



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des polymères

Par :

Mouissat Nourelhouda

Sur le thème

Approche théorique sur l'élaboration des membranes à base du polysulfone

Soutenu publiquement le 04/07/2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

| | | | |
|-------------------------------------|------------|--|---------------|
| Mme BENAHMED Hayat | MCB | Université de Tlemcen | Présidente |
| Mr Hamroun Mohammed Salah Eddine | MRA | CRAPC- Tipaza | Examinateur |
| Mme Zair Latifa | MCB | Université de Tlemcen | Examinatrice |
| Mme Hadjou Bélaïd Zakia | MCA | Université de Tlemcen | Encadrante |
| Mme Ghomri Amina | Professeur | Ecole supérieure en sciences appliquées de Tlemcen | Co-encadrante |

Année Universitaire : 2020 ~ 2021

Remerciements

*En tout premier lieu, je remercie mon dieu Allah, tout puissant, de m'avoir donné
La force pour survivre et pour dépasser toutes les difficultés.*

*Tous mes agréables remerciements À mon encadrante
Mme **HADJOU-BELAID Zakia**, Maitre de conférences classe A à l'université de Tlemcen, d'avoir dirigé ce travail de recherche, pour son suivi constant, ces précieux conseils et ses orientations fructueuses.*

*Je remercie aussi et j'exprime toute ma reconnaissance à ma Co-encadrante Mme **GHOMRI Amina** professeur à l'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen, de qui j'ai beaucoup appris, par sa grande connaissance sur la modélisation moléculaire.*

*De même, je remercie Mme **BENAHMED Hayat**, Maitre de conférences classe B à l'université de Tlemcen d'avoir accepté la présidence de jury.*

*Je remercie aussi Monsieur **Hamroun Mohammed Salah Eddine**, Maitre de recherche classe A au centre CRAPC de Tipaza, et Mme **ZAIR Latifa**, Maitre de conférences classe B à l'université de Tlemcen, d'avoir bien voulu examiner ce travail.*

Dédicace

- A mes chers parents Mohammed et Zohera.
- A mes sœurs Siham et Amina.
- A mes frères Sofiane et Houari.
- A toute ma grande et petite famille, à tous mes amis surtout Fatna.
- A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.
- Je dédie ce modeste travail à toutes les personnes qui me sont chères.

REMERCIEMENTS

DEDICACES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 2

Références bibliographiques..... 4

CHAPITRE I : Généralité sur les membranes en polysulfone

I. Les membranes 7

I.1. Introduction 7

I.2. Définition d'une membrane 7

I.3. Caractérisation des membranes 8

I.4. Classification des membranes 8

I.4.1. Classification selon la nature chimique 9

A. Membrane organique 9

B. Membrane Minérale (inorganique) 9

I.4.2. Classification selon la morphologie 10

A. Membranes symétriques ou isotrope 10

B. Membranes asymétriques ou anisotrope 10

C. Membranes composite 10

I.4.3. Classification selon le mécanisme de séparation 11

A. Membranes poreuses 11

B. Membrane dense 11

C. Membranes échangeuses des ions 12

II. Les Membranes en Polysulfone 12

II.1. Définition du polysulfone 12

II.2. Les propriétés du Polysulfone 12

A. Propriétés mécanique à l'état solide 12

B. Résistance chimique 13

C. Propriétés thermique et électrique 13

D. Propriétés électrique 13

II.3. Le Polyéthylène glycol (PEG) 14

II.4. Les propriétés physico-chimiques du PEG 14

III. Les propriétés thermo-physiques et mécaniques des membranes à base du polysulfone..... 15

IV. Les applications de la membrane à base du polysulfone 16

A. Domaine des eaux usées 16

| | |
|---|----|
| B. Fabrication des piles combustibles..... | 17 |
| C. L'hémodialyse moderne..... | 18 |
| D. Filtration des métaux lourds..... | 18 |
| E. Extraction des colorants | 19 |
| Références bibliographiques | 20 |
| CHAPITRE II : Etude bibliographique sur le calcul DFT | |
| I. Introduction | 25 |
| II. Rappels sur la chimie quantique | 25 |
| II.1. Méthode de la chimie quantique | 25 |
| II.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer..... | 26 |
| II.1.2. Approximation Orbitale | 28 |
| II.2. La méthode de Hartree-Fock | 30 |
| II.3. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 33 |
| II.3.1. Fondement de la théorie | 33 |
| II.3.2 Le théorème de Hohenberg et Kohn | 34 |
| II.3.3. Méthodologie de Kohn-Sham | 36 |
| II.3.4. Approximation locale LDA | 38 |
| II.3.5. Approximation des gradients généralisés GGA | 39 |
| Références bibliographiques | 41 |
| CHAPITRE III : Résultats et discussion | |
| I. L'intérêt de la modélisation moléculaire..... | 44 |
| II. Protocol de calcul..... | 45 |
| II.1. Logiciel utilisé (GAUSSIAN)..... | 45 |
| II.2. Base de Fonctionnelle utilisée | 46 |
| II.3. Les méthodes de calcul | 46 |
| a. Les Méthodes semi-empiriques | 46 |
| b. Les Méthodes de Hartree-Fock (ab-initio) | 47 |
| c. La Méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)..... | 48 |
| III. La modélisation moléculaire du polyéthylène glycol (PEG) | 48 |
| IV. La modélisation moléculaire du polysulfone | 50 |
| V. Résultats et discussions..... | 51 |
| V.1. Etude sur le polyéthylène glycol (PEG)..... | 51 |
| V.2. Etude sur le polysulfone | 55 |
| VI. Prédication de réactivités relatives | 58 |
| VI.1. Etude pour le PEG..... | 58 |
| VI.2. Etude pour le polysulfone (PSF)..... | 59 |

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|----|
| Références bibliographiques | 62 |
| CONCLUSION GENERALE | 64 |

Liste des tableaux

| | | |
|------------------------|--|----|
| Tableau I.1 : | Classification IUPAC des pores suivant leur taille..... | 11 |
| Tableau I.2: | Les propriétés du polysulfone..... | 13 |
| Tableau I.3 : | Les propriétés du polyéthylène glycol..... | 15 |
| Tableau III.1 : | Les paramètres de calculs pour le PEG..... | 49 |
| Tableau III.2: | Les paramètres de calculs pour le PSF | 50 |
| Tableau III.3 : | Optimisation HOMO et LUMO, et indices de réactivité globaux μ , η , ω et N des composés 1-7 pour PEG sans charge..... | 51 |
| Tableau III.4 : | Structures optimisées et structures HOMO et LUMO des molécules PEG sans charge..... | 54 |
| Tableau III.5 : | Optimisation HOMO et LUMO, et indices de réactivité globaux μ , η , ω et N des composés 1-4 pour PSF sans charge..... | 56 |
| Tableau III.6 : | Structures optimisées et structures HOMO et LUMO des molécules PSF sans charge..... | 57 |
| Tableau III.7 : | Les valeurs des indices de réactivité f^+ pour les différents sites du PEG..... | 58 |
| Tableau III.8 : | Les valeurs des indices de réactivité f^- pour les différents sites du PSF..... | 59 |

La liste des figures

| | | |
|---------------------|--|----|
| Figure I.1 | Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective..... | 8 |
| Figure I.2 | Structure d'une membrane organique plane..... | 9 |
| Figure I.3 | (a) membrane symétrique poreuse (b) membrane symétrique dense..... | 10 |
| Figure I.4 | Représentation schématique de membrane composite..... | 11 |
| Figure I.5 | Structure chimique de l'unité répétitive de polysulfone..... | 12 |
| Figure I.6 | Structure chimique du polyéthylène glycol..... | 14 |
| Figure I.7 | Schéma représentatif du traitement des eaux usées à partir de membrane à base du polysulfone..... | 17 |
| Figure I.8 | Assemblage membrane électrode d'une pile à combustible..... | 18 |
| Figure I.9 | Principe de dialyse dans le dialyseur..... | 18 |
| Figure III.1 | Photographie du logiciel de calcul Gaussian 09..... | 48 |
| Figure III.2 | Structure optimisée de la molécule PEG..... | 49 |
| Figure III.3 | Structure optimisée de la molécule PSF..... | 51 |
| Figure III.4 | Variation de la nucléophilie et électrophilie du PEG à différent degré de polymérisation..... | 53 |
| Figure III.5 | Variation de la nucléophilie et l'électrophilie du polysulfone à différents degrés de polymérisation..... | 56 |
| Figure III.6 | La position de l'atome C28 dans la chaîne du polysulfone..... | 61 |

Liste des abréviations

| | |
|--------------------------------|--|
| °C | Degré Celsius |
| °F | Degré Fahrenheit |
| PEG | Polyéthylène glycol |
| BO | Born Oppenheimer |
| Cd | Cadmium |
| Cu | Cuivre |
| DFT | Density Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité). |
| DMC | Dimethylacetamide |
| DMF | DiMéthyl Formamide |
| DMF | DiMéthyl Formamide |
| Fe ₃ O ₄ | Téetroxyde de trifer |
| GGA | Approximation du gradient généralisé L ligand |
| GPa | Giga Pascal |
| HF | Hartree-Fock. |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale la plus Haute occupée). |
| J/m | Joule par mètre |
| KS | Kohn Sham |
| LDA | Approximation locale |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital (Orbital la Plus Basse Vacante) |
| MF | Microfiltration |
| MIP | Polymère à empreinte moléculaire / molecularly imprinted polymère |
| MNP | N-methyl-2-pyrrolidone |
| MPa | Méga Pascal |
| MM | Mécanique moléculaire |
| MQ | Mécanique quantique |
| NF | Nanofiltration |
| NH ₂ | Amine |
| Ni | Nickel |
| OA | Orbitale Atomique |
| OM | Orbitale Moléculaire |
| PAC | Piles à combustible |
| PAN | Polyacrylonitrile |
| Pb | Plomb |
| PH | Potentiel hydrogène |
| PSF | Polysulfone |
| PVDF | Le polyfluorure de vinylidène |

Liste des abréviations

| | |
|-------------------|---|
| SGO | L'oxyde de graphène sulfoné |
| SiO ₂ | Dioxyde de silicium |
| SPES | Polyéthersulfone sulfoné |
| Tg | Température de transition vitreuse |
| TiO ₂ | Le dioxyde de titane |
| UF | Ultrafiltration |
| Zn | Zinc |
| ZnCl ₂ | Le chlorure de zinc |
| ZrO ₂ | La zircone ou dioxyde de zirconium |
| Ua | Unité atomique |
| B3LYP | Beck3-Parметр Lee-Yang-Parr |
| 3D | Trois dimensions |
| CNDO | Complete Neglect of Differential Overlap |
| INDO | Intermediate Neglect Differential Overlap |
| MNDO | Modified Neglect Differential Overlap |

Introduction générale

Les techniques de séparation par des membranes à base de polymère sont devenues aujourd'hui indispensables dans l'industrie, en raison de leur bonne efficacité d'éliminer les déchets et de leur faible coût d'exploitation [1, 2]. Ces techniques se trouvent principalement dans l'industrie laitière, les boissons, les jus et les concentrés de fruits et légumes, du traitement de l'eau ainsi que dans les secteurs pharmaceutiques, chimique, biotechnique, de l'environnement et dans l'hémodialyse [3-11].

La performance d'une technique de séparation dépend essentiellement des caractéristiques des membranes qui composent les filtres. La majorité de ces membranes sont élaborées par la méthode d'inversion de phase [12]. L'intérêt de cette méthode est d'obtenir des structures diverses de membrane allant de structures denses jusqu'aux structures fortement asymétriques [13]. Le principe de cette méthode est simple, il consiste à dissoudre des polymères dans des solvants adéquats et les récupérer par précipitation sous forme de film ou de fibre.

L'un des polymères le plus utilisé dans la fabrication des membranes par cette méthode est le polysulfone. Le terme polysulfone s'applique à un grand nombre de matières organiques, principalement en raison de leurs caractéristiques structurales. Ce polymère possède une très haute résistance thermique, une bonne résistance mécanique et une bonne stabilité aux pH allant de 3 à 13 [14]. Cependant, la nature hydrophobe de polysulfone provoque le colmatage et la réduction de la perméabilité. Afin d'améliorer le caractère hydrophile de ce polymère, des modifications ont été apportées sur ce polymère avant et après la formation des membranes. Citons entre autres l'augmentation de perméabilité en introduisant des agents hydrophiles. C'est le cas de notre composite, où on a ajouté le polyéthylène glycol (PEG) comme additif pour améliorer l'hydrophilie de notre matériau [15].

Le développement des outils théoriques est lié d'une manière étroite aux développements des moyens informatiques qui permettent de regrouper et d'analyser un nombre croissant d'informations. La détermination par le calcul de la structure d'une molécule s'est considérablement développée et a permis de mieux comprendre la théorie de la structure moléculaire. Elle implique l'utilisation de méthodes de calcul théoriques (mécanique quantique) [16]. Ces dernières années s'est développé un nouvel outil qu'on appelle la modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire consiste en la construction de modèles tridimensionnels à partir des données. Elle trouve sa raison d'être d'une part dans les limitations expérimentales des méthodes de détermination de structure de molécules et d'autre part dans l'incapacité actuelle de prédire la structure 3D à partir de la seule information des

formules. Les théories quantiques de réactivité permettent, actuellement, non seulement d'élaborer les mécanismes réactionnels et les profils énergétiques mais également de justifier et prédire les chimiosélectivités [17], les stéréosélectivités [18] et les régiosélectivités [19] expérimentales.

Parmi ces méthodes de calculs on distingue la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). C'est une approche mathématique qui s'affirme de plus en plus comme une méthode fiable dans la modélisation de certains phénomènes chimiques où l'énergie d'un système électronique est déterminée, de façon univoque, par sa densité électronique [20].

L'objectif de notre étude est de réaliser une modélisation moléculaire du mécanisme de réaction entre le polysulfone (PSF) et le polyéthylène glycol (PEG) dans l'élaboration des membranes de filtration.

Dans ce présent travail nous avons effectué des calculs dans le cadre des méthodes basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [21, 22] par le logiciel GAUSSIAN09.

Ce manuscrit est décomposé en trois chapitres :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique comportant les généralités sur les membranes, classification des membranes, propriétés thermo-physique et mécanique des membranes à base du polysulfone et leurs applications.
- Dans le second chapitre, nous donnons un aperçu sur les bases théoriques où nous présentons les généralités relatives au traitement quantique non relativiste d'un système composé de plusieurs particules. Par la suite nous décrivons les équations de Khon-Sham qui donnent une nouvelle forme de l'équation de Schrödinger où nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Enfin nous discutons sur la procédure d'auto-cohérence utilisée dans la résolution des équations Khon-Sham.
- Le dernier chapitre fait l'objet d'un rappel sur la modélisation moléculaire, les méthodes et le logiciel utilisé dans ce travail. Ce chapitre traite aussi les résultats et discussions des calculs par le logiciel GAUSSIAN.

Références bibliographiques

- [1] Almeida. M. I. G, Cattrall. R. W, & Kolev. S. D, « Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs)», *Journal of membrane Science*,415,9-23,2012.
- [2] Somé. Y. S. C, Kangambéga. E, Béné. A, & Diendéré. I, « Les déterminants du choix des conteneurs plastiques dans la production des plants à Ouagadougou (Burkina Faso) : une contribution à la gestion des déchets plastiques », *International Journal of biological and Chemical Sciences*,10(6),2637-2645,2016.
- [3] Henry. J. R, « L'industrie laitière en Bretagne et les révolutions techniques du XIXe siècle », In *Annales de Bretagne et des pays de l'Ouest*, Persée-Portail des revues scientifiques en SHS,73(2),255-281,1966.
- [4] Simões. R. R, Daniellou. F, & Nascimento. A, La rotation et les stratégies collectives de préservation de la santé développées par des opérateurs d'une usine de Boissons. activités, <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00773667>, 9(2),1-21,2012.
- [5] Renard. C, Caris-Veyrat. C, Dufour. C, & Le Bourvellec-Samour. C, « Le devenir des polyphénols Et caroténoïdes dans les fruits et légumes traités thermiquement », *Innovations Agronomiques*,42, 125-137,2014.
- [6] Crini. G, Monteil. A. J, & Badot. P. M, « Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique », *Presses univ. Franche-Comité*,2007.
- [7] Bonnemain. H, & Bonnemain. B, « Les relations entre l'industrie Pharmaceutique et les pouvoirs publics en France au cours des deux derniers siècles : De la liberté à la liberté surveillée », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 90(334), 239-256,2002.
- [8] Berthelot. M, *Essai sur la transmission de la science antique au moyen âge. Doctrines et pratiques chimiques. Traditions techniques et traductions arabico-latines, avec publication nouvelle du Liber ignium de Marcus Græcus et impression originale du liber sacerdotum*, Imprimerie nationale,1,1893.
- [9] Chesnais. F, « Biotechnologie et modifications des structures de l'industrie Chimique : quelques points de repère », *Revue d'économie industrielle*,18(1),218-230,1981.
- [10] Alfa. A, « Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire », *Thèse de doctorat, ACER, Québec*,56,2008.
- [11] Man. N. K, Touma. M and Jungers. P, « L'hémodialyse de suppléance », *Lavoisier MSP*,2^{ème} ed, 210,2010.

