

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère De L'enseignement Supérieur
Et De La Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar-El-Oued
Faculté Des Sciences et de la Technologie
Département : Sciences de la matière
Filière : Physique

N° d'ordre :
N° de série :

MEMOIRE

Présentée Pour l'obtention du Diplôme de Master en Physique Appliquée :

Rayonnement et Energie

Par: Djedei Asma

Intitulé

**Conformation Moléculaire et Modes de
Vibration Internes Calculés par DFT du
Dichloromésitylène**

Soutenue le : 10 / 03 / 2016

Devant le jury composé de :

Président:	Dilmi Samia	MCB	Université d'El-Oued
Examineur:	Largot Hanane	MAA	Université d'El-Oued
Examineur:	Khelef Abdelhamid	MCB	Université d'El-Oued
Rapporteur:	Zeroual Soria	MCB	Université d'El-Oued

Année Universitaire: 2015/2016

Remerciements

Je tiens à remercier tout premièrement Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donné durant toutes ces longues années.

Ainsi, Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements à mon encadreur

Soria Zeroual pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire et qui n'a pas cessé de me donner ses conseils.

Mes remerciements vont également à tous les membres de jury qui ont accepté de juger mon travail, le début de la présidente de la Commission Dilmí Samia, aussi examinateurs Khelef Abdelhamid et Largot Hanane.

Mes remerciements sont destinés aussi à toute ma famille, et tous mes amis pour leur aide et leur soutien, et spécialement ma sœur Ouafa pour son soutien matériel et moral.

** Djedei Asma*

Dédicace

Je dédie ce travail à:

*Ma très chère mère et mon père qui se sont sacrifiés
tout au long.*

Mes frères et mes sœurs.

Toute la famille Djedei.

Tous mes amis.

Et tous ceux qui me sont chers.

** Djedei Asma*

Table des matières

Table des figures	I
Liste des tableaux	II
Nomenclature	III
Introduction générale	8

Chapitre I : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

Introduction.....	13
I-1-Généralités.....	13
I-1-1- L'équation de Schrödinger.....	13
I-1-2- Approximation de Born-Oppenheimer.....	14
I-1-3- Approximation de Hartree.....	16
I-1-4- Approximation de Hartree-Fock (HF).....	17
I-2- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	20
I-2-1-Les équations de Kohn-Sham.....	22
I-2-2-Fonctionnelle d'échange et corrélation.....	25
I-2-2-1-L'approximation de la densité Locale (LDA).....	25
I-2-2-2-Approximation de Gradient généralisé (GGA).....	26
I-2-2-3- Fonctionnelles « hybrides ».....	26
I-3-Pseudo-potentiels.....	27
I-4-Optimisation de géométrie.....	28
I-5-Fréquences de vibration.....	28
I-6-Succès et limites de la DFT.....	29
Conclusion.....	30

Chapitre II : Techniques expérimentales : Spectroscopie IR et Raman

Introduction.....	32
II-1- Spectroscopie infrarouge (IR).....	32
II-1-1-Le rayonnement électromagnétique.....	32
II-1-2-Niveaux d'énergie d'une molécule.....	34

II-1-3- Principe de la spectroscopie infrarouge.....	36
II-1-4- Molécule diatomique.....	37
II-1-5- Molécules polyatomiques.....	40
II-1-6-Modes vibrationnels.....	41
II-1-6-1- Mode d'élongation (stretching).....	41
II-1-6-2- Mode de torsion ou cisaillement (bending).....	42
II-1-6-3- Mode de rotation ou balancement (rocking).....	42
II-1-7- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	42
II-1-7-1- Principe de la technique.....	43
II-1-7-2- Interféromètre de Michelson.....	45
II-1-7-3- Transformée de Fourier.....	46
II-1-7-4- Spectre FT- IR.....	47
II-1-8- Dispositif expérimental.....	48
II-2-La diffusion Raman.....	49
II-2-1-Principe de l'effet Raman.....	49
II-2-2 Théorie de l'effet Raman.....	51
II-2-3-Transitions permises et interdites – règles de sélection.....	55
II-2-4-Dispositif expérimental.....	56
Conclusion.....	58

Chapitre III : Conformation moléculaire et modes de vibration du DCIM calculés par DFT

Introduction.....	60
III-1-Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) du dichloromésitylène (DCIM).....	61
III-1-1-Description de la conformation moléculaire calculée C_s	61
III-1-2-Calcul les modes de vibrations à partir de la DFT du DCIM.....	67
III-2- Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT avec les résultats expérimentaux du dichloromésitylène (DCIM).....	71
III-3- Visualisation de quelques modes de vibration.....	72
Conclusion.....	75
Conclusion générale.....	77
Références.....	79
Annexe.....	86

Table des figures

Figure (II-1):	Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique.....	34
Figure (II-2):	Valeurs respectives des contributions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles d'une molécule.....	36
Figure (II-3):	Le diagramme de Jablonski.....	37
Figure (II-4):	Molécule diatomique lié à un ressort.....	38
Figure (II-5):	Modes de vibration.....	41
Figure (II-6):	Modes d'élongation.....	41
Figure (II-7):	Mode torsion et cisaillement.....	42
Figure (II-8):	Mode de balancement et rotation pure.....	42
Figure (II-9):	Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier..	44
Figure (II-10):	Interféromètre de Michelson.....	46
Figure (II-11):	Configuration optique du spectrophotomètre EQUINOX 55.....	48
Figure (II-12):	Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman . ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser , ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.....	49
Figure (II-13):	Spectre Raman de CCl_4 excité par une radiation laser avec $\lambda = 488 \text{ nm}$ et $\nu = 20492 \text{ cm}^{-1}$	51
Figure (II-14):	Présentation du spectromètre Raman HR800.....	57
Figure(III-1):	Conformation moléculaire de la molécule du dichloromésitylène (DCIM) obtenue à partir de la DFT (MPW1PW91/ Lanl2DZ).....	62
Figure(III-2):	Spectres IR et Raman de la molécule DCIM calculés.....	68
Figure(III-3):	Spectre IR du dichloromésitylène.....	69
Figure(III-4):	a, b, c Mouvements de torsion des trois groupements méthyle.....	74
Figure(III-5):	Déformation dans le plan du au mouvement :(a) des deux chlore, (b) des carbones du cycle.....	75

Liste des tableaux

Tableau(III-1):	Longueurs de liaison en (Å) calculées pour la molécule DCIM en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.....	63
Tableau(III-2):	Angles de liaison ($^{\circ}$) calculés pour la molécule du DCIM, en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.....	64
Tableau(III-3):	Angles de torsion en ($^{\circ}$) calculés pour la molécule du DCIM, en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.....	65
Tableau(III-4):	Coordonnées atomiques calculées de la molécule DCIM.....	67
Tableau(III-5):	Fréquences calculées par DFT (MPW1PW91/Lanl2DZ) et expérimentales vues en infrarouge.....	70

Nomenclature

Lettres latines

H	L'opérateur hamiltonien du système.
r_i	Les variables décrivant les électrons.
R_j	Les variables décrivant les noyaux.
E	L'énergie de l'état fondamental, ou quantum d'énergie [J].
m	La masse de électron.
M	La masse de noyau.
Z_α	Le charge de noyau α .
Z_β	Le charge de noyau β .
H_{el}	L'Hamiltonien électronique.
E_H	L'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree.
E_x	L'énergie coulombienne d'interaction électron-électron , ou l'énergie de Hartree.
e	La charge de électron.
V	Le potentiel extérieur.
$n(r)$	La densité électronique.
C	Constante.
T	L'énergie cinétique des électrons.
V_{ee}	Potentiel l'interaction électron-électron.
F_{Hk}	Fonctionnelles de la densité de Hohenberg et Kohn.
T_s	L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.
V_{xc}	Potentiel d'échange-corrélation.
V_{eff}	Le potentiel effectif.
E_{xc}	L'énergie d'échange-corrélation.
$3N$	Degrés de liberté.
c	La vitesse de la lumière [$m.s^{-1}$].

h	La constante de Planck [J.s].
E_{totale}	L'énergie totale.
E_e	L'énergie des électrons.
E_v	L'énergie vibrationnelle.
E_r	L'énergie rotationnel.
k	Constante de force.
r_e	Distance entre deux masses.
v	Le nombre quantique de vibration.
t	Le temps.
f	La fréquence.
$x(t)$	Le signal dans le domaine temporel.
$X(f)$	Le signal dans le domaine fréquentiel.
T	Transmittance.
A	L'absorption.
I	L'intensité transmise.
I_0	L'intensité incidente.
d	L'épaisseur de l'échantillon [cm].
\vec{P}	Le moment dipolaire induit par le champ électrique.
\vec{E}	Champ électrique.
\vec{E}_0	L'amplitude du champ électrique.
Q	La coordonnée de vibration.
$R_{v'}$	Le moment de transition.
v'	Le niveau vibrationnel.

Symboles grecs

ψ	La fonction d'onde.
$\chi(R)$	La fonction d'onde nucléaire.
ϕ	La fonction d'onde électronique.
Ω_i	L'énergie potentielle de l'électron.
ε_{xc}	L'énergie d'échange-corrélation par électron.
ν	La fréquence [Hz , s ⁻¹].
λ	La longueur d'onde [m].
$\bar{\nu}, \sigma$	Le nombre d'onde [m ⁻¹].
ν_{comb}	La fréquence de la bande de combinaison.
α	Nombre entier, le coefficient d'absorption de l'échantillon [cm ⁻¹], la polarisabilité.
β	Nombre entier.
$\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$	Le tenseur de polarisabilité de la molécule.
ν_0	La fréquence du photon.
$\overset{\rightarrow}{\mu}$	Le moment dipolaire.

Acronymes

DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.
HF	Hartree-Fock.
LDA	Approximation de la Densité Locale.
GGA	Approximation de Gradient Généralisé.
B3LYP	La fonctionnelle hybride ou gradient corrigé de Becke de Lee Yang et Parr .

PBE	Perdew, Burke et Ernzerhof.
BO	Born-Oppenheimer.
TDDFT	Dépendant du Temps dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.
DCIM	Dichloromésitylène.
IR	Infrarouge.
FT-IR	Infrarouge à Transformée de Fourier.
LIRS	Laser Injection Rejection System.
Me	Méthyle.

Introduction générale

Introduction générale

La physique du solide a connu dans les cinquante dernières années un essor impressionnant par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus rapides, plus précises, permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Ceci a permis la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, dans les nouvelles technologies, mais aussi de mieux comprendre l'organisation de la matière au sein de structures formées d'atomes ordonnés, à l'échelle atomique [1].

La résolution des problèmes quantiques constitués par les systèmes physiques de différentes natures (atomes, molécules ou solides) et traités dans la branche de la matière condensée est réalisée sur la base d'une application des concepts de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations simplificatrices (mais rigoureuses) de manière à permettre une description microscopique des propriétés et des phénomènes de l'état fondamental des systèmes en question, à travers leurs mouvements électroniques. En fait, le traitement exact des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au problème du nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et rendant leur résolution exacte une tâche quasiment impossible à réaliser. Le calcul de l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, chaque particule interagit avec toutes les autres particules. De plus, l'interaction Coulombienne est de longue portée et écrantée, en raison de fortes corrélations entre les électrons.

L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble [2].

