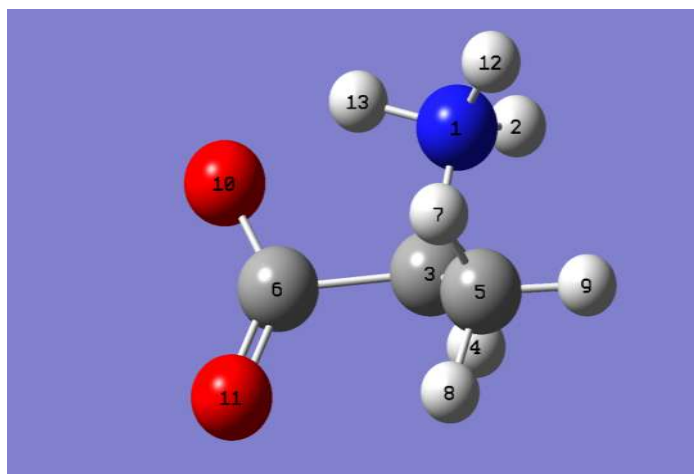
Il possède également une interface appelée Gaussview qui permet de définir les systèmes à étudier. Gaussian peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, comme Hartree-Fock, les méthodes post-Hartree-Fock (Møller-Plesset, coupled-clusters...), ou les fonctionnelles de la DFT (les fonctionnelles d'échange comme PBE, celles de corrélation comme LYP ou les fonctionnelles hybrides comme B3LYP). Il est devenu rapidement un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé

III.2. Calcul des énergies :

Nous avons procédé à un calcul d'optimisation de géométrie pour la recherche de l'énergie minimal correspondant à la conformation la plus stable de l'alanine et de la Zalanine en milieu neutre avec des bases différentes. Les structures de la L-alanine et de sa forme zwitterionique sont représentées dans la Figure 6. Deux niveaux de calculs ont été utilisés. Il s'agit de la méthode MP2 et de la DFT.



a)



b)

Figure 6: Les structures de la L-alanine (a) et de sa forme zwitterionique (b).

Dans un premier temps nous avons lancé plusieurs calculs en utilisant la méthode MP2 avec trois bases différentes (6-31G, 6-31G+d, 6-31G++d).

Nous avons ensuite repris la même procédure de calcul pour l'alanine et la Zalanine dans l'eau en utilisant le modèle continu de solvation (CPCM). On rappelle que le modèle continu de solvation consiste à traiter le solvant comme un continuum polarisable caractérisé par sa constante diélectrique relative ϵ_r . Tous les calculs ont été réalisés avec le logiciel Gaussian03 [1].

Dans le tableau 1 sont reportés les énergies calculées pour la l'alanine et pour la Zalanine en utilisant la méthode MP2/6-31G++d et la DFT/6-31G++d.

Tableau 1: Les énergies de la L-alanine et la Z-alanine en phase gazeuse et en solution dans l'eau avec le modèle CPCM.

	<i>Energie</i>
<i>L-alanine</i>	
<i>MP2/6-31G</i>	-322.3442
<i>MP2/6-31G/+d</i>	-322.7930
<i>MP2/6-31G/++d</i>	-322.7941
<i>B3LYP/6-31G</i>	-323.6325
<i>B3LYP/6-31G/+d</i>	-323.7562
<i>B3LYP/6-31G/++d</i>	-323,7565
<i>Z-alanine</i>	
<i>MP2/6-31G</i>	-322.3459
<i>MP2/6-31G/+d</i>	-322.7943
<i>MP2/6-31G/++d</i>	-322.7955
<i>B3LYP/6-31G</i>	-323.6367
<i>B3LYP/6-31G/+d</i>	-323.7589
<i>B3LYP/6-31G/++d</i>	-323,7591
<i>L-alanine avec le modèle CPCM</i>	
<i>MP2/6-31G</i>	-322.3662
<i>MP2/6-31G/+d</i>	-322.8153
<i>MP2/6-31G/++d</i>	-322.8174
<i>B3LYP/6-31G</i>	-323.6548
<i>B3LYP/6-31G/+d</i>	-323.7788
<i>B3LYP/6-31G/++d</i>	-323,7798
<i>Z-alanine avec le modèle CPCM</i>	
<i>MP2/6-31G</i>	-322.3762
<i>MP2/6-31G/+d</i>	-322.8253
<i>MP2/6-31G/++d</i>	-322.8264
<i>B3LYP/6-31G</i>	-323.6653
<i>B3LYP/6-31G/+d</i>	-323.7853
<i>B3LYP/6-31G/++d</i>	-323,7859

