

Faculté des Sciences Exactes et Informatique
Département de Chimie
Filière : Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie
Option : Chimie Appliquée

THEME :

ETUDE AB-INITIO DE LA LIAISON HYDROGENE DANS

LE COMPLEXE N-METHYLE ACETAMIDE, EAU

Etudiant : BAPENG Emmanuel

Le jury :

Président : M.BELALIA Mahmoud *M.C.A*

Rapporteur : M.BENMALTI Amine *M.C.A*

Examineur : M.HARRATS Charef *M.C.A*

Année Universitaire 2018-2019

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir accordé la grâce d'arriver au terme de ce travail bénéfique pour ma vie professionnelle.

*Pour celà, j'adresse mes remerciements à, **tous les enseignants** de la Faculté des Sciences exactes et Informatique de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem en général et les enseignants du département de chimie en particulier sans oublier les **Laborantines** et les **laborantins**, et à ceux qui ont mis leurs efforts pour que je puisse arriver à ce niveau. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mon extrême reconnaissance.*

*Je remerci vivement et de tout cœur **M.BENMALTI Mohammed El-Amine Maître de Conférence « A »**, à l'université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem d'avoir mis tous ses efforts pour mener à terme ce travail. Qu'il trouve ici le témoignage et le sentiment de ma reconnaissance la plus profonde.*

*Que **M. BELALIA Mahmoud Maître de Conférence « A »** et **M. HARRATS Charef Maître de Conférence « A »** à l'Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem trouvent ici ma profonde reconnaissance pour l'acceptation et l'examen de ce mémoire.*

*Qu'il me soit permis une fois de plus de remercier chaleureusement monsieur **M.BENMALTI Mohammed El-Amine** d'avoir aimablement accepté d'évaluer ce travail.*

Je tiend à remercier cordialement mes parents et tous ceux qui m'ont aidé pour arriver à ce niveau d'éducation. Que le tout puissant Dieu vous comble de sa riche bénédiction.

*Je n'oublierai pas de remercier **frère BERNARD REGIS** de la **bibliothèque des frères maristes de Mostaganem** pour son soutien à la réalisation de ce mémoire.*

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

Dédicace

Je dédie cet humble travail à :

La mémoire de mon grand-père feu KOUSSIDI Paul,

Ma grand-mère KOUSSIDI ZARA Suzanne

La mémoire de mon père feu DENGLEDI KOUSSIDI Gabriel,

Ma mère ABDERING Félicité,

Mes frères et sœurs,

La communauté des étudiants et stagiaires étrangers de Mostaganem en général et la communauté des étudiants et stagiaires tchadiens en particulier.

La communauté chrétienne des étudiants étrangers de Mostaganem.

Tous mes collègues de promotion Sciences de la Matière 2014 en général et promotion 2019 de Master Chimie Appliquée en particulier,

Tous mes amis du lycée Félix Eboué de Ndjamen, Lycée de Kélo, Lycée de Béré, Lycée de Lai et Lycée de la concorde de Ndjamen,

Tous les amis ressortissants de l'Ecole de Moursal de Ndjamen.

Sommaire

Remerciements.....	ii
Dédicace	i
Sommaire	iv
Introduction générale	1
Références.....	2
I. Chapitre I : Méthodes de calcul en Chimie Quantique.....	3
I.1. Introduction	4
I.2. Base de la chimie quantique.....	5
I.2.1. Equation de Schrödinger.....	5
I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	5
I.2.3. Approximation orbitale.....	6
I.2.4. Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)	7
I.3. Méthodes de calcul	8
I.3.1. Méthodes empiriques.....	8
I.3.2. Méthodes semi-empiriques---.....	9
I.4. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde	10
I.4.1. Méthode Hartree-Fock (HF)	10
I.4.1.a. Equations de Hartree-Fock	10
I.4.2. Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field)	11
I.4.3. Méthodes post Hartree-Fock	11
I.4.4. Approche perturbative Moller-Plesset	11
I.4.5. Méthodes d'interaction de configuration (IC)	12
I.5. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la densité électronique (DFT)	13
I.5.1. Equations de Kohn-Sham (KS)	14
I.5.2. Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation	15
I.5.2.a. Les fonctionnelles locales (LDA)	15
I.5.2.b. Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)	16
I.5.2.c. Les fonctionnelles hybrides :.....	16
I.6. Prise en compte de l'effet du solvant (méthode du continuum).....	17
Références.....	18
II. CHAPITRE II : Spectroscopie Infrarouge	21
II.1. Introduction et principe.....	22
II.2. Appareillage et protocole	23

II.2.1.	Mesures	24
III.	CHAPITRE III : Méthodes de calcul de fréquences et d'optimisations.....	27
III.1.	Choix de la méthode.....	28
III.2.	Choix de la fonctionnelle	28
III.2.1.	Choix des bases avec la fonctionnelle hybride B3LYP	29
III.3.	Méthodes de calcul	30
III.3.1.	Optimisation de la géométrie moléculaire	31
III.3.2.	Calcul des fréquences -Aspect général des fréquences simulées-.....	32
III.4.	Calculs des conformations moléculaires –optimisation	32
III.5.	Calcul des fréquences	33
III.5.1.	N-méthyle acétamide	34
III.5.2.	Eau (H ₂ O).....	34
III.6.	Etude du spectre théorique et expérimental du complexe NMA-H ₂ O.....	35
	36
III.7.	Interprétations des résultats.....	36
	Références.....	36
IV.	CHAPITRE IV : Résultats et discussions.....	39
IV.1.	Introduction :	40
IV.2.	Les différentes structures représentatives des complexes et leurs spectres infrarouges respectifs.....	40
IV.3.	Résultats obtenus	43
	Références.....	49
	Conclusion générale.....	50
	Abstract.....	51
	Résumé.....	51
	Références bibliographiques.....	52
	Site web à visiter:.....	53

Introduction générale

Le n-méthyl acétamide (NMA) est un composé appartenant à la famille des amides qui sont à leur tour les dérivés des acides carboxyliques. La structure de ce composé est très intéressante et sert souvent de modèle pour la liaison peptidique. L'interaction entre le NMA et l'eau (H_2O) constitue un prototype commode pour la solvataion des peptides dans des solutions aqueuses[1].

Notre travail qui est l'étude du complexe n-méthyle acétamide, eau(NMA- H_2O) dans ses différents aspects est principalement orientée vers la localisation et l'attribution des modes faisant intervenir les différentes liaisons hydrogènes responsables des cohésions et de leurs structures.

Ainsi, la chimie quantique qui consiste en l'application de la mécanique quantique à des systèmes moléculaires afin d'en extraire les différentes propriétés chimiques et physiques constitue l'ensemble des études théoriques, des propriétés moléculaires des composés hybrides, figure de l'étude des liaisons hydrogènes dans le complexe NMA- H_2O .

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

-Dans le premier chapitre, nous ferons les rappels sur les méthodes de calcul de structure électronique en chimie quantique [7-10]. Ces méthodes sont toutes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger qui nous permette d'étudier par la suite, les différentes structures du complexe NMA- H_2O .

- Le deuxième chapitre est consacré sur les notions de spectroscopie d'absorption infrarouge dans le sens général ;

-La conformation moléculaire (optimisation de la géométrie moléculaire) et l'investigation des fréquences des modes moléculaires du n-méthyle acétamide hydraté par les logiciels *Gaussian* : sont regroupés dans le troisième chapitre.

-Les résultats du travail et discussions sont l'objet du quatrième chapitre

Références

- [1] (Yang, ZZ ; Qian, P.). J. Chem. Phys. 2006, 125, 064311)
- [2] SouheilaOuilia, thèse de Magister, université de Constantine, 2010
- [3] Romain Sibille, Thèse de Docteur de l'Université de Lorraine, Suisse, 2012
- [4] François Gal, Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, France, 2010
- [5] Cécile Da Silva, thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France, 2009
- [6] Samuel Nicolay, Thèse de Docteur en Science, Université de Liège, Belgique, 2006
- [7] E. Goll, H. J. Werner, H. Stoll, T. Leininger, P. Gori-Giorgi, and A. Savin, Chemical Physics 329, 276 (2006).
- [8] E. Goll, H. J. Werner, and H. Stoll, Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 3917 (2005).
- [9] I. Gerber, J. G. Ángyán, M. Marsman, and G. Kresse, J. Chem. Phys. 127 054101(2007).
- [10] Sylvain Chabbal, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, France, 2010
- [11] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. 100, 151 (1983).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136, 864 (1964)

I. Chapitre I :
Méthodes de calcul en Chimie Quantique

I.1. Introduction

Le développement des outils informatiques a connu une véritable révolution ces vingt-cinq dernières années. Les procédures de calcul numériques, des études théoriques et de nombreuses applications notamment en vibration moléculaire ont vu le jour grâce à la puissance des ordinateurs qui augmente de temps en temps. En effet, les calculs sur des systèmes possédant de plus en plus d'atomes sont en essor. En dépit de la complexité des systèmes étudiés, il devient de plus en plus crucial de pouvoir établir des corrélations entre les données issues de l'expérience et celles issues des calculs théoriques.

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

Dans ce chapitre, seront donc présentés les concepts fondamentaux des différentes méthodes Hartree-Fock (HF), des méthodes semi-empiriques, des méthodes post-HF et des méthodes de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans ce chapitre, nous allons introduire les différentes notions de la chimie théorique rencontrées dans nos recherches [1-4]. Elles ne seront pas décrites de façon systématique, étant donné qu'on peut les trouver ailleurs, mais plutôt présentées dans le contexte du calcul des modes de vibration, pour permettre éventuellement aux lecteurs, peu familiarisés avec ce genre de notion, une bonne compréhension et interprétation correcte de l'ensemble des résultats obtenus.

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

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

I.2. Base de la chimie quantique

Les différentes familles de méthodes utilisables dans le cadre d'une étude d'un système moléculaire par Chimie quantique sont résumées ci-dessous.