L'une des techniques adoptées pour surmonter ce type de problèmes cruciaux est le recours à des approximations des systèmes réels complexes par des systèmes voisins de moindre complexité, des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de manière à mieux les concorder avec les

données expérimentales. La seule difficulté susceptible d'être soulevée est celle liée au choix approprié des approximations à mettre en œuvre ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à appliquer, des choix entièrement dépendant de la nature des problèmes à résoudre [3, 4].

Afin d'élucider les propriétés structurales et les comportements conformationnels d'une molécule, les calculs de mécanique quantique sont très importants. Parce que l'interprétation des résultats expérimentaux repose sur la stabilité conformationnelle [5]; ils se sont avérés un outil essentiel pour l'interprétation des résultats expérimentaux et la prévision des spectres de vibration [6,7].

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, elle est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps [8].

Au cours de ces trente dernières années, la DFT a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes post HF[9].

C'est une méthode très efficace pour le calcul des conformations moléculaires, et des fréquences de vibration pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude [2].

D'autre part les techniques expérimentales les plus couramment utilisées pour étudier le comportement des molécules sont la résonance magnétique nucléaire (RMN) et les spectroscopies infrarouge (IR) et Raman. Bien que ces techniques aient leurs avantages et inconvénients, elles fournissent des données complémentaires.

Dans le cas de molécules avec des groupes méthyle entourés par un atome substituant lourd (Cl, Br, ou I), une difficulté apparaît dans l'attribution des

fréquences de torsion du Me, car ils apparaissent dans la même gamme de fréquence que les vibrations du réseau et quelques modes internes.

Plusieurs travaux nous sommes particulièrement intéressés, ces dernières années, par l'étude des benzènes polysubstitués, en particulier les halogénomésitylènes où la substitution est la même sur les deux cotés d'un groupement méthyle ; Ces molécules se distinguent à la fois par leurs haute symétrie et par l'existence d'un éclatement tunnel important indiquant que les groupements méthyle sont peu gênés dans leurs réorientation [10]. Dans cette étude, nous avons entrepris une étude théorique par DFT en utilisant la chaîne de programmes GAUSSIAN03 [11] en plus d'une étude expérimentale par spectroscopie IR du dichloromésitylène.

L'objectif est de déterminer la conformation moléculaire du dichloromésitylène (DCIM) par la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et d'examiner les modes de vibration internes dans ce composé.

La structure de ce composé n'est pas encore déterminée par diffraction des rayons X à cause d'une part de la difficulté à obtenir des monocristaux et d'autre part de la présence d'un changement de phase à la température ambiante.

Ce travail s'articule autour de trois chapitres :

Dans le premier chapitre nous présentons des notions théoriques sur les méthodes utilisées pour la résolution des problèmes à plusieurs corps en mécanique quantique, et en particulier la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Le deuxième chapitre porte essentiellement sur le principe des spectroscopies IR et Raman.

Dans le troisième chapitre nous présentons les différents résultats du calcul théorique par DFT en les comparants avec les résultats expérimentaux de la spectroscopie IR.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

Chapitre I

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT

Introduction

Depuis l'avènement de la mécanique quantique, la description d'un système de particules en interactions (ou problème à N corps) a fait l'objet d'incessantes recherches, qui sont d'une importance extrême lorsque l'on veut décrire le plus fidèlement la structure électronique d'un solide.

Le problème à N corps n'admettant pas de solution analytique, plusieurs méthodes ont été proposées afin de résoudre l'équation de Schrödinger.

Dans ce chapitre, nous allons développer les outils théoriques qui nous ont permis de mener l'étude de la conformation moléculaire et spectroscopique de notre composé, nous commençons par décrire brièvement l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, par la suite nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité.

I-1-Généralités

I-1-1- L'équation de Schrödinger

Considérons un système matériel constitué par n électrons et N noyaux atomiques. Toute l'information est contenue dans la fonction d'onde, dont l'évolution est régie par l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathbf{H}\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \mathbf{E}\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) \quad (\text{I.1})$$

H est l'opérateur hamiltonien du système, $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\})$ est la fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble $\{\mathbf{r}_i\}$ contient les variables décrivant les électrons et $\{\mathbf{R}_j\}$ celles décrivant les noyaux, E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\})$. L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^n (-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m) + \sum_{\alpha=1}^N (-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2 / 2M_{\alpha}) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N (z_{\alpha} k e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|) \quad (I.2)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} (k e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} (z_{\alpha} z_{\beta} k e^2 / |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|), \mathbf{H} = \mathbf{H}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \mathbf{H}_N$$

Les deux premiers termes désignent respectivement les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et celle des noyaux et les trois termes suivants sont respectivement les opérateurs d'énergie d'interaction électrons-noyaux, l'énergie d'interaction électrons-électrons et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux . m et M sont les masses des électrons et des noyaux respectivement, Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β [12].

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[\sum_{i=1}^n (-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m) + \sum_{\alpha=1}^N (-\hbar^2 \nabla_{\alpha}^2 / 2M_{\alpha}) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N (z_{\alpha} k e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|) + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} (k e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} (z_{\alpha} z_{\beta} k e^2 / |\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n) \quad (I.3)$$

$$= \mathbf{E} \Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_n)$$

Il n'est cependant pas possible de résoudre rigoureusement une telle équation, des approximations donc ont dû être introduites afin de pouvoir résoudre cette équation de façon approchée. On commence par la première approximation, celle de Born-Oppenheimer [13].

I-1-2- Approximation de Born-Oppenheimer

L'équation (I.3) peut être simplifiée du fait que la masse des électrons est trop faible (négligeable) devant celle des noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont considérés comme se déplaçant

dans un potentiel créé par des noyaux fixes. Par conséquent il est possible de considérer les noyaux comme ponctuels et les traiter de manière classique, c'est l'approximation adiabatique dite de Born Oppenheimer [12]. L'Hamiltonien décrit dans l'équation (I.3) peut être simplifié, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante mais qu'on peut la rendre nulle par un choix convenable de l'origine [14]. L'Hamiltonien électronique H_{el} s'écrit sous la forme :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^n (-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N (z_{\alpha} k e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|) + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} (k e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (I.4)$$

La fonction d'onde s'écrit sous la forme suivante :

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \chi(\mathbf{R}) \phi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}) \quad (I.5)$$

Où $\chi(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire et $\phi(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\})$ la fonction d'onde électronique correspondant aux positions $\{\mathbf{R}_j\}$ des noyaux fixes, ou les positions \mathbf{R} sont des paramètres fixés. Si on remplace les équations (I.4) et (I.5) dans l'équation (I.3), on obtient:

$$H_{el} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (I.6)$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux:

$$\mathbf{E} = E_{el}(\mathbf{R}) + E_{nucl} \quad (I.7)$$

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, elle sépare le mouvement des électrons de celui des noyaux.

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe car l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique sauf dans des cas très simple

comme celui de l'atome d'hydrogène. Par conséquent, des approximations supplémentaires sont nécessaires.

I-1-3- Approximation de Hartree

La complexité de résoudre l'équation (I.6) est due aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en n équations électroniques.

Dans l'approximation de Hartree [15], On considère les électrons comme indépendants, donc chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons; désignant par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [14] :

$$\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \dots \phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{I.8})$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons du cristal peut être mise sous la forme d'une somme des termes d'énergie Ω_i .

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} (\mathbf{k}e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{I.9})$$

L'Hamiltonien électronique s'écrit sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} H_{el} &= \sum_{i=1}^n (-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m) - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N (z_{\alpha} \mathbf{k}e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|) + \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} (\mathbf{k}e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \\ &= \sum_{i=1}^n (-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m) + \sum_{i=1}^n \Omega_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\alpha=1}^N z_{\alpha} \mathbf{k}e^2 / |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}| \right) = \sum_{i=1}^n H_i \end{aligned} \quad (\text{I.10})$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(\mathbf{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement. L'équation de Schrödinger à un électron s'écrit de la forme suivante:

$$(-\hbar^2/2m)\nabla^2\phi_i(\mathbf{r}) + [1/2\sum_{i\neq j}|\Phi_j(\mathbf{r}_j)|^2 ke^2/r_{ij}]\phi_i(\mathbf{r}) + [\sum_{\alpha=1}^N(Z_\alpha ke^2/|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}_\alpha|)]\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.11})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron et le second représente le potentiel que subit l'électron (potentiel de Hartree), le troisième terme est le potentiel créé par les noyaux.

I-1-4- Approximation de Hartree-Fock (HF)

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [16] a montré que la fonction d'onde de Hartree (I.8) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ par un déterminant de Slater [14].

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = 1/\sqrt{n!} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(r_n) & \dots & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.12})$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde monoélectroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétriques

par rapport à l'échange. En utilisant ce déterminant, nous trouvons l'expression de l'énergie suivante :

$$E = \int \Phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) [(-\hbar^2 \nabla_i^2 / 2m) + U_i(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{R}_j, \dots)] \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Phi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) (e^2 / r_{ij}) \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) d\mathbf{r} \quad (\text{I.13})$$

Notons que la première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant de l'équation de Hartree, le deuxième terme contient des intégrales d'échange qui n'existent pas dans l'équation de Hartree.

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \Phi^*(\mathbf{r}_1, \dots) (e^2 / r_{ij}) \Phi(\mathbf{r}_1, \dots) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{kl} (-1)^{k+l} \int \Phi_k^*(\mathbf{r}_i) \Phi_l^*(\mathbf{r}_j) (e^2 / r_{ij}) \Phi_k(\mathbf{r}_j) \Phi_l(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (\text{I.14})$$

Lorsque ($k = l$) nous retrouvons l'énergie d'interaction électrostatique moyenne de Hartree E_H , et lorsque ($k \neq l$) nous obtenons l'énergie d'échange E_x .

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int [(\int \Phi_k^*(\mathbf{r}_i) \Phi_l^*(\mathbf{r}_j) \Phi_k(\mathbf{r}_i) \Phi_l(\mathbf{r}_j)) / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|] d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (\text{I.15})$$

$$E_x = \frac{1}{2} \sum_{k,l} \int [(\int \Phi_k^*(\mathbf{r}_i) \Phi_l^*(\mathbf{r}_j) \Phi_k(\mathbf{r}_j) \Phi_l(\mathbf{r}_i)) / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|] d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j \quad (\text{I.16})$$

On voit donc que l'hamiltonien mono-électronique contient un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre électrons (terme de Hartree) et un terme purement quantique (terme d'échange) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. Ainsi chaque électron est entouré par un trou d'échange qui maintient les autres électrons à une certaine distance, ce qui diminue la répulsion coulombienne qui est une fonction décroissante de la distance entre particules ayant une charge de même signe. L'approximation d'Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un seul corps,

dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien monoélectronique de façon autocohérente: à partir d'un ensemble d'états initiaux.

Pour cela on procède de la façon suivante:

1- On suppose une distribution spatiale des noyaux , ce qui détermine l'énergie d'interaction entre noyaux ainsi que le potentiel de Hartree en tout point de l'espace.

2- On résout de façon cohérente les équations monoélectroniques (I.6).

. Pour cela on choisit une base initiale d'orbitales , généralement des orbitales atomiques ou ondes planes. A l'aide de cette base, on calcule les potentiels d'interactions $V_H(r)$ et $V_X(r)$ que l'on introduit dans les équations monoélectroniques.