- [12] Baum. J, Tycko. R, & Pines. A. N. D. A, « Broadband population inversion by phase modulated pulses », *The Journal of chemical physics*,79(9),4643-4644,1983.
- [13] Saljoughi. E, Sadrzadeh. M, & Mohammadi. T, « Effet des variables de préparation sur la morphologie et le flux de perméation d'eau pure à travers des membranes asymétriques en acétate de cellulose », *Journal of Membrane Science*,326 (2),627-634,2009.
- [14] Kajekar. A.J, Dodamani. A. M, Isloor. A. Z, Karim. N.B, Cheer. A. F, Ismail and shilton. S. A, «Preparation and characterization of novel PSF/PVP/PANI nanofiber nanocomposite Hollow fibre ultrafiltration membranes and their possible applications for hazardous Daye Rejection», *Desalination*,365,117-125,2015.
- [15] Landa. M, « Développement d'un traitement textile alternatif à base de composés epoxyde : Compréhension des réactions en jeu », Thèse de doctorat, Université de Lyon,2019.
- [16] Michel. C, « Etudes théoriques de la réactivité chimique : des méthodes statiques à la métadynamique », Doctoral dissertation, Université Joseph-Fourier-Grenoble I,2007.
- [17] Benchouk. W, Mekelleche. M. J, Aurell. L. R, Terahedron, « Compréhension de la cycloaddition polaire région et chimiosélective [3+2] des carbonylures de padwaavec les Méthylène cétones », Une étude DFT, *Tétraèdre*,65,4644-4651,2009.
- [18] Rauk. A, *Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry*, wiley-Interscience, New york,2001.
- [19] Nguen. L. T, De Proft. F, Dao. V. L, Nguen. M. T, Geerlings. J, *Phys. Org. chem*,16,615,2003.
- [20] Khellaf. M, « Etude des interactions du système hôte-invité du resvératrol dans la cyclodextrine native et modifiée : approche théorique »,2013.
- [21] Olsen. J. D, McDonald. K. T, «Classical lifetime of a bohr atom. Joseph Henry laboratories », Princeton University,2005.
- [22] Rodriguez. JI, Ayers. PW, Götz. AW et Castillo-Alvarado. FDL, « Théorème du viriel dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité de Kohn-Sham : calcul précis de la théorie quantique atomique des atomes dans les énergies des molécules », *Le Journal de physique chimique*,131(2),021101,2009.

Chapitre I

Généralités sur les membranes en polysulfone

Dans ce chapitre nous présenterons une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur différents aspects des membranes, à savoir leur classification, et les différents types des membranes et leur application sont rapportées.

I. Les membranes

I.1. Introduction

Au cours des 40 dernières années, les membranes ont évolué d'un outil de laboratoire à un produit industriel ayant un impact technique et commercial important [1]. Historiquement, la première apparition des membranes était en 1930 par William Elford qui a développé la première membrane de filtration qu'il a utilisé dans le domaine médical [2,3], la découverte séminale a transformé la séparation par membrane d'un laboratoire à un procédé industriel au début des années 1960 [4]. Le système d'approvisionnement en eau potable en Allemagne et ailleurs en Europe était sévèrement dégradé à cause des raids aériens. Il y avait donc un besoin urgent d'une alternative efficace et de filtres pour tester la sécurité de l'eau, donc, pour cette raison, les procédés membranaires ont été utilisés pour la première fois dans le domaine industriel et ont offert des solutions de rechange plus classiques pour la purification et la séparation (distillation, évaporation, adsorption, extraction et chromatographie) [5].

La période entre 1960 et 1980 a entraîné un changement majeur dans la technologie membranaire. Dans cette période, plusieurs procédés de formation et de séparation membranaire ont été développés, et des recherches ont été réalisées pour améliorer les performances des membranes.

En 1980, la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, l'électrodialyse et les membranes à gaz ont été établis dans de grandes usines dans le monde entier [6].

I.2. Définition d'une membrane

Le mot membrane provient du mot latin « membrana » qui signifie une peau [7]. La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers la membrane sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues. Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux

parties de concentrations différentes :

- ✓ Le Retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.
- ✓ Le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane [8].

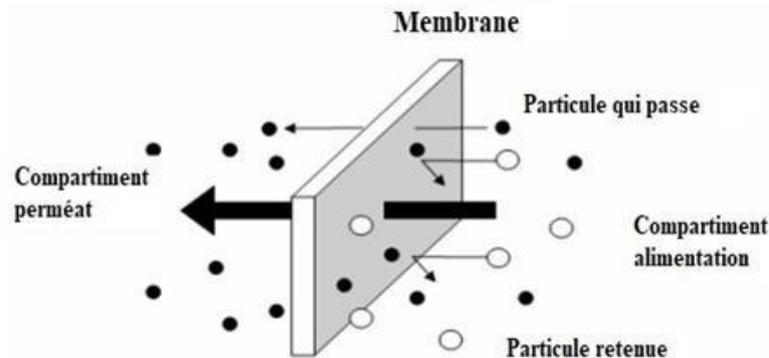


Figure I.1 : Schéma du principe de fonctionnement d'une membrane sélective.

I.3. Caractérisation des membranes

La caractérisation d'une membrane revient à mesurer les paramètres suivants :

- ✓ La distribution de la taille des pores.
- ✓ La perméabilité à l'eau.
- ✓ La sélectivité de la membrane ; le taux de rétention des solutés est défini par l'équation :

$$R = 1 - (C_p / C_0) \quad (1)$$

C_p : concentration en soluté dans le perméat.

C_0 : concentration en soluté dans la solution initiale au seuil de coupure de membrane, il correspond à la masse moléculaire du plus petit soluté retenu à 100% par la membrane ($R=1$).

Ces paramètres sont déterminés à l'aide de macromolécules étalons (Dextrans, P.E.G, protéines...) [9].

I.4. Classification des membranes

Les membranes peuvent être classées selon plusieurs critères :

- ✓ Classification selon la nature chimique.

- ✓ Classification selon la morphologie.
- ✓ Classification selon le mécanisme de séparation.

I.4.1. Classification selon la nature chimique

A. Membrane organique

Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc...). Les dérivées cellulosiques restent encore très utilisées, ainsi que les polyamides (en osmose inverse et nano filtration). D'autres polymères, tels le poly acrylonitrile (PAN), le polysulfone (PSF), et le poly fluorures de vinylidene (PVDF) sont de plus en plus répandus car ils résistent mieux à l'oxydation, au PH ou à la température. Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90 % des membranes d'ultrafiltration et de Microfiltration sont constituées de membranes organiques [10,11].

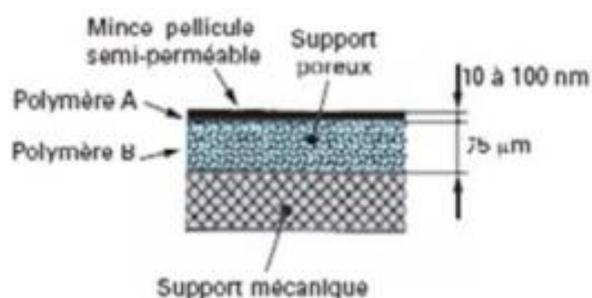


Figure I.2 : Structure d'une membrane organique plane.

B. Membranes minérales (inorganique)

Les membranes minérales sont fabriquées à partir de poudres déposées par un procédé sol-gel en général sur un support poreux (céramique, carbone graphite, alumine) puis traitées thermiquement. Elles présentent une résistance chimique, thermique et mécanique plus grande que les membranes organiques. Leur mode de fabrication n'offre cependant pas encore autant de possibilités que celui des membranes organiques, en termes de géométries et de contrôle de la porosité, mais une évolution rapide est en cours dans ce domaine [11].

Ces matériaux possèdent une grande résistance physicochimique, mécanique et thermique. Leur durée de vie excède de trois fois que celle des membranes organiques mais leur coût est sensiblement plus élevé [12].

I.4.2. Classification selon la morphologie

A. Membranes Symétriques ou isotropes

La membrane symétrique est composée d'un seul matériau ayant une composition sensiblement uniforme dans toute leur épaisseur. Elle peut être dense (absence de pores) ou poreuse. De telles membranes forment la couche active sur toute leur épaisseur [13].

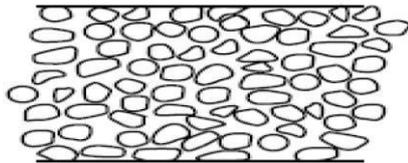


Figure I.3 : (a) membrane symétrique poreuse



(b) membrane symétrique dense

B. Membranes asymétriques (anisotrope)

Les membranes asymétriques ou anisotrope ont une porosité variable [14]. Cette structure leur permet de répondre à des exigences contradictoires en matière de filtration à savoir réaliser une séparation avec une sélectivité élevée, on distingue deux parties :

- ✓ La peau est la partie sélective de la membrane, elle possède la plus petite épaisseur permet d'associer une haute sélectivité à une haute perméabilité [15].
- ✓ La sous couche poreuse ou support elle représente la plus grande partie de l'épaisseur de la membrane et sa porosité interne est très élevée entre 60 % et 80%. Elle n'offre pas de sélectivité et n'influe pas sur la perméabilité. Son rôle est d'assurer la résistance mécanique de la membrane [16].

C. Membrane composite

Elle est constituée d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques. La membrane composite comporte deux type de couches. Les couches actives sélectives et le support assurant de bonnes propriétés mécaniques [16].

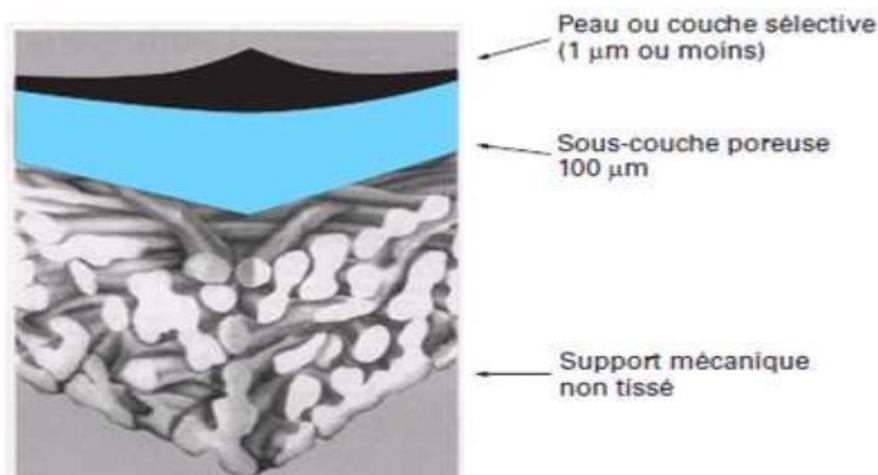


Figure I.4 : Représentation schématique de membrane composite

I.4.3. Classification selon le mécanisme de séparation

A. Membranes poreuses

Ce type de membranes se compose de pores dont la dimension est supérieure aux dimensions moléculaires [17], généralement en vue d'une meilleure sélectivité, une membrane poreuse est confectionnée de façon à comporter une distribution des diamètres de pores centrés autour d'une seule valeur :

Tableau I.1 : Classification IUPAC des pores selon leur taille.

| Dénomination | Micropore | Mésopore | Macropore |
|----------------|-----------|----------|-----------|
| Taille de pore | < 2nm | 2-50 nm | > 50nm |

Le mécanisme de transfert de matière sous l'effet de la pression est exclusivement convectif pour le solvant, celui n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores [10].

B. Membrane dense

Ces membranes ne présentent aucune porosité (perméation gaz, pervaporation, osmose inverse). Ce terme signifie une absence de porosité de dimension microscopique. La séparation des composés d'un mélange est directement liée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane. Ainsi une membrane dense peut assurer la séparation des composés de taille voisine si leur solubilité diffère. Dans une membrane dense, lorsque les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés. [18]

C. Membranes échangeuses des ions

Ces membranes sont un type spécial non poreuse de membrane et se composent de gels denses avec une charge négative (échangeuses des cations) ou charge positive (échangeuses des anions). Ils fonctionnent sur le principe du rejet d'ions grâce à la charge et ces techniques ont utilisé la dialyse, l'électrolyse. Actuellement la principale application d'une technique de dessalement est le traitement des déchets provenant des installations de protections et de décoration des métaux. De nouvelles générations de membranes ioniques et bipolaires avec une bonne résistance chimique. [19]

II. Les membranes en Polysulfone

II.1. Définition du polysulfone

Le polysulfone est utilisé pour la fabrication des membranes d'ultrafiltration. Il peut être utilisé tel qu'il est, ou servir de support à une couche fine de séparation au sein des membranes composites de nanofiltration ou d'osmose inverse. De plus, ce matériau se caractérise par des propriétés mécaniques en plus de son excellente résistance chimique. En revanche, le caractère hydrophobe des polysulfone, les rendent sensibles au colmatage par adsorption des molécules organiques [20].

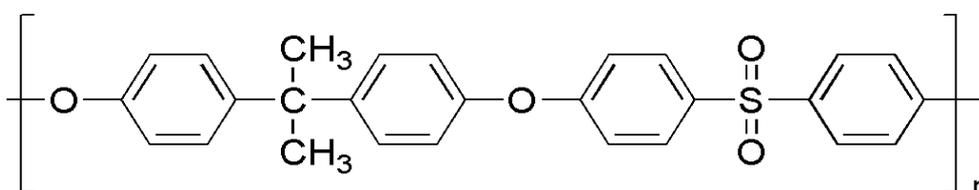


Figure I.5 : Structure chimique de l'unité répétitive de polysulfone.

II.2. Les propriétés du polysulfone

A. Propriétés mécaniques à l'état solide

Pour tous les polysulfones, le taux d'élongation à la rupture est supérieur à 50%, ce qui signifie qu'ils peuvent être étirés facilement. Cette propriété est primordiale pour la fabrication de films, qui pourront être étirés pour réduire leurs épaisseurs. Après le polyéther cétones, les polysulfones sont les matières plastiques les plus résistantes en termes de propriétés mécaniques, en traction et en compression [21].

B. Résistance chimique

Une propriété importante pour l'utilisation des polysulfones comme polymère électrolyte est leur stabilité chimique. Tous les polysulfones résistent à des conditions chimiques très dures : oxydation, hydrolyse, acides inorganiques, bases et solutions salines.

C. Propriétés thermiques et électriques

Le polysulfone amorphe a une température de transition vitreuse élevée comprise entre 180 et 190 °C. Cette caractéristique lui confère une résistance thermique élevée.

D. Propriétés électriques

Le polysulfone présente de bonnes propriétés isolantes électriquement aussi appelé matériau diélectrique. Quelques propriétés physico-chimiques du polysulfone sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.2: Les propriétés du polysulfone.

| Propriétés | Valeurs |
|---------------------------------------|---|
| Forme | Perles granulés |
| Température d'auto-inflammation | 1022 ° F |
| Transmission de la lumière | 70 % |
| Masse molaire moyenne en nombre | Mn 22000 g/mole |
| Indice de réfraction | N20 / D 1.633 |
| Viscosité réduite | 0.43 - 0.46 dl/g, 0.2% (p/v) dans le chloroforme (25°C) |
| Masse volumique | 1.24 g/ml à 25°C |
| Température de transition vitreuse | 180°C |
| Température de fusion | 520°C |
| Température de dégradation thermique | 494°C |
| Résistance à la traction | 70 MPa |
| Résistance aux chocs, entaillés, 23°C | 50-70 J/m |
| Module de flexion | 2.7 GPa |
| Allongement à la rupture | 50-100 % |

II.3. Les polyéthylène glycol (PEG)

Pendant le processus de fabrication de la membrane, les additifs sont mélangés avec la solution polymérique. Ces derniers peuvent être des matériaux organiques ou inorganiques tels que le PEG. La fonction principale de l'additif est d'améliorer l'hydrophilie de la membrane.

Le polyéthylène glycol (PEG) (Figure I.6) est un polymère hydrophile. Il peut être facilement synthétisé par la polymérisation d'ouverture de cycle anionique de l'oxyde d'éthylène, dans une gamme de poids moléculaires et une variété de groupes terminaux. Lorsqu'il est réticulé dans des réseaux, le PEG peut avoir une teneur élevée en eau, formant des "hydrogels". La formation d'hydrogel peut être initiée soit par réticulation de PEG par rayonnement ionisant, soit par réticulation covalente de monomère de PEG avec des extrémités de chaînes réactives. Le PEG est un matériau adapté aux applications biologiques car il ne déclenche pas de réponse immunitaire [22].

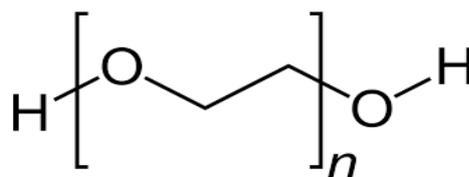


Figure I.6 : Structure chimique du polyéthylène glycol

II.4. Les propriétés physico-chimiques du PEG

Les polyéthylènes glycols ont été assez tôt identifiés comme présentant de très faibles interactions avec les protéines et ils ont servi de base à de nombreux travaux de modification de surface de matériau, initialement en vue d'améliorer la biocompatibilité de ces derniers. Le polyéthylène glycol (PEG) est naturellement devenu le polymère le plus couramment utilisé pour éviter le colmatage des membranes [23]. L'obtention du polyéthylène glycol (PEG) se fait par polymérisation anionique d'oxyde d'éthylène cyclique [24].