I.2.1. Equation de Schrödinger

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

$$H\Psi = E\Psi$$

Avec :

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

Ψ : Fonction d'onde qui dépend des coordonnées. Elle contient toute les informations du système moléculaire étudié.

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

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

En général, pour les systèmes moléculaires, les spectres électroniques permet de décrire de manière exacte les fonctions, la réactivité ainsi que les charges atomiques. Par conséquent, un certains nombres d'approximations s'imposent pour remédier cet obstacle.

I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer a pour objectif de simplifier l'équation de Schrödinger. Cette approximation stipule que les noyaux possèdent une masse beaucoup plus importante que celle des électrons. Ainsi, le comportement des électrons dans la molécule est pris en compte en supposant que les noyaux occupent des positions fixes dans l'espace (positions qui ne sont pas forcément les positions d'équilibre). Cette hypothèse implique que : l'énergie cinétique des noyaux est négligée et le terme d'interaction entre noyaux est constante.

Dans le cadre de la résolution de l'équation multiélectronique, nombreuses méthodes ont été élaborées. Ainsi nous avons la méthode Hartree-Fock (HF), la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) fournit une méthode alternative en considérant comme entité de base, pour la description du système, la densité électronique.

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

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

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

L'hamiltonien total du système s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{el} + \mathbf{V}_{NN}$$

\mathbf{V}_{NN} : Terme de répulsion entre les noyaux (voir II.1).

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

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

I.2.3. Approximation orbitalaire

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

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

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

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

Où

$\eta(\mathbf{i})=\alpha(\mathbf{i})$ ou $\beta(\mathbf{i})$ est l'une des deux fonctions de spin accessible à un électron. Par conséquent, pour un système ayant n électrons, la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit des spin-orbitales :

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

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

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

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

Où n est le nombre d'électron totale.

I.2.4. Approximation CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

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

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

Avec :

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

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

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

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

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

avec :

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

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

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

$P_{\lambda\sigma}$: un élément de la matrice densité définie par : $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}$ ($\mu\nu|\lambda\sigma$) et ($\mu\sigma|\lambda\nu$) : intégrales bioélectroniques provenant respectivement des termes coulombien et d'échange définis précédemment :

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

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

I.3. Méthodes de calcul

I.3.1. Méthodes empiriques

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

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

I.3.2. Méthodes semi-empiriques---

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

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

Parmi les méthodes semi-empiriques existantes, il y figure les méthodes de type NDD0 (Neglect of Diatomic Differential Overlap) [17] comme AM1 [18] ou PM3 [19,20]. A ce stade, toutes les intégrales faisant intervenir le recouvrement différentiel de deux orbitales centrées sur deux atomes différents sont négligées. En parallèle, dans la méthode CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap) les recouvrements différentiels sont complètement négligés [21].

I.4. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la fonction d'onde

I.4.1. Méthode Hartree-Fock (HF)

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

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

I.4.1.a. Equations de Hartree-Fock

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

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

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

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

ε_i est l'énergie de l'orbitale ψ_i .

avec:

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

J_i : opérateur coulombien

K_i : opérateur d'échange

I.4.2. Procédure du champ auto-cohérent SCF (Self Consistent Field)

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

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

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

I.4.3. Méthodes post Hartree-Fock

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

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

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

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

I.4.4. Approche perturbative Moller-Plesset

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

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

$$H_T = H_0 + V$$

Où

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

V : représente la perturbation due à la corrélation électronique.

Il est important de mentionner que :

- l'énergie d'ordre zéro est égale à la somme des énergies orbitales,
- L'énergie d'ordre 1 est l'énergie Hartree-Fock. L'énergie d'ordre 2 est l'énergie Hartree-Fock.

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

I.4.5. Méthodes d'interaction de configuration (IC)

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

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

$$\Psi_{IC} = c_0 \Psi_0 + \sum_{a,r} c_a^r \Psi_a^r + \sum_{a<b,r<s} c_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \sum_{a<b<c,r<s<t} c_{abc}^{rst} \Psi_{abc}^{rst}$$

Ces déterminants sont obtenus en remplaçant dans Ψ_0 une ou plusieurs spin-orbitales occupées χ_a, χ_b, \dots par une ou plusieurs spin-orbitales virtuelles χ_r, χ_s, \dots portant le nom de configurations : mono, bi, tri... excitées.

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

Dans le cas où la fonction d'onde Ψ_{IC} prend en compte la totalité des déterminants, pouvant être construits à partir des excitations multiples dans Ψ_0 , on parle *d'interaction de configuration complète* (Full CI). En conclusion, l'utilisation d'une base complète donne les propriétés exactes du système étudié.

Des théorèmes permettent de s'affranchir du calcul de certains éléments de la matrice d'interaction de configurations. En revanche, le théorème de Brillouin [26] établit qu'il n'existe aucun couplage direct entre la fonction d'onde Ψ_0 et les déterminants issus des excitations simples. De plus, l'ensemble des éléments $\langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle$ de la matrice, pour lesquels les déterminants Ψ_a et Ψ_b diffèrent par plus de deux spin-orbitales sont nuls [27].

I.5. Méthodes des calculs quantiques basées sur la détermination de la densité électronique (DFT)

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

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

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

Ainsi, contrairement aux méthodes décrites précédemment, la théorie de la fonctionnelle de la densité ne consiste pas à chercher une fonction d'onde complexe ψ à $3N$ -dimensions, décrivant le système à étudier. Mais à chercher plutôt une simple fonction à trois dimensions : la densité électronique totale ρ [29,30]. Ainsi, l'énergie d'une molécule peut être déterminée de la densité électronique au lieu d'une fonction d'onde.

I.5.1. Equations de Kohn-Sham (KS)

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

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

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

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

Le deuxième terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ représente l'énergie cinétique d'un système de même densité $\rho(\mathbf{r})$ mais dans lequel les électrons n'interagiraient pas entre eux.

Le terme final $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ contient à la fois les contributions de l'échange et de la corrélation électronique à l'énergie et la différence entre le terme $T[\rho(\mathbf{r})]$ et la vraie énergie cinétique électronique du système.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

I.5.2. Les fonctionnelles énergies d'échange et corrélation

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

I.5.2.a. Les fonctionnelles locales (LDA)

Ces fonctionnelles permettent de dériver des expressions approchées tirées de la théorie du gaz d'électrons de densité uniforme. Dans le cas des systèmes réels où la densité n'est pas uniforme,

cette approximation n'est que localement valable et les fonctionnelles (S, X_α , VMN) [32,33] ne sont plus guère utilisées toutes seules. Elles s'appuient uniquement sur la densité électronique.

I.5.2.b. Les fonctionnelles à correction du gradient (GGA)

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

I.5.2.c. Les fonctionnelles hybrides :

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

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

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

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

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

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

I.6. Prise en compte de l'effet du solvant (méthode du continuum)

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

L'idée de modéliser les interactions électrostatiques dues au solvant en plaçant le soluté dans une cavité de taille définie date des travaux de Kirkwood [41] et Onsager sur les effets de la solvation sur les molécules polaires [42]. A partir de l'équation de Poisson, et sous certaines conditions limites, plusieurs modèles ont été par la suite proposés [43,44]. Dans cette approche le soluté, traité de manière quantique, est placé dans une cavité entourée du solvant considéré comme un continuum. Ce modèle de continuum simple est le "modèle de la cavité d'Onsager", souvent dénommé "modèle SCRF", pour "Self Consistent Reaction Field".

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

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

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

D'autres méthodes ont été développées avec des cavités sphériques plus proches de la réalité (une surface découpée en mosaïque constituée de petits polygones à courbure sphérique). Ainsi, l'interaction électrostatique entre le soluté et le solvant est dans ce cas décrite par un ensemble de charges ponctuelles, placées au centre de chaque petit élément de surface. Ce modèle permet une description plus précise de la cavité en ce qui concerne l'énergie résultant de l'interaction électrostatique entre le soluté et le milieu environnant. Parmi ces méthodes il y a : la méthode PCM "Polarizable Continuum Model" [44,45], la méthode COSMO-PCM (CPCM) basée sur

l'implémentation du *Conductorlike Screening Model(COSMO)* [43,44]. Dans le modèle COSMO, des charges de polarisation apparaissent aussi à la surface de la cavité. Mais, celles-ci sont définies de manière à annuler sur la surface

le potentiel électrostatique total. C'est cette condition limite qui fait l'originalité et la simplicité de ce modèle.

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

Références

- [1] Rivai, J. L. *Eléments de Chimie Quantique à l'Usage des Chimistes*, Inter Editions: Paris, CNRS Editions ed.; 1994.
- [2] Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory...* McGraw-Hill: New York, 1989.
- [3] McWeeny, R.; Sutcliffe, B. T. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press: London and New York, 1969.
- [4] Atkins, P. W. *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press: Oxford, 1983.
- [5] ValérienForquet, Doctorat de l'université Claude Bernard Lyon1, spécialité chimie, 2014, France.
- [6] Schrodinger, E. *Ann. Phys.* 1926, 79, 361.
- [7] Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Physik.* 1927, 84, 457-84.
- [8] Pauli, W. *Z. Physik* 1925, 31, 765.
- [9] Slater, J. *Phys. Rev.* 1929, 34, 1293.
- [10] Roothaan, C. C. J. *Rev. Mod. Phys.* 1951, 23, 69-89.
- [11] Leach, A. R. *Molecular Modelling. Principles and Applications*, Longman 1996.
- [12] Atkins, P. W. *Chimie Physique*, De Boeck Université 2000.
- [13] Vidal, B. *Chimie quantique : de l'atome à la théorie de Hückel*, Masson 1993.
- [14] LeilaSadr-arani, thèse de l'université Claude Bernard Lyon1, 2014.
- [15] Stewart, I. I. P. *Review in Computational Chemistry*. In, Vol. 1 ; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH: New York, 1990; Chapter 2, pages 45-81.