Il est clair d'après le tableau 1 que la DFT est la méthode qui donne les plus basses énergies et donc les géométries les plus stables pour l'alanine et la Zalanine en milieu

neutre et dans l'eau. Il faut ajouter aussi que plus on augmente la base plus on obtient une énergie minimale. Par ailleurs, nous avons constaté qu'en milieu neutre la Zalanine n'est pas stable et donc ne peut pas maintenir sa forme zwitterionique et devient une alanine neutre comme le montre le figure 7. Par contre les résultats montrent que pour le même calcul effectué sur la Zalanine dans l'eau la forme zwitterionique est préservée. On peut donc conclure que la Zalanine existe uniquement en solution.

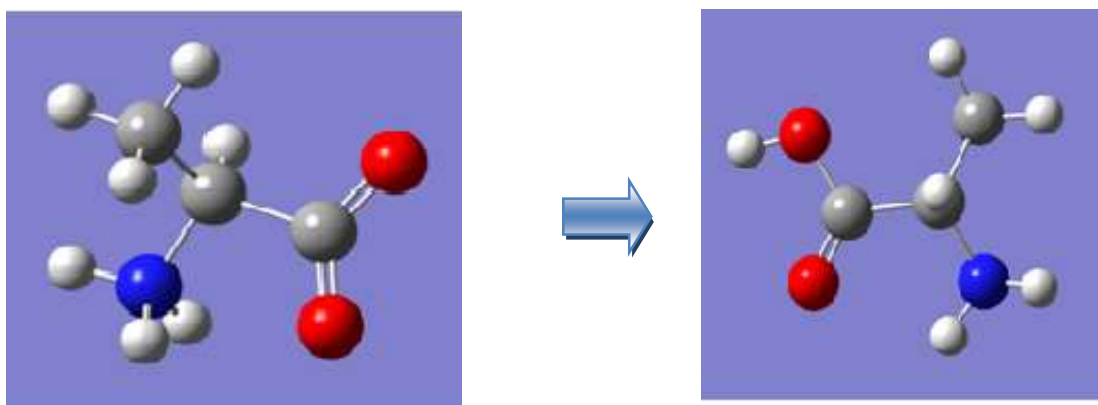


Figure 7: Transformation de la Zalanine en alanine.

III.3. Longueurs de liaisons optimisées et angles :

Dans le tableau 2 sont comparées les distances et les angles de liaisons de l'alanine et de la Zalanine en milieu neutre avec les résultats des calculs théoriques effectués par S. Kumar et al [15]. Les valeurs des distances trouvées sont en bon accord avec ceux de la référence [15]. Néanmoins quelques écarts dans les angles de liaisons sont observés. On remarque que pour la Zalanine l'angle N1-C3-C5 passe de $114,91^\circ$ à $110,12^\circ$ et que pour N1-C3-H4 on passe de $107,11^\circ$ à $112,22^\circ$. Ceci est probablement dû au fait que la base utilisée par S. Kumar et al [15] prend en compte les fonctions de polarisation pour les hydrogènes. Ce qui influe directement sur les angles. Dans le cas de N1-C3-C5 le fait d'ajouter des fonctions de polarisations sur les hydrogènes augmente les répulsions électroniques. Par contre dans le cas de N1-C3-C5 les répulsions entre les hydrogènes liés au C5 entraînent une diminution de l'angle N1-C3-C5.

