

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE DE MASTER EN CHIMIE

Filière : CHIMIE

Spécialité : ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

Etude *ab-initio* des propriétés vibrationnelles du formamide

Présenté par :

HALIMA SALEM MUSTAPHA

Soutenu le 02/06/2016 devant le jury composé de :

Président : Mr. HARRATS CHAREF

MCA Université de Mostaganem

Examineur : Mr. BELHAKEM AHMED

MCA Université de Mostaganem

Encadreur : Mr. BENMALTI AMINE

MCA Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2015 / 2016

Sommaire

	Page
Introduction générale.....	1
Chapitre I : liaison hydrogène	
I-1. Introduction.....	3
I-2. Généralité sur la liaison hydrogène	3
I-3. Propriétés des liaisons hydrogène	4
I-4. Conséquence de la liaison hydrogène	5
Chapitre II : Modélisation	
II-1. La modélisation en chimie et la chimie assistée par l'ordinateur.....	8
II-2. La chimie quantique.....	9
II-3. Equation Schrödinger.....	9
II-4. Approximation de Born-oppenheimer.....	11
II-5. Approximation Orbitale.....	12
II-6. Théorie Combinaison linéaire des orbitales atomique(LCAO).....	13
Chapitre III : METHODOLOGIE	
III-1. Introduction.....	16
III-2. La méthode Hartree-Fock.....	16
III-3. La théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	16
III-4. La théorie de Møller-Plesset (MP2).....	17
III-5. Les bases de calcul.....	17
III-6. Les méthodes semi-empiriques.....	18
III-7. Rappel sur la spectroscopie infrarouge.....	19

Chapitre VI : RESULTATS

VI-1. Résultats et Discussion.....	21
VI-2 Résultats obtenir pour le Dimère 1.....	21
VI-3 Résultats obtenir pour le Dimère 2.....	23
Conclusion général	25

La simulation numérique ou chimie informatique, parfois aussi chimie computationnelle, est devenue à nos jours un moyen incontournable pour étudier n'importe quel système moléculaire à l'échelle microscopique. avec l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs, on peut aujourd'hui étudier la structure électronique et calculer toutes les propriétés physico-chimiques de systèmes très complexes . les propriétés recherchées peuvent être la structure (géométrie, relations entre constituants) , l'énergie totale, l'énergie d'interaction , les charge, dipôles et moments multipolaires, fréquences vibrationnelles , réactivité ou autres s quantité spectroscopiques, etc.[1]

Les codes utilisés en chimie numérique sont basés sur de nombreuses et différentes méthodes de chimie quantique qui permettent la résolution de l'équation de Schrödinger associée à l'hamiltonien moléculaire. Les méthodes qui n'incluent aucun paramètre empirique ou semi – empirique dans leurs équations, c'est-à-dire qui dérivent directement des principes théoriques, sans inclusion de données expérimentales, sont appelées méthodes *ab initio*.

Dans notre travail nous somme proposés d'étudier, en utilisant les méthodes *ab initio*, les propriétés vibrationnelles du dimère du formamide . pour cela nous avons utilisé le logiciel gaussian03 pour le calcul des fréquences de vibration par les méthodes Hartree Fock (HF) , Moller- Plesset d'ordre 2 (MP2) et la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) . Nous avons ensuite comparés les résultats trouvés avec l'expérience.[2]

Le but de ce mémoire est de démontrer comment les simulations numériques de calculs par les différentes méthodes *ab initio* peuvent être utilisées pour l'étude des spectres vibrationnels IR afin de reproduire les bandes observées dans l'expérience : position, forme et intensité.

I-1. Introduction :

Une des caractéristiques des systèmes moléculaires à l'état solide des systèmes chimiques contenant des liaisons hydrogène est l'observation de changement substantiel dans leur spectres infrarouge. Le formamide est l'amide le plus simple contenant une fonction amine d'une importance cruciale dans la formation des peptides. Le formamide a été l'objet de plusieurs recherches dans le domaine de l'astrochimie et l'astrobiologie. [3-4]

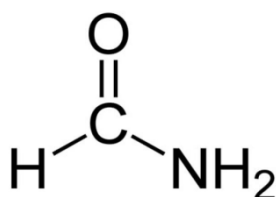


Figure1 : Structure du formamide.

I-2. Généralité sur la liaison hydrogène:

La liaison hydrogène est une force intermoléculaire impliquant un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène. l'azote et le fluor d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une liaison covalent et celle des force de van de waals . [5] .