- [16] Zerner, M. C. Review in Computational Chemistry. In; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH: New York, 1991; Chapter 8, pages 313-365.
- [17] Pople, J. A.; Santry, D. P.; Segal, G. A. J. Chem. Phys. 1965,43, S129.
- [18] Dewar, M. J. S.; Zoehisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. J. P. J. Am. Chem. Soc.1985, 107, 3902.
- [19] Stewart, J. J. P. J. Comput. Chem. 1989, 10,221.
- [20] Stewart, J. J. P. J. Comput. Chem. 1989, 12,320-341.
- [21] Pople, J. A.; Segal, G. A. J. Chem. Phys. 1966, 44, 3289-3296.
- [22] Hartree, D. Proc. Cambridge Phil. Soc. 1928, 24, 89-110.
- [23] Fock, V. Z. Physik 1930,61, 126.
- [24] Lowdin, P. O. Adv. Chem. Phys. 1959,2, 207.
- [25] Miller, C. ;Plesset, M. S. Phys. Rev. 1934, 46,618-622.
- [26] Brillouin, L. Actualités Sei. Ind. 1933, 71,.
- [27] Pople, J. A.; Seeger, R.; Krishnan, R. Int. J. Quantum Chem. 1977, 11, 149.
- [28] Hohenberg, P.; Kohn, W. Phys. Rev. 1964, 136, B864-b871.
- [29] St-Amant, A. In Review in Computational Chemistry. In, Vol. 7; K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd ed., VCH: New York, 1996.
- [30] Kohn, W. J. Phys. Chem. 1996, 100, 12974.
- [31] Kohn, W.; Sham, L. J. Phys. Rev 1965, 140, A1133-A1138.
- [32] Slater, J. C. Quantum Theory of Molecules and Solids. Volum4 McGraw-Hill: New York, 1974. 185
- [33] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. J. Cano Phys. 1980,58, 1200.
- [34] Becke, A. D. Phys. Rev. A 1988, 38, 3098-3100.
- [35] Perdew, J. P. Phys. Rev. B 1992, 46, 6671.
- [36] Perdew, J. P.; Yang, W. Phys. Rev. B 1986, 33, 8822.
- [37] Lee, c.; Yang, W.; Parr, R G. Phys. Rev. B 1988, 37, 785.
- [38] Boucekkine, G. méthodes de la chimie quantique, Edition TI, AF6050 2007.
- [39] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Physical review B 1988, 37, 785.
- [40] Becke, A. D. 1. Chem. Phys. 1993,98,5648-5652.
- [41] Kirkwood, J. G. J. Chem. Phys. 1934,2,351.
- [42] Onsager, L. J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 1486.
- [43] Baldrige, K.; Klamt, A. J. Chem. Phys. 1997, 106,6622.
- [44] Cossi, M.; Mennucci, B.; Pitarch, J.; Tomasi,

J. J. Comput. Chem. 1998, 19, 833.

[45] Miertus, S.;Scrocco, E.; Tomasi, J. J. Chem. Phys. 1981, 55 ,117-129.

[46] Barone, V.;Cossi, M. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 1995-2001.

[47] Asma Aloui, Approche combinée théorie-expérience,thèse de l'université Claude Bernard lyon1, 2010.

II. CHAPITRE II :
Spectroscopie Infrarouge

II.1. INTRODUCTION ET PRINCIPE

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [1]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [2]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [3].

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouges obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} :

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\text{m})}$$

Par abus de langage, ce nombre est parfois appelé « fréquence de vibration » ce qui s'explique par la proportionnalité entre fréquence et longueur d'onde :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}$$

$$\nu \text{ (Hz)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \text{ou} \quad \tilde{\nu} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{1}{2 \cdot 10^2 \pi c} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

Avec: -f, constante de force.

-m, masse réduite, $\left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i}\right)^{-1}$

-c, célérité des radiations électromagnétiques dans le vide

II.2. Appareillage et protocole

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul. C'est un spectroscope Thermo Electron-Nicolet type Nexus 870 accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données OMNIC v6.2 (Nicolet). Sa gamme spectrale s'étend de 7400 cm^{-1} à 350 cm^{-1} ($1,35 \mu\text{m}$ à $28,6 \mu\text{m}$) avec une résolution de $0,125 \text{ cm}^{-1}$. Le système comprend également une source laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) qui sert de signal de référence pour le temps d'acquisition des données et pour la mesure du déplacement des différents miroirs optiques de l'appareil.

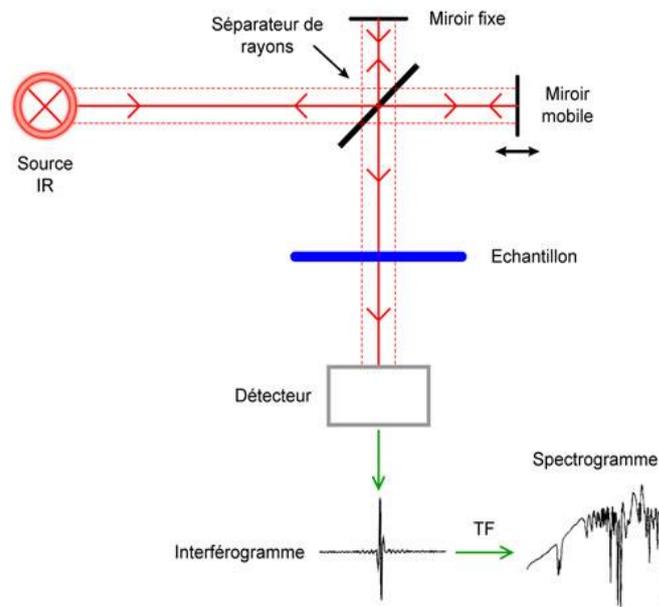


Figure 1 :schéma du principe du fonctionnement de l'appareil spectrophotomètre.

La figure ci-dessus représente le schéma de principe du fonctionnement de l'appareil. La source ETC (Electronically Temperature Controlled) EverGlo™ émet dans le centre infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers un interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (deux fois 25%) sont recombinaés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons (beamsplitter, semi-réfléchissant composé d'un substrat en KBr recouvert de multiples couches diélectriques, Vectra-Piezo™) est enregistrée par le détecteur (DTGS TEC, Deuterated TriGlycine Sulfate Temperature Electronically Controlled) en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c.-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogramme. La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable.

Il existe de nombreuses configurations différentes pour placer l'échantillon entre le faisceau incident et le détecteur [4], chacune ayant une spécificité propre aux informations recherchées et au type d'échantillon (nature et forme) à analyser.

II.2.1. Mesures

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge de films minces et ultra-minces est un cas particulier qui pose des problèmes différents de l'analyse d'échantillons massifs. Il existe des techniques dédiées à l'analyse des films ultra-minces et des interfaces [5]. Dans le cas des films minces (de 100 nm à quelques μm) il est tout à fait possible de travailler en transmission totale simple avec quelques précautions. La plupart des échantillons réalisés dans cette étude sont des films minces de polysiloxane sur des tranches polies de silicium monocristallin. Ce type de substrat est relativement bien adapté aux analyses par spectroscopie d'absorption infrarouge dans la mesure où le silicium est transparent dans la gamme de longueur d'onde étudiée. Ce type de substrat convient donc tout à fait pour des analyses de routine. Cependant, la traversée du silicium par le faisceau n'est pas sans incidence sur celui-ci : elle engendre tout de même des perturbations du signal infrarouge. De plus, les tranches de silicium présentent toujours une couche d'épaisseur variable d'oxyde natif. Les liaisons siloxane de l'oxyde absorbant à la même fréquence que les liaisons siloxanes des matériaux étudiés, il peut y avoir interférence entre les deux et perturbation des mesures (épaulements, largeur à mi-hauteur). Ainsi, tous les spectres d'absorption infrarouge présentés ici sont issus de films minces déposés sur KBr parfaitement transparent dans la gamme spectrale étudiée. Cela permet une étude fine et approfondie de la conformation des films minces sans aucune perturbation induite par le substrat. L'analyse étant

sensible à la quantité de matériau traversée, tous les spectres infrarouges présentés concernent des films minces d'une épaisseur de 350 nm à plus ou moins 20 nm.

Les mesures sont réalisées en transmission totale avec une incidence normale. La première étape consiste à enregistrer le spectre du substrat seul qui servira de référence au spectre du substrat et du dépôt. L'objectif de cette mesure de référence est double : s'affranchir des absorptions éventuelles du substrat (nulles dans le cas du KBr) et de l'atmosphère de la chambre de mesure et rapporter point par point les intensités des bandes d'absorption à l'intensité du signal incident qui n'est pas constante sur tout le spectre. Bien qu'il s'agisse de mesures en transmission, les spectres sont tracés ici en absorbance par choix. L'absorbance A est l'opposé du logarithme de la transmittance T .

$$A = -\ln T$$

Les mesures sont réalisées dans une gamme de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 120 balayages par spectre. La chambre de mesure est parcourue par un flux d'azote pour limiter les effets de l'absorption des composés atmosphériques.

Les relations entre les bandes d'absorption et la structure moléculaire font l'objet d'une importante bibliographie permettant d'indexer les spectres [6]. Cependant, l'état de film mince du matériau et le procédé tout à fait particulier de synthèse amène à des conformations moléculaires originales. Si cette bibliographie permet d'identifier facilement la nature des groupements moléculaires à l'origine de l'absorption, il reste néanmoins préférable de se reporter à des études spécifiques sur ce type de matériaux. La démarche employée pour indexer les spectres des films minces étudiés est développée au cours de l'étude [7] et des besoins. En effet, le cas des polymères plasma est un peu particulier dans la mesure où l'on peut obtenir presque autant de polymères différents que de combinaisons de paramètres opératoires. L'approche consiste donc à se baser sur des références fiables pour identifier les vibrations à partir d'hypothèses quant à la présence de tel ou tel groupement chimique. Ces références peuvent être la molécule de précurseur dont on connaît parfaitement les groupements qui la composent ou des matériaux standards proches de ceux élaborés par procédé plasma comme les polydiméthylsiloxanes pour les polymères ou la silice pour les matériaux inorganiques.