. On réitère la procédure jusqu'à ce que l'on obtienne un jeu de fonctions monoélectroniques ainsi que les valeurs propres qui n'évoluent plus (valeurs stationnaires).

3- On calcule alors l'énergie totale du système d'atomes et l'on ajuste la distribution spatiale des noyaux de façon à minimiser cette énergie totale.

Cette méthode, qui est assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant ϕ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de densité est souvent utilisée car elle simplifie considérablement et de manière étonnante les calculs.

I-2- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) s'est donné pour objectif de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Beaucoup de livres sont consacré à expliquer la théorie de la fonctionnelle de la densité [17, 18, 19]. Cette théorie repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés en 1964 par Hohenberg et Kohn [20].

Note: Dans cette partie, toutes les équations sont écrites en unités atomiques (u.a.), c'est-à-dire avec $\hbar = m = e = 1$, m étant la masse de l'électron et e la charge élémentaire (un électron a donc une charge égale à -1).

*Théorème 1 :

Deux potentiels extérieurs $V(r)$ et $V'(r)$ tels que $V \neq V' + C$, ou C est une constante, ne peuvent conduire à la même densité $n(r)$ pour l'état fondamental. Ce théorème peut être démontré à l'aide du principe variationnel, en considérant un état fondamental non dégénéré, l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} + \mathbf{V}_{ee} \quad (\text{I.17})$$

\mathbf{T} et \mathbf{V}_{ee} sont l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron respectivement. \mathbf{V} est le potentiel extérieur (l'interaction ions-électrons dans ce cas), considérons qu'il existe un potentiel différent \mathbf{V}' ne peuvent pas conduire à la génération de la même densité $n(r)$, l'Hamiltonien pour le nouveau potentiel serait:

$$\mathbf{H}' = \mathbf{T} + \mathbf{V}' + \mathbf{V}_{ee} \quad (\text{I.18})$$

Si ψ et ψ' sont les fonctions d'onde de l'état fondamental associée a l'Hamiltonien H et H' respectivement. D'après le principe variationnel on peut écrire :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle = \langle \psi' | H' + V - V' | \psi' \rangle \quad (I.19)$$

$$E < E' + \int n'(r)[v(r) - v'(r)] dr \quad (I.20)$$

D'autre part on peut écrire aussi :

$$E' = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle = \langle \psi | H + V - V' | \psi \rangle \quad (I.21)$$

$$E' < E + \int n(r)[v'(r) - v(r)] dr \quad (I.22)$$

L'addition de (I.20) et (I.22) en supposant que $n(r) = n'(r)$ conduit à la contradiction $E + E' < E + E'$. Par conséquent, il existe une seule densité électronique pour l'état fondamental. D'après ce théorème la variable de base n'est plus nécessairement la fonction d'onde; la variable de base est désormais la densité électronique $n(r)$ qui décrit complètement l'état fondamental et toute ses propriétés, ceci conduit a la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

*Théorème 2 :

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité $F_{HK}[n]$ indépendante du potentiel extérieur V , qui peut être formellement définie par :

$$F_{HK}[n] = \langle \psi[n] | T + V_{ee} | \psi[n] \rangle = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (I.23)$$

Ou T , V_{ee} et ψ représentent respectivement l'opérateur d'énergie cinétique, l'opérateur d'interaction électron-électron et la fonction d'onde associée à l'état fondamental. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelles de la densité, qui s'écrit :

$$\mathbf{E}[\mathbf{n}] = \mathbf{F}_{\text{HK}}[\mathbf{n}] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) \quad (\text{I.24})$$

Le terme $\int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})$ représente l'interaction noyaux-électrons.

La fonctionnelle $E[\mathbf{n}]$ est minimale lorsque $n(\mathbf{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental, cette propriété est aussi connue sous le nom du principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Assertion importante, puisqu'elle permet, en connaissant la fonctionnelle, de déterminer la densité $n(\mathbf{r})$ associée à l'état fondamental de n'importe quel système.

I-2-1-Les équations de Kohn-Sham

Malheureusement, le théorème de Hohenberg-Kohn ne nous dit pas comment construire l'application $n(\mathbf{r}) \rightarrow \psi[\mathbf{n}]$, qui permet de déterminer la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\mathbf{n}]$ et reste donc d'un intérêt limité. Après une quarantaine d'année d'effort, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham [21] qui s'est imposé, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange-corrélation ; elle comporte deux étapes:

***Premièrement :**

$$\mathbf{T}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \mathbf{T}_s[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + (\mathbf{T}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] - \mathbf{T}_s[\mathbf{n}(\mathbf{r})]) \quad (\text{I.25})$$

Où $T_s[\mathbf{n}(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $n(\mathbf{r})$, on sait en revanche la calculer en réintroduisant une description orbitale [22].

$$\mathbf{T}_s[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \sum_i^n \int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) [-\nabla^2/2] \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.26})$$

***Deuxièmement :**

$$\mathbf{V}_{ee}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = \mathbf{E}_H[\mathbf{n}(\mathbf{r})] + (\mathbf{V}_{ee}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] - \mathbf{E}_H[\mathbf{n}(\mathbf{r})]) \quad (\text{I.27})$$

$E_H[n(\mathbf{r})]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron , ou encore l'énergie de Hartree qui s'écrit :

$$E_H[n(\mathbf{r})] = 1/2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) \quad (\text{I.28})$$

Finalement , $F_{HK}[n(\mathbf{r})]$ se sépare en trois parties :

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{I.29})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \{V_{ee}[n(\mathbf{r})]-E_H[n(\mathbf{r})]\} + \{T[n(\mathbf{r})]-T_s[n(\mathbf{r})]\} \quad (\text{I.30})$$

$E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ comprend la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

Donc la fonctionnelle de la densité définie par l'équation (I.24) s'écrit comme :

$$E[n(\mathbf{r})] = T_s[n(\mathbf{r})] + 1/2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' (n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}') / |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{I.31})$$

En appliquant le principe variationnel à cette fonctionnelle on trouve :

$$\partial E[n(\mathbf{r})] / \partial n(\mathbf{r}) = \partial T_s[n(\mathbf{r})] / \partial n(\mathbf{r}) + \int (n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)d\mathbf{r}' + v(\mathbf{r}) + \partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]/\partial n(\mathbf{r}) \quad (\text{I.32})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre un ensemble d'équations appelées équations de Kohn –Sham.

$$[-\nabla^2/2 + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'(n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) + \partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]/\partial n(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.33})$$

Ces équations diffèrent des équations de Hartree par le terme

$\partial E_{xc}[n(\mathbf{r})]/\partial n(\mathbf{r}) = V_{xc}(\mathbf{r})$, encore appelé potentiel d'échange-corrélation . On peut encore réécrire ces équations sous la forme:

$$[-\nabla^2/2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.34})$$

avec :

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}'(n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.35})$$

et

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.36})$$

L'énergie de l'état fondamental est, donc donnée par:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint (n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int V_{\text{xc}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})] \quad (\text{I.37})$$

L'équation (I.34) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effective défini en (I.35). Ces équations doivent être résolues de façon itérative et permettent d'établir une correspondance entre le problème à N électrons interagissant et évoluant dans un potentiel extérieur V et le problème fictif beaucoup plus simple de N électrons n'interagissant pas et évoluant dans un potentiel effectif V_{eff} . Par construction, la densité du système fictif est la même que la densité associée à l'état fondamental du problème réel. D'un point de vue pratique on part d'un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$, on calcule les fonctions $\psi_i(\mathbf{r})$ en résolvant l'équation (I.34), on en déduit la densité $n(\mathbf{r})$ à partir de l'équation (I.36), puis un nouveau potentiel effectif à partir de l'équation (I.35), qui est en général différent du potentiel d'entrée. Ce procédé est itéré jusqu'à ce que l'autocoherence soit atteinte (V_{eff} ne varie plus). En principe, si l'expression exacte de $E_{\text{xc}}[n]$ était connue, la densité $n(\mathbf{r})$ et l'énergie totale E seraient exactes.

Malheureusement, comme il est impossible de donner une expression de $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ il est indispensable de recourir à une approximation pour définir la fonctionnelle $E_{\text{xc}}[n(\mathbf{r})]$ [23].

I-2-2-Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale [24]. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de ce mémoire.

I-2-2-1-L'approximation de la densité Locale (LDA)

Afin d'obtenir une bonne approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[n]$, Kohn et Sham proposait dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA). Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire [23] :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (I.38)$$

Où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$. En d'autres termes, on postule qu'autour de chaque point \mathbf{r} , on peut remplacer le système réel par un gaz homogène d'électrons de densité $n(\mathbf{r})$.

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système inhomogène en utilisant, sur des portions infinitésimales, les résultats d'un gaz homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation est raisonnable pour des systèmes faiblement inhomogènes, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une bonne description des propriétés de l'état fondamental, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines [25].

I-2-2-2-Approximation de Gradient généralisé (GGA)

La plupart des corrections apportées à la LDA sont nées de l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité $n(\mathbf{r})$ à travers son gradient $\nabla n(\mathbf{r})$, dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système.

L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients qui s'écrivent de la forme générale suivante [26]:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (I.39)$$

Les différentes GGA qui existent diffèrent l'une de l'autre par le choix de la fonctionnelle $\varepsilon(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ [27].

La fonctionnelle d'échange corrélation reste la seule approximation liée à la DFT, mais d'autres approximations sont nécessaires pour l'étude du système.

I-2-2-3- Fonctionnelles « hybrides »

La troisième génération de fonctionnelles est celle des fonctionnelles «hybrides», basées sur le formalisme de la connexion adiabatique [28]. Il s'agit d'utiliser tout ou une partie de l'échange Hartree-Fock dans le formalisme Kohn-Sham. La formule de la connexion adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange HF à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham.

L'utilisation de la partie d'échange HF associée aux fonctionnelles GGA fournit des résultats comparables à ceux de l'approximation des gradients généralisés. La première fonctionnelle de ce type a été proposée par Becke, et contient 50 % d'échange HF; c'est la fonctionnelle « half and half » [29]. La fonctionnelle hybride actuellement la plus utilisée est celle connue sous l'acronyme B3LYP [30].

Pour la partie échange, elle contient les fonctionnelles d'échange locale, d'échange de Becke et d'échange HF. Pour la partie corrélation elle utilise les

fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_{xc}^{HF} - \epsilon_x^D) + a_x(E_x^{B88} - \epsilon_x^D) + a_c(E_c^{LYP} - E_c^{VWN}) \quad (I.40)$$

Où E_{xc}^{B88} est la fonctionnelle d'échange, aussi de type gradient corrigé de Becke.

Les valeurs suivantes pour les trois paramètres $a_0 = 0.20$, $a_x = 0.72$ et $a_c = 0.81$ ont été déterminées par optimisation des énergies d'atomisation, énergies d'ionisation, affinités électroniques ou protoniques d'un ensemble de molécules tests. Ces paramètres peuvent également être considérés comme des paramètres variationnels.

Enfin, de nouveaux travaux sont entrepris afin de développer de nouvelles fonctionnelles ab initio sans paramètres, citons la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [31], qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique [32].