Le PEG est un polymère linéaire d'oxyde d'éthylène avec un groupement terminal hydroxyle, il appartient à la famille des polyéthers. Les PEG sont des polymères hydrosolubles, synthétiques, non-ioniques, neutres et non toxiques. Ce sont les polymères qui ont la structure chimique la plus simple. Ils ont des masses moléculaires qui varient en fonction du nombre de groupement d'oxyde [24, 25].

Quelques propriétés physico-chimiques du PEG sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau I.3 : Les propriétés du polyéthylène glycol.

| Propriétés | Valeurs |
|---------------------------------|---------------------|
| Forme | Flocons |
| Masse molaire moyenne en nombre | Mn 5000-7000 g/mole |
| Masse molaire | 62.07g/mole |
| Température d'auto-inflammation | 420 °C |
| Température de fusion | 58-63 °C |
| Température de rupture | 270°C |
| pH | 4.5-7.5 |
| Solubilité | 550 g/l |

III. Les propriétés thermo-physique et mécanique des membranes à base du polysulfone

Les propriétés thermo-physiques des membranes polymères peuvent être déterminées par leur comportement en fonction des différents paramètres (température, sollicitation mécanique, etc...). Il y a beaucoup de travaux qui ont été réalisés sur les membranes en polysulfone, qui est un matériau très intéressant puisqu'il possède d'excellentes propriétés mécaniques (courbe force/déformation, allongement à la rupture, module de Young, iso-ou anisotropie) et une stabilité chimique importante.

Parmi ces travaux on distingue les suivants :

- La membrane de polysulfone a des propriétés mécaniques relativement importantes et est résistante aux conditions de PH extrêmes, en dehors de stabilité thermique du Polysulfone a $T_g = 195^\circ$. La solution en polysulfone est soluble dans le chloroforme, le diméthylformamide, N-methyl-2-pyrrolidone (MNP) et dimethylacetamide (DMC). La membrane en Polysulfone a été préparée par de nombreux chercheurs en inversion de phase [26-27], Hansen a compilé les données de solubilité de PSF avec différents solvants sur la base de facteurs de corrélation polaires et hydrogène. En fait, ce marqueur de fusion est utile pour sélectionner le meilleur solvant pour le polysulfone [28] la capacité des substances non résolues à agir comme additifs [29,30] a été signalée. Wang et al [29] ont étudié les effets de l'eau comme additif non résolu

dans une membrane fibreuse creuse de polyéthersulfone. Aroon et al [30] ont étudié l'effet de l'éthanol et de la glycérine comme additifs non solubles sur la performance de la membrane pour ce qui est de la séparation des performances de la membrane des gaz de polysulfone. Les additifs non solubles ont entraîné une courbe bidirectionnelle l'ont rapproché d'un solvant, le solvant polymère, qui sert à augmenter la perméabilité et la sélectivité de la membrane. Enfin nous concluons que les additifs à l'eau ont amélioré la porosité des membranes et les propriétés de tension de la membrane [31].

- Le Polysulfone est un excellent matériau pour la rotation des membranes creuses en raison de leur excellente stabilité thermique et chimique souhaitée. La bonne solubilité et haine relative de l'eau [31] en raison de ses propriétés physiques et l'excellent produit chimique ainsi que la bonne performance de la formation de la membrane. Dans le but d'augmenter l'hydrophobicité des membranes, plusieurs chercheurs ont amélioré les performances des membranes par greffage chimique. A titre d'exemple « N. Sekkak et al 2001 » ont préparé des membranes denses en Polysulfone greffé par groupement $-CH_2-NH_2$. Ils ont trouvé un flux faible et une sélectivité supérieure à 190 [32].

- Une membrane d'ultrafiltration nano composite en polysulfone (PSF) utilisant de l'oxyde de graphène sulfoné (SGO) comme additif a été fabriquée et étudiée par « Kang et al, 2018 ». Les résultats ont montré que l'ajout d'une petite quantité (moins de 0,3% en poids) de (SGO) améliorerait la mouillabilité, la porosité et la taille moyenne des pores des membranes PSF / SGO par rapport à la membrane vierge PSF et augmenterait considérablement le flux d'eau des membranes PSF incorporées au SGO. Cette étude suggère que la nanoparticule SGO est un candidat prometteur pour modifier les membranes d'ultrafiltration en PSF [33].

IV. Les applications des membranes à base du polysulfone

Le polysulfone a des propriétés reproductibles, et la taille des pores peut être contrôlé jusqu'à 0.04 microns [34]. Ces membranes peuvent être utilisées dans de nombreuses applications différentes, notamment les suivantes :

A. Domaine des eaux usées

La technologie de la membrane joue un rôle important dans les techniques de séparation, en particulier dans les traitements traditionnels des eaux usées [35,36]. La microfiltration c'est avéré être l'un des types les plus utilisés de membranes pour répondre aux besoins de ce secteur. La vente annuelle de systèmes s'élève à 3 milliards de dollars [37]. Polysulfone est largement utilisé comme thermoplastique d'ingénierie matériau pour la fabrication de membranes pour des

applications dans l'osmose inverse par ultrafiltration et la séparation des gaz [38]. Le Polysulfone est important dans la zone polymère en raison de sa stabilité thermique ainsi que son excellent formage de film formant des propriétés, en outre, il peut être utilisé dans différentes morphologies séchas comme des feuilles plates ou des fibres creuses principalement pour les applications de microfiltration et de séparation par ultrafiltration [39,40]. Dans ce travail, l'inversion en phase humide a été mise au point en utilisant le polysulfone comme précurseur polymère de la première membrane asymétrique préparée par Loeb et Sorirajan par ce procédé. Cependant cette technique a employé pour préparer divers types de membranes polymériques depuis 1960 [41].

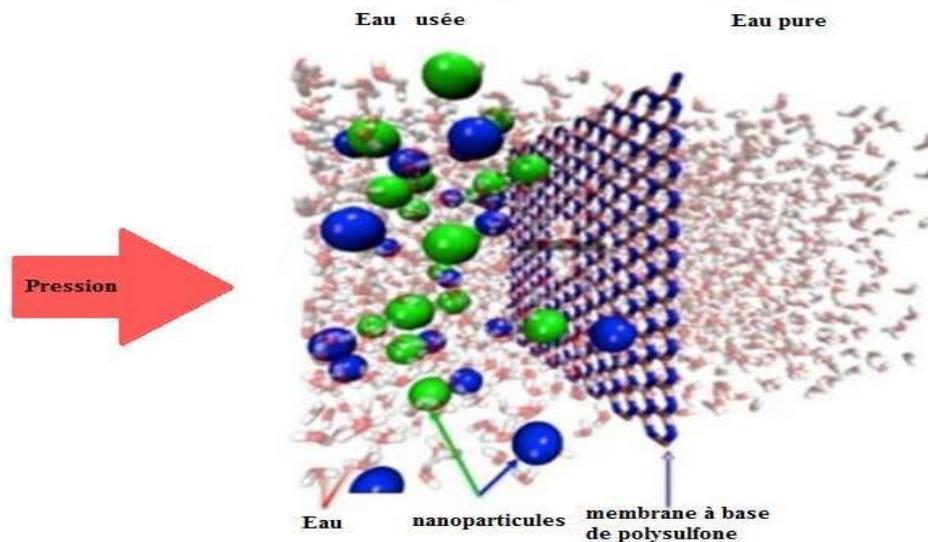


Figure I.7 : Schéma représentatif du traitement des eaux usées à partir de membrane à base de polysulfone.

B. Fabrication des piles combustibles

Les membranes en polysulfone sont une source plus écologique [42,43]. Les piles à combustible (PAC) sont de plus en plus utilisées dans divers secteurs industriels. Ils ont démontré des performances électrochimiques équivalentes au Nafion et une tenue mécanique suffisante pour résister aux conditions de fonctionnement dans une pile.

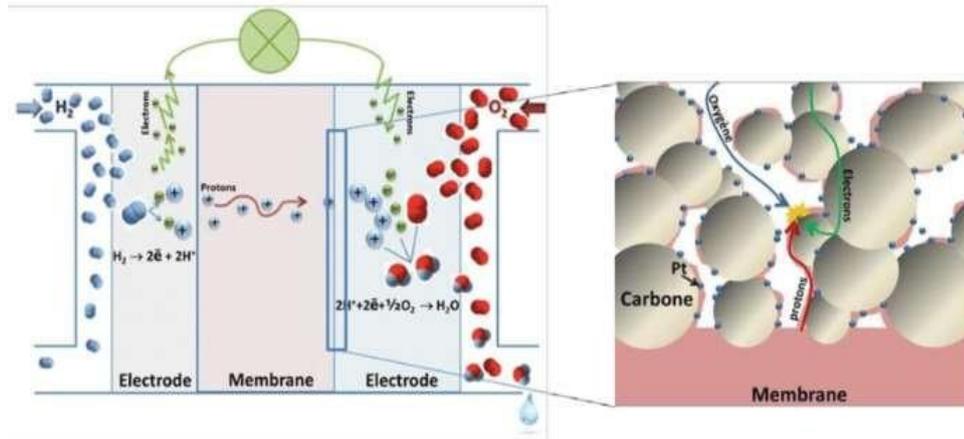


Figure I.8 : Assemblage membrane électrode d'une pile à combustible.

C. L'hémodialyse moderne

La dialyse est le traitement préféré de tous patients pour l'insuffisance rénale chronique et effrontée à travers le monde. En 1964, le dispositif de la dialyse a été développé avec des fibres creuses, et ce scan est basé sur l'ensemble de la polysulfone. Les grands tubes à membrane ont été remplacés et les membranes plates de la médullaire habituelle avec de nombreuses membranes creuses fines, comme les capillaires sanguins, il a de bonnes propriétés de purification et une bonne résilience pour les patients. [44]

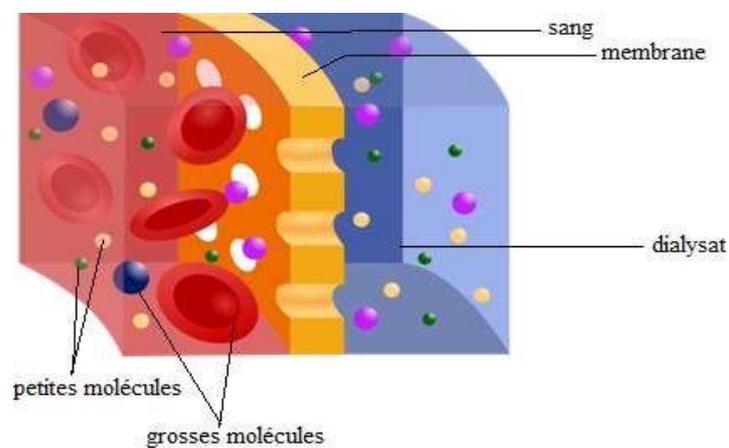


Figure I.9 : Principe de dialyse dans le dialyseur

D. Filtration des métaux lourds

De nombreux scientifique ont effectué des processus de filtration sur polysulfone pour éliminer les métaux lourds. Nous citons dans les paragraphes suivants quelques travaux ayant une relation avec notre étude :

- En 2014, K. Noel Jacob, a préparé des membranes de polyéthersulfone sulfoné (SPES) / polysulfone (PSF) / le polyéthylène glycol (PEG-200). Ces membranes ont été utilisées pour le rejet du Cu (II) et du Zn (II) [45].

- En 2016, Yurekli, a montré des procédés de filtration et d'adsorption par imprégnation de nanoparticules de zéolite dans des membranes en polysulfone (PSF). Ces membranes peuvent éliminer du nickel (Ni) et des cations plomb (Pb⁺) des solutions préparées par synthèse [46].

- En 2019, S. Kamari et A.Shahbazi, ont travaillé sur le nanocomposite synthétisé Fe₃O₄ - SiO₂-NH₂ qui a été incorporé dans des membranes de polyéthersulfone avec différentes concentrations via la méthode d'inversion de phase. Parmi les membranes modifiées avec différentes concentrations de Fe₃O₄, SiO₂-NH₂, la concentration de 0,5% en poids de nanocomposite a montré la plus grande efficacité pour l'élimination des ions Cadmium Cd (II) (93%) et du colorant MR (97%). Cette membrane modifiée a été sélectionnée pour sa réutilisabilité et sa filtration à longterme [47].

E. Extraction des colorants

De nombreux auteurs ont penché sur l'extraction des colorants et ils ont constaté que les membranes à base de PSF ont montré une grande efficacité.

Citons comme exemple :

- « S.R. Panda, Sirshendur De. 2014 » ont conclu un rejet de plus de 98% du violet cristal et le rouge Congo par une membrane de nanofiltration NF en PSF avec ZnCl₂ et PEG 200 comme additifs et DMF comme solvant [43].

- Ainsi « H.K. Melvin et al. 2017 » ont démontré que la sélectivité de l'élimination des colorants bleu de méthylène / orange de méthylène a été améliorée en utilisant la membrane PSF mélangée avec des nanoparticules MIP-TiO₂ dans le processus intégré de photodégradation-ultrafiltration [48].

- En 2018 « A. M. Hidalgo, et al » ont étudié le comportement d'une membrane d'ultrafiltration en polysulfone dans l'élimination de différents colorants des solutions aqueuses. Les résultats montrent que le rouge Congo a été rejeté à 100%, le vert de méthyle à 25,78% et l'amarantes à 13,85% [49].

Références bibliographiques

- [1] Lahsini. A, Bentama. J, Addaou. A, & Rafiq. M, « Caractérisation physico-chimique et étude du frittage d'une argile destinée à l'élaboration de membranes de filtration tangentielle », Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique,95(5), 1001-1019,1998.
- [2] Pastoriza. C, Antelo. JM, Amoedo. FA, et Parajo. M, « Taux de N-chloration des composés azotés hétérocycliques à cinq chaînons », Journal of Physical Organics Chemistry,29(8),382-393,2016.
- [3] Chihani. A, Baza. F. Z, & Mendjel. H, « Contribution à la caractérisation Hydrodynamique d'une membrane d'ultrafiltration ». Européen polymère journal, 30(6),711-723.1994.
- [4] Baker. RW, « Orientations futures de la technologie de séparation des gaz par Membrane », Recherche en chimie industrielle et en génie,41(6),1393-1411,2002.
- [5] P. Marchetti, F. Maria: Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration, A Critical Review, Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College, London, 2014.
- [6] Baker. R. W, « Membrane technology and applications », John Wiley & Sons,2012.
- [7] Kaushik. N, Membrane separation processes, Second edition, Chemical engineering department Ghpatel College of engineering and technology Vallabh Vidyanagar, Gujarat,2017.
- [8] Boudjnane. Z, Synthèse des membranes à base de polymères et d'argile Doctoral dissertation, 2018.
- [9] Rémige. J. C, & DESCLAUX. S, Filtration membranaire (OI, NF, UF) -Présentation des membranes et Modules,2007.
- [10] Arzate. A, « Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie Alimentaire », Revue de littérature. Entre de recherche, de développement et de transfert Technologique acéricole, Canada,2008.
- [11] Antoine Monteil. M, « lignes directrices pour l'évaluation de l'innocuité des modules de filtration et de l'efficacité des procédés membranaires », Fiche technique, Paris,2005.
- [12] Barbar. R, « Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membranes

- d'acétate De Cellulose et de méthyl cellulose partiellement alkylée obtenues par immersion- Précipitation », Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine,2006.
- [13] Maurel. A, « dessalement de l'eau de mer et l'eau saumâtres- et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce », Édition technique et Documentation, Paris,2001.
- [14] Baker. R. W «Membrane Technology and Applications», 2nd ed, John Wiley and Sons,2004.
- [15] Degrement. SA, « mémento technique de l'eau (Tome 1) », Dixième édition, 2005.
- [16] Remigy. J, « Filtration membranaire (OI, NF, UF) présentation des membranes et Modules », Technique de l'ingénieur,2012.
- [17] Boukhar. S, « Caractérisation des membranes d'ultrafiltration. Application au dessalement et à la concentration de jus de fruit », Doctoral dissertation, OUAGUED. A.2016.
- [18] Alfa. A, « Procédés de Séparation membranes et leur application dans l'industrie alimentaire », Thèse de doctorant, ACER, Québec,56,2008.
- [19] Hamidi. A, « Etude bibliographique sur les techniques de la filtration », Mémoire de master, Université Abou Bakr Belkadi, Tlemcen,2012.
- [20] Buisson. H, Lebeau. T, Lelievre. C, Herremans. L, « Les membranes : point sur les évolutions d'un outil incontournable en production d'eau potable », L'eau l'industrie les nuisances, 42-47,1998.
- [21] Benkhaya, S., et El-Harfi, A. « Synthèse d'une nouvelle membrane asymétrique et semi-préalable à base d'un mélange de polysulfone (PSU) et de polyéther imide (PEI) : application à l'élimination de solution colorante », Journal international de l'innovation et des études appliquées,10(1),285-294,2015.
- [22] Lee. H, de Vries. AH, Marrink. SJ, & Pastor. RW, « Un modèle à gros grains pour l'oxyde de polyéthylène et le polyéthylène glycol : conformation et hydrodynamique », Le journal de chimie physique B,113(40),13186-13194,2009.
- [23] Harris, J. M. (Ed.), Poly (ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications. Springer Science & Business Media,1992.
- [24] Hassoun. F, « Etude des mécanismes de photo transformation de polymères Hydrosolubles en Milieu aqueux », Thèse de Doctorat, Université blaise pascal,2006.