On pensait à l'origine que l'électron de l'atome d'hydrogène était partagé entre les molécules liées, et donc que cette liaison hydrogène était quasi-covalent. On sait aujourd'hui qu'elle est à 90 % électrostatique. Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène accepteur :

- Le donneur possède une case quantique vide est composé d'un composé à H acide, c'est à dire un atome d'hydrogène lié à un hétéroatome (comme dans les amines, alcools, thiols)
- L'accepteur est composé d'un hétéroatome (uniquement azote, oxygène ou fluor) porteur d'un doublet non liant.

La force de la liaison hydrogène X-H ...Y est liée à son enthalpie de formation. Une liaison hydrogène forte correspond à une courte distance intermonomère X-H...Y et à une très forte enthalpie dissociation.

La classification des variétés des liaisons hydrogène du point de vue expérimental est reporté sur le tableau 1

	faibles	intermédiaires	Fortes	Très fortes
Longueur de liaison (Å°)	2,1	2,75	2,5	2,3
enthalpie de formation kcal.mol/l	5 à 6	6 à 12	12 à 15	20

Tableau 1 : les différentes types de liaisons hydrogène selon les caractéristiques physiques.

I-3. Propriétés des liaisons hydrogène :

Trois grandes caractéristiques définissent les liaisons hydrogène ainsi que leur interactivité :

- Les liaisons hydrogène sont des liens intermoléculaires dont les atomes constitutifs respectent une certaine directionnalité. Dans un réseau de ponts H, leur architecture est donc très optimisée. Cette propriété des ponts H permet à l'eau de cristalliser de façon définie pour se changer en glace.
- Les conditions de refroidissement affectent la géométrie du réseau cristallin de la glace. Ces interactions sont aussi responsables des propriétés remarquables de la glace et de l'eau : diminution du volume à la fusion et densité maximale à 4 °C. En conséquence, la glace tend à flotter sur l'eau liquide.
- Due à leur intensité plus faible, les liaisons hydrogène peuvent se modifier à température ambiante, contrairement aux liaisons covalentes. En effet, à environ 27 °C, les ponts H peuvent évoluer en se modifiant par bris ou formation de nouvelles interactions. C'est de cette flexibilité qu'ont besoin, entre autres, les molécules biologiques afin d'être en constante évolution.

Cette propriété est également indispensable à la solubilisation des espèces hydrophiles dans l'eau. Plusieurs molécules d'eau contiennent suffisamment de liaisons hydrogène souples à température pièce, pour former une « cage » flexible de solvatation autour des ions afin de les empêcher de former d'autres liens avec différents ions de charge opposée.

I-4. Conséquences de la liaison hydrogène:

La liaison hydrogène s'établit alors entre toutes les molécules présentant les caractéristiques précédemment évoquées ; voyons par exemple le cas d'un acide carboxylique (R-COOH)

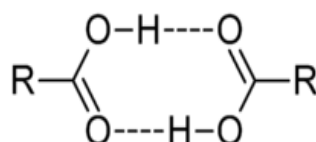


Figure 2 : la liaison hydrogène dans les dimères d'acide carboxyliques

On remarque que toutes les molécules sont liées entre elles au niveau de la fonction alcool. Le radical alkyl « R » aura alors une influence non négligeable sur la force de cette liaison. En effet, la longueur de la chaîne et sa composition vont polariser de façon plus ou moins marquée la liaison entre l'hydrogène et l'oxygène. Si la liaison H (comme on l'appelle plus couramment) est affaiblie, la cohésion inter-moléculaire le sera également et la température d'ébullition de la substance en question sera plus faible. Autrement dit, il faudra moins d'énergie (par le biais de la chaleur) pour séparer les molécules les unes des autres. Au contraire, pour l'eau (H₂O), l'ammoniaque (NH₃) ou le fluorure d'hydrogène (HF), la liaison X-H est tellement polarisée que les liaisons H qui s'établissent confèrent aux substances des points d'ébullition anormalement hauts.

Une autre illustration peut être celle de l'eau solide (glace). En effet, la molécule d'eau est l'exemple typique de la liaison H. Les liaisons H s'établissent, de sorte que l'état liquide de l'eau est l'état le plus compact, tandis que pour tout autre corps pur c'est l'état solide. Dans la glace, l'eau est en structure tétraédrique (structure rendue possible par ces liaisons), et la compression d'un bloc de glace conduit au retour à

l'état liquide. C'est pourquoi la glace occupe plus de volume que l'eau, en quantités égales (le glaçon flotte sur l'eau)

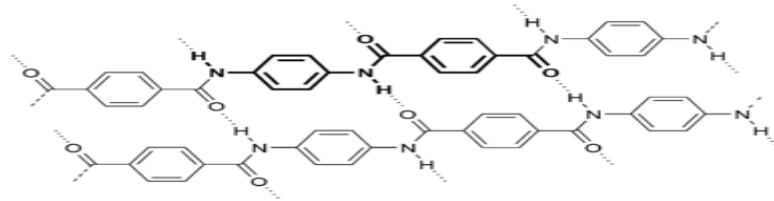


Figure 3 : Liaisons hydrogène entre les molécules polymériques du Kevlar.