I-3-Pseudo-potentiels

L'état fondamental électronique d'un système quelconque peut être décrit par les différentes méthodes décrites dans ce chapitre. Mais le problème qui se pose est que les calculs deviennent de plus en plus coûteux au fur et à mesure que le nombre et la taille des atomes augmentent, à cause de l'augmentation du nombre d'électrons. Or, dans l'écrasante majorité des cas, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les propriétés intéressantes des systèmes étudiés, par exemple dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et demeurent inchangés par rapport à la situation dans l'atome isolé. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation des cœurs gelés [33].

Ainsi le nombre d'électrons à traiter explicitement est nettement plus faible que le nombre réel d'électrons et des « gros » systèmes deviennent accessibles aux calculs.

Les interactions entre les électrons de valence et les cœurs atomiques ioniques sont représentées par un pseudo-potentiel. Par construction, un pseudo-potentiel doit être additif : d'une part, il doit pouvoir être obtenu à partir de calculs sur l'atome, et d'autre part, le potentiel total doit être la somme des pseudo-potentiels lorsque plusieurs atomes sont en présence. Il doit également être transférable, c'est-à-dire qu'on doit pouvoir utiliser le même pseudo-potentiel atomique dans des environnements chimiques différents. La plupart des pseudo-potentiels sont construits à partir de calculs sur l'atome impliquant tous les électrons.

I-4-Optimisation de géométrie

L'ensemble des conformations R des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination de $U(R)$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface BO. La connaissance de la fonction d'onde électronique permet de calculer des propriétés telles que le moment dipolaire et la polarisabilité dipolaire statique [34].

I-5-Fréquences de vibration

Une molécule possédant N atomes, a donc $3N$ degrés de liberté, le mouvement global (mouvement externe) de cette molécule est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations de la molécule autour des axes principaux passant par son centre de gravité), si on s'intéresse aux

mouvements internes de la molécule, il reste par conséquent $3N-6$ variables attribués aux mouvements de vibration (on les appelle les modes normaux de vibration), et aussi $3N - 6$ fréquences de vibration calculables . Si la molécule est linéaire, 2 angles suffisent à décrire sa rotation ; il y a donc $3N - 5$ modes normaux de vibration.

La condition $K_i > 0$ impose une fréquence réelle. Si tous les K_i sont positifs , on est alors sur un minimum de la surface de potentiel. Si un K_i est négatif, l'une des fréquences de vibration est imaginaire alors que les $3N - 7$ autres sont réelles. Ainsi lorsque le calcul des fréquences de vibration conduit à une fréquence imaginaire on sait que l'on n'est pas sur un minimum de la surface de potentiel mais sur un point selle, appelé aussi état de transition dans un chemin réactionnel [12].

I-6-Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût , des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (métalliques , ioniques, organo-métalliques , métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires , fréquences de vibration , potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP.

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles

développées spécialement . Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. Une limitation forte est que les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé ci-dessus.

Cependant, des développements récents en utilisant un formalisme dépendant du temps (TDDFT) dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire permettent une description des états excités [35].

Conclusion

Dans ce chapitre quelques méthodes usuelles utilisées ont été présentées pour la résolution des problèmes rencontrés dans les systèmes physiques à N corps ; telle que l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock.

Nous avons concentré notre étude sur La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT Parce qu'il permet avec une grande facilité et un temps de calculs très court par rapport à d'autre méthode comme Hartree-Fock, d'obtenir les propriétés physiques de différents matériaux, par simulations informatique.

Contrairement aux méthodes Hartree-Fock qui expriment l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde (ψ) , les méthodes DFT font apparaître l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$ du système.

Chapitre II

Techniques expérimentales : Spectroscopie IR et Raman

Introduction

Les vibrations des cristaux moléculaires peuvent être divisées en deux groupes : vibrations intramoléculaires et vibrations de réseau. Le premier type de vibrations est principalement dû aux mouvements des atomes de la même molécule, le deuxième type concerne des vibrations dans lesquelles les molécules dans un cristal se meuvent les unes par rapport aux autres comme des corps rigides.

Puisque dans les cristaux moléculaires, les forces entre molécules (forces de Van der Waals et interactions de coulomb) sont plus faibles que celles liant les atomes dans une même molécule, les vibrations de réseau se produisent habituellement avec des fréquences beaucoup plus faibles que celle des vibrations intramoléculaires.

Pour étudier ces vibrations, la spectroscopie optique est une technique de choix en ce qui concerne la rapidité d'acquisition et la simplicité du dispositif, elle utilise les processus d'absorption (IR) ou de diffusion (Raman) de photons par le système.

Ces deux techniques sont complémentaires, elles renseignent dans notre cas sur les modes de vibrations, précisément " les Vibrations interatomiques " du Dichlorométylène (DCIM), les résultats expérimentaux vont être ensuite comparés avec les fréquences de vibration calculées par DFT .

II-1- Spectroscopie infrarouge (IR)

II-1-1-Le rayonnement électromagnétique

Les rayonnements électromagnétiques constituent une forme de transport d'énergie.

Ces rayonnements correspondent à un faisceau de particules de masse nulle appelées photons. Un photon est assimilable à un petit "paquet" d'énergie (appelé quantum d'énergie) auquel est associé une onde électromagnétique [36]. Ce rayonnement présente une double nature, la première nature est ondulatoire caractérisée par son paramètre principal : la fréquence ν , exprimée en Hertz. La

longueur d'onde λ d'un rayonnement est la distance parcourue pendant un cycle complet. Elle est reliée à la fréquence par la formule (II.1) :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (\text{II.1})$$

Avec c la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

La deuxième nature de ce rayonnement est quantique, elle permet la description des interactions énergétiques avec la matière au niveau moléculaire.

Une radiation lumineuse se comporte comme si elle était composée de corpuscules appelés photons [37].

Ces photons possèdent la propriété de transporter une quantité d'énergie finie, liée à la fréquence du rayonnement par l'équation fondamentale de Planck :

$$E = h \nu \quad (\text{II.2})$$

Avec : h = la constante de Planck ($h = 6,626176 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$).

E = quantum d'énergie en J.

ν = fréquence de l'onde en s^{-1} ou Hz et $\nu = c/\lambda$ (c en m.s^{-1} et λ en m) [38].

Le spectre électromagnétique est généralement divisé comme indiqué sur la figure (II-1) en diverses régions en fonction de la longueur d'onde des radiations. Le domaine spectral de l'infrarouge est subdivisé en proche, moyen et lointain infrarouge. Le domaine du moyen infrarouge, allant de 4000 à 400 cm^{-1} représente le domaine de la spectroscopie infrarouge [39].

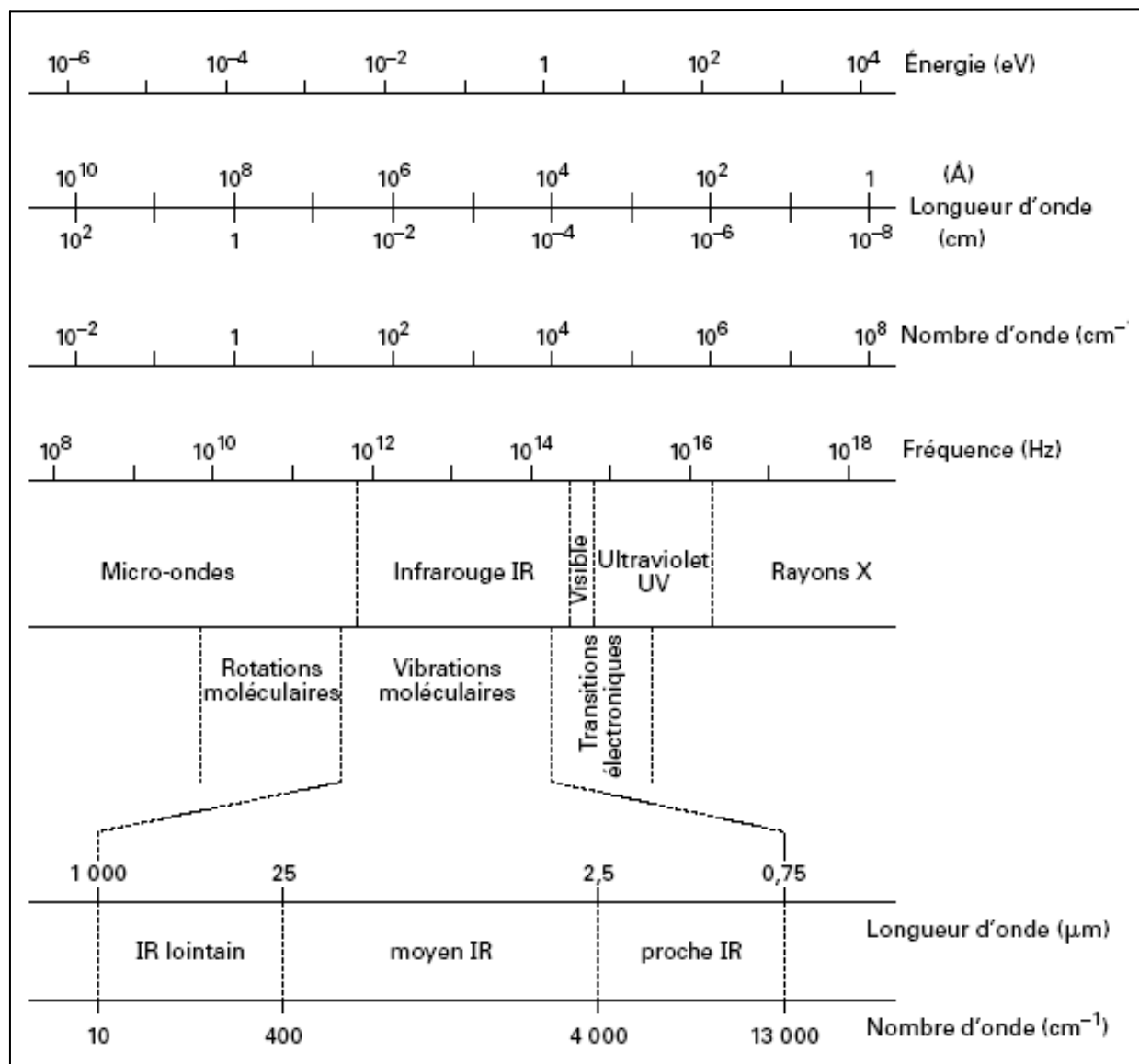


Figure (II-1): Domaines spectraux du rayonnement électromagnétique [36].

II-1-2-Niveaux d'énergie d'une molécule

D'après la mécanique quantique, l'énergie E d'une molécule (à l'exception de son énergie cinétique) est quantifiée (c'est-à-dire qu'elle ne peut pas prendre n'importe quelle valeur) et dépend de la molécule, cette molécule peut schématiquement être considérée comme formée d'atomes dont les électrons assurent la liaison chimique (covalente) [36].

Chaque deux atomes situés aux deux extrémités d'une liaison chimique sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre, avec une fréquence d'oscillation donnée.

S'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence.

L'approximation de Born-Oppenheimer revient à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, bien plus légers, et donc à découpler leurs énergies respectives.

En première approximation, E_{totale} donné par la formule (II.3) peut s'écrire comme la somme d'un terme électronique E_e dû à l'énergie des électrons, d'un terme E_v dû à l'énergie vibrationnelle des noyaux et d'un terme rotationnel E_r dû à la rotation de la molécule :

$$E_{\text{totale}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}} \quad (\text{II.3})$$

Avec $E_e \gg E_v \gg E_r$.

La figure (II-2) donne schématiquement les gammes d'énergie correspondant à ces différentes contributions [40].