Il existe une grande variété de vibrations moléculaires. Certaines sont très complexes et peuvent être multiples en fonction de la molécule étudiée. Il existe plusieurs dénominations possibles pour des vibrations identiques et il n'existe pas de standard en vigueur. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations de déformation (bending) et les vibrations d'élongation (stretching) qui se déclinent en fonction de leur symétrie. Les symboles et dénominations de chacune des vibrations sont réservés pour le chapitre suivant.

III. CHAPITRE III :

Méthodes de calcul de fréquences et d'optimisations

III.1. Choix de la méthode.

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

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

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

III.2. Choix de la fonctionnelle

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

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

Ce teste vise à évaluer la capacité de la combinaison de ces fonctionnelles avec ces bases à optimiser les interactions non covalentes qui sont spécialement les liaisons hydrogène dans les composés hybrides. Cette étape de teste a été réalisée sur les molécules qui forment l'unité asymétrique du composé hybride étudié complexe n-méthyle acétamide, eau(NMA-H₂O) et qui sont : la molécule n-méthyle acétamide et la molécule d'eau).

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

III.2.1. Choix des bases avec la fonctionnelle hybride B3LYP

Devant l'étendue des combinaisons possibles entre les méthodes et les bases d'orbitales existantes, il est important de choisir un modèle en adéquation avec le système à traiter et les ressources disponibles. Notre recherche bibliographique a été orientée vers les travaux relatifs aux choix des bases pour le traitement de l'unité asymétrique du NMA.

En 1995, Bauschlich et al. En 2005, Anderson et al. [8] présentent des facteurs correctifs déterminés avec B3LYP et des bases à triple ζ . Leur travail indique que la convergence des fréquences de vibration en fonction de l'ajout de fonctions diffuses et de polarisation survient dès le niveau 6-311G + (d,p).

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

Méthodes	Bases	Energies (a.u)
HF	6-31G	-246.89
	6-31G+	-246.89
	6-31G+d	-247.01
	6-31G+(d,p)	-247.02
	6-311G	-246.95
	6-311G+	-246.95
	6-311G+d	-247.06
	6-311G+(d,p)	-247.07
MP2	6-311G+d	-247.84
DFT	6-31G	-248.44
	6-31G+(d,p)	-248.54
	6-311G	-248.51
	6-311G+	-248.52
	6-311G+d	-248.59
	6-311G+(d,p)	-248.60

Tableau 1 : choix de base.

La base qui est utilisée dans tout notre travail est celle qui possède l'énergie la plus petite possible. Ainsi donc nous avons la base 6-311G+(d,p) qui a pour énergie totale -248.60 comme.

III.3. Méthodes de calcul

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

III.3.1. Optimisation de la géométrie moléculaire

- conformation-Moléculaire

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

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

Dans le tableau 2, nous avons regroupé les énergies libres de formation de la molécule de NMA et de la molécule de H₂O en utilisant différentes fonctionnelles.

Structures	Energies libres de formation (a.u) Calculées	Energies libres de formation (a.u) De référence
H ₂ O	-76.45846272	-76.4340477
NMA	-248.60591617	-248.5487376
NMA- H ₂ O (a)	-325.07617084	-324.9951690
NMA-H ₂ O (b)	-325.07629937	-324.9948754
NMA-H ₂ O (c)	-325.07267524	-324.9904579
NMA-2 H ₂ O (ab)	-401.54530919	-401.4373837
NMA-2 H ₂ O (ac)	-401.54406754	-401.4399887
NMA-3 H ₂ O (abc)	-478.01383320	-478.0140277
NMA-NMA	-497.22133875	-497.2218066

Tableau 2 : Calculs DFT des énergies libres de formation $E_{formation}$ des différentes fonctionnelles.

Le tableau 2 montre que les énergies libres de formation obtenues avec la base 6-311G+(d,p) dans chacune des structures sont évidemment inférieures à celles des énergies libres de la référence obtenues avec la base 6-31G+(d,p). Sauf le cas du complexe NMA-3 H₂O (abc) qui montre des résultats contraires aux autres. Par ailleurs, la stabilité du complexe augmente lorsque nous ajoutons des molécules d'eau. De même que lorsque nous sommes dans le cadre dimère NMA-NMA.

III.3.2. Calcul des fréquences -Aspect général des fréquences simulées-

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

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

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

III.4. Calculs des conformations moléculaires –optimisation

Les calculs d'optimisations des géométries moléculaires, des deux molécules qui constituent l'unité asymétrique (le n-méthyle acétamide et l'eau) ont été réalisés par la B3LYP6-311G(d,p).

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

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

III.5. Calcul des fréquences

Définition des coordonnées internes

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

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

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

III.5.1. N-méthyle acétamide

Le n-méthyle acétamide est un composé organique de formule chimique brute C_3H_7ON . C'est une molécule appartenant à la famille des amides, il dérivé de l'acide acétique. Il possède une fonction cétone ($C=O$), deux groupes méthyles et un groupe amide ($N-H$), les atomes de carbone (Fig2.1).

Mode normal de la structure trimère de NMA dans graduation des constantes de forces

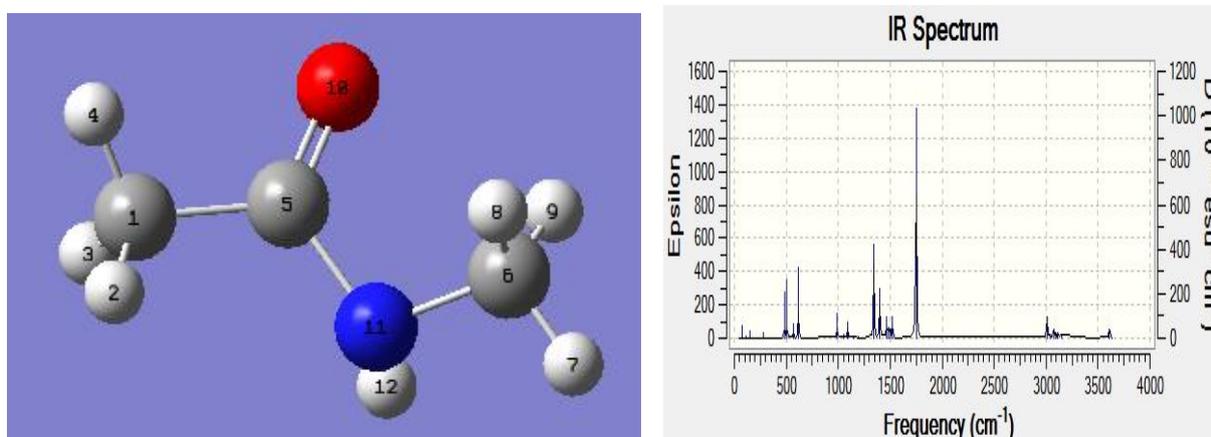


Figure 2 : structure et spectre du NMA

III.5.2. Eau (H_2O)

La plus simple des molécules utilisées dans notre travail est la molécule d'eau (Figure 2).

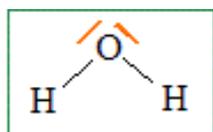


Figure 2 : représentation schématique de la molécule d'eau H_2O

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

N° mode	$\nu_{\text{cal.}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_{\text{réf.}} \text{ [13]}$	Attributions [13]
1	1602.49	1600	$\beta \text{ (HOH)}$

2	3819.55	3650	vs(OH)
3	3923.86	3760	vas(OH)

Tableau2 : Fréquences de l'eau calculées par B3LYP6-311G+ (d, p)

Les modes vibrations de la molécule d'eau observées lors du calcul ont un bon rapport avec les vibrations de la référence. Cependant, ils existent des différences. Mais, cette différence n'est assez grande.

III.6. Etude du spectre théorique et expérimental du complexe NMA-H₂O

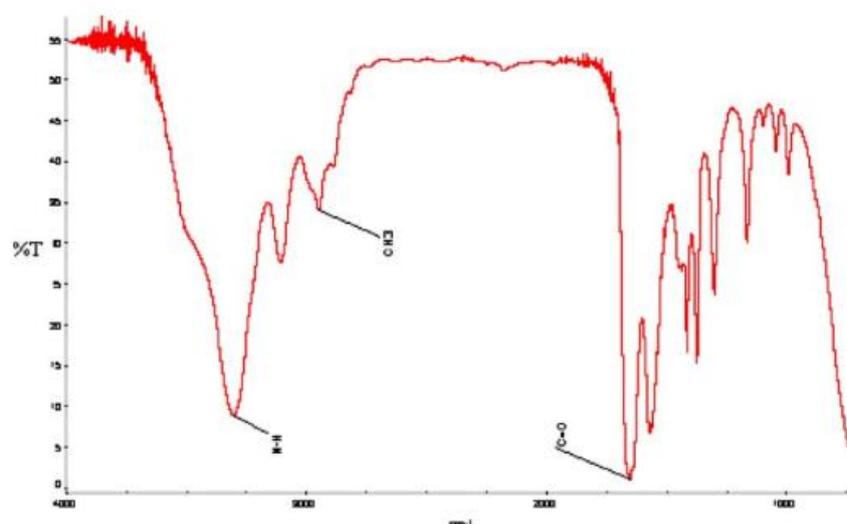


Figure 3 :spectre expérimental du complexe NMA-H₂O

De la figure 3, nous observons sur ce spectre les différents pics des liaisons N-H, une bande large qui caractérise la liaison O-H vers les fréquences de 3650 cm⁻¹

$\bar{\nu}_{\text{N-H}}$: 3250 cm⁻¹, c'est la bande caractéristique de la liaison N-H

$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$: 2910 cm⁻¹, c'est la bande caractéristique de vibration d'élongation de la liaison C-H (méthyle) ;

$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$: 1650 cm⁻¹, c'est la bande caractéristique de la liaison C=O

$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$: 1300-1400 cm⁻¹, dans ces bandes, nous observons la vibration de déformation du groupe méthyle.