Enfin - et bien que la liste ne puisse être exhaustive tant le domaine d'application de cette liaison est vaste - on mentionnera le cas des polymères, tel le Poly-para-phénylène téréphthalamide (plus connu sous le nom de Kevlar). Les chaînes de polymères s'attachent entre elles par des liaisons H lui conférant ainsi ses propriétés si intéressantes de résistance. Pour en savoir plus : Kevlar.

II-1. La modélisation en chimie et la chimie assistée par ordinateur :

L'utilisation d'un modèle implique une représentation simplifiée d'un système ou d'un processus pour une meilleure compréhension. Les chimistes conçoivent, transforment et étudient des objets bien réels qu'ils ne voient pas. Ils doivent donc continuellement chercher à améliorer les représentations de concepts qu'ils se font des atomes ou des molécules. Les modèles qui en découlent sont l'œuvre d'une patiente accumulation de faits expérimentaux et d'une rigoureuse confrontation de ces observations qui permettent de donner à la réalité invisible une image de plus en plus riche [6].

L'utilisation de méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de «Modélisation Moléculaire». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Ainsi, la modélisation moléculaire peut par exemple permettre de se faire une idée précise de la structure de l'état de transition pour une réaction donnée, ce qui est difficile, voire impossible, pour la chimie expérimentale.

La chimie théorique. Permet l'étude de diverses entités moléculaires existantes ou non, afin de déterminer les différentes propriétés physico-chimique de celles-ci, leur réactivité ou encore les différentes conformations qu'elles peuvent adopter en solution ou en phase gazeuse. Ces études permettent à la fois de reproduire la réalité, de mieux comprendre les phénomènes expérimentaux, mais aussi de prévoir des réactions ou des structures non encore élucidées.

Le nombre d'études théoriques a fortement augmenté avec le développement des outils informatiques dans les vingt dernières années ; des procédures de calculs numériques ainsi que des ordinateurs toujours plus puissants ont été mis au point, rendant ainsi possible l'étude de systèmes de plus en plus compliqués, et permettant l'utilisation de techniques de calculs et de niveaux de théorie de plus en plus poussées.

Cependant, les domaines de la chimie théorique sont très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire.

II 2.La chimie quantique:

Les méthodes de chimie quantique permettent de calculer la structure électronique de systèmes tels que les atomes, les molécules neutres, les espèces radicalaires, les ions, les clusters d'atomes, les surfaces de solides, etc. [7].

Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour prédire la structure la plus stable des composés étudiés.

Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électroniques et magnétiques, de même qu'elles conduisent à l'obtention d'indices de réactivité ou encore à d'autres caractéristiques. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation de résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'information.

Dans ce chapitre, il a été choisi de décrire dans le détail la théorie dite de Hartree-Fock et celle de la fonctionnelle de densité parce qu'elles sont à la base des méthodes qui ont été utilisées dans les études qui vont être présentées.

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et consiste en l'utilisation de méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. En résolvant l'équation aux valeurs propres et vecteurs propres $\hat{H}\Psi=E\Psi$, où \hat{H} est l'hamiltonien non relativiste, E l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde du système à ce stade, il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié.

II.3.Equation de Schrödinger :

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. Pour un système composé de n électrons la fonction d'onde est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [8] .

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

Dans cette équation E est l'énergie du système et \hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système.

Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie associée à la distribution électronique correspondante. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Ψ est écrite sous la forme ;

$$\Psi(r, R) = \chi_n(R) \cdot \varphi_e(r, R) \quad (2)$$

En remplaçant dans l'expression classique de l'énergie totale les grandeurs physiques par les opérateurs qui leurs sont associées en mécanique quantique ; l'hamiltonien pour un système de N noyaux et n électrons, devient comme suit :

$$H = T_N + T_e + V_{eN} + V_{ee} + V_{NN} \quad \text{ou} \quad (3)$$

$$T_N = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2M_j} \quad \text{énergie cinétique du noyau}$$

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} \quad \text{énergie cinétique des électrons}$$

$$V_{eN} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{R_{ij}} \quad \text{énergie d'attraction des électrons avec les noyaux}$$

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{i' > i}^n \frac{e^2}{r_{ii'}} \quad \text{énergie de répulsion des électrons}$$

$$V_{NN} = \sum_{j=1}^N \sum_{j' > j}^N \frac{Z_j Z_{j'} e^2}{R_{jj'}} \quad \text{énergie cinétique du noyau}$$

Les variables de ce système : j et j' représentent les noyaux et i et i' les électrons.