L'énergie électronique E_e dépend du nombre d'électrons et de la forme de la molécule.

L'énergie E_v est due aux vibrations des noyaux de la molécule : elle dépend de leurs masses (m et M), et de leur arrangement. Ces vibrations peuvent être appréhendées à partir du modèle de l'oscillateur harmonique, dans lequel deux masses réunies par un ressort représentent de manière satisfaisante une liaison covalente.

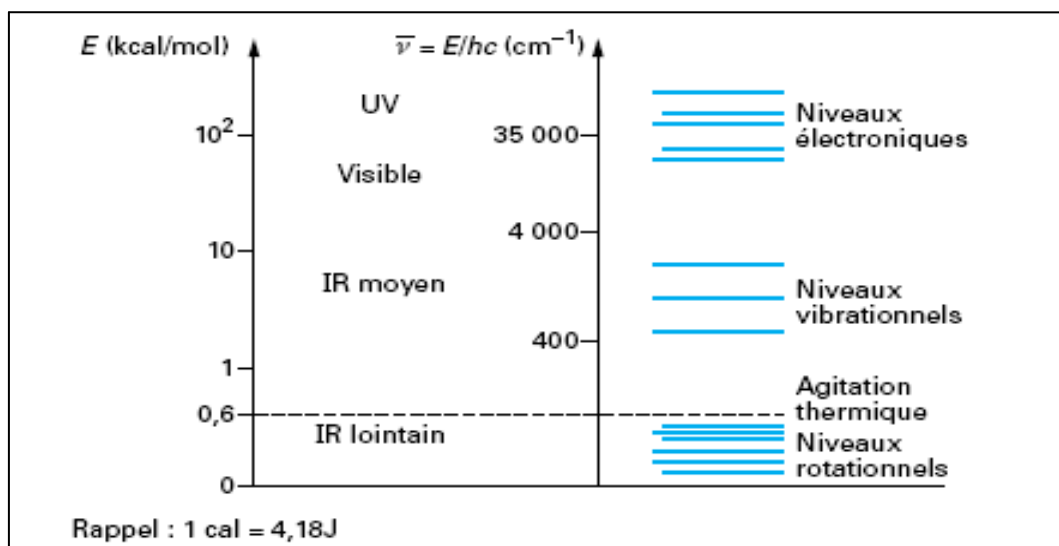


Figure (II-2): Valeurs respectives des contributions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles d'une molécule [36].

II-1-3- Principe de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité.

Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiations à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente. Le concept des niveaux vibrationnels et des niveaux d'énergie concernant les différentes spectroscopies optiques est schématisé par le diagramme de Jablonski {Figure (II-3)}.

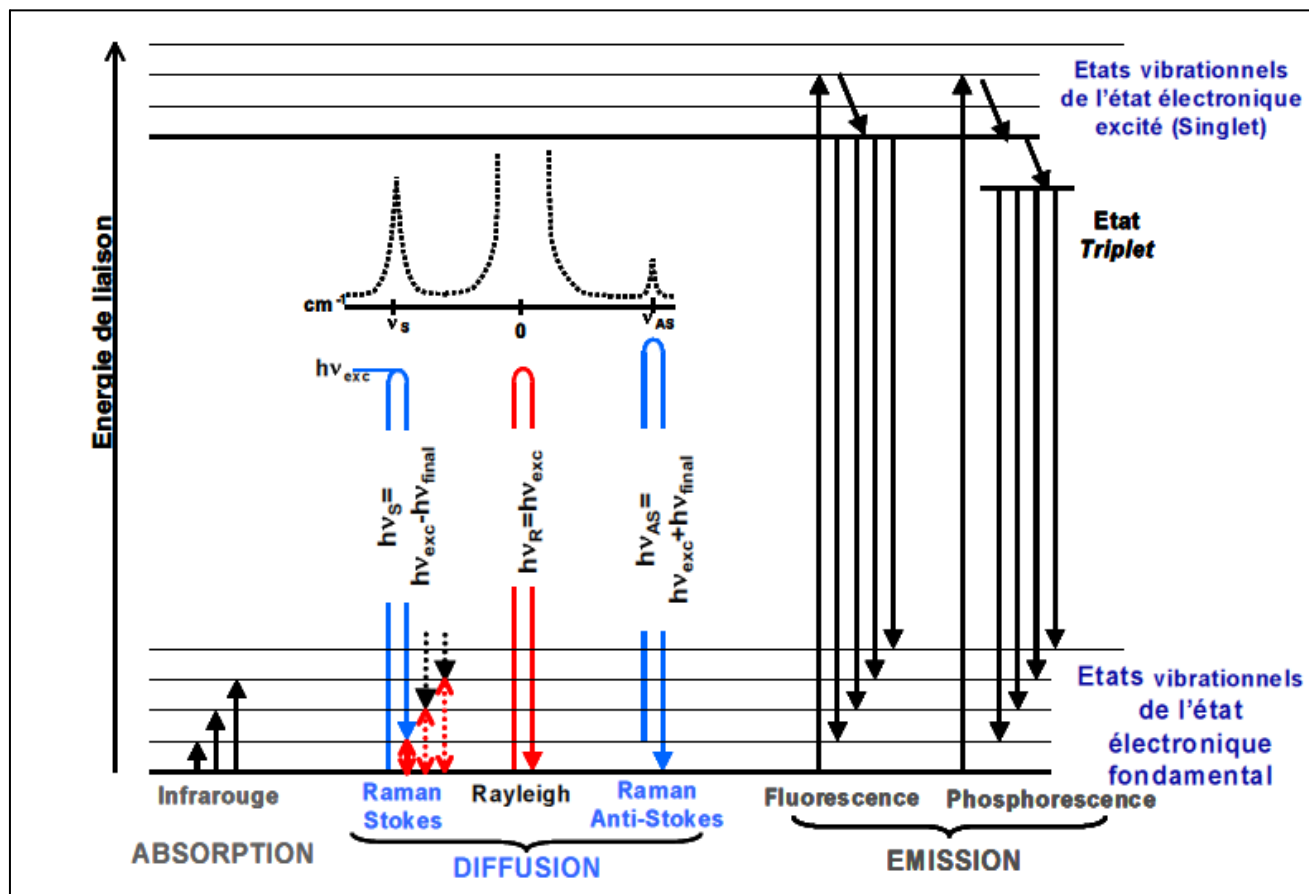


Figure (II-3): Le diagramme de Jablonski[41].

II-1-4- Molécule diatomique

Les molécules diatomiques (H-H , H-Cl , C=O , ...) , ne vibrent que d'une seule façon, ils se déplacent, comme s'ils étaient attachés par un ressort, en se rapprochant et s'éloignant l'un de l'autre : c'est la vibration de valence.

On peut donc représenter une molécule diatomique comme étant constituée de deux masses (m_A et m_B) reliées par un ressort de constante de force k et de longueur r , qui se tend et se détend à une certaine fréquence ν . Le modèle mathématique employé est alors celui du vibreur harmonique. Il se compose de deux masses en équilibre à une certaine distance r_e , toute variation de cette distance x ($x = r - r_e$) génère une force F de rappel proportionnelle à x . (boule accrochée à un ressort).

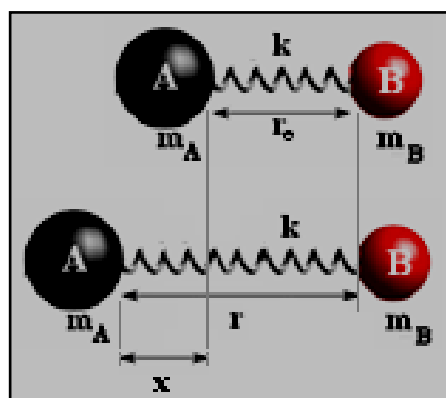


Figure (II-4): Molécule diatomique lié à un ressort[41].

$$F = - k x \quad (\text{II.4})$$

$$F = m \gamma = m (d^2x / dt^2) \quad (\text{II.5})$$

$$k x = - m (d^2x / dt^2) \quad (\text{II.6})$$

C'est l'équation différentielle d'un mouvement en $\cos(t)$, en posant :

$$x = A \cos(2\pi\nu t)$$

On a donc :

$$-\frac{k}{m} A \cos(2\pi\nu t) = -4\pi^2\nu^2 A \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{k}{m} = 4\pi^2\nu^2 \quad (\text{II.8})$$

d'où

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{II.9})$$

La fréquence de vibration ne dépend que des propriétés du système k et m . Il n'y a qu'une fréquence caractéristique d'un système.

Avec deux masses m_1 et m_2 reliées entre elles par un ressort, le calcul équivalent, fait apparaître la masse réduite:

$$\frac{1}{\mu} = (1/m_A) + (1/m_B) = (m_A + m_B)/(m_A \cdot m_B) \quad (\text{II.10})$$

$$\mu = (m_A \cdot m_B) / (m_A + m_B) \quad (\text{II.11})$$

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \longrightarrow \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.12})$$

Le nombre d'onde est donné par la relation :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{II.13})$$

D'où la Loi de Hooke :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{II.14})$$

$$\sigma = \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{II.15})$$

σ : est la fréquence exprimée en nombre d'ondes (cm^{-1}).

La fréquence d'élongation dépend à la fois de la masse des atomes et de la force de la liaison.

Avec la quantification, l'énergie du vibreur se trouve quantifiée selon:

$$E_v = h\nu (v + 1/2) \quad (\text{II.16})$$

v est le nombre quantique de vibration et ν est la fréquence du vibreur qui reste inchangée.

D'où :

$$E_v = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} (v + 1/2) \quad (\text{II.17})$$

II-1-5- Molécules polyatomiques

Dans le cas de molécules polyatomiques, le nombre de liaisons augmente et la géométrie des liaisons se complexifie. D'après la théorie vibrationnelle, une molécule contenant N atomes a $3N-6$ degrés de liberté de vibration et $3N-5$ pour les molécules linéaires.

Cependant, toutes les liaisons inter-atomiques ne sont pas capables d'absorber de l'énergie lumineuse infrarouge, même dans le cas où la fréquence de la lumière est la même que la fréquence propre de la liaison. Seules les liaisons qui présentent un moment électrique dipolaire oscillant sont actives dans l'infrarouge.

A chaque mode correspond une fréquence propre fondamentale et plusieurs autres fréquences associées aux harmoniques. De plus, on observe souvent des interactions entre les modes d'une liaison particulière et ceux d'autres liaisons. Ces interactions se traduisent par l'apparition de bandes combinaison.

De telles bandes apparaissent à des fréquences qui sont elles mêmes des combinaisons linéaires des fréquences des bandes fondamentales. Par exemple, si les fréquences de deux modes formant une combinaison sont représentées par ν_1 et ν_2 , la fréquence de la bande de combinaison ν_{comb} est donnée par :

$$\nu_{\text{comb}} = \alpha \nu_1 + \beta \nu_2 \quad (\text{II.18})$$

où α et β sont des nombres entiers (généralement 1, 2 ou 3).

Ainsi, comme pour les harmoniques, les bandes de combinaison apparaissent à des fréquences plus élevées (c'est-à-dire à des longueurs d'onde inférieures) que les bandes fondamentales [41].

II-1-6-Modes vibrationnels

L'absorption de la radiation infrarouge par la molécule met en jeu deux catégories principales de modes de vibration les modes d'élongation ou étirement et les modes de déformations dans et hors du plan.