Tableau 2: Comparaison des longueurs de liaisons optimisées (Å) et angles de liaisons de l'alanine et de la Zalanine en milieu neutre avec celles de la référence [15].

Distances et Angles	Alanine	Alanine	Zalanine => alanine	Z-alanine => alanine
	B3LYP/6-31++d	B3LYP/6-31++G** [15]	B3LYP/6-31++d	B3LYP/6-31++G** [15]
N ₁ -H ₂	1.01	0.01	1.01	1.01
N ₁ -C ₃	1.46	1.46	1.47	1.47
N ₁ -H ₁₁	1.01	1.01	1.01	1.01
C ₃ - H ₄	1.10	1.10	1.09	1.09
C ₃ - H ₅	1.53	1.53	1.53	1.53
C ₃ - C ₆	1.52	-	1.54	-
C ₅ - C ₇	1.09	1.09	1.09	1.09
C ₅ - C ₈	1.09	-	1.09	1.09
C ₅ - C ₉	1.09	1.09	1.09	1.09
C ₆ - O ₁₀	1.21	1.2	1.21	1.20
C ₆ - O ₁₂	1.35	1.35	1.34	1.34
O ₁₂ - H ₁₃	0.97	0.96	0.99	0.98
H ₂ - N ₁ - C ₃	110.90	110.04	111.21	110.92
H ₂ - N ₁ - H ₁₁	108.64	109.11	107.33	107.66
C ₃ - N ₁ - H ₁₁	110.75	-	112.04	-
N ₁ - C ₃ - H ₄	113.07	113.05	107.15	112.22
N ₁ - C ₃ - C ₅	110.40	110.65	114.91	110.10
N ₁ - C ₃ - C ₆	108.36	108.56	109.11	109.62
H ₄ - C ₃ - C ₅	107.84	-	108.97	-
H ₄ - C ₃ - C ₆	103.92	-	104.82	-
C ₅ - C ₃ - C ₆	113.13	113.05	111.28	109.12
C ₃ - C ₅ - H ₇	110.28	110.28	110.69	110.10
C ₃ - C ₅ - H ₈	111.44	110.23	110.48	110.75
C ₃ - C ₅ - H ₉	109.33	111.43	110.39	110.42
H ₇ - C ₅ - H ₈	109.33	-	107.72	-
H ₇ - C ₅ - H ₉	107.92	-	108.45	-
H ₈ - C ₅ - H ₉	108.42	-	109.01	-
C ₃ - C ₆ - O ₁₀	125.00	125.07	123.02	122.62
C ₃ - C ₆ - O ₁₂	112.56	112.39	114.10	114.21
O ₁₀ - C ₆ - O ₁₂	122.35	122.48	122.85	123.14
C ₆ - O ₁₂ - H ₁₃	106.94	-	-	-

III.4. Calcul des fréquences

Le calcul des fréquences doit être effectué sur des structures optimisées, en utilisant le même modèle théorique et la même base que celui qui produit la géométrie optimisée.

Les fréquences moléculaires dépendent de la dérivée seconde de l'énergie par rapport (en fonction) à la position des noyaux. D'après le tableau 3 et en comparant les fréquences calculées pour l'alanine neutre en phase gazeuse et l'alanine et la Zalanine dans l'eau il n'y a pas de changements dans les fréquences sauf pour 3363, 3450, 3541 et 1744 cm^{-1} où on voit un déplacement vers les basses fréquences. Ces changements de fréquences observés dans le spectre IR de la Zalanine sont probablement dus à des liaisons hydrogènes entre les molécules d'eaux et la Zalanine. Les autres modes de vibrations sont presque similaires.