Vers les bandes inférieures 1000 cm⁻¹ nous observons les bandes qui sont caractéristiques des empreintes digitales.

Le spectre théorique correspondant à ce spectre expérimental est le suivant :

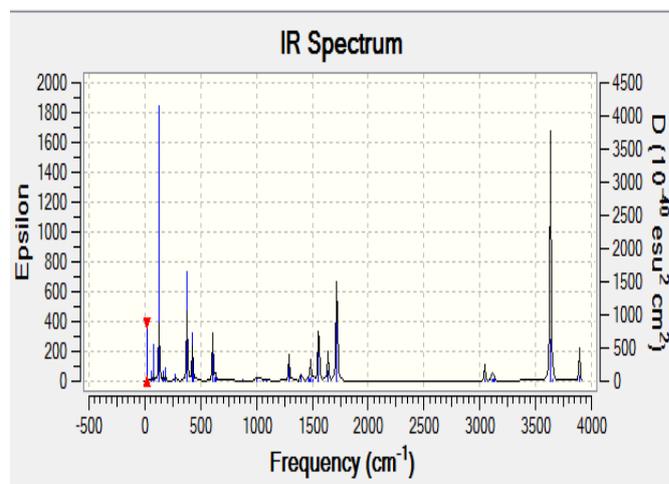


Figure 4 : spectre théorique du complexe NMA-H₂O

Le spectre théorique est un spectre harmonique car les atomes constituant le complexe ont subi des calculs des fréquences et d'optimisation adéquats suivant leurs structures idéales. Tandis que, le spectre expérimental est un spectre anharmonique car le complexe a subi une analyse réelle donnant des résultats réels suivant la nature du complexe.

Cette étude permet de vérifier la pureté du complexe.

III.7. Interprétations des résultats

Les calculs DFT sont en accord avec les données expérimentales et permettent une analyse comparative.

D'après les résultats de ce chapitre, le calcul DFT [B3LYP6-31G (d, p)] des fréquences des modes de vibration des entités moléculaires de n-méthyle acétamide et l'eau sont en bon accord avec l'expérience observée.

Références

- [1] Ohyun Kwon et Michael L. McKee. « Polynitrogens as promising high-energy Density material: computational design ». Dans: *Energetic Materials: Decomposition crystal and molecular properties*. Sous la dir. de Peter Politzer et Jane S. Murray. *Theoretical and computational chemistry*. Vol. 12 part. 1. Elsevier, 2003. Chap. 14.

- [2] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.02. Gaussian Inc. Wallingford CT 2010.
- [3] Joseph W. Ochterski. Thermochemistry in Gaussian. White paper. Gaussian, Inc., 2000. url : http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm
- [4] Roger S. Grev, Curtis L. Janssen et Henry F. Schaefer III. « Concerning Zero-point vibrational energy corrections to electronic energies ». Dans: The Journal of Chemical Physics 95.7 (1991), p. 5128–5132.
- [5] Gabor I. Csonka, Adrienn Ruzsinszky et John P. Perdew. « Estimation, Computation, and Experimental Correction of Molecular Zero-Point Vibrational Energies ». Dans: The Journal of Physical Chemistry A 109.30 (2005) p. 6779–6789.
- [6] Anthony P. Scott et Leo Radom. « Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Moller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors ». Dans : The Journal of Physical Chemistry 100.41 (1996), p. 16502–16513.
- [7] Charles W. Bauschlicher et Harry Partridge. « A modification of the Gaussian-2 approach using density functional theory ». Dans : The Journal of Chemical Physics 103.5 (1995), p. 1788–1791
- [8] Mattias P. Andersson et Per Uvdal. « New Scale Factors for Harmonic Vibrational Frequencies Using the B3LYP Density Functional Method with the Triple- ζ Basis Set 6-311+G(d,p) ». Dans : The Journal of Physical Chemistry

A 109.12 (2005), p. 2937–2941.

- [9] Valérien Forquet, thèse de l'université de Lyon, 2012
- [10] M. J. Nowak, L. Lapinski, J. S. Kwiatkowski and J. Leszczyński, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 3527.
- [11] Spectral studies of polyatomic molecules ch 05 Vibrational spectroscopy study of Adenine using anharmonic calculations; Tabish Rasheed; Aligarh Muslim University: Department of Physics 12-Nov-2013
- [12] Liu, Y., Wang, A., Freeman, J. J., 2009. Raman, MIR, and NIR spectroscopic study of calcium sulphates: gypsum, bassanite, and anhydrite. 40th Lunar and Planetary Science Conference. The Woodlands, Texas.
- [13] APPLICATION DE LA THEORIE DES GROUPES AU DENOMBREMENT DES VIBRATIONS Université Mohammed V / Faculté des sciences / Master / Cours de Spectroscopie Vibrationnelle / A. EL HAJJI
- [14] GaussView, Version 5, Roy Donnington, Todd Keith, and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009. www.gaussian.com.
- [15] W. Boukhemis, thèse de l'université des frères Mentouri Constantine, 2014

IV. CHAPITRE IV :
Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

Les interactions dans le groupe des polypeptides jouent un rôle dans la structure et propriétés des protéines et les acides nucléiques tout comme leurs comportements dans certains systèmes de solvants [1-8]. La force des liaisons hydrogène comme $N-H \cdots O=C$ sont importantes. Récemment, il est de plus en plus admis que l'interaction $C-H \cdots O$ est largement répandue dans un système biologique comme les acides nucléiques, protéines et les carbohydrates [9-10]. Le méthyl acétamide nous a servi comme est un modèle idéal de peptide pour comprendre la nature et la structure secondaire des polypeptides et les protéines [11-27]. Plusieurs études ont été faites sur NMA en ce qui concerne les liaisons hydrogènes à travers les études théoriques du spectre théorique. Les mesures des spectres IR, Raman, et NMR sont des techniques hautement puissantes et utilisées dans l'étude de la structure et des interactions d'un système complexe. Ce chapitre nous permet d'analyser les résultats des calculs qu'on a eu à effectuer sur les différents cas de complexes formés à partir de NMA et H_2O à l'aide de la méthode DFT. Ainsi, nous pourrions étudier la force et la faiblesse des liaisons hydrogènes $C-H \cdots O$ dans ces différents complexes de même que les paramètres géométriques qui les régissent.

IV.2. Les différentes structures représentatives des complexes et leurs spectres infrarouges respectifs

La structure du complexe NMA- H_2O , la plus stable est celle qui possède l'énergie la plus faible. Par conséquent, notre choix se portera sur cette dernière. Il s'agit d'effectuer les calculs d'optimisation de géométrie et de fréquences afin d'obtenir les résultats tels que les paramètres physiques (énergies, fréquences), paramètres géométriques (les distances interatomiques, les angles formés par les atomes) à l'aide de la méthode de DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G (d, p) comme base de calcul.

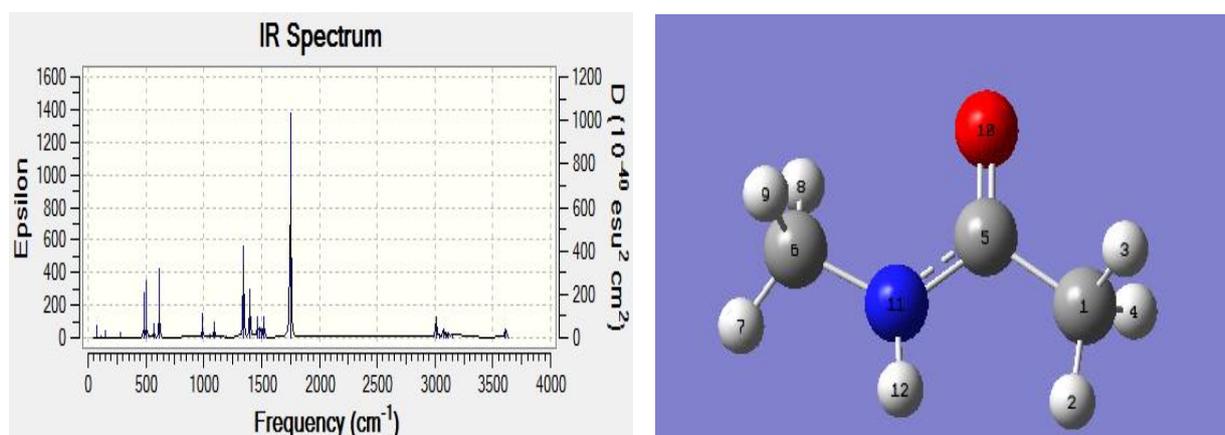
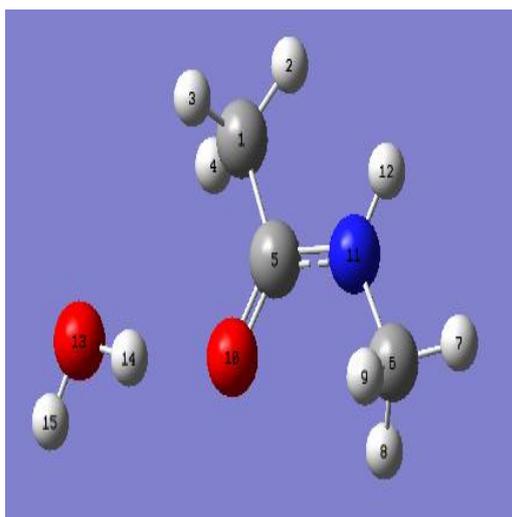
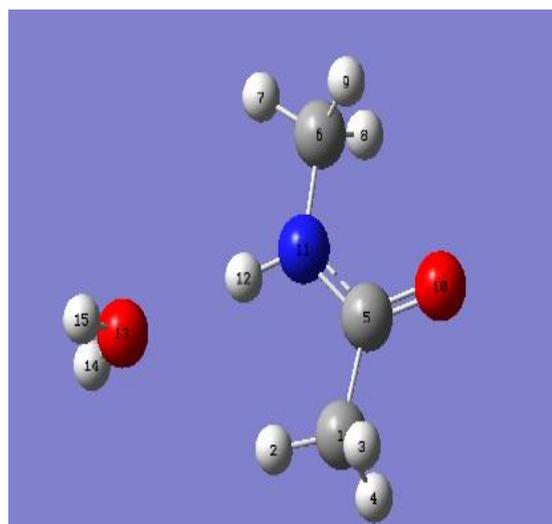