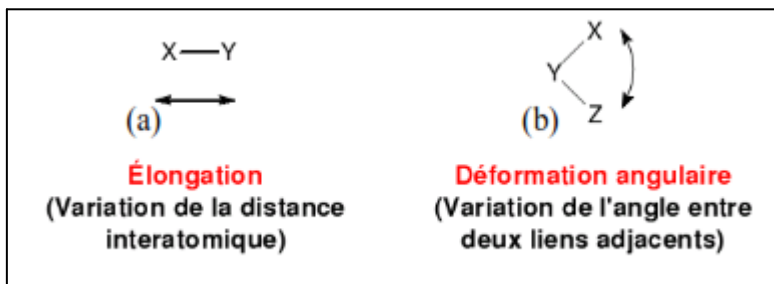


Figure (II-5): Modes des vibrations[42].

Les groupes d'atomes ou au moins de deux atomes qui sont identiques ont deux modes d'élongation et deux modes de déformation angulaire: symétrique et asymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

Dans le cas du groupement méthylène (CH_2), par exemple, ces différents modes vibrationnels sont illustrés par les configurations atomiques suivantes[42]:

II-1-6-1- Mode d'élongation (stretching)

Ce mode de vibration correspond à un déplacement des atomes selon l'axe de la liaison, néanmoins les angles qui forment ces liaisons restent constants. Ce mode est appelé aussi les vibrations de valence, la figure (II-6) représente les deux types (symétrique et antisymétrique) de ce mode.

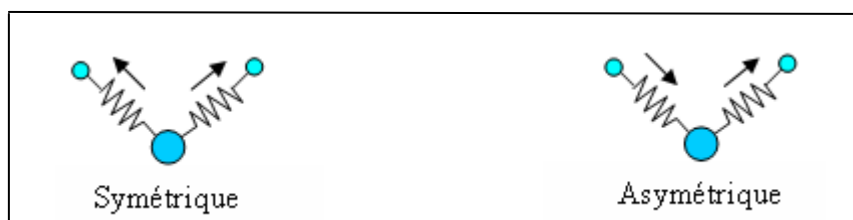


Figure (II-6): Modes d'élongation [43].

II-1-6-2- Mode de torsion ou cisaillement (bending)

Ce mode de vibration correspond à un changement de direction des liaisons, induisant une déformation de l'angle qu'elles font entre elles. La figure (II-7) représente les deux types (torsion et cisaillement) de ce mode.



Figure (II-7): Mode torsion et cisaillement [42].

II-1-6-3- Mode de rotation ou balancement (rocking)

Ce mode de vibration correspond à une oscillation des liaisons autour d'un axe sans déformation de l'angle. La figure (II-8) représente les deux types (balancement et rotation pure) de ce mode.

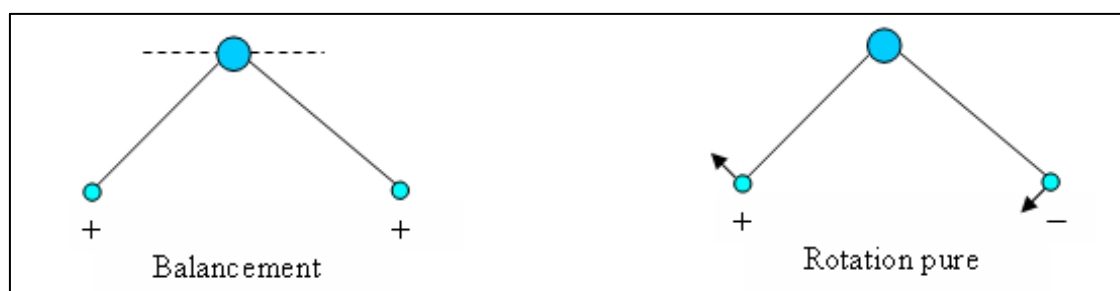


Figure (II-8): Mode de balancement et rotation pure [36].

II-1-7- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge (FT-IR) est une méthode d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements.

Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique du matériau analysé, et par conséquent, de corréler les propriétés physiques du film déposé aux conditions d'élaboration.

Le spectrophotomètre permet d'observer des radiations infrarouges dans la gamme $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ [44].

La technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé et permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tous types d'échantillons, quel que soit leur état physique [45].

II-1-7-1- Principe de la technique

Le principe de base de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier {Figure (II-9)} est relativement simple : Le rayonnement électromagnétique provenant d'une source infrarouge est focalisé sur l'interféromètre de Michelson au niveau de la séparatrice, il est converti en un faisceau dont l'énergie est modulée en fonction du temps. Cette modulation est caractéristique du spectre de fréquence initial de la source.

Après l'absorption du rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé, le signal enregistré par le détecteur se présente sous la forme d'un interférogramme.

Ce dernier est reconverti numériquement par la transformée de Fourier en un spectre de fréquences.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette molécule va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise pour les longueurs

d'ondes auxquelles le matériau absorbe [46]. Le domaine infrarouge pour les nombres d'ondes compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (soit des longueurs d'ondes comprises entre 2.5 et $25\text{ }\mu\text{m}$ ou des fréquences comprises entre 120 et 12 THz) correspond au domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est reliée à l'intensité de l'absorption.

Toutes les vibrations des molécules ne donnent pas lieu à une absorption, cela dépend de la géométrie de la molécule et de ses symétries. La position de ces bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée correspond un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. Pour interpréter les bandes observées, il faut se référer aux différents modes de vibration donnant lieu à une résonance [47].

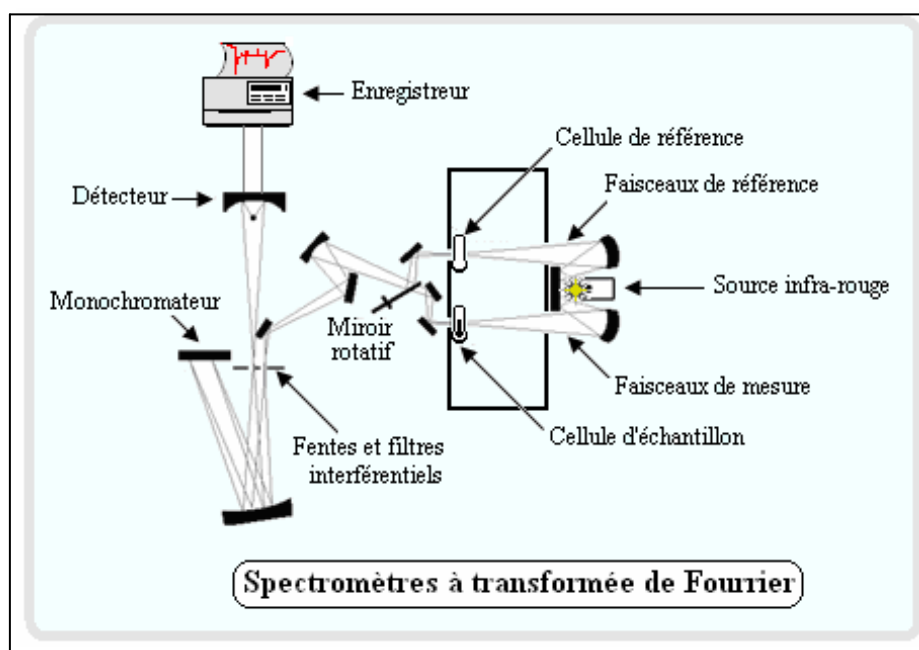


Figure (II-9): Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier[41].

II-1-7-2- Interféromètre de Michelson

L'interféromètre de Michelson qui est au cœur de la plupart des appareils à infrarouge à transformée de Fourier cet équipement remplace maintenant très avantageusement le spectromètre traditionnel à monochromateur pour le domaine infrarouge lointain (jusqu'à 10 cm^{-1}), bien qu'il ne soit généralement pas conçu pour permettre directement une étude en double faisceau. Les études sont possibles en transmission et en réflexion, mais imposent une mise sous vide préalable de l'optique.

Comme le point important est de produire une différence de marche entre les deux faisceaux, bien des variantes ont été adoptées pour la spectrométrie infrarouge[48].

L'interféromètre de Michelson {Figure (II-10)} est constitué de deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. Un miroir est mobile alors que l'autre miroir est fixe. Les miroirs sont séparés par une séparatrice (lame semi-réfléchissante) inclinée de 45° par rapport à la direction de propagation du faisceau incident est placée au centre du montage.

Dans le domaine spectral MIR (moyen infrarouge), la séparatrice est constituée d'une lampe support en KBr et d'un film mince en germanium. Car les matériaux optiques habituellement utilisés dans le visible sont opaques dans le moyen infrarouge [36].

Lorsque la radiation atteint la séparatrice à partir d'une source ponctuelle, 50% de cette radiation est réfléchi sur la séparatrice en direction du miroir fixe et 50% est transmise [49]. Les deux faisceaux sont ensuite réfléchis à la surface des deux miroirs et repartent vers la séparatrice où ils se recombinent et interfèrent.

On crée une différence de chemin optique entre les deux faisceaux, ce qui induit une apparition d'interférences constructives ou destructives suivant la position du miroir mobile par rapport au miroir fixe [50]. C'est ce déplacement du miroir mobile qui permet de balayer toute la gamme de longueur d'onde [38]. Le faisceau

résultant traverse ensuite l'échantillon pour atteindre finalement le détecteur pour être transformé en signal électrique.

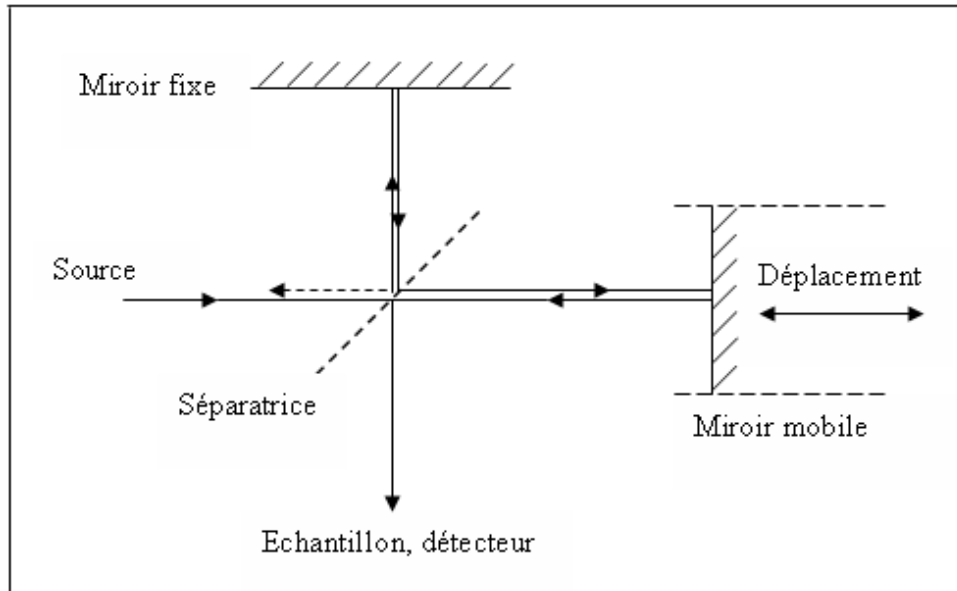


Figure (II-10): Interféromètre de Michelson [46].