- Principe de résolution de l'équation de Schrödinger :

Du fait de la complexité de cet hamiltonien \hat{H} , à la fois fonction des coordonnées électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système doit comporter à la fois les coordonnées électroniques et nucléaires que nous désignons par r et R .

La résolution de l'équation de Schrödinger pour la recherche de la fonction d'onde totale $\Psi(r, R)$ permettent la description de l'état d'un tel système moléculaire s'avère être une tâche extrêmement complexe dans ces conditions. Il est donc nécessaire

d'effectuer certaines approximations afin de calculer les fonctions d'ondes approchées du système.

Trois approximations sont le plus souvent utilisées pour calculer la fonction d'onde d'une molécule.

Il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer, orbitale, et de la théorie LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

II.4.Approximation de Born-Oppenheimer:

en 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ .

Cette approximation appelée [9] aussi approximation adiabatique est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci est 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, ainsi l'hamiltonien dans l'équation (3) s'écrit :

$$H = T_e + V_{eN} + V_{ee} \dots \dots \dots (3)$$

L'autre équation décrit le mouvement des noyaux : les vibrations, rotations et translations de la molécule.

L'énergie adiabatique est alors la somme de l'énergie E_0 solution de l'équation électronique et l'énergie de répulsion entre les noyaux.

L'énergie totale du système est la somme de l'énergie adiabatique, vibrationnelle, ainsi que l'énergie de rotation et de translation qui correspondent au mouvement nucléaires

La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(r, R) = \phi(R) \cdot \xi(r, R)$$

la fonction d'onde totale $\Psi(r, R)$ solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde électronique $\xi(r, R)$ et une fonction d'onde nucléaire $\phi(R)$.

En tenant compte des mouvements de translation ou des mouvements de vibration des noyaux dans une molécule.

Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique.

L'équation de Schrödinger à n électrons et à N noyaux peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d'onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d'onde électronique est alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires.

II.5. Approximation orbitalaire:

L'approximation orbitalaire introduite par Hartree en 1928 [10], suggère d'écrire la fonction d'onde poly électronique qui dépend des coordonnées d'un seul électron ; c'est l'approximation de Hartree .

$$\varphi_e(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_n) = \varphi_1(e_1) \varphi_2(e_2) \dots \varphi_i(e_i) \dots \varphi_n(e_n)$$

Pour un système à n électrons la fonction d'onde poly électronique Ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit d'orbitales supposées normalisées :

$$\varphi_e(e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_n) = \prod_{i=1}^n \varphi_i(e_i)$$

Chacune d'elle satisfait une équation aux valeurs propres séparées.

$$h_i(e_i) \varphi_i(e_i) = \varepsilon_i \varphi_i(e_i)$$

Où h_i est l'opérateur hamiltonien associé à l'énergie d'un électron dans le champ des noyaux.

Les fonctions d'onde mono électroniques $\varphi_i(e_i)$ sont appelées orbitales moléculaires selon le cas.

L'énergie totale sera la somme des énergies individuelles ε_i

$$E \approx \sum_i^n \varepsilon_i$$

Les valeurs propres ε_i de h_i sont appelées énergies orbitales.

Si l'on joint à l'orbitale $\varphi_i(e_i)$ une fonction de spin $\alpha(i)$ ou $\beta(i)$ pour le $i^{\text{ème}}$ électron, alors on obtient une spin-orbitale $\varphi_i(e_i)\alpha(i)$ par exemple. Il est important de bien distinguer les orbitales, qui est une fonction d'onde pour un et un seul électron du système de la fonction d'onde de l'atome ou de la molécule en entier, qui est un produit de n orbitales ou spin-orbitales.

II-6.Expression des orbitales moléculaires : théorie Combinaison linéaire des orbitales atomique (LCAO) :

Si la résolution de l'équation de Schrödinger sous forme analytique directe est simple dans les cas des hydrogénoïdes [11] (H , H_2^+), les solutions exactes de cette équation ne peuvent être généralisables à des systèmes polyélectroniques plus complexes.

Toute approche théorique dans laquelle les orbitales moléculaires sont développées en termes de combinaisons linéaires des orbitales atomiques est désignée par la méthode LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

- Principe et règles générales de la méthode LCAO :

Le principe de la méthode LCAO a été expliqué pour le cas d'une molécule diatomique, or cette méthode ne se limite pas à un développement limité à deux termes, et peut donc être généralisée pour donner lieu aux règles suivantes généralisant tout développement LCAO :

Deux orbitales atomiques ne se combinent (ne se mélange) de façon appréciable que si :

- La combinaison de deux orbitales atomiques ayant des énergies proches exige un maximum de recouvrement de celle-ci.
- Le mélange de n orbitales atomiques donne n orbitales moléculaires.