- [25] Manguy. E, « Evaluation des solutions de conservation contenant du polyéthylène glycol dans des modèles de transplantation rénale chez le porc large white, Influence de la concentration et de la taillades polymères de polyéthylène glycol », Thèse de doctorat, Université de Poitiers,2009.
- [26] Hamid. N. A. A, Ismail. A. F, Matsuura.T, Zularisam. A. W, Lau. W. J, Yuliwati. E, & Abdullah. M. S, «Morphological and separation performance study of polysulfone/titanium dioxide (PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal», *Desalination*,273(1),85-92,2011.
- [27] Khayet. M, « Etude de l'effet d'un additif non solvant sur la morphologie et les performances des membranes à fibres creuses d'ultrafiltration », *Desalination*,148(1-3),321-327,2002.
- [28] Mansourizadeh, A. and A.F. « Préparation et caractérisation de membranes poreuses à fibres creuses PVDF pour CO₂ absorption : effet de différents additifs sans solvant dans la pâte polymère », *Journal of Membrane Science*,5(4),640-648,2011.
- [29] Luo. C, Yang. Q, Liu. Y, Zhou. S, Jiang, Reiter. RJ, et Wang. X, « Les multiples rôles protecteurs et Mécanismes moléculaires de la mélatonine et de son précurseur N-acétylsérotonine pour cibler les Lésions cérébrales et hépatiques et maintenir la santé des os », *Free Radical Biology and Medicine*,130,215-233,2019.
- [30] Yunus. MZ, Haroun, Z, Basri. H, et Ismail. AF, « Effets de l'eau en tant qu'additif sans solvant sur Les performances de la membrane d'ultrafiltration en polysulfone », Dans *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications Ltd,488,46-50,2012.
- [31] Ren. J, Li. Z, et Wang. R, « Effets de la thermodynamique et de la rhéologie des solutions Dopantes De co-polyimide (P84) BTDA-TDI / MDI sur les performances et la morphologie des Membranes UF à fibres creuses », *Journal of Membrane Science*,309(1-2), 196-208,2008.
- [32] Sekkak. N, and al, « Membranes polysulfone et polysulfone modifié pour la déshydratation de l'éthanol par pervaporation », *Européen Polymère Journal*,37,1543-1551,2001.
- [33] K. Kang.Y-M and al, « Novel sulfonated graphene oxide incorporated polysulfone nanocomposite membranes for enhanced-performance in ultrafiltration process », *chemosphere*,207,581-589,2018.

- [34] Didouh. M. « Etude, modélisation et optimisation de l'écoulement à travers une membrane de biosorbant nanofibreux pour la séquestration de métaux lourds dans l'eau », Thèse de Doctorat, Université du Québec, 2019.
- [35] Li. X. Z. Whang. H. Lu, C. Zhao, H. Na and C. Zhao, « Propriétés électrochimiques du PEEK Sulfoné utilisé pour les membranes échangeuses d'ions », Journal of membrane Sci.254,147,2005.
- [36] Anadão. P, Ciência e technologie de membranas. Artliber Editora Ltda. São paulo,2010.
- [37] Zeman. & Zydney, A. L. Microfiltration and ultrafiltration : Principles and applications. CRC Press,1996.
- [38] Summers. G. J, Ndawuni. M. P, & Summers. C. A. « Dipyrindyl functionalized polysulfones for membrane production», Journal of membrane science,226(1-2),21-33,2003.
- [39] Malaisamy. R. D.D.R, Mohan and M.J. Rajendra., « Membranes ultrafiltration à mélange De polyuréthane et de polysulfone sulfoné : I. Etudes de préparation et de caractérisation », J. Cool. Interf. Sci,254,2002.
- [40] Wachal. D.S, and Fisher. E.R, « Modification des membranes d'ultrafiltration en polysulfone par traitement plasma CO 2 », Desalination,172,189,2005.
- [41] Han. M. J, and Nam. S. M, « Variation thermodynamique et rhéologique de la solution de polysulfone par PVP et son effet dans la préparation de la membrane d'inversion de phase », Journal of Membrane Sci,202,55,2002.
- [42] B. M., « Récupération électrochimique en milieu liquide ionique de nanoparticules de platines contenus dans les électrodes de PEMFC », Thèse de doctorant, université paris,2017.
- [43] Panda. S. R and DE S, «Preparation, characterization and performance of ZnCl₂ Incorporated polysulfone (PSF)/polyethylene glycol (PEG) blend low pressure nanofiltration membranes », Desalination,347,52–65,2014.
- [44] Chanard. J, Thomas M, Rieu P, « Le concept de rugosité membranaire hemodialysis membrane roughness: A relevant concept in hemodialysis », Nephrology & thérapeutique,6,158-161,2010.
- [45] Jacob. K. N, Kumar. S. S, Thanigavelan. A, Tarun. M, Mohan. D, «Sulfonated Polyethersulfone-nased membranes for metal ion removal via a hybrid process»,

- Journal of materials science,49(1),114-122,2014.
- [46] Yutekli. Y, «Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles Impregnated polysulfone membranes», Hazardous Materials,309,53-64,2016.
- [47] Kamari. S, and Shahbazi. A, « Biocompatible Fe₃O₄@SiO₂-NH₂ nanocomposite as a green nanofiller embedded in PES–nanofiltration membrane matrix for salts, heavy metal ion and dye removal: Long–term operation and reusability tests», Chemosphere,243, 125-282, 2020.
- [48] Mlvin. NG. H.K. and Al, «Selective removal of dyes by molecular imprinted TiO₂ Nanoparticules in polysulfone ultrafiltration membrane », Environmental Chemical engineering,5,3991-3998,2017.
- [49] Hidalgo A. M, and Al, «Behaviour of polysulfone ultrafiltration membrane for dyes Removal», Water Science & Technology,77,1967-2164,2018.

Chapitre II

Etude bibliographique sur le calcul DFT

I. Introduction

La chimie est axée sur l'ordinateur et est appliquée dans différents types, tels que la clarification et l'analyse des structures quantiques, le traitement de l'information quantique ou même la chimie théorique. Les domaines de la chimie sont très nombreux. Au cours des 20 dernières années, avec l'évolution des outils informatiques, le nombre d'études théoriques a considérablement augmenté et des procédures de calcul ont été développées vers des ordinateurs plus puissants, ce qui permet d'étudier de plus en plus les niveaux théoriques. Ce chapitre est introductif aux différentes notions que nous allons rencontrer par la suite. C'est une introduction brève aux méthodes de calculs théoriques. Commencant par la méthode Hartree-Fock et la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est actuellement le choix naturel pour les calculs de la structure électronique des complexes de transition. La méthode DFT a montré son efficacité pour le calcul de complexes de grande taille, comportant quelques centaines d'électrons.

II. Rappels sur la chimie quantique

II.1. Méthodes de la chimie quantique

Les méthodes de la chimie quantique permettent par le calcul, d'étudier un grand nombre de propriétés moléculaires, et en particulier, de simuler des réactions chimiques voir même des processus biochimiques. Ainsi, on peut accéder actuellement par le calcul, pour tout système moléculaire :

- À des grandeurs énergétiques : l'énergie totale, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique.
- À des grandeurs géométriques : longueurs et angles de liaison, conformations.
- Aux propriétés spectroscopiques : spectres ultraviolet-visible, infrarouge et microonde, spectre de luminescence.

La chimie quantique concerne le développement et l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1] décrivant le mouvement des électrons et des noyaux constitutifs de tout système moléculaire.

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

Où E est l'énergie du système et H est l'opérateur correspondant :

L'hamiltonien du système Ψ est la fonction d'onde du système, à partir de laquelle il sera possible de déterminer toutes les informations sur le système étudié. Malgré tout, cette

équation ne peut être résolue. Pour cela, les quotients vont être introduits dans la théorie quantique proposée dès les années 1920. Afin de pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger de façon approchée.

L'hamiltonien, pour un système de N noyaux et n_e électrons, par exemple pour un agrégat isolé, s'écrit :

$$\hat{H} = -\sum_{k=1}^{n_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2)$$

Les trois premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement opérateur cinétique des électrons, opérateur d'attraction des électrons par les noyaux et opérateur de répulsion électrostatique entre les électrons. Les autres termes représentent opérateur cinétique des noyaux et opérateur de répulsion électrostatique entre les noyaux.

Nous notons que l'équation de Schrödinger, basée sur l'hamiltonien est difficile à appliquer aux molécules multi-atomes, nous devons donc fournir des approximations comme l'approximation d'Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre.

Où les noyaux sont désignés par A, B et les électrons par k, l. On utilisera par la suite les unités atomiques : dans ce système d'unités $m_e = 1$; $\hbar = 1$; $e = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$.

Après avoir utilisé des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$H = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3)$$

II.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ [2]. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

Dans un autre sens pour une configuration donnée R pour le noyau, à partir de laquelle les propriétés électroniques d'un système sont obtenues à partir de la fonction d'onde, ce qui permet de résoudre deux équations des taux de Schrödinger pour la partie électronique, avec

le noyau constant et la partie nucléaire avec le potentiel. L'autre concerne la partie nucléaire avec un potentiel électronique basé sur R.

$$\Psi(R, r) = \Psi_e(r, R) \Psi_N(R) \quad (4)$$

Où $\Psi_N(R)$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_e(r, R)$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions R des noyaux figés, r et R étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien H sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(r, R) \quad (5)$$

Avec :

$$H_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B=1}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} : \text{Opérateur nucléaire}$$

Et :

$$H_e(r, R) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{n_e} \nabla_k^2 + V(r, R) : \text{Opérateur électronique}$$

Où :

$$V(r, R) = - \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{n_e} \sum_{l>k}^{n_e} \frac{1}{r_{kl}}$$

Où $V(r, R)$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique.

Donc, l'équation de Schrödinger sera :

$$H_e(r, R). \Psi_e(r, R) = \varepsilon(R). \Psi_e(r, R) \quad (6)$$

La fonction d'onde $\Psi_e(r)$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(R)$, pour des positions R des noyaux figées. En résolvant l'équation (6) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de R :

$$U(R) = \varepsilon(R) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (7)$$

Qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions R des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont fait valoir que le mouvement des atomes est régi par une équation de Schrödinger, ou on appuie sur l'énergie électronique qui est évalué par l'équation (7) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(R) \right] \Psi_N(R) = E_N \Psi_N(R) \quad (8)$$

Ainsi U(R) représente le rôle d'énergie latente du mouvement des noyaux qui permet le groupe correspondant d'atomes R et à son tour une surface d'énergie latente appelée surface de BO « Born Oppenheimer ». Il s'agira d'une fonction à 3N-6 variables correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de U(R) et de ses dérivées premières et secondes permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, etc...

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée. L'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$H_e = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^N \frac{1}{r_{kl}} \quad (9)$$

II.1.2. Approximation orbitale

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. En 1928, il a introduit l'arrondi orbitale Hartree [3], consistant à séparer les 2n électrons par l'expansion de la fonction $\Psi(1,2,3, \dots, 2n)$ pour produit 2n fonctions mono-électronique de sorte que :

$$\Psi(1,2,3, \dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \varphi_i(i) \quad (10)$$

Où l'indice i désigne l'orbitale i.

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes

dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent dans l'Hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+) z sera $\alpha(s)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z sera $\beta(s)$.

La fonction d'onde électronique se compose de la partie orbitale, la partie spatiale et partie invasive, une fonction φ qui est ce que nous appelons un spin-orbitale et on l'écrit :

$$\varphi(r, s) = \mathcal{X}(r)\eta(s) \quad (11)$$

Où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à $2n$ électrons la fonction d'onde poly électronique Ψ , la plus simple, écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\varphi_3(3) \dots \dots \varphi_{2n}(2n) \quad (12)$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions, une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1,2, \dots, k, \dots, 2n) = -\Psi(1, k, \dots, 2, \dots, 2n) \quad (13)$$

Hartree et Fock ont convenu de ce concept en soulignant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si nous écrivons la fonction vague sous une forme spécifique créée à partir d'orbitales tournantes [5], on obtient alors ce qu'on appelle le « déterminant de Slater ».

$$\Psi(X_1, X_2, \dots, X_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(X_1) & \Phi_2(X_1) & \dots & \Phi_{2n}(X_1) \\ \Phi_1(X_2) & \Phi_2(X_2) & \dots & \Phi_{2n}(X_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Phi_1(X_{2n}) & \Phi_2(X_{2n}) & \dots & \Phi_{2n}(X_{2n}) \end{vmatrix} \quad (14)$$

$\frac{1}{\sqrt{2n!}}$: est le facteur de normalisation

La forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales φ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (6) disparaîtra. Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint en utilisant la méthode auto-cohérente de Hartree-Fock.

II.2. La méthode de Hartree-Fock

Nous avons mentionné plus tôt que l'équation de Schrödinger ne peut être résolue que pour les types à un seul électron, c'est-à-dire les systèmes à hydrogène. Maintenant nous avons encore besoin d'une expression de la puissance électronique de ce système, d'autre part, nous devons déterminer comment obtenir les orbitales spatiales utilisées pour construire le déterminant Slater. Dans le cas des systèmes multi-atomes l'énergie moyenne d'un système peut être obtenue après plusieurs processus mathématiques sur l'équation (6) en utilisant une fonction d'onde à partir du modèle Slater. Nous obtenons une expression de l'énergie électronique moyenne (ou nous recueillons des orbitales électroniques) :

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{i=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (15)$$

Où : $H_{ii} = \int \Phi_i^*(1) H \Phi_i(1) \cdot d_{v1}$

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(2) \cdot d_{v1} d_{v2}$$

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(1) \Phi_i(2) \cdot d_{\tau_{12}}$$

Dans l'expression ci-dessus, le terme H_{ii} représente l'énergie d'un électron situé dans une orbitale moléculaire Φ_i placé dans le champ des noyaux ; ce terme est multiplié par deux car il y a 2 électrons par orbitales.

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées intégrales de Coulomb et intégrales d'échange ; l'intégrale de Coulomb a un équivalent en mécanique classique alors que l'intégrale d'échange provient de l'indiscernabilité des électrons. Les intégrales de

Coulomb et d'échange prennent en compte les interactions entre électrons. J_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales Φ_i et Φ_j respectivement. L'intégrale d'échange K_{ij} est non nulle seulement si les deux orbitales Φ_i et Φ_j sont associées à la même partie de spin. Lorsque les spins sont identiques, K_{ij} apparaît comme une correction à J_{ij} .

Nous imposons maintenant une solution à l'équation électronique de Schrödinger. La fonction d'onde Ψ a une forme spécifique de Slater afin de trouver l'expression d'une formule que nous croyons être le déterminant, ne peut pas être une solution exacte à l'équation de Schrödinger. Parce que la somme de terme électronique uniques ne peut jamais être une solution il faut donc utiliser le principe de diversification [6] développé par Hartree-Fock et Slater synchrone et indépendante ce qui sont connus comme les équations de Hartree-Fock [7]. Etant donnée une fonction d'onde d'essai Ψ' normée à l'unité, sous la forme d'un déterminant de Slater, le principe variationnel permet d'écrire :

$$\bar{E} = \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle \geq E_0 \quad (16)$$

Où E_0 est l'énergie exacte $\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$, Ψ normée à l'unité.

La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle$, en conservant la condition de normalisation de la fonction d'onde soit $\langle \Psi' | \Psi' \rangle = 1$.

Le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des « *multiplieurs de Lagrange* ».

Après quelques manipulations mathématiques, il est possible de se ramener à un système d'équations différentielles, les « équations de Hartree-Fock » :

$$[h(1) + \sum_j 2J_j - K_j(1)]\Phi_i(1) = \sum_{j=1}^{2n} \varepsilon_{ij} \Phi_j(1) \quad i = 1, 2, 3, \dots, 2n \quad (17)$$

Avec :

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla(1)^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$$J_j(1) = \int \Phi_j^* \frac{1}{r_{12}} \Phi_j(2) d\tau_{12}$$

$$K_j(1)\Phi_i(1) = \left\{ \int \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \Phi_i(2) d\tau_{12} \right\} \Phi_j$$

$h(1)$ est définie comme opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron 1 et son énergie potentielle d'interaction avec le noyau A, les terme J et K été définis précédemment. Il faut encor noter que l'opérateur K est non-local car, comme le montre l'expression ci-dessus il dépend de la valeur de $\Phi(1)$ sur tout l'espace.

Notation des travailleurs K et J comme une fonction dans Φ_i , solution à l'équation (17), il existe donc un ensemble N d'équation non électronique non linéaire qui doit être résolu par un processus itératif d'un ensemble d'orbitale de rotations expérimentales que nous calculons :

$$[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1)] \quad (18)$$

Pour en déduire ensuite un nouveau jeu de fonction Φ_i . Ce processus est nommé Auto-cohérent.