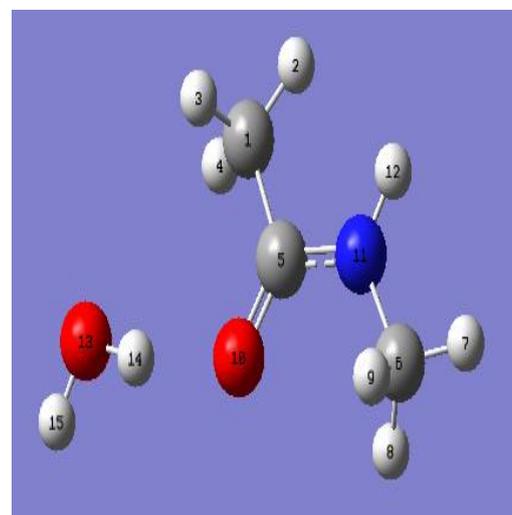
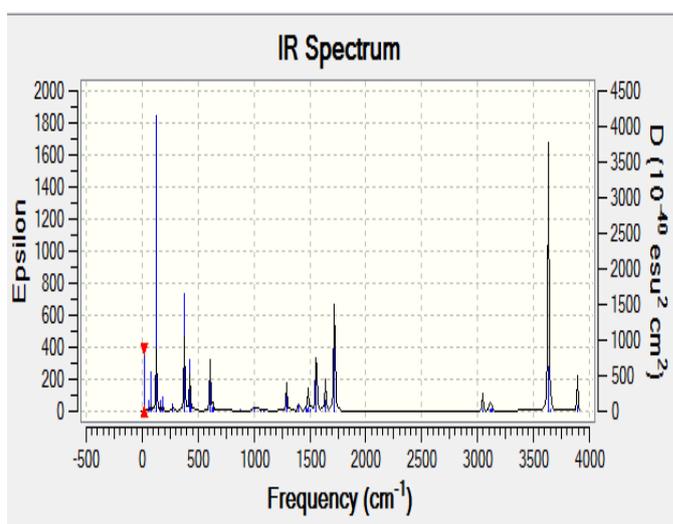
Figure 2: la structure optimisée de NMA et son spectre IR



b)

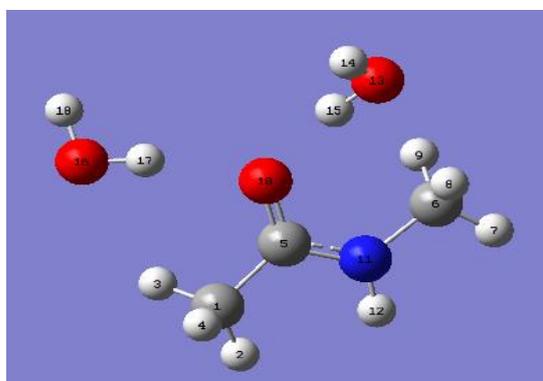


c)

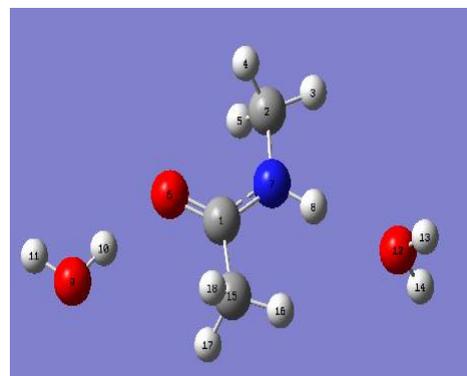


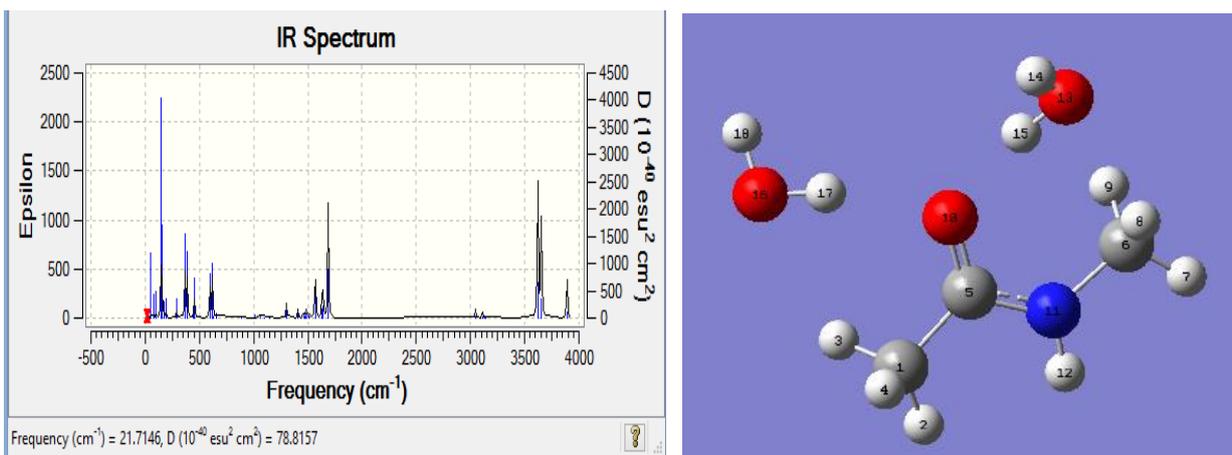
a)

Figure 5 : spectre IR du complexe NMA_H₂O et les structures (a,b et c)



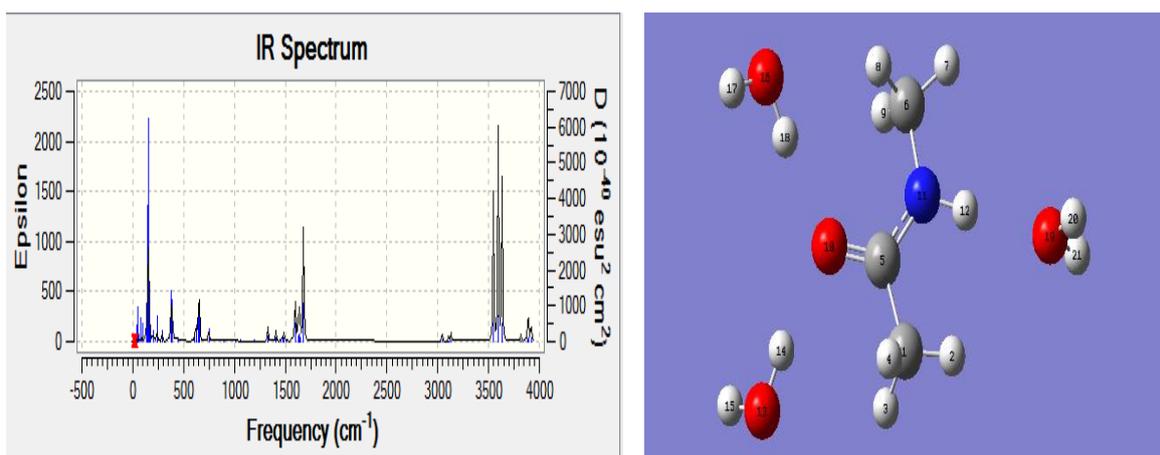
ab)ac)





ab)

Figure 6 : structure optimisée du complexe NMA-2H₂O (ab, ac) et son spectre IR



abc)

Figure 7 : La structure optimisée du complexe NMA-H₂O (abc) et son spectre IR

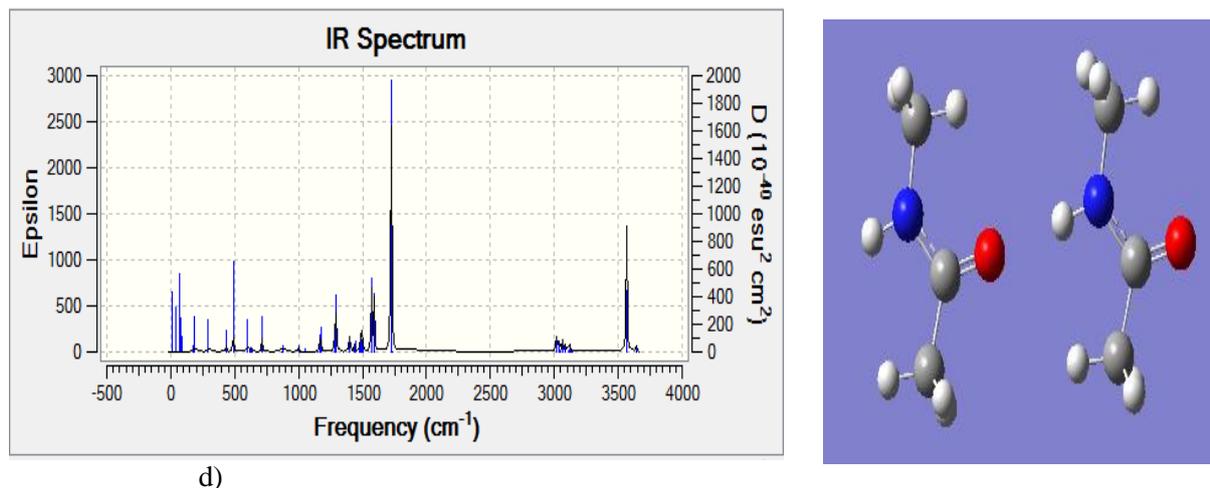


Figure 8 : Structure 2NMA (d) et son spectre IR

IV.3. Résultats obtenus

Pour interpréter les interactions, quelques structures représentatives ont été simulées dans l'étude des forces et des faiblesses des liaisons hydrogènes aux seins des différents complexes NMA-Eau à l'aide de la méthode de DFT. Torill et al. [21] ont découvert que les regroupements de trans-NMA en dimère ou en trimère ont des faibles nombres d'onde qui est du à la liaison hydrogène qui s'effectue avec le groupement C=O vers $20\text{-}25\text{cm}^{-1}$. Pendant que le groupe N-H s'effectue sa liaison vers $15\text{-}20\text{cm}^{-1}$. Alors, nous avons le trans-NMA dimère comme model du groupe $(\text{NMA})_n$, les bandes et fréquences remarquables avec des pics caractéristiques de différentes vibrations. Les complexes les plus concernés sont NMA-H₂O, NMA-2H₂O, NMA-3H₂O et NMA-dimère. La structure du monomère est illustrée sur la figure 1.