Tableau 3: Comparaison entre la fréquence théorique calculée de la l'alanine et la Zalanine en phase gazeuse, et de la L-alanine et la Zalanine dans l'eau en utilisant la méthode de DFT/6-31G++d

Fréquences calculées pour L'alanine en phase gazeuse	Fréquences calculées pour L'alanine dans l'eau	Fréquences calculées pour Zalanine phase gazeuse	Fréquences calculées pour Zalanine dans l'eau
224	221	85	220
255	239	159	240
318	309	224	297
401	351	278	356
472	475	418	485
535	538	546	603
604	598	666	735
700	724	743	790
770	763	813	857
821	870	829	924
909	904	878	938
989	992	902	1061
1068	1039	1006	1065
1099	1097	1071	1157
1148	1115	1142	1269
1197	1193	1229	1318
1277	1253	1299	1341
1305	1296	1311	1377
1364	1358	1368	1447
1379	1385	1415	1449
1457	1447	1431	1454
1461	1453	1481	1546
1609	1581	1560	1566
1744	1679	1578	1588
2813	2912	3146	2927
2940	2922	3210	2939
3002	2990	3233	2989
3026	2996	3258	3023
3363	3036	3535	3155
3450	3242	3640	3216
3541	3313	3657	3217

Il a été démontré que l'utilisation du facteur d'échelle pour les fréquences donne un bon accord avec l'expérience pour un grand nombre de système étudiés.

Pour toutes les fréquences calculées avec une base B3LYP (6-31G++d), nous avons pris un facteur d'échelle égale à 0.9613.

Le facteur d'échelle est introduit de façon à apporter des corrections sur les calculs effectués permettant de prendre en considération les approximations introduites dans les méthodes de DFT. Les figures 8 et 9 montrent le déplacement vers les basses fréquences du mode de vibration OH ainsi qu'un élargissement de la bande dû à la formation d'une liaison hydrogène comme le montrent les figures 8a et 9a. Les figures 10 et 11 représentent les spectres de vibration de la zalanine en milieu neutre et dans l'eau respectivement.