- La symétrie du système peut éventuellement imposer certaines formes de combinaison linéaire des orbitales atomiques ; ces combinaisons linéaires sont adaptées à la symétrie. Par exemple, dans le cas d'une molécule diatomique homo nucléaire comme, toutes les orbitales σ_1 , σ_2 , etc. Décrites précédemment sont adaptées à la symétrie de cette molécule.

Face aux complexités de la fonctionnelle d'énergie H de l'ensemble des fonctions d'ondes admissibles on doit simplifier ce problème. Pour cela deux approches sont utilisées :

La première est celle de Hartree-Fock (HF) qui est l'application de la méthode des variations à la minimisation de l'énergie et la simplification de l'espace des fonctions d'ondes construites sur la base d'un déterminant de Slater.

Quand à la deuxième méthode, elle consiste à simplifier la fonctionnelle d'énergie du système en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

III. Introduction :

Dans ce chapitre nous donnons une brève description des méthodes *ab initio* utilisées pour réaliser cette étude. Toutes ces méthodes de calculs sont basées sur les lois de la mécanique quantique [12].

III- 2. La méthode Hartree-Fock (HF) :

La méthode de Hartree-Fock est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique, la fonction d'onde est définie par un déterminant de Slater. elle considère l'interaction électronique comme un champ moyen. C'est-à-dire que chaque électron ressent l'effet des autres électrons de façon moyenne (comme si les autres électrons formaient un nuage homogène d'électrons). On peut alors choisir différentes fonctions mathématiques pour décrire les orbitales (STO 3G, 3-21G, 6-31G, 6-31G (d, p), 6-311++G(2d, p)). L'ensemble de ces fonctions constitue la base [10]. La méthode Hartree-Fock ne tient pas compte de la corrélation électronique. Pour augmenter la précision de nos calculs, il est donc nécessaire de corriger ou de compléter la méthode Hartree-Fock.

III-3. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

En 1964, Hohenberg et Kohn ont défini un théorème qui démontre que l'énergie d'un système, dans son état fondamental, est complètement déterminé par sa densité électronique $\rho(r)$. Par contre, il n'y a pas de forme analytique connue permettant de relier l'énergie à la densité électronique.

Les méthodes DFT possèdent donc une grande force, qui est l'introduction de la corrélation dans le développement de la théorie même, mais aussi une grande faiblesse qui est son estimation précise. Elles sont moins coûteuses en temps de calcul que les méthodes post-HF et peuvent apporter une très bonne fiabilité pour certains systèmes moléculaires.

III-4. la méthode MP2 :

La théorie de la perturbation de Moller–Plesset (MP) est une des nombreuses méthodes post-Hartree-fock *ab-initio* en chimie quantique appliquée dans le cadre de la chimie numérique. elle améliore la méthode de Hartree-Fock en y apportant les effets de corrélation électronique au moyen de la théorie de la perturbation de Rayleigh-Schrödinger (RS-PT) au deuxième (MP2) , troisième (MP3) ou quatrième (MP4) ordre habituellement.

III-5. Les bases de calculs :

Les bases gaussiennes ont, par contre, une assez mauvaise représentation des orbitales atomiques de Hartree-Fock à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). [13] Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes, on utilise donc des fonctions bi exponentielles. La base construite sur ce type de fonction est dite base Double Zeta (DZ). Qui sont des fonctions largement répandues en chimie quantique, car le produit de deux gaussiennes centrées en deux points différents peut s'écrire à l'aide d'une seule gaussienne centrée en un point situé sur le segment de ces deux points. Ainsi, toutes les intégrales électroniques se ramènent à une somme d'intégrales mono centriques qui se calculent aisément. On utilise souvent une base où chaque orbitale de Slater (STO) est développée en utilisant trois gaussiennes d'où sa dénomination de STO-3G appelée base minimale.

Il existe bon nombre de base de gaussiens possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs [14].

Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valences y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour représenter les orbitales 2p. Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La

dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31 et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G(d). la base 6-31 ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31 ou 6-31G(p, d) signifie qu'un jeu de fonction p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

Quant aux fonctions diffuses, celles-ci sont utile pour décrire des régions très éloignées du noyau, on ajoute un jeu de fonctions (généralement p ou d) avec un faible exposant α . Elles sont par exemple importantes pour décrire les interactions faibles inter moléculaires (ex : liaisons hydrogènes entre deux molécules).

L'utilisation des calculs *ab initio* nous permet d'augmenter la qualité des résultats en augmentant le niveau des calculs ou la qualité de la base de fonctions.

La seule limitation dans le cas *ab initio* étant naturellement liée au temps requis pour effectuer de tels calculs.