Il est possible de montrer qu'il existe une transformation orthogonale des Φ_i amenant la matrice des multiplicateurs de Lagrange ε_{ij} à sa forme diagonale. En appliquant cette transformation à nos orbitales Φ_i , on est apparemment conduit à un problème de valeurs propres puisque les équations (17) s'écrivent alors sous la forme :

$$F(1)\Phi'_i(1) = \varepsilon_i \Phi'_i(1) \quad (19)$$

Ici ε_{ij} est l'énergie de l'orbitale i et F est l'opérateur non électronique de Fock est donné par :

$$F(1) = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (20)$$

Les équation Hartree et Fock ne peuvent être résolues que d'une manière itérative que les notes couplant à travers la réalité des intégrales J_{ij} et K_{ij} définies comme une fonction dans les orbitale Φ_i et Φ_j . Cela signifie que pour déterminer F (1) sur l'équation (20), nous avons besoin de connaitre les autres orbitales pour obtenir un nouvel ensemble d'orbitale se sélection est sélectionné. Un facteur de Fock est créé et un système d'équations est résolu (Equation 19). Cette procédure est appelée (Self Consistent Field) SCF parce que les interactions continuent jusqu'à ce que le champ électronique est constant. Pour les états moléculaires, les équations Hartree et Fock sont résolues de manière approximative en sélectionnant des ensembles linéaires d'orbitales partielle. Pour les orbitale atomiques, qui est l'approximation LCAO (*Linear Combinations of Atomic Orbitals*) proposée par Mulliken en

1941 [8], consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires Φ_i . En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules. Hall et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques, elle peut ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [9]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les *équations de Hartree-Fock-Roothaan*. Il s'agit des équations de *Hartree-Fock-Roothaan* :

$$\Phi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_\mu \quad (21)$$

Et en reportant dans l'équation de Hartree-Fock on obtient :

$$[F_{\mu\nu} - \varepsilon_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu}] \cdot [C_i] = 0, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (22)$$

Où $S_{\mu\nu}$ est la matrice de recouvrement, $F_{\mu\nu}$ est la matrice de l'opérateur de Fock définie par l'équation (22), toutes les deux sont bâties sur les orbitales atomiques χ . Par convention les OA sont centrées sur les atomes et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ . Les éléments de matrice $S_{\mu\nu}$ et $F_{\mu\nu}$ sont évalués sur la base atomique. Puis on diagonalise la matrice $[F_{\mu\nu} - \varepsilon_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu}]$ ce qui nous donne un jeu de coefficients $C_{\mu i}$.

A partir desquels on évaluera à nouveau les éléments de matrice de J et K. On répète le procédé itérativement jusqu'à la convergence. Pour initialiser le procédé c'est-à-dire avoir un jeu initial de coefficient $C_{i\mu}$ on diagonalise la matrice $[F_{\mu\nu} - \varepsilon_{\mu\nu} \cdot S_{\mu\nu}]$.

❖ Remarque sur les méthodes de calculs basées sur l'approche Hartree-Fock :

Les méthodes de calcul basées sur l'approximation de Hartree-Fock sont généralement sur l'approximation LCAO des molécules et les méthodes non expérimentales (ou ab initio) sont une solution précise à ces équations en calculant toutes les intégrales des électrons. Les méthodes semi-expérimentales négligent un grand nombre de ces complémentarités et les autres sont calculées grossièrement. L'utilisation des paramètres réglables à été expérimentalement déterminée revêt une grande importance pour l'étude des systèmes à grande échelle, il a un grand nombre d'atomes et d'électrons.

II.3. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

II.3.1. Fondement de la théorie

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé à l'origine par Thomas et Fermi [10], qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en

termes de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [11]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires, en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [13], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ils ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [14] qui ont proposé, en 1965, un système d'équations polyélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

II.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn établis en 1964 [14], a pour but de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie DFT.

➤ Premier théorème [15]

La première théorie suggère pour un système électronique décrit par l'Hamiltonienne H . Le potentiel externe $V(r)$ est déterminé et définit la constante additive par la densité électronique $\rho(r)$ du système et aussi permet à $\rho(r)$ de spécifier le nombre d'électrons. Cela nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques de l'état fondamentale du système.

Pour résoudre l'équation électronique de Schrödinger, nous pouvons utiliser la densité électronique comme variable de base, $\rho(r)$ est liée au nombre d'électrons dans le système. Ainsi il peut également déterminer soi-même pour le cas de base ainsi que toute autre propriétés électronique du système, si le nombre N est le nombre d'électrons dans le système, nous l'avons :

$$\int \rho(r) \cdot dr = N \quad (23)$$

Nous pouvons accéder au nombre d'électrons en connaissant la densité électronique $\rho(r)$ du système et le potentiel externe.

$$E_V[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(r) dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho V(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (24)$$

Où $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{\text{HK}}[\rho]$ est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quel que soit le système étudié. La connaissance de $F_{\text{HK}}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

➤ **Deuxième théorème [15]**

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E_V[\rho]$. Pour une densité électronique d'essai $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, on a toujours $E_V[\rho] < E_V[\tilde{\rho}]$.

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que $E_V[\rho]$ admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0 \quad (25)$$

La relation $\delta E_v = 0$ est donc vérifiée si :

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0 \quad (26)$$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser $E_V[\rho]$ avec la contrainte

$$\int \rho(r) dr = N \quad (27)$$

On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N \quad (28)$$

La contrainte devient $G[\rho] = 0$, et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire $A[\rho]$ telle que :

$$A[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho] \quad (29)$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0 \quad (30)$$

Soit :

$$\delta \{E_v[\rho] - \mu [\int \rho(r) dr - N]\} = 0 \quad (31)$$

Où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho[r] dr - N \right] \right\} = \frac{\delta E_v}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[\int \rho(r) dr \right] = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \quad (32)$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de $\delta A[\rho]$ il vient :

$$\delta A[\rho] = \left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \quad (33)$$

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr \quad (34)$$

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (35)$$

Et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E_v[\rho]$, il vient :

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (36)$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (35), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (37)$$

Avec : μ est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn nous donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$, et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

II.3.3. Méthodologie de Kohn-Sham

La fonction Kohn et Hohenberg se compose d'énergie cinétique $T[\rho]$ et d'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$. Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même s'exprime en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée $J[\rho]$, et une partie d'origine quantique, $K[\rho]$. Thomas et Fermi proposèrent une approximation de $T[\rho]$, cette dernière n'étant pas suffisante pour décrire l'énergie cinétique des systèmes électroniques. En 1965 [16] Sham et Kohn ont proposé un théorème qui calcule l'énergie cinétique approximative en entrant dans les orbitales, selon l'utilisation des orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique ; une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \cdot \left\langle \Psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad (38)$$

Où les Ψ_i sont les spin-orbitales naturelles du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0 \leq n_i \leq 1$ et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique T est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i^N n_i \cdot \sum_S |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (39)$$

Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i = 1$ pour N orbitales, et $n_i = 0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantes décrivant un système à N électrons sans interactions, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \left\langle \Psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \Psi_i \right\rangle \quad \text{Pour } N \text{ orbitales} \quad (40)$$

A priori $T_s[\rho]$ n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème, ils ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho]$ de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (41)$$

Avec :

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La quantité $E_{XC}[\rho]$ est appelé énergie d'échange corrélation, l'équation (43) devient alors :

$$\mu = V_{ee} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (42)$$

Avec le potentiel effectif V_{ee} :

$$V_{ee} = V(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + V_{XC}(r) \quad (43)$$

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus interactif :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (44)$$

Alors la densité électronique est ensuite calculée par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\Psi_i(r, s)|^2 \quad (45)$$

En pratique, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $V_{eff}(r)$. En injectant $V_{eff}(r)$ dans l'expression (45) on obtient une nouvelle densité électronique (35). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus. Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $V_{eff}(r)$. Les théories quantiques vues dans ce chapitre (Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent toutes à un système d'équations mono-électroniques, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique [15].

II.3.4. Approximation locale LDA

La difficulté principale de développement de formalise de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange corrélation. L'approximation locale LDA stipule qu'en première approximation de la densité, elle peut être considérée comme étant localement constant. On peut dès lors définir l'énergie d'échange corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{XC}(\rho) dr \quad (46)$$

Où $\varepsilon_{XC}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange corrélation :

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange et énergie ε_x de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (47)$$

On peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [13] comme approximation de

$$\varepsilon_x : K_0[\rho(r)] = C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad \text{Avec :} \quad C_x = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (48)$$

Depuis le début des années 1970, de nombreuses études ont été proposées pour l'énergie de corrélation. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [17], de J. P. Perdew et Y. Wang [18] et de S. H. Vosko et collaborateurs [19]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [20]. Scientifiquement, la méthode LDA est plus efficace que les calculs, et pourtant cette approximation s'est avérée proche de la Hartree-Fock. Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et aussi, à sur estimer les énergies de liaison. De plus, est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5%) [21]. Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient.

II.3.4. L'approximation des gradients généralisés GGA

Pour améliorer la précision des calculs de DFT et pour remédier à l'insuffisance de la méthode LDA, il était nécessaire de faire des estimations d'approximations pour la fonctionnelle d'échange corrélation. Prendre l'approximation de gradient généralisée GGA [22], prend le calcul de l'hétérogénéité de la densité électronique et qu'en considérant les corrélations commutatives de dégradé de couleur et pas seulement de la densité à chaque point et l'énergie, prend une forme similaire à celle trouvée dans LDA.

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (49)$$

Avec ε_{XC}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{XC}^{GGA} . De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [23] et de Perdew et Wang (PW91) [24]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [25], de Lee, Yang et Parr (LYP) [26] et de Perdew et Wang (PW91) [24]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

Il faut encore citer les fonctionnelles dites « hybrides », basées sur le formalisme de la connections adiabatique [27]. Le principe émerge de la question demandant s'il est possible d'utiliser l'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connections adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham. L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF ; c'est la fonctionnelle « half and half » [28]. Elle présentait l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange HF, et la fonctionnelle de ce type actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [29]. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr.

Enfin, de nouveaux travaux ont récemment été entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles *ab initio* sans paramètres. A l'heure actuelle, il n'existe qu'une seule

fonctionnelle de ce type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [30], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques.

Références bibliographiques

- [1] Pollock. MD, « Sur la positivité du potentiel gravitationnel dans l'équation Quantique-Cosmologique de Schrödinger », Journal international de physique Moderne D,3(03),569-578.1994.
- [2] Cawkwell. MJ et Niklasson. AM, « Économie d'énergie, mise à l'échelle linéaire Dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer », Le Journal de la physique Chimique,137(13),134-105.2012.
- [3] Hartree. DR, « mécanique ondulatoire d'un atome avec un champ central non Coulombien. Partie IV. D'autres résultats concernant les termes du spectre Optique ». In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, La Presse de l'Université de Cambridge,25(3),310-314,1929.
- [4] Pauli. W, The connection between spin and statistics. Physical Review,58(8), 716,1940.
- [5] Laird. BB, Ross. RB et Ziegler. T, Méthodes fonctionnelles de densité en chimie : un Aperçu,1996.
- [6] Hirst. D. M, A computational approach to chemistry. Black-Well Scientific,1990.
- [7] Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, Zeitschrift für Physik,61(1-2),126-148,1930.
- [8] Milliken. R. S, The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. III. Diatomic hydrides. Physical Review,33(5),730,1929.
- [9] Roothaan. CCJ, « Nouveaux développements dans la théorie des orbitales Moléculaires », Revues de physique moderne,23(2),69,1951.
- [10] Thomas. LH, « L'effet de la vitesse orbitale des électrons dans les atomes lourds sur Leur arrêt des particules α », In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, La presse de l'Universite de Cambridge,23(6),713-716,1927.
- [11] VandeVondele. J, & Hutter. J, « Ensembles de bases gaussiennes pour des calculs précis sur les systèmes moléculaires en phases gazeuse et condensée », Le Journal de physique chimique,127(11), 114105,2007.
- [12] Hohenberg. P, et Kohn. WJPR, Théorie fonctionnelle de la densité (DFT), Phys. Rev,136-864,1964.

- [13] Pople. JA, Gill. PM et Handy. Caroline du Nord, « Caractère sans restriction de Rotation des orbitales de Kohn-Sham pour les systèmes à coque ouverte », *Journal International de chimie quantique*,56(4),303-305,1995.
- [14] Lodi. L, et Tennyson. J, « Méthodes théoriques pour la spectroscopie ro-vibrationnelle de petites molécules », *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*,43(13),133001,2010.
- [15] Davide Antonio quantique de Vito, « Modélisation de réaction Chimiques par des méthodes de chimie quantique : Adsorption du Méthanol sur une surface de γ -alumine : Echange de molécules d'eau Dans des complexes hexaaquo de rhodium (III) et iridium (III) », Thèse de doctorat : université de Genève,2003.
- [16] Friesecke. G, « Les équations multi configurations des atomes et des molécules : quantification des charges et existence de solutions », *Archive pour la mécanique rationnelle et l'analyse*,169 (1),35-71,2003.
- [17] Waller. O, Piekarz. P, Bosak. A, Jochym, PT, Ibrahimkuty. S, Seiler. A, et Stankov. S, « Dynamique du réseau du néodyme : influence des corrélations D'électrons à 4 f », *Examen physique B*,94(1),014303,2016.
- [18] Singh. S, Shastri. SS, et Pandey. SK, « Etude théorique du comportement Thermoélectrique du composé LaFeO₃ dans la région à haute température », In AIP Conference Proceedings AIP Publishing LLC,1942(1),110018,2018.
- [19] Vosko. S. H, Wilk. L, & Nusair. M, « Accurate spin-dependent electron liquid Correlation energies for local spin density calculations: a critical Analysis », *Canadian Journal of physics*,58(8),1200-1211,1980.
- [20] Ceperley. D. M, & Alder. B. J, « Ground state of the electron gas by a stochastic Method », *Physical review letters*,45(7),566,1980.
- [21] Chermette. H, « Théorie fonctionnelle de la densité : un outil puissant pour les études Théoriques en chimie de coordination », *Revue de chimie de coordination*,178,699-721,1998.
- [22] Geerlings. P, De Proft. F, & Langenaeker. W, « Conceptual density functional Theory ». *Chemical reviews*,103(5),1793-1874,2003.
- [23] Becke. AD, « Approximation de l'énergie d'échange fonctionnelle de la densité avec Un comportement asymptotique correct », *Examen physique A*,38(6), 3098,1988.

- [24] MacDonald. AH, et Vosko. SH, « Un formalisme fonctionnel de densité relativiste », Journal of Physics C : Solid State Physics,12 (15),2977,1979.
- [25] Perdew. JP, « Approximation fonctionnelle de la densité pour l'énergie de corrélation Du gaz d'électrons non homogène », Examen physique B,33(12),8822,1986.
- [26] Lee. C, Yang. W, et Parr. RG, « Développement de la formule de corrélation-énergie De Colle-Salvetti en une fonctionnelle de la densité électronique », Examen physique B,37(2),785,1988.
- [27] Harris. J, & Jones. R. O, «The surface energy of a bounded electron gas », Journal of Physics F: Metal Physics,4(8),1170,1974.
- [28] Becke. AD, « Un nouveau mélange de Hartree – Fock et de théories fonctionnelles De Densité locale », The Journal of Chemical Physics ,98(2), 1372-1377,1993.
- [29] Becke. A. D, « Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-Only gradient correction », The Journal of chemical physics,96(3),2155-2160,1992.
- [30] Perdew. J. P, Burke. K, & Ernzerhof. M, « Generalized gradient approximation made Simple », Physical review letters,77(18),3865,1996.

Chapitre III

Résultats et discussions

La chimie quantique est une branche de la chimie théorique qui applique la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour étudier les processus et les propriétés chimiques. Ces derniers ont permis à la chimie moderne de faire des progrès considérables tant en ce qui concerne la compréhension des phénomènes que des applications [1]. Le comportement électronique et nucléaire des molécules étant responsable des propriétés chimiques ne peut être décrit adéquatement qu'à partir de l'équation du mouvement quantique (équation de Schrödinger) et des autres postulats fondamentaux de la mécanique quantique. Cette nécessité a motivé le développement de concepts et de méthodes de calculs numériques.

La chimie théorique impose deux façons principales de calcul de l'énergie potentielle : mécanique classique et mécanique quantique. La chimie quantique adopte deux méthodes. Dans cette dernière catégorie, on distingue la méthode Hartree-Fock (HF) [2,3], parmi les moins « précises ». Une autre méthodologie appelée « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT) [4] a pris une ampleur considérable ces dernières années grâce aux bons résultats qu'elle procure. La littérature regorge des résultats obtenus grâce à cette méthode.