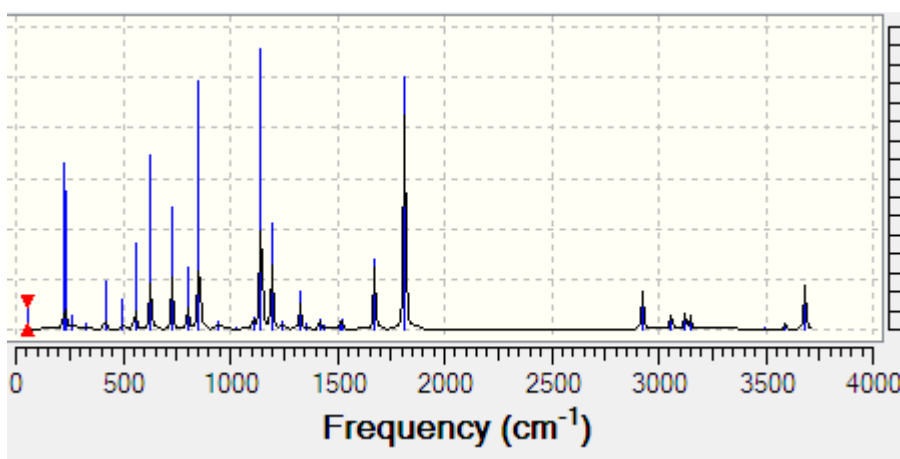


Figure 8 : Spectre IR de l'alanine en phase gazeuse

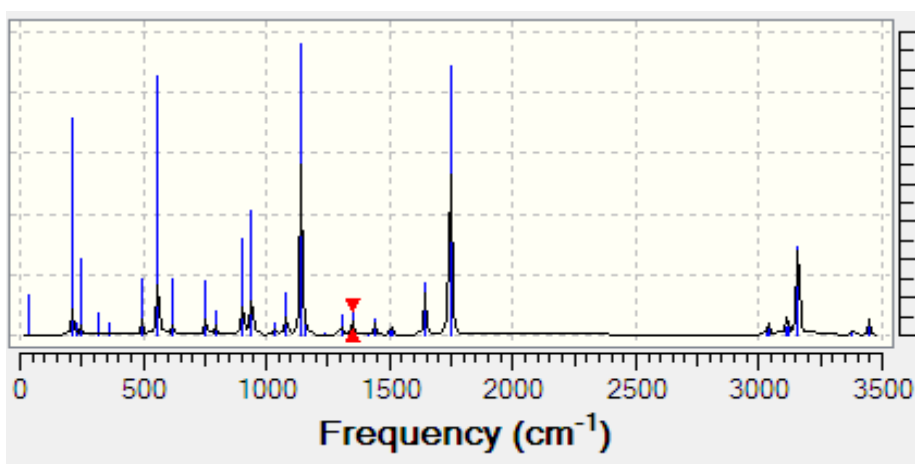


Figure 9: Spectre IR de l'alanine dans l'eau

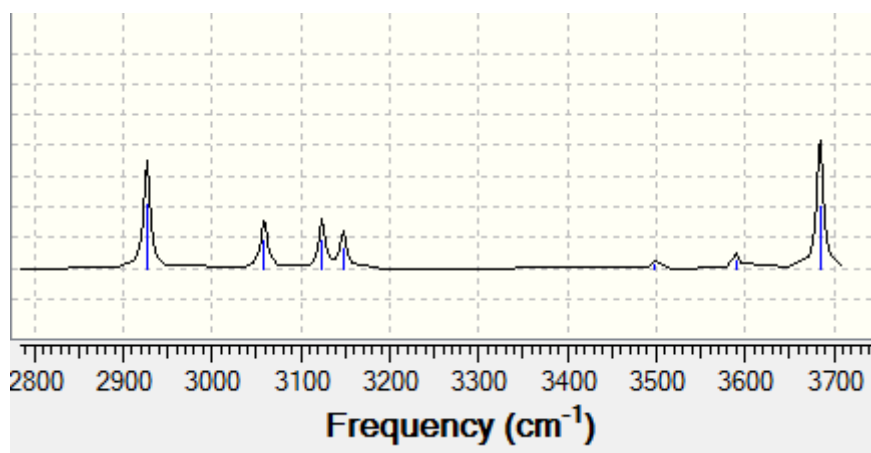


Figure 8a : Agrandissement du spectre IR de l'alanine en phase gazeuse entre 3000 et 3750 cm⁻¹

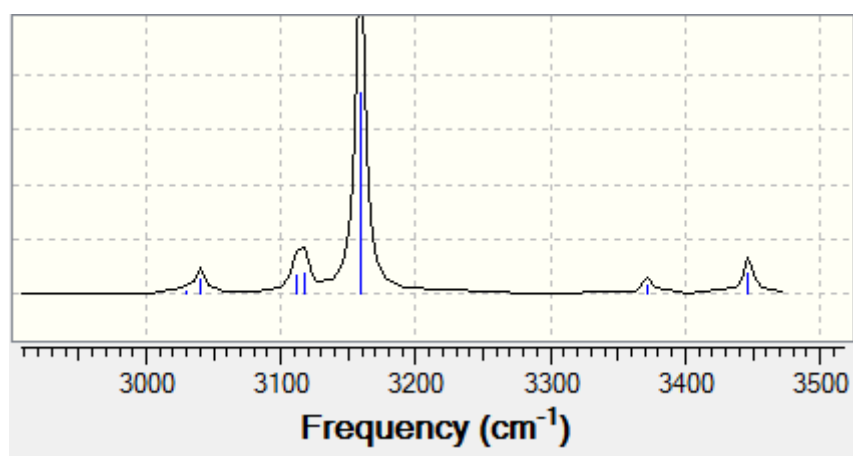


Figure 9a: Agrandissement du spectre IR de l'alanine dans l'eau entre 3000 et 3500 cm⁻¹