II-1-7-3- Transformée de Fourier

La transformation de Fourier est un processus mathématique permettant de décomposer un interférogramme (signal complexe, fonction de temps mais pas forcément périodique) en une somme de signaux simple de fréquences connue donc périodique.

La fréquence et l'amplitude de ces signaux sont calculées à partir des données de l'interférogramme.

En quelques secondes, l'interférogramme est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner le spectre entier de l'échantillon.

La transformée de Fourier est représentée par la fonction suivante :

$$\mathbf{X}(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{x}(t) e^{-i2\pi ft} dt \quad (\text{II.19})$$

Où t représente le temps, f la fréquence, $x(t)$ le signal dans le domaine temporel et $X(f)$ le signal dans le domaine fréquentiel [36].

II-1-7-4- Spectre FT- IR

En spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT- IR), l'échantillon soumis à un balayage par un spectre infrarouge. L'intensité absorbée par celui-ci variera donc en fonction de la nature des éléments et des liaisons chimiques qui le composent.

Les spectres obtenus représentent pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmises. Ce rapport est appelé transmittance T . à partir de la transmittance on détermine l'absorbance A puis l'absorption. L'intensité transmise à travers l'échantillon est définie par la formule suivante :

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad (\text{II.20})$$

Avec : I l'intensité transmise, I_0 l'intensité incidente, α le coefficient d'absorption de l'échantillon (cm^{-1}), d l'épaisseur de l'échantillon (cm).

La transmittance T est donnée par la formule suivante :

$$T = I / I_0 \quad (\text{II.21})$$

L'absorbance A est définie par la relation ci-dessous :

$$A = \text{Log} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{II.22})$$

En, abscisse, la position de l'absorption IR est en générale présentée en nombre d'onde (σ) qui est relié à la longueur d'onde (λ) de la radiation par :

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = 10^4 / \lambda(\mu\text{m}) \quad (\text{II.23})$$

II-2-La diffusion Raman

L'effet Raman est à la base du développement de méthodes de spectrométrie Raman. Les sources de lumière laser, particulièrement bien adaptées à l'excitation de l'effet Raman, ont été à l'origine de progrès techniques très importants, en permettant par exemple l'analyse d'échantillons microscopiques, et des mesures en des temps très courts.

II-2-1-Principe de l'effet Raman

Lorsqu'on soumet un milieu (gaz, liquide, solide) à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique) [51].

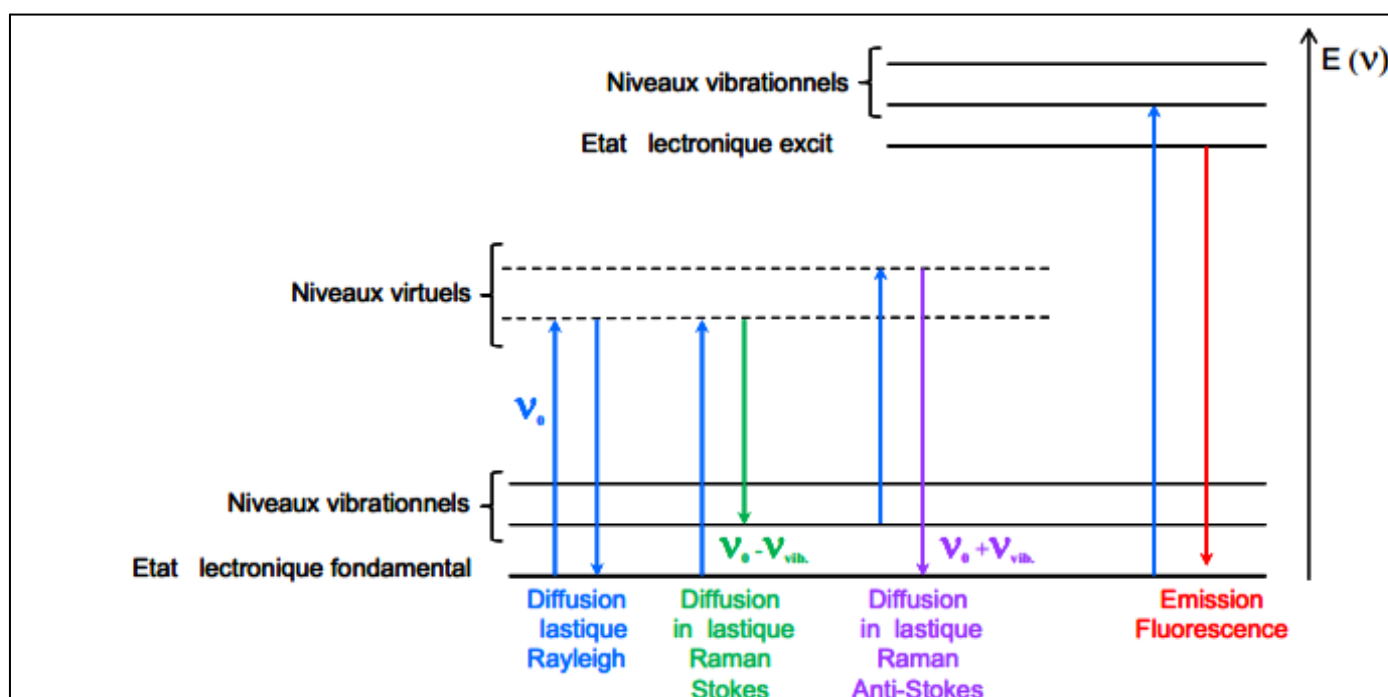


Figure (II-12): Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse Raman. ν_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, ν_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée [52].

En spectroscopie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau. Porté à un niveau énergétique virtuel par une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il réémet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la :

- **diffusion Rayleigh :**

La radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, pour une fraction beaucoup moins importante du faisceau incident, la diffusion est inélastique et correspond à un échange d'énergie entre le rayonnement et la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les :

- **radiations Stokes (ou anti-Stokes) :**

La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. L'ensemble des radiations diffusées, analysées par un spectromètre, forme le spectre Raman de l'échantillon. Bien que celui-ci paraisse symétrique sur l'échelle des fréquences de part et d'autre de la radiation Rayleigh, on constate que les intensités décroissent rapidement du côté anti-Stokes {exemple : spectre CCl_4 , figure(II-13)}, si bien que l'on n'utilise habituellement que la partie Stokes du spectre.

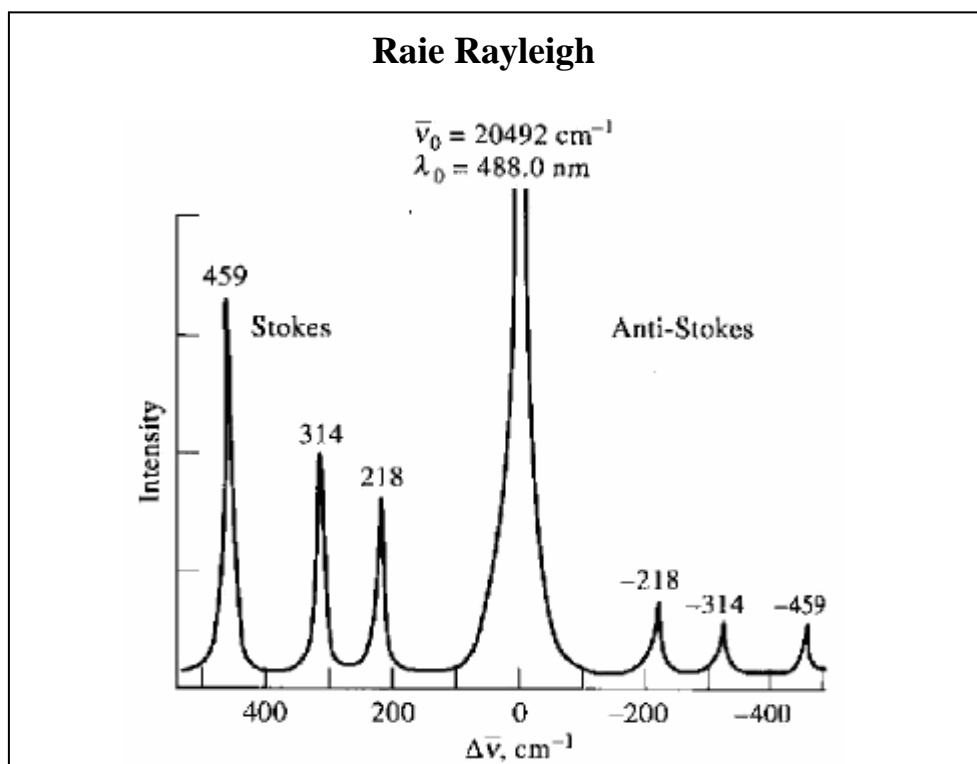


Figure (II-13): Spectre Raman de CCl_4 excité par une radiation laser avec $\lambda = 488 \text{ nm}$ et $\nu = 20492 \text{ cm}^{-1}$ [53].

Les nombres au dessus des pics correspondent aux déplacements Raman $\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_s - \bar{\nu}_0 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_0$ étant la fréquence de la raie Stokes.

L'effet Raman est très faible, de 4 à 8 ordres de grandeur plus faible que la diffusion élastique (diffusion Rayleigh) [53].

II-2-2 Théorie de l'effet Raman

En 1928, le physicien indien C.V. Raman [53] découvrit que la longueur d'onde d'une petite fraction de la lumière diffusée différait (en plus ou en moins) de celle émise par une source monochromatique et, de plus, que la variation de la longueur d'onde dépendait de la structure des molécules responsables de cet effet. Il reçut le Prix Nobel en 1930 pour la découverte de l'effet Raman et son exploration systématique.

La théorie de la diffusion Raman nous montre que le phénomène résulte du même type de transitions vibrationnelles et rotationnelles quantifiées que celles rencontrées en spectroscopie infrarouge [54].

Pour expliquer l'effet Raman, deux approches théoriques sont généralement utilisées, une approche classique et une approche quantique.

Ainsi lorsqu'une molécule est placée dans un champ électrique, son nuage électronique se déplace relativement au noyau chargé positivement. La molécule présente donc un moment électrique dipolaire. Dans le cas où le champ électrique est faible, le moment dipolaire induit \vec{P} est proportionnel au champ électrique \vec{E} .

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad (\text{II.24})$$

Si l'on projette sur les axes $oxyz$ d'un trièdre direct, il vient :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{II.25})$$

où $\vec{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité de la molécule. On peut se rappeler que la polarisabilité représente la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se déformer sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

Un photon peut être considéré soit comme une particule, soit comme une onde (dualité onde - corpuscule). Soit \vec{E} le vecteur du champ électrique associé à l'onde électromagnétique du photon :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (\text{II.26})$$

Où \vec{E}_0 est l'amplitude du champ électrique, t le temps et ν_0 la fréquence du photon.

Lorsque ce photon interagit avec une molécule, le moment dipolaire qu'il induit oscille à la même fréquence ν_0 . Ce moment dipolaire induit va émettre un photon à la même fréquence (ν_0), c'est la diffusion Rayleigh.

Pour chaque liaison moléculaire vibrant à une fréquence particulière ν , on peut écrire :

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (\text{II.27})$$

Q représente la variation de la position du centre de masse de la molécule par rapport à la position d'équilibre (coordonnée normale).