III-6.Méthodes Semi-empiriques :

L'ensemble de ces méthodes utilise le formalisme Hartree-Fock dans le cadre de la théorie LCAO. Elles conduisent en conséquence aux équations de Roothan. Parmi ces méthodes, les plus connues sont dénommées : CNDO, INDO, MINDO et MNDOO. Elles ont toutes en commun un point essentiel qui est de négliger un certain nombre de termes biélectronique contenus dans l'opérateur de Fock, ces termes (intégrales) sont négligés, simplifiés ou approchés en corrélant les résultats à des données expérimentales. Cette approximation est dite d'annulation, partielle ou totale du recouvrement diatomique différentiel.

CNDO [15-16] Complete Neglect of Differential Overlap, comme son nom l'indique, toutes les intégrales possédant un recouvrement différentiel sont négligés.

INDO [17-18]] Neglect of Differential Diatomic Overlap; où l'intégral d'échange est conservée.

MINDO [19-20] Minimum Neglect of Differential Overlap; la paramétrisation est faite de façon à reproduire les enthalpies de formation expérimentales, mais elle ne tient pas compte du recouvrement différentiel monocentrique.

MINDO corrige ce défaut en ne négligeant que le recouvrement différentiel diatomique, cependant elle présente un défaut au niveau de la reproduction de la liaison hydrogène, une autre méthode de calcul a été développée dans laquelle toutes ces erreurs sont corrigées.

D'autres méthodes semi-empiriques existent telles que : SINDO1, INDO/S, CNDO/S (paramètre pour des spectres électroniques) et la ZINDOR.

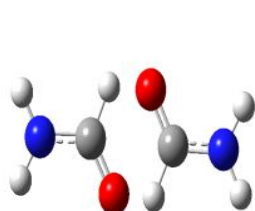
Les méthodes semi-empiriques offrent la possibilité de traiter des systèmes relativement gros en un temps de calcul moindre comparé avec celui de la méthode *ab-initio*.

III-7. Rappels sur la Spectroscopie infrarouge :

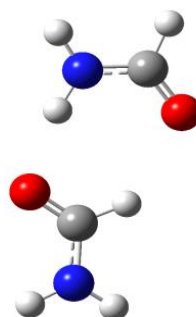
Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer. Ceci a pour effet de modifier les distance interatomique (vibration de valence ou d'élongation) ainsi que les angles de valence (vibrations de déformation). Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge est compris entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules[21].

VI-1. Résultats et Discussion:

Dans ce chapitre sont reportés les résultats sur le calcul des fréquences de vibration du dimère 1 et du dimère 2 calculés à l'aide du logiciel Gaussian03. Nous commençons d'abord par optimiser la géométrie du monomère du formamide, puis on dimérise par liaison hydrogène. Nous calculons l'énergie d'optimisation de la molécule pour chaque niveau de calcul. Ensuite on lance un calcul (HF, MP2 et DFT) sur le dimère. Il faut noter que pour chaque méthode nous avons utilisé trois types de fonctions de base (6-31G, 6-31Gd, 6-31Gd+).



Dimère 1



Dimère 2

VI -2. Résultats obtenus pour le dimère 1 :

Tableau 1 : Energies obtenu pour le dimère 1

Base utilisées	Energies (kcal/mole)		
	HF	MP2	DFT
6-31G	-211783.93	-237194.86	-250597.37
6-31Gd	-236881.82	-243753.32	-250659.62
6-31Gd+	-236941.83	-243774.36	-250676.03

Dans le tableau 1 sont représentées les énergies calculées avec les trois types de méthodes. D'après le tableau 1 la méthode de calcul qui donne la géométrie la plus stable, c'est à dire celle qui possède la plus basse énergie est celle qui est obtenue par la DFT avec une base 6-31Gd+ (-250676,03 Kcal/mole). Les valeurs des fréquences du dimère 1 avec la DFT/6-31Gd+ sont donnés dans le tableau 2 et ont été calculées sur la géométrie obtenue par la DFT/6-31Gd+ et une fonctionnelle B3LYP. Il faut noter que toutes les fréquences ont été multipliées par un facteur d'échelle égale à

0.96. Ce facteur d'échelle permet de corriger les erreurs sur les fréquences dues aux approximations faites par les méthodes *ab initio* (corrélation électroniques).