Figure 2: la molécule de NMA a trois sites possibles pour effectuer des liaisons hydrogènes. Il y a la structure a, b et c qui montrent ces trois possibilités des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau.

Les structures **a**, **b** et **c** montrent les sites d'attaque des molécules d'eau sur la molécule de NMA par des liaisons hydrogènes. Ainsi, deux structure peuvent se retrouver simultanément lorsque deux molécules d'eau interagissent avec une molécule de NMA par deux liaisons hydrogènes, il s'agit de la structure **ab** et **ac** comme nous le montrons les figures 2, 3, 5 et 6. Il est aussi possible pour qu'une molécule de NMA soit attaquée simultanément suivant ces trois structures. C'est le cas de la structure **abc**.

Ils existent d'autres structures similaires à la structure ab. C'est le cas de la structure $(\text{NMA})_2$ indiquée dans la figure 8.

Les spectres IR montrent des résultats suivant la stabilité du complexe. Il s'agit des milieux riches en H₂O et des milieux riches en NMA. Dans des régions riches en H₂O, l'interaction entre le groupe C=O du NMA et l'hydrogène est favorisée. Lorsqu'on ajoute des petites molécules de NMA dans l'eau, la coordination tétraédrique de l'eau reste inchangée.

En effet, le groupement carboxyle peut effectuer deux liaisons hydrogènes avec deux molécules de H₂O. Cette structure serait similaire à celle du complexe DMSO-Eau dans un milieu riche en eau [35]. La liaison hydrogène se brise vite lorsque nous diminuons la fraction molaire de l'eau. Ludwig et al [16]. ont découvert les effets coopératifs ou effet d'affinité dans NMA avec la technique de spectroscopie infra-rouge et des calculs théoriques. [La possibilité de formation de liaison hydrogène augmente considérablement avec la chaîne aliphatique. Alors, les molécules de NMA tendent à s'associer entre elles-mêmes dans un milieu en NMA.

Tableau3 :Longueur de la liaison (Δr) C=O en Å, sa fréquence et la différence de fréquence (cm^{-1}) de la liaison

Structure	Distance de la liaison Δr	Les fréquences Calculées ν_{cal}	Les fréquences de la référence $\nu_{\text{réf}}$	Différences de fréquences $\Delta\nu = \nu_{\text{réf}} - \nu_{\text{cal}} $
Monomère	1.2291	1673,4	1683.5	10.1
NMA-H ₂ O (a)	0.0012	1644,9	1654.5	9.6
NMA- H ₂ O (b)	0.0012	1651.3	1661.2	9.9
NMA- H ₂ O (c)	-0.0034	1663,0	1674.3	11.3
NMA-2 H ₂ O (ab)	0.0096	1621.2	1646.4	25.2
NMA-2 H ₂ O (ac)	0.0046	1636,2	1631.5	4.7
NMA-3 H ₂ O	0.0134	1612,9	1627.1	14.2
NMA-NMA	-0.00264 (17-22)	1665.8	1659.4	6.4

Des résultats comparés au monomère de NMA

Tableau4: Longueur de la liaison en Å, sa fréquence et la différence de fréquence (cm^{-1}) de la liaison N-H.

Structures	Distance de la liaison Δr	Les fréquences Calculées ν_{cal}	Les fréquences de la référence $\nu_{\text{réf}}$	Différences de fréquences $\Delta\nu = \nu_{\text{réf}} - \nu_{\text{cal}} $
Monomère	1.0067	3501,5	3511.2	9.7
NMA-H ₂ O (a)	0.0003	3506,2	3520.4	14.2
NMA- H ₂ O (b)	0.0002	3505.3	3521.0	15.7
NMA- H ₂ O (c)	0.0055	3486,8	3450.7	36.1
NMA-2 H ₂ O (ac)	-0.00551	3427.2	3428.2	1
NMA-2 H ₂ O (ab)	0.00006	3503.4	3518.1	14.7
NMA-3 H ₂ O	0.0065	3405.6	3389.7	15.9
NMA-NMA	0.00064	3494.1	3410.0	84.1

Des résultats comparés au monomère de NMA

Tableau 5 : Longueur de la liaison en Å, sa fréquence et la différence de fréquence (cm^{-1}) de la liaison C-H.

Structures	Longueurs de liaison C-H(C-CH ₃) Δr	Fréquences calculées C-H(C-CH ₃) ν_{cal}	Fréquences de la référence C-H (C - CH ₃) $\nu_{\text{réf}}$	Les différences de fréquences C-H (C - CH ₃) $\Delta\nu = \nu_{\text{réf}} - \nu_{\text{cal}} $
Monomère	1.0922	2919.5	2930.5	11
NMA-H ₂ O (a)	-0.00049	2922.6	-	2922.6
NMA- H ₂ O (b)	-0.00048	2922.5	2938.8	16.3
NMA- H ₂ O (c)	-0.0007	2919.8	2936.2	16.4
NMA-2 H ₂ O (ac)	-0.00129	2924.1	2939.2	15.1
NMA-2 H ₂ O (ab)	-0.00081	2922.3	2939.2	16.9
NMA-3 H ₂ O	-0.00166	2924.1	2938.7	14.6
NMA-NMA	-0.00055	2911.54	2934.8	23.25

Structures	Longueurs de liaison C-H(N -CH ₃) Δr	Les fréquences calculées de la liaison C-H (N-CH ₃) ν_{cal}	Les fréquences de référence de la liaison C-H (N-CH ₃) $\nu_{réf}$	Différences des fréquences de la liaison C-H (N-CH ₃) $\Delta \nu$
Monomère	1.09506	2902.0	2919.6	17.6
NMA-H ₂ O (a)	0.00509	2916.0	2932.9	16.9
NMA- H ₂ O (b)	0.00505	2915.2	-	2915.2
NMA- H ₂ O (c)	0.00459	2908.4	2913.9	5.5
NMA-2 H ₂ O (ac)	0.00445	2913.4	2920.4	7
NMA-2 H ₂ O (ab)	0.005	2925.4	2943.8	18.4
NMA-3 H ₂ O	0.00538	2921.1	2934.9	13.8
NMA-NMA	0.00599	2919.8	2923.0	3.2

Tableau 6 suite

Les variations de distances des liaisons C=O et leurs différences de fréquence sont récapitulés dans le *tableau 2*. Lorsque l'atome d'oxygène de la fonction C=O interagit avec l'hydrogène de la molécule d'eau ou de la molécule de NMA (N-H).

Dans un milieu riche en H₂O, l'oxygène de la fonction C=O peut interagir avec deux molécules H₂O grâce aux doublets libres qu'il présente d'où la structure **ab** est favorisée c'est la forme la plus stable par rapport **ac**. Et dans un milieu riche NMA, les molécules de NMA peuvent interagir entre-elles-même suivant la formule (NMA)_n. Ainsi, nous avons la structure NMA-NMA (**d**). Les spectres IR de structures **ab** et **d** ont donné après leurs calculs des fréquences des liaisons C=O, nous avons obtenu respectivement 1621.2cm⁻¹ et 1665.7cm⁻¹ comme indiquent les *figures 5 ; 8* et le *tableau 3*. Par ailleurs, notons que la distance de la liaison C=O diminue lorsque nous ajoutons de l'eau favorisant ainsi l'hydrophilie du NMA.

Les variations de distances des liaisons N-H et leurs différences de fréquence sont récapitulés dans le *tableau 4*. Lorsque l'atome d'hydrogène de la fonction N-H interagit avec l'oxygène de la molécule d'eau ou de la molécule de NMA (C=O). Dans un milieu riche en H₂O, L'oxygène de la fonction N-H peut interagir avec une molécule H₂O en effectuant une liaison hydrogène entre l'hydrogène de N-H et le doublet de l'oxygène de H₂O grâce à l'un des deux doublets libres qu'il présente. Cette liaison est présente dans les structures **c**, **ac**, **abc** et **d** Et dans un milieu riche NMA, les molécules interagissent entre-elles-même suivant la formule (NMA)_n. Ainsi, nous avons la structure **ela** principale conformation (NMA)₂. Les spectres IR de structures **ab** et **d** ont donné après calcul des fréquences des liaisons N-H, nous avons eu respectivement 3503.376cm⁻¹ et 3494.1504cm⁻¹ comme indique les *figures 5 et 8* On a

remarqué que lorsque la fonction N-H de MNA interagit avec la molécule d'eau, la distance liaison de augmente considérablement avec cette dernière.

Des figures 5 et 6, ils existent des faibles interactions dans un complexe où l'atome d'oxygène de H₂O est occupé par les hydrogènes de molécules de NMA. Les molécules d'eau sont fixées par les groupes méthyl du NMA, on les appelle «interactions secondaires »du groupe méthyl.