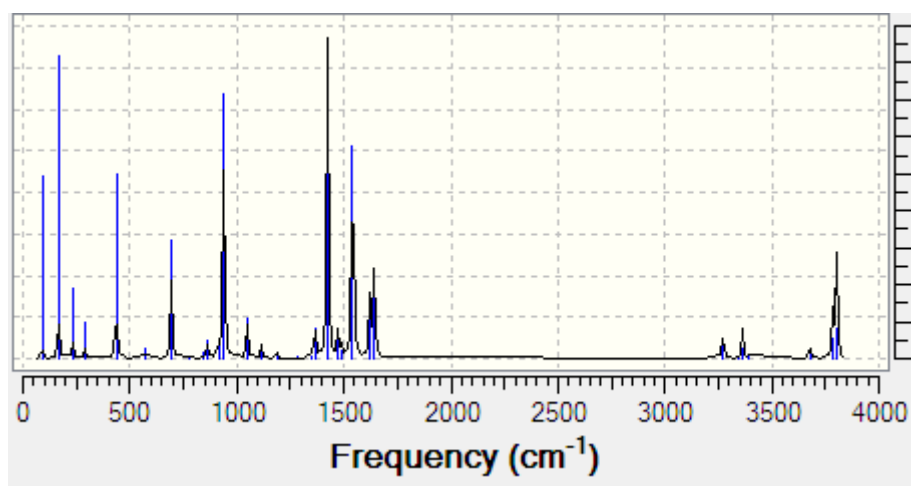


Figure10: Spectre IR de la Zalanine en phase gazeuse

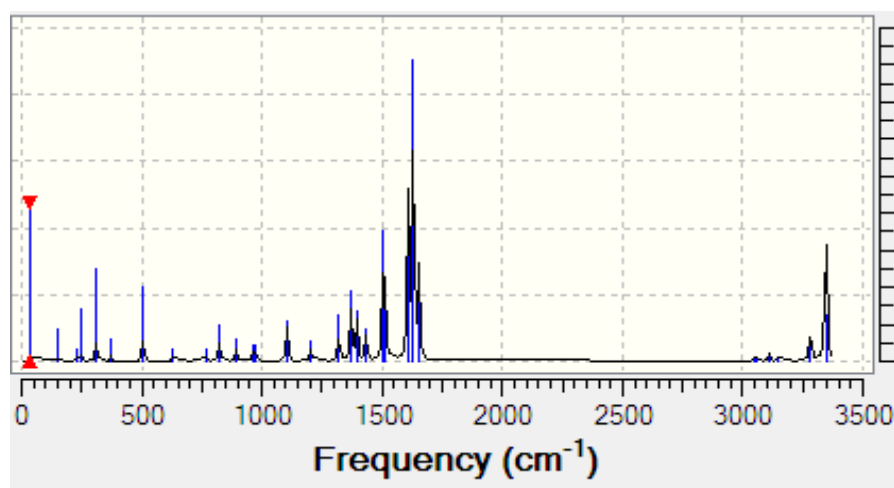


Figure 11: Spectre IR de Zalanine dans l'eau

Conclusion

Nous avons dans ce mémoire étudié l'alanine et sa forme zwitterionique en phase gazeuse et en solution dans l'eau. Les énergies et les fréquences de vibrations de l'alanine et de sa forme zwitterionique ont été calculées dans la phase neutre et dans l'eau. Nous avons choisi pour cela la méthode MP2 et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité avec différentes bases. Pour la DFT nous avons utilisé une fonctionnelle hybride B3LYP. Nous avons démontré par les calculs de DFT que la zalanine est stable dans l'eau tandis qu'en phase neutre elle redevient une alanine. Les résultats trouvés ont montré que lorsque l'alanine est en présence d'eau il y a formation de liaison hydrogène ce qui explique le déplacement vers les basses fréquences.

Il serait très intéressant de faire une étude par des méthodes telles que la DFT-MD (DFT Molecular Dynamics) ou par les méthodes *ab initio* Molecular Dynamics sur l'alanine et la zalanine en solution, afin de chercher l'état de transition et donc de comprendre les mécanismes de formation de la liaison hydrogène dans les acides aminés.