Tableau2 : les fréquences de vibration du dimère1

Fréquence	Intensité
143.146934	14.2624
199.74927	0.6456
384.86189	41.3493
492.993186	0.6691
609.156002	12.4763
668.697596	6.9672
685.582674	0.7066
823.167184	11.5204
915.015766	106.982
947.324742	30.167
1118.25	45.682
1216.51684	30.1685
1331.75126	1.4846
1528.720542	757.766
1544.10942	241.644
1596.60256	405.9
1689.46204	459.587
1970.89326	349.905
3771.82246	63.6093
3778.194	14.3933
3959.21134	3.5475
3960.71228	70.4535

Dans le tableau 2 sont reportées les fréquences de vibrations du dimère 1

Dans le tableau 3 sont comparés les fréquences de vibrations calculées à l'aide de la méthode DFT et une base 6-31Gd+ avec les résultats expérimentaux de la référence [22].

Tableau 3 : comparaison entre les fréquences obtenue par le calcul théorique et les résultats expérimentaux pour le dimère 1.

Les liaisons (Dimère 1)	Fréquences	
	Expérimental [22]	théorique
CO stretch	1698 cm ⁻¹	1596 cm ⁻¹
NH ₂ scissoring	1628 cm ⁻¹	1528cm ⁻¹ et 1544cm ⁻¹
CH bending	1386 cm ⁻¹	1331 cm ⁻¹
CN stretch	1334 cm ⁻¹	1216 cm ⁻¹
NH ₂ antisymétrique	3372 cm ⁻¹	3959 cm ⁻¹
NH ₂ symétrique	3179 cm ⁻¹	3778 cm ⁻¹

VI -3. Résultats obtenus pour le dimère 2 :

Tableau 4 : Energies en Kcal/mole obtenues pour le dimère 2

Type de base	HF	MP2	DFT
6-31G	-237028.71	-243711.29	-250813.16
6-31Gd	-237121.01	-243932.96	-250875.89
6-31Gd+	-237134.84	-243983.17	-250890.48

Dans le tableau 4 sont représentées les énergies calculées avec les trois méthodes. D'après ces résultats la méthode de calcul qui donne la géométrie la plus stable est celle obtenue par la DFT/6-31Gd+ (**-250890.48**).

Tableau 5 : fréquence de vibration du dimère 2

Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité
57,25211	27.6478
97,13338	22.0682
118,5931	0.3359
129,7836	0.5179
161,2228	33.7154
183,1515	43.7169
304,5735	250.186
449,4301	157.081
574,8421	30.0397
611,6549	7.3055
657,8372	16.333
817,2897	54.0916
1039,933	5.9085
1069,286	2.3811
1078,162	4.2501
1092,923	0.5839
1284,586	171.532
1323,402	102.885
1415,824	14.9827
1436,191	29.8652
1630,637	41.2602
1653,33	17.2517
1740,226	155.405
1776,119	755.616
2966,742	144.477
3036,988	17.4373
3343,21	558.802
3553,123	39.5497
3642,94	77.9285
3684,201	47.4221

Dans le tableau 6 sont comparées les fréquences de vibrations calculées à l'aide de la méthode DFT/6-31Gd+ avec les résultats expérimentaux de la référence [23].

Tableau 6 : comparaison entre les fréquences obtenue par le calcul théorique et les résultats expérimentaux pour le dimère 2

Les liaisons (Dimère 2)	Expérimental [22]	théorique
CO strech	1711 cm^{-1}	1740 cm^{-1}
NH ₂ scissoring	1621 cm^{-1}	1630 cm^{-1} et 1653 cm^{-1}
CH bending	1390 cm^{-1}	1415 cm^{-1}
CN strech	1330 cm^{-1}	1284 cm^{-1} et 1323 cm^{-1}
NH ₂ symétrique	3298 cm^{-1}	3343 cm^{-1} et 3553 cm^{-1}
NH ₂ antisymétrique	3374 cm^{-1}	3684 cm^{-1}

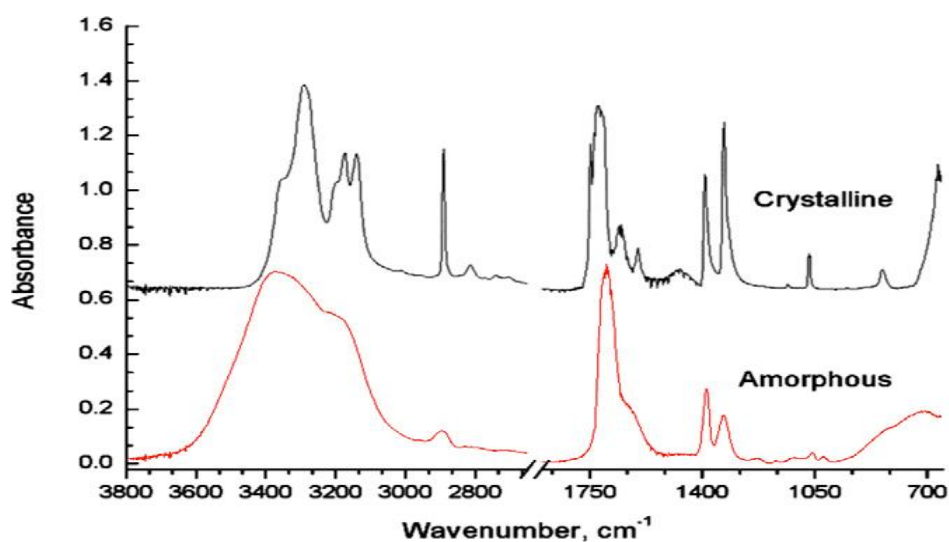


Figure : Spectres expérimentaux de la référence [22].