Les variations de liaisons C-H et leurs fréquences sont données dans le tableau 3. La longueur de liaison C-H est la même pour les trois C-H. Notons que la plupart des liaisons C-H sont contractées à l'exception de C-H liée avec nitrogène comme nous la montre la structure **c**, quelques indications que le groupe méthyle est lié avec le groupement carbonyle dans la structure **c** est plus favorisé que l'interaction C-H...O. Les variations de distances d'interaction C-H sont très considérables avec leurs fréquences respectives. La liaison C-H se contracte sous une fréquence de ν_{C-H} . Et, cette liaison devient longue dans un milieu riche en H₂O. C'est le cas de la structure **ab**.

Nous observons également les interactions C-H dans la structure de quelques principales conformations, si le milieu est riche en NMA. Le spectre expérimental peut bien le montrer.

Structures	O-H...O=C			N-H... O-H		
	H...O	H...O=C	O...O	H...O	N-H...O	N...O
NMA-H ₂ O(a)	1.86	116.63	2.82	-	-	-
NMA-H ₂ O(b)	1.86	116.62	2.82	-	-	-
NMA-H ₂ O(c)	-	-	-	2.04	179.12	3.05
NMA-2H ₂ O(ac)	1.83	118.94	2.81	2.01	178.28	3.02
	-	-	-	-	-	-
NMA-2H ₂ O(ab)	1.88	115.10	2.83	-	-	-
	1.89	130.61	2.85	-	-	-
NMA-3H ₂ O(abc)	1.86	116.64	2.82	1.99	178.00	3.01
	1.87	131.47	2.84	-	-	-
	-	-	-	-	-	-

Tableau 7 : Distances (Å) et angles (deg) des liaisons hydrogènes dans des complexes

Structures	C-H...O-H		
	H...O	C-H...O	C...O
NMA-H ₂ O(a)	2.84	111.20	3.39
NMA-H ₂ O(b)	2.66	119.77	3.34
NMA-H ₂ O(c)	2.88	139.62	3.78
NMA-2H ₂ O(ab)	2.65	120.94	3.35
	2.93	104.96	3.32
NMA-2H ₂ O(ac)	3.20	138.88	3.50
	2.89	118.18	3.78
NMA-3H ₂ O(abc)	2.83	114.83	3.44
	2.87	138.11	3.75
	2.59	126.63	3.36

Tableau 8 : récapitulatif des distances H...O, C...O et de l'angle C-H...O des différentes structures

La distance et l'angle entre un donneur et un accepteur sont des principaux paramètres géométriques qui décrivent les interactions. Les distances et les angles de liaisons hydrogènes fortes et de liaisons hydrogènes faibles telle que C-H...O sont représentées sur les tableaux 7-8. Les distances O...H de O-H...O=C et N-H...O-H sont plus courtes que celle C-H...O qui est due à la force intermoléculaire.

Les distances O...H et C...O sont plus courtes que celle de C-H...O respectivement à 2.8 à 4.0Å. Les angles de contact C-H...O sont tous supérieurs à 110°. Les données géométriques sont en accord avec les critères imposés par l'angle C-H...O définies dans d'autres complexes [36-38], le tableau montre que les interactions C-H...O jouent un rôle important dans la seconde structure du complexe NMA-Eau.

Références

- [1] R. Vargas, J. Garza, D.A. Dixon, B.P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* 122(2000) 4750.
- [2] E.S. Manas, Z. Getahun, W.W. Wright, W. DeGrado, J.M. Vanderkooi, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 9883.
- [3] C.H. Langley, N.L. Allinger, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 5208.
- [4] D. Sitkoff, D.A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 12262.
- [5] P. Kulha'nek, E.W. Schlag, J. Koc'a, *J. Phys. Chem. A* 107 (2003) 5789.
- [6] M. Akiyama, *Spectrochim. Acta Part A* 58 (2002) 1943.
- [7] S.H. Gellman, G.P. Dado, G. Liang, B.R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 1164.
- [8] S. Ham, J. Kim, H. Lee, M. Cho, *J. Chem. Phys.* 118 (2003) 3491.
- [9] R.A. Musah, G.M. Jensen, R.J. Rosenfeld, D.E. McRee, D.B. Goodin, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 9083.
- [10] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9411.
- [11] S.A. Mabry, B. Lee, T. Zheng, J. Jonas, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 8887.
- [12] A.C.G. Marigliano, E.L. Varetti, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 1100.
- [13] W.A. Herrebout, K. Clou, H.O. Desseyn, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 4865.

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons adopté la méthode de DFT avec la base 6-311G+(d, p) à l'aide du logiciel gaussian03. Car, elle donne des résultats fiables lors des calculs préliminaires d'optimisation. D'ailleurs, c'est la méthode la plus récente. Ainsi, grâce à la chimie quantique computationnelle, nous avons découvert l'importance des liaisons en général dans la structure du complexe NMA-H₂O et des liaisons hydrogènes en particulier. Et, nous pouvons décrire les paramètres géométriques, thermodynamiques et physico-chimiques qui régissent le complexe NMA-H₂O.

L'étude théorique de la conformation moléculaire et des modes vibrations moléculaires du complexe NMA-H₂O a été anticipée par une similaire sur les entités qui la constitue. Dans cette perspective, les conformations moléculaire (optimisation de la géométrie moléculaire) ainsi que les modes moléculaires de vibration des entités moléculaires du complexe ont été calculées, analysés et comparés. Le NMA a été étudié dans ses deux configurations les plus stables pour assurer une bonne étude comparative.

La méthode de DFT avec la base 6-311G+(d,p) est fiable pour la détermination des paramètres géométriques et des propriétés vibrationnelles. Cependant, les spectres théoriques obtenus sont harmoniques. Pour tenir compte de l'anharmonicité, il faut faire recours à la dynamique moléculaire.

Abstract

Computational calculation of vibrational mode of a derivative of NMA-water mixture.

NMA-water is one of the hybrid materials covering a wide range of compounds wherein the structural cohesion is ensured by the hydrogen bonds consisting of a nitrogenous base associated with a mineral acid, the computational study spectroscopic vibrational modes allows allocation modes involving hydrogen bonding.

Using the Density Functional Theory (DFT), Calculations of the molecular conformation and frequencies of vibration modes, have been made by one software; *Gaussian*. The hybrid B3LYP functional associated with the base 6-311G (d, p) was used in the *Gaussian*.

In the finish, because of all theoretical and others investigation they was got geometrical parameters, energy and frequencies.

Résumé

Calcul computationnel des modes vibrationnelles du complexe NMA-H₂O

Le complexe NMA-H₂O l'un des matériaux hybrides qui couvrent une large gamme de composés où la cohésion structurale est assurée par les liaisons hydrogènes. Composé d'une base azoté associé à un acide minéral, l'étude computationnelle des modes spectroscopiques vibrationnels permet l'attribution des modes faisant intervenir la liaison hydrogène.

En utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), les calculs de la conformation moléculaire et des fréquences des modes de vibration, ont été réalisés le logiciel *Gaussian*. La fonctionnelle hybride B3LYP associée à la base 6-311G(d, p) a été utilisée dans le *Gaussian*.

Pour finir, les paramètres géométriques sont obtenus à l'aide de tous les outils matériels et théoriques investis lors du travail.

Mots clés : DFT, Calcul computationnel, NMA-H₂O, modes vibrationnelles

Références bibliographiques

- [1] (Yang, ZZ; Qian, P.). J. Chem. Phys. 2006, 125, 064311)
- [2] SouheilaOuilia, thèse de Magister, université de Constantine, 2010
- [3] Romain Sibille, Thèse de Docteur de l'Université de Lorraine, Suisse, 2012
- [4] François Gal, Thèse de Doctorat de l'université Pierre et Marie Curie, France, 2010
- [5] Cécile Da Silva, thèse de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, France, 2009
- [6] Samuel Nicolay, Thèse de Docteur en Scienc , Université de Liège, Belgique, 2006
- [7] E. Goll, H. J. Werner, H. Stoll, T. Leininger, P. Gori-Giorgi, and A. Savin, Chemical Physics 329, 276 (2006).
- [8] E. Goll, H. J. Werner, and H. Stoll, Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 3917 (2005).
- [9] I. Gerber, J. G. Ángyán, M. Marsman, and G. Kresse, J. Chem. Phys. 127, 054101(2007).
- [10] Sylvain Chabbal, Thèse de Doctorat de l'Université se Toulouse, France, 2010
- [11] P. Pulay, Chem. Phys. Lett. 100, 151 (1983).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B. 136, 864 (1964)
- [13] R. Vargas, J. Garza, D.A. Dixon, B.P. Hay, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 4750.
- [14] E.S. Manas, Z. Getahun, W.W. Wright, W. DeGrado, J.M. Vanderkooi, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 9883.
- [15] C.H. Langley, N.L. Allinger, J. Phys. Chem. A107 (2003) 5208.
- [16] D. Sitkoff, D.A. Case, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 12262.
- [17] P. Kulha'nek, E.W. Schlag, J. Koc'a, J. Phys. Chem. A107 (2003) 5789.
- [18] M. Akiyama, Spectrochim. Acta Part A 58 (2002) 1943.
- [19] S.H. Gellman, G.P. Dado, G. Liang, B.R. Adams, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 1164.
- [20] S. Ham, J. Kim, H. Lee, M. Cho, J. Chem. Phys. 118 (2003) 3491.
- [21] R.A. Musah, G.M. Jensen, R.J. Rosenfeld, D.E. McRee, D.B. Goodin, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 9083.

- [22] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 9411.
- [23] S.A. Mabry, B. Lee, T. Zheng, J. Jonas, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996)8887.
- [24] A.C.G. Marigliano, E.L. Varetti, J. Phys. Chem. A 106 (2002) 1100.
- [25] W.A. Herrebout, K. Clou, H.O. Desseyn, J. Phys. Chem. A 105 (2001)4865.

Site web à visiter:

<http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html>