Bibliographie

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [2] P. Kireev, la physique des semi-conducteurs, 2^{ième} édition Mir Moscou (1975).
- [3] M. Born, R. J. Oppenheimer, Zur Quant en théorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [4] D. Korn, R. Braunstein, Phys. Rev. B 5 (1972) 4837.
- [5] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965).
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [7] A. ROUABHIA, Thèse de Magister “ Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn,Al,Ga,et Sn)”. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran- Mohamed Boudiaf, (2010).
- [8] D.M. Ceperley et B.J. Alder: Ground state of the electron gas by a stochastic method. Physical Review Letters, 45(7):566, 1980.
- [9] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).

- [10] J.P. PERDEW et A. ZUNGER: Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10):5048, 1981..
- [11] Boucekine, G. méthodes de la chimie quantique, Edition TI, AF6050 2007.
- [12] Becke, A. D. 1. *Chem. Phys.* 1993,98,5648-5652.
- [13] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Physical review B* 1988, 37, 785
- [14] Lee, c.; Yang, W.; Parr, R G. *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- [15] S. Kumar et al. / *Journal of Molecular Structure* 791(2006) 23-29

Liste des figures

Figure 1: Le spectre électromagnétique	14
Figure 2: Le diagramme de Jablonski	15
Figure 3: vibrations de valence (stretching)	16
Figure 4: Représentation des différents modes de vibrations pour la molécule H ₂ O	17
Figure 5: Spectre infrarouge de la molécule du formaldéhyde	18
Figure 6: Les structures de la L-alanine (a) et de sa forme zwitterionique (b).....	20
Figure 7: Transformation de la Zalanine en alanine.	22
Figure 8 : Spectre IR de l'alanine en phase gazeuse.....	26
Figure 9: Spectre IR de l'alanine dans l'eau	26
Figure 8a : Agrandissement du spectre IR de l'alanine en phase gazeuse entre 3000 et 3750 cm ⁻¹	27
Figure 9a: Agrandissement du spectre IR de l'alanine dans l'eau entre 3000 et 3500 cm ⁻¹	27
Figure 10: Spectre IR de la Zalanine en phase gazeuse	28
Figure 11: Spectre IR de Zalanine dans l'eau.....	28

Liste des Tableaux

Tableau 1: Les énergies de la L-alanine et la Z-alanine en phase gazeuse et en solution dans l'eau avec le modèle CPCM.....	21
Tableau 2: Comparaison des longueurs de liaisons optimisées (Å) et angles de liaisons de l'alanine et de la Zalanine en milieu neutre avec celles de la référence [15].....	23
Tableau 3: Comparaison entre la fréquence théorique calculée de la l'alanine et la Zalanine en phase gazeuse, et de la L-alanine et la Zalanine dans l'eau en utilisant la méthode de DFT/6-31G++d	25

Table des Matières

Introduction Général	1
I.1. L'équation de Schrödinger:	3
I.2. Approximation de Born Oppenheimer:	4
I.3. Méthodes <i>ab initio</i> :	4
I.3.1 Méthode de Hartree-Fock:	5
I.3.2. La méthode Moller-Plesset MPn :	6
I.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité:	6
I.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:	6
I.4.2 Les équations de Kohn et Sham:.....	8
I.5.1. Approximation de la densité locale (LDA):.....	10
I.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA):	10
I.6. Choix d'une fonctionnelle:	11
I.7. Les fonctionnelles hybrides :	11
I.8. Les Bases de calculs:	12
I.8.1 Définition :	12
I.8.2. La base 6-31 G :	12
I.8.2. La base 6-31 G * :	12
I.8.3. La base 6-31G(+):	12
II.1. Le rayonnement infrarouge:	14
II.2. Principe de la spectroscopie infrarouge:.....	14
II.3. Modes de vibrations moléculaires:	15
II.3.1. vibration de valence ou d'élongation:	16
II.3.2 vibrations de déformation angulaire:.....	16
III. Résultats et discussion :	19
III.1. GAUSSIAN:	19
III.2. Calcul des énergies :	20
III.3. Longueurs de liaisons optimisées et angles :	22
III.4. Calcul des fréquences.....	24
Conclusion	29
Bibliographie.....	30
Liste des figures	32
Liste des Tableaux	33