I. L'intérêt de la modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est l'outil des chercheurs intéressés par la structure et l'interaction moléculaire, elle permet de connaître les structures moléculaires et de comprendre ce qui est réalisé sans la transformation physique, chimique ou biologique [5]. La compréhension et la prédiction sont grandement facilitées quand on peut imaginer des structures. A travers sa géométrie et ses propriétés thermodynamique, la molécule est correctement décrite, et la visualisation doit tenir compte de toutes les propriétés. La question essentielle est de représenter une molécule sur l'écran de la façon la plus proche possible de la "réalité" ; on peut dire donc que l'utilisation de l'informatique a permis de mettre au point un outil performant c'est "la modélisation moléculaire". [6]

Les méthodes de calculs utilisées répondent plus ou moins bien à ces deux types de préoccupation :

- La Mécanique Moléculaire (MM) basée sur les calculs de mécanique classique qui permet de calculer l'énergie stérique du système. Elle utilise comme outil le "champ de force". [7]
- La Mécanique Quantique (MQ) basée sur la résolution d'une équation différentielle, fonction des coordonnées électroniques du système (équation de Schrödinger). Le principe de ces calculs est d'exprimer les orbitales moléculaires comme

combinaisons d'orbitales atomiques ou "bases". La méthode de Huckel et la méthode de Hartree-Fock (calculs semi-empiriques et ab initio) mettent en jeu différentes approximations correspondant à différentes "méthodes". La méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) ; calcul de l'énergie du système à partir de la densité et non plus des orbitales moléculaires. Cette dernière méthode demande moins de calculs pour des résultats similaires. [4]

A partir d'une structure quelconque du système étudié, le calcul de l'énergie est réalisé par la mécanique moléculaire ou par la mécanique quantique, les deux types de calcul pouvant être couplés. La minimisation de l'énergie permet une représentation probable.

- ❖ A partir des calculs en Mécanique Quantique :
 - ✓ Paramètres géométriques (angles de valence, angles dièdres, longueurs de liaison, etc.).
 - ✓ Propriétés électroniques (orbitales moléculaires, moment dipolaire, densité de spin, potentiel électrostatique, etc.).
 - ✓ Caractéristiques spectrales (IR, UV, Vis).
- ❖ A partir des calculs en Mécanique Moléculaire :
 - ✓ Mesures de géométrie : angles de valence, longueurs de liaison, angles dièdres, conformation, etc.
 - ✓ Caractérisation des centres asymétriques.
 - ✓ Analyse des différentes composantes de l'énergie stérique (énergie d'élongation, de torsion, etc.).

II. Protocol de calcul

II.1. Le logiciel utilisé (GAUSSIAN)

GAUSSIAN est un programme utilisé par les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes, physiciens et autres pour la recherche dans des domaines établis et émergents d'intérêt chimique [8]. Créée à l'origine par Johan est sorti en 1970 (gaussian70), il était plusieurs fois mis à jour à partir des lois fondamentales de la mécanique quantique. Gaussian est un logiciel de modélisation moléculaire. Il se base sur les lois basiques de la mécanique quantique. Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les

réactions en vertu d'un large éventail de conditions, y compris des espèces stables et des composés qui sont difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme de courte durée et des structures intermédiaires et de transition. Notons que nous avons utilisé dans ce mémoire Gaussian 09W [9]. Notons aussi que la dernière version utilisée actuellement par les laboratoires et les centres de recherche est celle de l'année 2009. Le code Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

II.2. Base fonctionnelle utilisée

La base 6-31G est constituée de deux familles de fonctions, une fonction de base approchée par 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur et deux fonctions de base approchées respectivement par trois gaussiennes « interne » et une gaussienne « externe » pour décrire les électrons de valence [10].

Concernant la base 6-311G, chaque OA de cœur d'un atome est représentée par une gaussienne unique contractée composée de 6 primitives et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes « interne » et une gaussienne « externe ». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes [11].

II.3. Les méthodes de calcul

a. Les Méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger à systèmes de plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes *ab initio*, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux, de manière à réduire le nombre d'intégrales et alléger le temps de calcul. La durée des calculs étant corrélée au nombre d'intégrales bi électroniques impliquées dans le processus de résolution. Ces intégrales évoluent en $N^4/8$. N étant le nombre de fonctions de base [12].

Dans les méthodes semi-empiriques, en revanche, on simplifie le calcul par diverses approximations :

- ✓ On néglige les électrons internes, en ne considérant que les électrons de valence, pour lesquels on utilise une base minimale de type Slater.
- ✓ On pourra négliger des intégrales faisant intervenir des atomes « éloignés ».
- ✓ Certaines intégrales sont évaluées à l'aide de paramètres ou de formules empiriques.

Parmi ces méthodes, nous rappelons, la méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap), INDO (Intermediate Neglect Differential Overlap) et MNDO

(Modified Neglect Differential Overlap). Deux méthodes ont de très bon rapport qualité/prix et sont largement utilisées dans le calcul des molécules organiques, les méthodes AM1 et PM3, disponibles dans le programme GAUSSIAN [1].

b. Méthode de Hartree-Fock (ab-initio)

Avec un système à couches électroniques complètes, chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques, plus l'électron de spin opposé occupant la même orbital moléculaire (OM). Les OM des électrons a et b sont donc deux à deux dans un environnement identique et on leur attribue a priori les mêmes coefficients : c'est la méthode RHF (Restricted Hartree-Fock) [1]. Les méthodes ab initio désignent les méthodes Hartree-Fock (HF), post-HF et la DFT. La méthode HF [2], [5],[13],[14], est la plus simple des méthodes ab initio, mais elle souffre d'un manque de précision lié en particulier à l'absence de prise en compte de la corrélation dynamique et à l'utilisation d'un champ électronique moyen pour exprimer la fonction d'onde poly-électronique d'un système à N électrons.

Les méthodes dites non empiriques ou ab initio, admettent en général les approximations suivantes :

- ✓ L'approximation de Born Oppenheimer, dans laquelle les électrons évoluent dans le champ de noyaux fixes.
- ✓ L'approximation non relativiste consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dus aux spins.
- ✓ L'approximation orbitélaire (ou modèles à particules indépendantes), qui selon la méthode de Hartree-Fock, associe aux électrons des fonctions mono-électroniques appelées orbitales moléculaires notées O.M.

L'application des méthodes ab initio reste réservée au traitement des systèmes de petite taille, car parmi les difficultés qui se posent au niveau du calcul ab initio, notons :

- ✓ Les calculs complexes d'intégrales qui demandent un temps de calcul et une capacité mémoire importante.
- ✓ Le choix de la base, qui est lié à la nature de la propriété physicochimique que l'on veut étudier. L'obstacle rencontré dans les calculs ab initio est le nombre d'intégrales bioélectroniques multicentriques du type (rs/tu).

La méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation

de Schrödinger d'un système quantique à N fermions utilisant le principe variationnel dans laquelle la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater.

La répulsion coulombienne électron-électron n'est pas spécifiquement prise en compte. Seul son effet moyen est inclus dans le calcul. Pour l'état de base du système avec couche fermée, les orbitales sont doublement occupées.

Malgré tout, la méthode Hartree- Fock (HF) figure parmi les moins « précises ». Une autre méthodologie appelée « théorie de la fonctionnelle de la densité » (DFT) a pris une ampleur considérable ces dernières années grâce aux bons résultats qu'elle procure la littérature regorge de résultats obtenus grâce à cette méthode.

c. Méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique en chimie quantique et en physique de la matière condensée [15,16,17]. La DFT a été étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps et au domaine relativiste [18, 19, 20]. Elle est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. Notons que le temps du calcul est principalement déterminé par le niveau de la théorie utilisée (Hartree- Fock ou DFT).

III. La modélisation moléculaire du polyéthylène glycol (PEG)

Dans cette partie du travail nous avons effectué les calculs en trois étapes : Semi-empiriques, la méthode d'Hartree-Fock (HF) et la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant le logiciel GAUSSIAN version 2009 pour étudier les propriétés structurales et énergétiques de la molécule $C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$ (PEG).

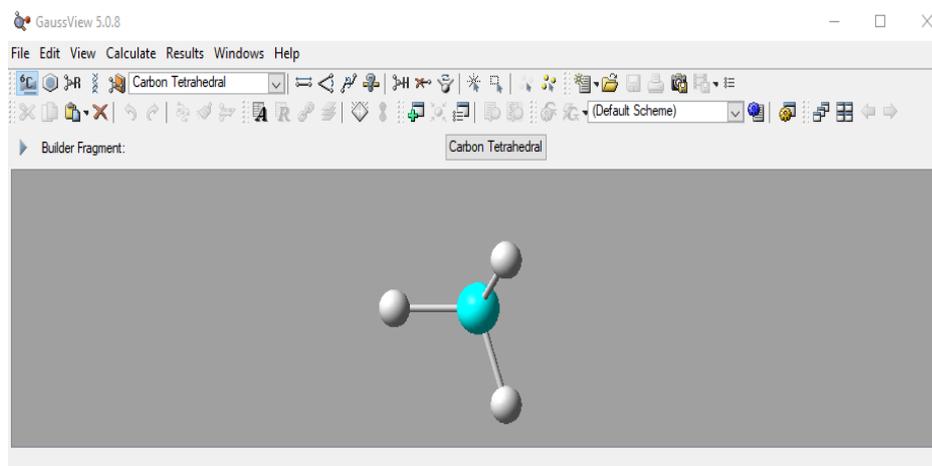


Figure III.1 : Photographie du logiciel de calcul Gaussian 09

Nous avons effectué les calculs avec la base 6.311G du logiciel GAUSSIAN. La première étape du travail est de dessiner la structure chimique de la molécule PEG (Figure III.2), et les autres étapes sont indiquées dans le tableau III.1 :

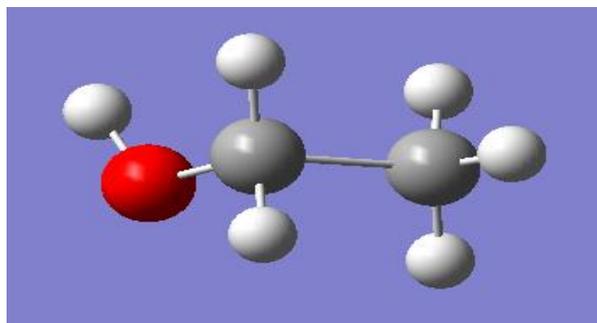


Figure III.2 : Structure optimisée de la molécule PEG.

Tableau III.1 : Les paramètres de calcul pour le PEG.

| | PEG avec la charge | | PEG sans charge | |
|-------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|
| Type de calcul | Optimisation | | Optimisation | |
| Méthodologie de calcul | Etat du système à Optimiser | Ground State | Etat du système à Optimiser | Ground State |
| | Modèle utilisé | <ul style="list-style-type: none"> • SE • HF • DFT | Modèle utilisé | <ul style="list-style-type: none"> • SE • HF • DFT |
| | Etat du spin du Système | Default Spin | Etat du spin du Système | Default Spin |
| Basis Set | 6.311G | | 6.311G | |
| La charge | Charge du système | 1 | Charge du système | 0 |
| | Spin totale du système | Double | Spin totale du système | Singlet |

Une fois tous les paramètres entrés, nous commençons les opérations arithmétiques.

IV. La modélisation moléculaire du Polysulfone

On a effectué le même protocole de calcul pour la molécule de PSF. Nous avons utilisé la base 6.311G du logiciel GAUSSIAN.

La première étape du travail est de dessiner la structure optimisée de la molécule PSF, en suite on a entamé la partie paramètres de calcul comme il est indiquée dans le tableau suivant :

Tableau III.2 : Les paramètres de calculs pour le PSF.

| | PSF avec la charge | | PSF sans charge | |
|-------------------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|
| Type de calcul | Optimisation | | Optimisation | |
| Méthodologie de calcul | Etat du système à Optimiser | Ground State | Etat du système à Optimiser | Ground State |
| | Modèle utilisé | <ul style="list-style-type: none"> • SE • HF • DFT | Modèle utilisé | <ul style="list-style-type: none"> • SE • HF • DFT |
| | Etat du spin du Système | Default Spin | Etat du spin du Système | Default Spin |
| Ensemble de Base | 6.311G (d, p) | | 6.311G (d, p) | |
| La charge | Charge du système | 1 | Charge du système | 0 |
| | Spin totale du système | Double | Spin totale du système | Singlet |

Une fois tous les paramètres entrés, nous commençons les opérations arithmétiques.

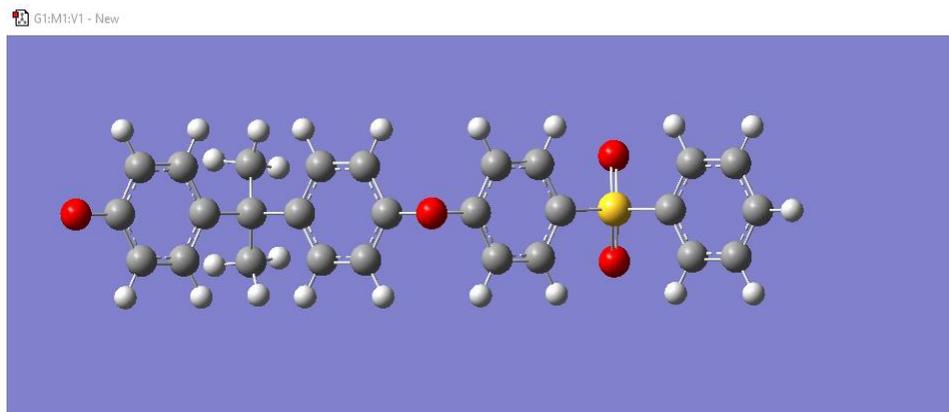


Figure III.3 : Structure optimisée de la molécule PSF.

V. Résultats et discussions

Optimisation : On note que l'optimisation est l'étape la plus importante du calcul, elle nous permet d'obtenir des structures avec des géométries les plus proches à la réalité. Dans le but d'optimiser le PEG et le PSF, nous avons fait appel à plusieurs méthodes (semi-empiriques (AM), HF avec la base 6-311g*. Pour avoir les propriétés moléculaires nous avons fait appel à la méthode DFT aussi avec la base 6-311g* pour mieux traduire les propriétés électroniques. Les géométries obtenues sont toutes négatives ce qui justifie une stabilité des systèmes ainsi nous avons pu faire les calculs des propriétés dans les étapes suivantes.

V.1. Etude sur le polyéthylène glycol (PEG)

L'Optimisation de l'HOMO et LUMO du PEG non chargé nous donne les indices globaux de réactivité (μ , η , ω , N) qui sont donnés dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Optimisation HOMO et LUMO, et indices de réactivité globaux μ , η , ω et N des composés 1-7 pour PEG sans charge.

| Composé | HOMO (ua) | LUMO (ua) | μ (ua) | ω (eV) | H | Nu (eV) |
|---------|--------------|--------------|------------|---------------|---------|------------|
| 1 | -0.27061 | -0.03070 | -0.119955 | 0.64975144 | 0.30131 | 2.00195741 |
| 2 | -0.25692 | 0.02816 | -0.11438 | 0.62439227 | 0.28508 | 2.37448422 |
| 3 | -0.25634 | 0.02576 | -0.11529 | 0.64106826 | 0.2821 | 2.39026694 |
| 4 | -0.25648 | 0.02495 | -0.115765 | 0.64790039 | 0.28143 | 2.38645732 |
| 5 | -0.25671 | 0.02456 | -0.116075 | 0.65174552 | 0.28127 | 2.38019865 |

| | | | | | | |
|---|----------|---------|----------|------------|---------|------------|
| 6 | -0.25686 | 0,02434 | -0.11626 | 0.65398743 | 0.2812 | 2.37611691 |
| 7 | -0.25875 | 0,02391 | -0.11742 | 0.66365731 | 0.28266 | 2.32468699 |

Avec :

- μ : Potentiel chimique électronique.
- ω : L'électrophilie locale.
- η : Densité électronique.
- Nu : Nucléophilie locale

Le tableau III.3 montre bien que pour le potentiel chimique électronique, l'augmentation de n (nombre de motifs) présente un effet remarquable et corrélé (entre n et μ) ; à partir de n=2 on remarque que $\mu_2=-0.11438 > \mu_3=-0.11529 > \mu_4=-0.115765 > \mu_5=-0.116075 > \mu_6=-0.11626 > \mu_7=-0.11742$. Ce résultat montre bien que l'élongation de la chaîne fait diminué le potentiel chimique électronique qui représente la tendance des électrons à s'échappé d'un système moléculaire. En effet, les échanges électronique qui font appel au flot partant du PEG viendrons de plus en plus difficiles avec l'augmentation de n.

Le tableau III.3 montre aussi que pour l'électrophile ω augmente avec l'augmentation de n (voir figure III.4). Ceci, montre que nos systèmes devienne plus électrophiles et donc lorsque n augmente, la possibilité de jouer le rôle d'électrophile devienne plus grande et notre réactif aura plus de tendance à réagir avec des systèmes riches en électrons. La dureté global du système, montre une diminution avec l'augmentation de n est donc nos molécules devienne plus molles et donc plus réactives.