Nous avons dans ce travail étudié deux formes de dimères du formamide dans le but de reproduire les fréquences de vibration des deux molécules. L'objectif principal de ce travail a été de démontrer comment, par la simulation numérique à travers un programme basé sur des méthodes *ab initio*, on peut obtenir la structure électronique de systèmes moléculaires simple et reproduire les spectres infrarouges. Trois niveaux de calculs ont été utilisés avec trois bases de fonctions. Les trois méthodes sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger, mais chacune utilise une approximation dans le traitement des électrons.

Les résultats montrent que dans le cas des deux dimères la DFT donne des résultats en accord avec l'expérience. Ceci est probablement due au fait que la théorie de DFT prend en compte les corrélations électroniques, contrairement à la méthode Hartree Fock. Le choix de la base est aussi très important, dans notre cas plus on prend une grande base et plus les calculs sont plus précis. Dans notre travail la base 6-31Gd+ conduit à des fréquences de vibration qui sont proches de l'expérience. Les écarts observés sont dus aux couplages anharmoniques des modes de vibrations qui sont négligés dans nos calculs.

Pour obtenir de meilleurs résultats il serait intéressant de faire une dynamique moléculaire *ab initio* pour tenir compte des effets de température.

Référence

- [1] F. Jansen, "Introduction to Computational Chemistry", John Wiley and sons, Inc. New York. 1999.
- [2] B. Siva Raman, B.N. Raja Sekhar, B.G.Nair, V.Hatode, N.J.Mason
- [3] D.Bockelèe-Morvan, D.C Lis, JE Wink, D.Despois, J.Crovisier, R.Bachiller. Et al. A&A 353(2000) 1101
- [4] D.T.Halfan, V.Ilyushin, L.M.Ziurys, APJ 743(2011)60.
- [5] Jane B. Reece, Lisa A. Urry, Michael L. Cain, Steven A. Wasserman, Peter V. Minorsky, Robert B. Jackson, *Cambell Biology*, 9ème edition, Chapitre 3 ([ISBN 978-0321558237](#))
- [6] Doucet, J.P. Weber, J. Computer-aided molecular design : Theory and application, Academic Press, London, 266, 1996.
- [7] F. Jansen, "Introduction to Computational Chemistry", John Wiley and sons, Inc. New York. 1999.
- [8]] E. Schrodinger, Ann. Phys, 79,361, 1926.
- [9] M. Born .R. Oppenheimer. Ann. Physis. 84. 457, (1927).
- [10] Y. Jean F. Volatron, « les orbitales moléculaires en chimie ».49.80(1991).
- [11] Y. Jean F. Volatron, « les orbitales moléculaires en chimie ».49.80(1991).
- [12] C.Cohen-Tanoudji, B.Diu, F.Laloe, Mécanique quantique. Hermann Ed.p1374(1973).
- [13] J.A.Pople, D. L. Beveredge, Approximate Molecular Orbital Theory Mc. Graw Hill. New .York .N.Y 1970.
- [14] J.A.Pople,D. L. Beverage, Approximate Molecular Orbital Theory M.C. Graw Hill. New .York .N.Y 1970.
- [15] Complete Neglect of Differentiel Overlap, comme son nom l'indique, toutes les intégrales possédant un recouvrement différentiel sont négligés.
- [16] Complete Neglect of Différentiel Overlap, comme son nom l'indique, toutes les intégrales possédant un recouvrement différentiel sont négligés.

- [17] C.C.J.Roothaan, Rev.Mod. Phys.23.69 (1951).
- [18] C.C.J.Roothaan, Rev.Mod. Phys.23.69 (1951).
- [19] J.A. Pople, G.A.Segal, J. Chem. Phys, 43, S136 , 1965;44,389, 1996.
- [20] J.A. Pople, D.L Beveredge, P.A. Dobosh,J. Chem. Phys .47.2026. 1967
- [21] C. T. Kirk, Phys. Rev. B **38**, 1255 (1988).
- [22] B.Sivaraman Et al./ spectrochimica Act Part A: molecular and biomolecular spectroscopy
105 (2013) 238-44