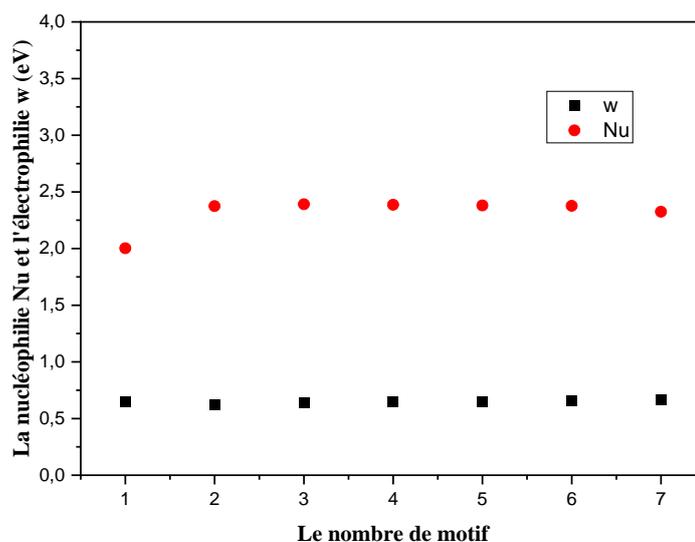


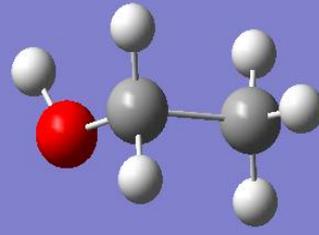
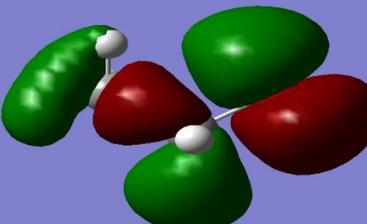
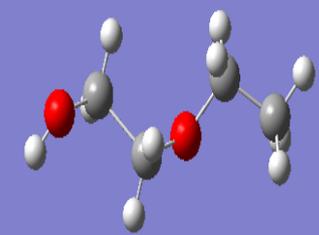
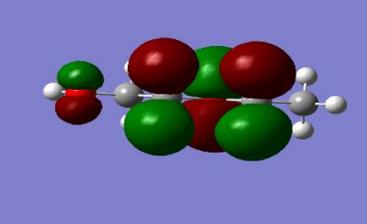
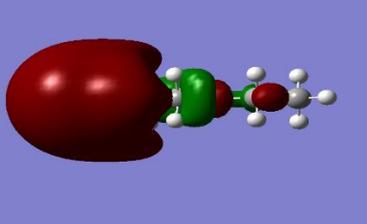
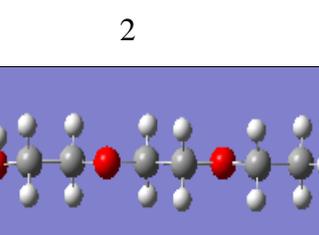
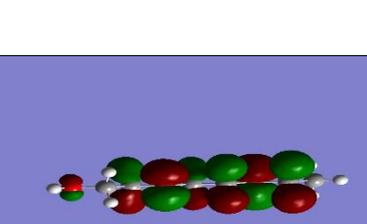
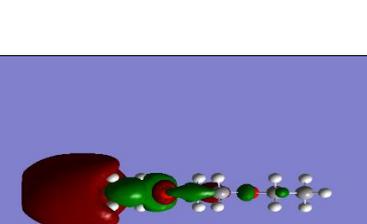
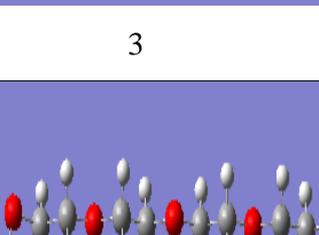
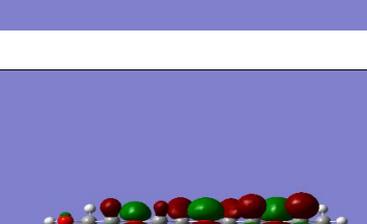
Figure III.4 : Variation de la nucléophilie et électrophilie du PEG à différent degré de polymérisation

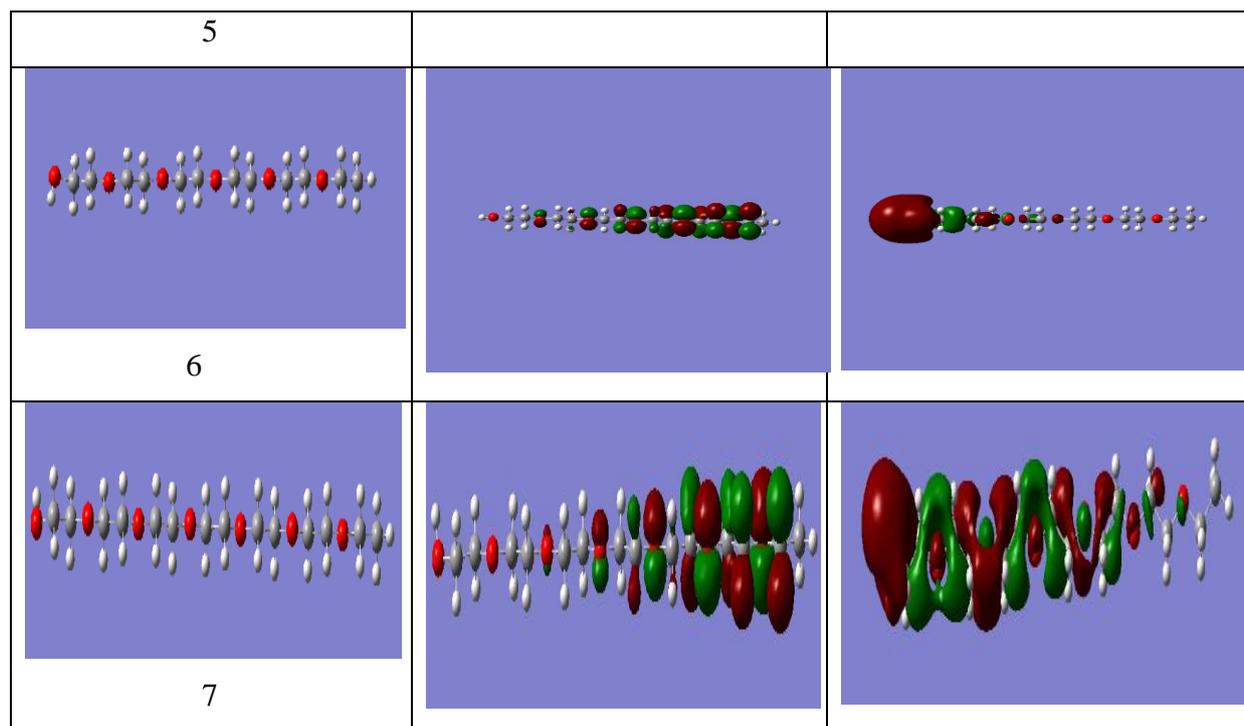
En conclusion le tableau III.3 nous permet de conclure l'existence d'une très bonne corrélation entre l'élongation des chaînes (n plus grand) et les propriétés électroniques calculées ce qui justifie l'efficacité et la validité des méthodes utilisées pour l'étude de ce type de systèmes.

Afin de mieux visualisé la zone de réactivité des systèmes étudiés nous avons représenté les images des orbitales frontières l'HOMO et l'UMO du PEG pour plusieurs nombres de répétition vont de 1 à 7 motifs.

Le tableau III.4 montre les différentes photos obtenues par le logiciel Gaussian 09.

Tableau III.4 : Structures optimisées HOMO et LUMO de la molécule PEG sans charge.

| Structure Optimise | Structure HOMO | Structure LUMO |
|--|---|---|
|  <p style="text-align: center;">1</p> |  |  |
|  <p style="text-align: center;">2</p> |  |  |
|  <p style="text-align: center;">3</p> |  |  |
|  <p style="text-align: center;">4</p> |  |  |
|  |  |  |



Les figures précédentes représentent bien la zone la plus réactive des systèmes étudiés. On peut conclure que dans nos systèmes c'est toujours les zones qui existent au bout de chaîne qui est la plus réactives. En effet nos images montrent bien des lobes plus condensé que les bouts de chaînes. De plus nos images montrent aussi que jusqu'à $n=6$ nos systèmes représentent une seule zone réactive, mais, à partir de $n=7$ l'autre extrémité représente aussi une réactivité. Cela nous permet de dire que plus la chaîne du PEG est longue, plus la zone réactive est plus importante d'où notre additif est plus réactif.

V.2. Etude sur le Polysulfone

De la même manière on a effectué nos calculs avec le logiciel Gaussian09 pour la chaîne du polysulfone sans charge à plusieurs nombre de répétition. Les Optimisations HOMO et LUMO, les indices globaux de réactivité (μ , η , ω , N) pour le PSF sont donnés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Optimisation HOMO et LUMO, et indices de réactivité globaux μ , η , ω et N des composés 1-7 pour PSF sans charge.

| Composé | HOMO (ua) | LUMO (ua) | μ (ua) | ω (eV) | H | Nu (eV) |
|---------|-----------|-----------|------------|---------------|----------|------------|
| 1 | -0.24511 | -0.098755 | -0.1719325 | 2.74809964 | 0.146355 | 2.69585321 |
| 2 | -0.240065 | -0.099 | -0.1695325 | 2.7721118 | 0.141065 | 2.83313573 |
| 3 | -0.23986 | -0.099055 | -0.1694575 | 2.77477387 | 0.140805 | 2.83871411 |
| 4 | -0.239925 | -0.099245 | -0.169585 | 2.78142014 | 0.14068 | 2.83694536 |

Nos résultats montrent une augmentation de l'électrophilie et de la nucléophilie globales avec l'augmentation de n (voir figure III.5) du polysulfone. Ce résultat montre très bien une influence de l'élongation de la chaîne sur les propriétés électroniques des systèmes (potentiel chimique électronique, densité électronique. Electrophile et nucléophilie).

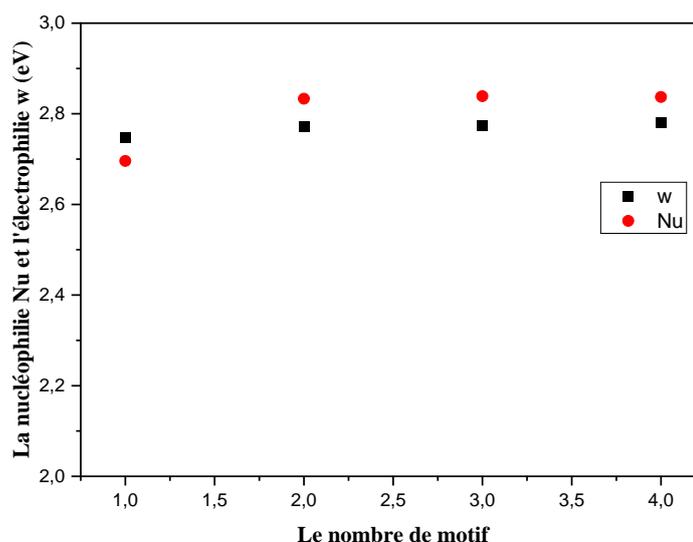
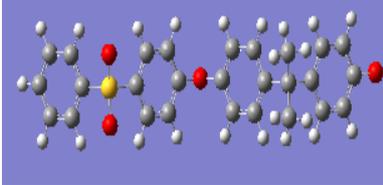
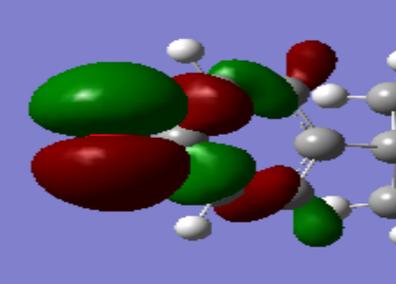
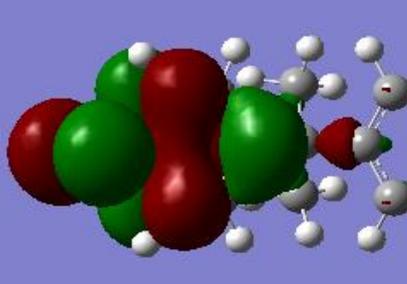
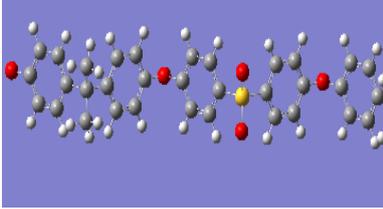
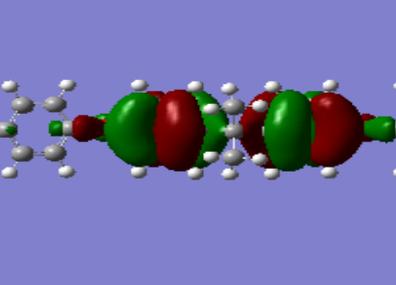
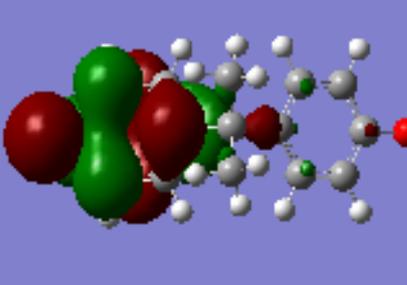
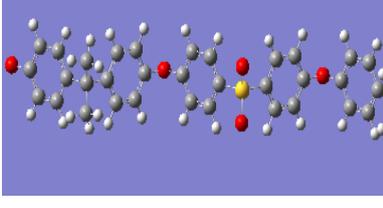
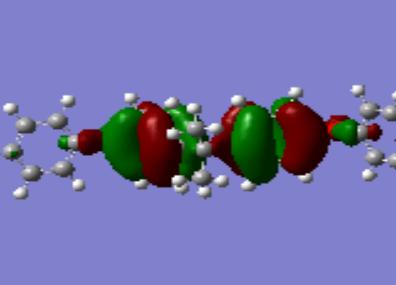
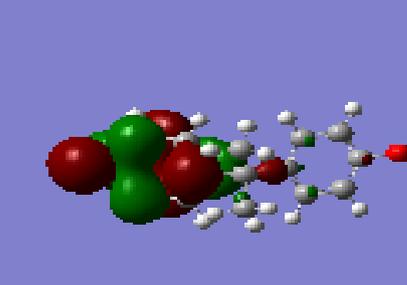
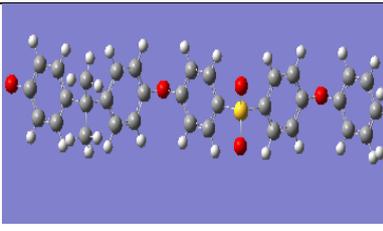
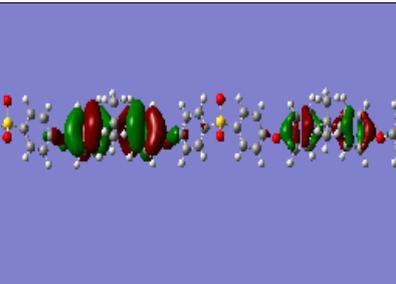
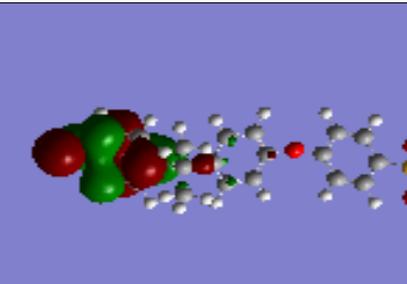


Figure III.5 : Variation de la nucléophilie et l'électrophilie du polysulfone à différents degrés de polymérisation.

De même ; dans cette partie nous avons fait appel aux schémas représentant les orbitales moléculaires frontières HOMO et LUMO. Nos résultats pour les chaînes en PSF pour plusieurs nombres de répétition allons de 1 à 4 motifs sont donnés dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Structures optimisées et structures HOMO et LUMO des chaînes en PSF sans charge

| Structure Optimise | Structure HOMO | Structure LUMO |
|--|--|---|
|  <p style="text-align: center;">1</p> |  |  |
|  <p style="text-align: center;">2</p> |  |  |
|  <p style="text-align: center;">3</p> |  |  |
|  <p style="text-align: center;">4</p> |  |  |

Nos figures reflètent clairement le fait que la réactivité augmente avec l'augmentation de n, de plus dans ce système la densité électronique n'est pas condensé uniquement au bout de chaîne mais aussi au milieu de la chaîne. Alors notre système peut réagir avec les positions frontalières mais aussi dans les zones existantes au milieu de chaîne.

D'après les résultats obtenus pour le PEG et aussi le PSF nous pouvons dire que les PEG vont réagir avec leurs extrémités et les PSF vont réagir avec n'importe quelle position de la chaîne.

De plus la comparaison des électrophilie et nucléophilie des PEG et des PSF montre que les PSF présentent des valeurs supérieures pour ces deux propriétés. Cela nous permet de dire que c'est les PSF qui vont jouer le rôle de nucléophilie ($Nu_{PSF} > Nu_{PEG}$) en réagissant avec les PEG. Pour cette raison et pour la suite de ce travail, nous allons essayer de montrer quelles sont les meilleures positions des PSF qui vont réagir avec les PEG. Pour cela nous avons calculé les indices locaux des deux constituants de notre membrane de filtration.

VI. Prédiction de réactivités relatives

Les indices globaux nous ont permis de conclure sur la réactivité globale de nos systèmes dont lequel d'entre eux joue le rôle d'électrophile et lequel joue le rôle de nucléophile. Dans cette partie nous allons étudier la réactivité à l'échelle locale c'est-à-dire quelles sont les positions les plus réactives dans chaque système.

VI.1. Etude pour le PEG

Les résultats de la modélisation de la molécule de PEG sans charge ont montré que le PEG joue le rôle d'électrophile. Pour cette raison on va calculer les indices f^+ traduisant les positions les plus réactives du PEG. Les résultats trouvés dans cette partie du travail sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau III.7 : Les valeurs des indices de réactivité f^+ pour les différents sites du PEG

| Nombre de monomère | Nombre d'atome | q(neutre) | q(anion) | f^+ |
|--------------------|----------------|-----------|-----------|------------------|
| N=1 | O1 | -0.582178 | -0.565668 | -0.01651 |
| N=2 | O1 | -0.581601 | 0.578429 | -0.003172 |
| | O9 | -0.477032 | -0.482356 | 0.005324 |
| N=3 | O1 | -0.580672 | -0.565431 | -0.015241 |
| | O16 | -0.484717 | -0.485876 | 0.001159 |
| N=4 | O1 | -0.601089 | -0.567309 | -0.03378 |
| | O23 | -0.531778 | -0.489399 | -0.042379 |
| N=5 | O1 | -0.603389 | -0.565441 | -0.037948 |

| | | | | |
|------------|-----|-----------|-----------|------------------|
| | O30 | -0.531932 | -0.486866 | -0.045066 |
| N=6 | O1 | -0.603349 | -0.566836 | -0.036513 |
| | O37 | -0.531847 | -0.487571 | -0.044276 |
| N=7 | O1 | -0.603323 | -0.577445 | -0.025878 |
| | O44 | -0.618694 | -0.524510 | -0.094184 |

Le tableau III.7 nous permet de conclure que pour les chaînes étudiées du PEG on a soit l'atome O1 ou bien l'atome O 23, 30, 37 ou 44, qui sont les plus réactifs. On peut conclure alors que l'atome le plus réactif est toujours un oxygène qui se trouve sur extrémité de la chaîne. Ceci est en très bon accord avec les conclusions tirées à partir des schémas des orbitales frontières HOMO et LUMO.

VI.2. Etude pour le polysulfone (PSF)

Pour le polysulfone et comme c'est le réactif qui joue le rôle de nucléophile on aura besoin de calculer les indices locaux f^- . Ces derniers sont calculés pour les différents sites moléculaires de la chaîne du PSF. Nos résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.8 : Indices de Fukui locaux f^-

| Nombre de monomère | Nombre d'atome | q (neutre) | q (cation) | f^- |
|--------------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| N=1 | C24 | -0.0999760 | -0.089503 | 0.010473 |
| | C26 | -0.099400 | -0.089298 | 0.010102 |
| | C28 | -0.290015 | 0.312250 | 0.022235 |
| | C32 | 0.300148 | 0.292199 | -0.007949 |
| | C33 | -0.079983 | -0.079233 | 0.00075 |
| | C34 | -0.080026 | -0.079265 | 0.000761 |
| N=2 | C24 | -0.003917 | -0.094669 | -0.090752 |
| | C26 | -0.003395 | -0.093959 | -0.090564 |
| | C28 | 0.289904 | 0.300690 | 0.010786 |
| | C32 | 0.300392 | 0.298144 | -0.002248 |
| | C33 | 0.032132 | -0.078136 | -0.110268 |
| | C34 | 0.032106 | -0.078234 | -0.11034 |
| | C78 | -0.007184 | -0.092329 | -0.085145 |
| | C80 | -0.007353 | -0.092469 | -0.085116 |

| | | | | |
|------------|------------|------------------|------------------|-----------------|
| | C82 | 0.288033 | 0.307030 | -0.018997 |
| | C86 | 0.300924 | 0.294562 | -0.006362 |
| | C87 | 0.031446 | -0.078516 | -0.109962 |
| | C88 | 0.031407 | -0.078626 | -0.110033 |
| N=3 | C24 | -0.099760 | -0.093748 | 0.006012 |
| | C26 | -0.099398 | -0.093486 | 0.005912 |
| | C28 | -0.289895 | 0.303871 | 0.593766 |
| | C32 | 0.300403 | 0.293549 | -0.006854 |
| | C33 | -0.079742 | -0.081016 | -0.001274 |
| | C34 | -0.079792 | -0.081018 | -0.001226 |
| | C78 | -0.100322 | -0.096711 | 0.003611 |
| | C80 | -0.100418 | -0.096798 | -0.197216 |
| | C82 | 0.287961 | 0.296515 | 0.008554 |
| | C86 | 0.301156 | 0.298000 | -0.003156 |
| | C87 | -0.079492 | -0.079429 | 0.000063 |
| | C88 | -0.079528 | -0.079452 | 0.000076 |
| | C132 | -0.100295 | -0.095871 | 0.004424 |
| | C134 | -0.100416 | -0.096079 | 0.004216 |
| | C136 | 0.287980 | 0.298581 | -0.586561 |
| | C140 | 0.300946 | 0.296851 | -0.004095 |
| | C141 | -0.079740 | -0.079599 | 0.000141 |
| C142 | -0.079779 | -0.0799675 | -0.0001885 | |
| N=4 | C24 | -0.100511 | -0.079821 | 0.02069 |
| | C26 | -0.100149 | -0.097512 | 0.002637 |
| | C28 | 0.288027 | 0.294385 | 0.006358 |
| | C31 | 0.301144 | 0.298694 | -0.00245 |
| | C32 | -0.079494 | -0.079537 | 0.000043 |
| | C33 | -0.079548 | -0.079573 | -0.159121 |
| | C77 | -0.100341 | -0.097354 | 0.002987 |
| | C79 | -0.10044 | -0.097444 | 0.002996 |
| | C81 | 0.287913 | 0.295116 | 0.007203 |
| | C85 | 0.301178 | 0.298452 | -0.002726 |
| | C86 | -0.079482 | -0.079486 | -0.000004 |
| | C87 | -0.079517 | -0.079509 | -0.000027 |
| | C131 | -0.100298 | -0.096667 | -0.866372 |

| | | | |
|-------------|------------------|-----------------|-----------------|
| C133 | -0.100422 | -0.096806 | 0.003492 |
| C135 | 0.287976 | 0.296840 | 0.008864 |
| C139 | 0.30095 | 0.297322 | -0.003628 |
| C140 | -0.07974 | -0.079818 | -0.000078 |
| C141 | -0.079777 | -0.079878 | 0.000101 |
| C180 | -0.079765 | -0.081069 | -0.001304 |
| C182 | -0.709797 | 0.081098 | 0.790895 |
| C184 | 0.300415 | 0.293936 | -0.006479 |
| C188 | 0.290129 | 0.303040 | -0.013271 |
| C189 | -0.099492 | -0.094129 | 0.005363 |
| C190 | -0.09969 | -0.094295 | 0.005395 |

Nos résultats montrent que pour le PSF c'est la position C28 (Figure III.6) qui est la plus réactive mais avec l'augmentation de n on peut avoir plusieurs lieux de réaction avec le PEG ; notamment pour N=4. Si en comparant les valeurs des f⁺ (**0.022235** vers **0.790895**), on peut conclure que l'élongation de la chaîne augmente la réactivité du système ; d'où le PSF est devenue plus réactive.

Les deux tableaux III.7 et III.8 nous permettent de conclure que lors de l'interaction du PEG avec le PSF, c'est le PEG qui joue le rôle de l'électrophile et c'est le PSF qui joue le rôle de nucléophile. Cela pour les positions les plus favorisées. Lors d'une interaction ; le PEG réagira avec les oxygènes des extrémités de la chaîne alors que le polysulfone réagira avec le carbone C28 pour un nombre de motifs inférieur à 3. Sinon pour un nombre n plus élevé on aura plusieurs sites réactifs le long de la chaîne macromoléculaire.

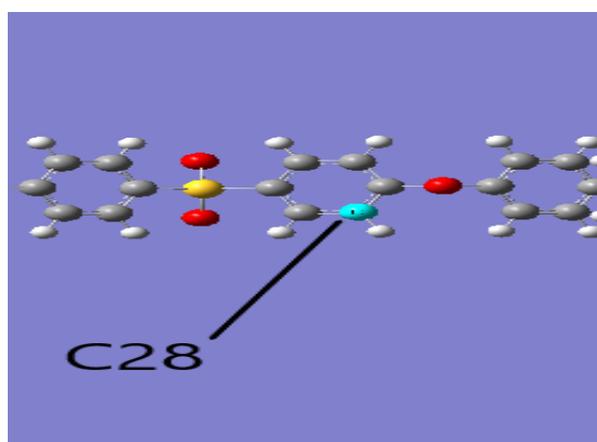


Figure III.6 : La position de l'atome C28 dans la chaîne du polysulfone

Références bibliographiques

- [1] Patrick. Ch, Manuel de chimie théorique, « Application à la structure et à la réactivité en chimie moléculaire », Ellipses Marketing,25-53,2000.
- [2] Hartree. DR, « La mécanique ondulatoire d'un atome avec un champ central non coulombien. Partie I », Théorie et méthodes,1928.
- [3] Brahimi. M, Belmiloud. Y, & Kheffache. D, « Hartree-Fock, Post Hartree-Fock et études de théorie fonctionnelle de la densité sur la structure et la stabilité Conformationnelle du N-Méthylène-Formamide (NMF) et des composés substitués du NMF », Journal of Molecular Structure : THEOCHEM,759(1-3),1-10,2006.
- [4] Slater. JC, et Shockley. W, Absorption optique par les halogénures alcalins. Examen Physique,50(8),705,1936.
- [5] Roothaan. CCJ, Nouveaux développements dans la théorie des orbitales moléculaires. Revues de physique moderne,23(2),69,1951.
- [6] Renée Paugam, « chimie moléculaire », Master de Chimie, Université de paris sud,11,2008.
- [7] Kapota. C, « Interactions du Cation Sodium avec des Molécules d'Intérêt biologique : Acides Aminés et Oligopeptides », Thèse de Doctorat, l'École Polytechnique, palaiseau, 2005.
- [8] Lipton. M, & Still. WC, « Le problème multiple minimum en modélisationmoléculaire. Arbre de recherche dans l'espace conformationnel des coordonnées internes », Journal of Computational Chemistry,9 (4), 343-355,1988.
- [9] Zekri, K. E, « Etude par modélisation moléculaire des interactions dans le complexe d'inclusion β -cyclodextrine/acide tolfénamique », Thèse de doctorat, 2015.
- [10] M. J. Frisch, et al, Pople, Gaussian 03, revision E.01; Gaussian, Inc. wallingford, CT,2004.
- [11] Vogelgesang. B, Bonnet. I, & André-Frei. V, La modélisation moléculaire. L'actualité Chimique,84,323-324,2008.

- [12] Hehre. W. J, Lathan. W. A, Dichfield. M. D, Newton, J, Pople. A, Gaussian 70 quantum Chemistry Program Exchange, Program N237,1970.
- [13] Lee. C, Yang, W. et Parr. RG, « Développement de la formule de corrélation-énergie de Colle-Salvetti en une fonctionnelle de la densité électronique », Examen physique B, 37(2),785,1988.
- [14] Rinaldi. D, Lopez. M. R, & Rivail. J. L, « Calcul analytique des constantes de force Et des dérivées du moment dipolaire de molécules polyatomiques par les méthodes Semi empiriques de la chimie quantique », Journal de chimie physique,81,295-301,1984.
- [15] Hohenberg, P. et Kohn, WJPR, Théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Phys. Rev,136,864,1964.
- [16] Kohn. W, et Sham. LJ, « Équations auto-cohérentes, y compris les effets d'échange Et de corrélation », Examen physique, 140(4A), A1133,1956.
- [17] Parr. R. G, Yang. W, Density-Functionally Theory of Atoms and Molecules, oxford University Press, UK, 1989.
- [18] Dreizler. R. M, Gross. E. K. Density Functional Theory: An Approach to the manybody Problem, Springer, Berlin Heidelberg, New York 1990.
- [19] Koch. W, Holthausen. M. C, A chemist's Guide to Density Functional Theory wiley-VCH, Weinheim,2000.
- [20] Adel. M, Alama. F, « Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structure Electronique et magnétique et de liaison chimique des hydrures d'intermétalliques », Thèse de doctorat, université Bourdeaux1,2009.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les membranes d'ultrafiltration (UF) ou de nanofiltration (NF) sont principalement constituées d'une structure polymériques (Polysulfone, polyamide, polyéthersulfone,). Les membranes en polysulfone sont actuellement utilisées sur une large échelle pour produire de l'eau douce à partir d'eau de mer ou saumâtre, pour traiter des effluents gazeux ou liquides et pour récupérer éventuellement les constituants valorisables, alimentaires et pharmaceutiques... Cela grâce à leurs propriétés physico-chimiques, leur bonne résistance mécanique, leur grande rigidité et leur bonne compatibilité chimique.

Dans le présent travail on a étudié le mécanisme réactionnel entre les deux constituants d'une membrane d'ultrafiltration en polysulfone ; le polysulfone (PSF), comme matrice et le polyéthylène glycol (PEG), comme additif. On a modélisé ces deux molécules par le logiciel Gaussian09 en utilisant deux types de calcul ; énergie et optimisation.

La modélisation moléculaire dans ce travail a été réalisée par les trois méthodes : Semi-empiriques, Hartree-Fock (HF) et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Le mécanisme réactionnel entre le polysulfone et le polyéthylène glycol est aussi étudié. Les résultats trouvés nous permettent de conclure ce qui suit :

- **Pour le PEG**, nous concluons que lorsque le nombre d'unités de chaîne augmente les potentiels chimiques et électroniques diminue, d'où les échanges électroniques (flot) partant du PEG viendront de plus en plus difficiles. On note que lorsque n augmente, nos systèmes deviennent plus électrophiles. Nous notons également une diminution de la rigidité totale avec une augmentation de n , et donc nos molécules deviennent plus molles d'où plus réactives.
- **Pour le PSF**, on note qu'une augmentation de l'électrophile et de nucléophile au fur et à mesure que l'allongement de la chaîne augmente. A partir de là on conclut que l'allongement de la chaîne affecte les propriétés électroniques des systèmes.

Conclusion générale

Les résultats trouvés nous permettent de conclure aussi que lors de l'interaction du PEG avec le PSF, c'est le PEG qui va jouer le rôle de l'électrophile et c'est le PSF qui joue le rôle de nucléophile. L'étude du mécanisme réactionnel nous a permis de vérifier les positions les plus favorisées pour l'interaction entre le PEG et le PSF. Cette étude a montré que le PEG réagit avec les oxygènes des extrémités alors que le polysulfone réagit avec le carbone C28.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons réalisé une approche théorique sur le développement des membranes d'ultrafiltration à base de polysulfone. On a fait une modélisation moléculaire du polysulfone (PSF) comme matrice de la membrane et du polyéthylène glycol (PEG) comme additif à l'aide de logiciel Gaussian09. Cette étude a été effectuée en utilisant la méthode de Hartree-Fock (HF) et la théorie de densité fonctionnelle (DFT) pour avoir le mécanisme réactionnel entre le polysulfone et le polyéthylène glycol. Les résultats obtenus montrent que le PEG joue le rôle de l'électrophile et le PSF joue le rôle de nucléophile lors d'une réaction. On a trouvé aussi que le PEG réagit avec les oxygènes des extrémités alors que le polysulfone réagit avec le carbone C28 et cela quel que soit le nombre d'unités par chaîne.

Mots clés : Polysulfone PSF, polyéthylène glycol PEG, membrane, Hartree-Fock (HF), la théorie de densité fonctionnelle DFT.

Abstract:

In this work, we have carried out a theoretical approach on the development of ultrafiltration membranes based on polysulfone. Molecular modelling of polysulfone (PSF) as membrane matrix and polyethylene glycol (PEG) as additive using Gaussian09 software. This study was carried out using the Hartree-Fock (HF) method and functional density theory to see how polysulfone interacts with polyethylene glycol. The results obtained show that PEG plays the role of electrophile and PSF plays the role of nucleophile during a reaction. It was also found that PEG reacts with oxygen from the extremities while polysulfone reacts with C28 carbon regardless of the number of units per chain.

Key words: Polysulfone PSF, polyethylene glycol PEG, membrane, Hartree-Fock (HF), functional density theory DFT.

ملخص:

في هذا العمل نفذنا نهجا نظريا لتطوير الاغشية الترشيح الفائقة القائمة على البوليس فون. تم اجراء النمذجة الجزيئية للبولي سيلفون كموصوفة غشاء وبولي ايثيلين جلايكول كمادة مضافة باستخدام برنامج Gaussian09

تم اجراء هذه الدراسة باستخدام طريقة Hartree-Fock (HF) ونظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لمعرفة كيفية تفاعل البولي سلفون مع البولي ايثيلين جلايكول. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها ان PEG يلعب دور المحب الكهربائي وان البولي سلفون يلعب دور محبي النواة اثناء التفاعل. لقد وجد أيضا ان البولي ايثيلين جلايكول يتفاعل بالاكسيجين في النهايات بينما يتفاعل البولي سلفون بالكربون C28. بغض النظر عن عدد الوحدات لكل سلسلة.

الكلمات مفتاحية: بولي سلفون، PEG البولي ايثيلين جلايكول، غشاء، DFT نظرية الكثافة الوظيفية،

. Hartree-Fock (HF)