Si les mouvements de la molécule entraînent une variation de la polarisabilité et si on suppose que ces variations sont de faible amplitude, on admet que :

Le tenseur de polarisabilité dépend de la position des électrons qui tournent autour du noyau.

Si la position est caractérisée par la coordonnée Q , la position ne reste pas constante au cours du temps parce que la molécule vibre; la variation du tenseur de polarisabilité se traduit donc par :

$$\vec{\alpha} = \vec{\alpha}_0 + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q. \quad (\text{II.28})$$

Le moment dipolaire induit s'écrit alors :

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E} + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot Q \cdot \vec{E} \quad (\text{II.29})$$

Il est fonction de la coordonnée normale. Le dipôle oscillant induit par une excitation monochromatique réémet un rayonnement électromagnétique polychromatique.

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot \vec{Q}_0 \cdot \vec{E}_0 [\cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t)] \quad (\text{II.30})$$

Or on sait que :

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)] \quad (\text{II.31})$$

Donc on peut réécrire l'équation précédente :

$$\vec{P} = \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_{Q=0} \cdot \vec{Q}_0 \cdot \vec{E}_0 [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t] \quad (\text{II.32})$$

On voit donc que pour un mode normal de vibration de fréquence ν ; le dipôle induit donne naissance à trois émissions différentes :

Le premier terme de l'équation décrit l'oscillation du dipôle générée par la diffusion Rayleigh, tandis que le second terme décrit les oscillations de dipôle générées par la diffusion Raman. La diffusion Raman contient 2 composantes, une à la fréquence $(\nu_0 + \nu)$ dite diffusion anti-Stokes (gain d'énergie pour le photon) et une à la fréquence $(\nu_0 - \nu)$ dite diffusion Stokes (Perte d'énergie pour le photon). Ces deux composantes ont une énergie fixe $(\pm \nu)$ par rapport à la longueur d'onde d'excitation. Cette énergie est propre à chaque molécule.

La mécanique classique de la diffusion Raman explique bien l'existence ou l'absence de raies (règles de sélection) de part et d'autre du pic de diffusion Rayleigh dont l'écart avec ce pic central est égal aux fréquences de vibration de la molécule. Par contre, ce modèle ne reproduit pas les intensités relatives des raies

Stokes et Anti-Stokes que seul le traitement par la mécanique quantique permet d'obtenir.

II-2-3-Transitions permises et interdites – règles de sélection

Pour décrire le phénomène de diffusion, le langage employé a été celui de la mécanique classique. Pour continuer cette étude, il faut maintenant utiliser le langage de la mécanique quantique en appliquant le principe d'équivalence :

Les règles de sélection sont obtenues en évaluant le moment de transition :

$$\mathbf{R}_{v v'} = \left(\int \psi_v^* \boldsymbol{\alpha} \psi_{v'} d\mathbf{Q} \right) \mathbf{E}_0 \quad (\text{II.33})$$

v et v' sont les niveaux vibrationnels.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la polarisabilité α peut être développée selon la série de Taylor :

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_0 + \left[\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial \mathbf{Q}} \right]_{\mathbf{Q}=0} \mathbf{Q} \quad (\text{II.34})$$

Le moment de transition prend alors la forme :

$$\mathbf{R}_{v v'} = \boldsymbol{\alpha}_0 \mathbf{E}_0 \int \psi_v \psi_{v'} d\mathbf{Q} + \left[\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial \mathbf{Q}} \right]_{\mathbf{Q}=0} \mathbf{E}_0 \int \psi_v \mathbf{Q} \psi_{v'} d\mathbf{Q} \quad (\text{II.35})$$

Or, le premier terme est nul par orthogonalité sauf si $v = v'$ (Spectre Raman de rotation pure et la diffusion Rayleigh qui ne dépend que de la polarisabilité α_0).

Le second terme génère les règles de sélection Raman. L'intégrale est identique à celle obtenue pour les transitions dans l'infrarouge, elle mène à la même règle de sélection.

Cependant ce terme sera différent de zéro si :

$$\int \psi_{v'} Q \psi_v \cdot dQ \neq 0 \quad (\text{II.36})$$

Ce qui implique $v' = v \pm 1$ (ou $\Delta v = \pm 1$) dans l'hypothèse harmonique.
et si :

$$\left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_{Q=0} \neq 0 \quad (\text{II.37})$$

C'est-à-dire s'il y a variation de la polarisabilité avec la coordonnée de vibration Q .

Une façon simple d'évaluer si la polarisabilité varie avec la vibration est d'estimer si le volume moléculaire change. En effet, si le volume varie, la polarisation change aussi. Si ce n'est pas le cas, le terme :

$$\left[\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right]_{Q=0} \text{ est nul [51].}$$

II-2-4-Dispositif expérimental

Parmi les spectromètres Raman on a choisi de décrire le spectromètre HR 800 de marque Jobin-Yvon qui est très performant.

Le laser standard de cet appareil est de type HeNe de puissance 20 mW et de longueur d'onde excitatrice de 632,817 nm. Le laser est réfléchi par deux miroirs, annotés M1 et M2 sur la figure suivante {figure (II-14)}, pour passer ensuite à travers 2 iris. Un filtre interférentiel est utilisé pour éviter toutes réflexions indésirables du laser. Le faisceau laser est focalisé par la suite grâce à la lentille L1. Des filtres de densité peuvent être placés avant la lentille L1 de telle façon à réduire la puissance du laser afin d'éviter toute détérioration des échantillons sondés. Après le filtre H1, le faisceau laser est réfléchi par un système nommé LIRS (Laser Injection Rejection System) permettant un changement d'angle dans

un minimum de place. Suivant un angle approprié, le faisceau est complètement réfléchi vers l'échantillon. La lentille L3 permet d'obtenir un faisceau parallèle qui est focalisé sur l'échantillon au moyen du jeu de lentilles que composent les différents objectifs du microscope. Le signal Raman est ensuite collecté par rétrodiffusion et se forme sur le trou confocal grâce à la lentille L3. Les lentilles L7 et L8 projettent le signal Raman obtenu sur le trou confocal sur l'entrée de la fente S1 des différents réseaux holographiques (600 , 1800) constituant le spectromètre. L'image spectrale du matériau testé peut être acquise sur un détecteur de type CCD dont la résolution en pixels est de 1024x256 sur 26 μm^2 .

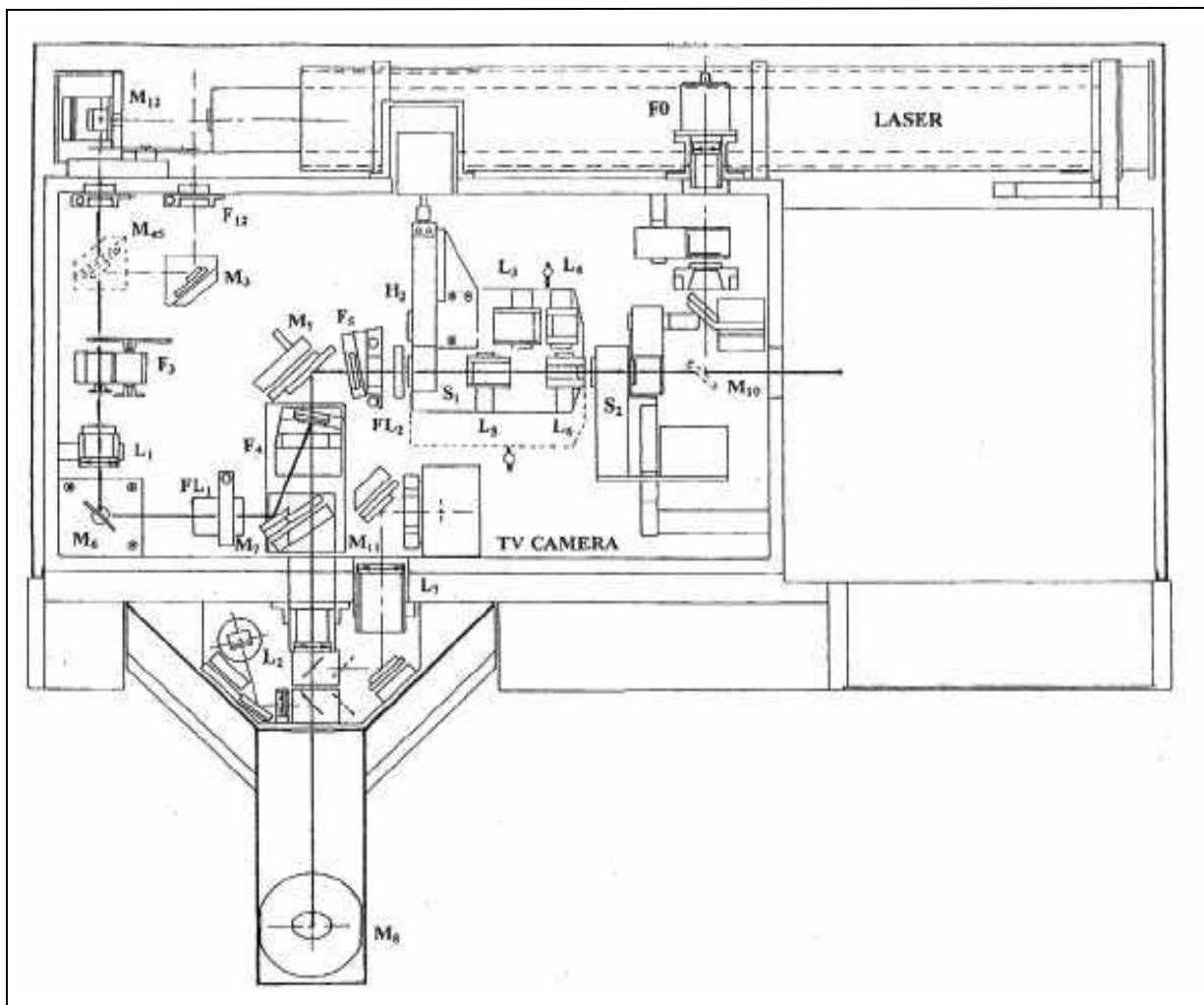


Figure (II-14): Présentation du spectromètre Raman HR800 [55].

Conclusion

Les spectroscopies Raman et infrarouge sont deux techniques complémentaires. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle.

La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques.

Chapitre III

Conformation moléculaire et modes de vibration du DCIM calculés par DFT

Introduction

Les calculs de la mécanique quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont capables de trouver très précisément des conformations moléculaires, et calculer ensuite les fréquences et les intensités de tous les modes normaux de vibration [56,57]. On est intéressé par l'étude des spectres de vibration du groupement méthyle et spécialement des modes de torsion des rotors faiblement gênés qui sont fréquemment rencontrés dans les benzènes substitués. Ceci est principalement le cas des molécules benzéniques substituées dans lesquelles un groupement méthyle est entouré des deux cotés par des substituants identiques. Dans notre cas, le dichloromésitylène, un méthyle est entouré par deux chlore. Dans les cristaux halogénomésithylènes, l'encombrement stérique du groupement méthyle entre deux atomes d'halogènes résulte d'une déformation hors du plan des atomes lourds.

Une investigation de ces effets par une combinaison de calculs théoriques et de méthodes expérimentales est présentée dans ce chapitre pour le dichloromésitylène.

Dans cette partie du travail, nous allons présenter les résultats de calcul pour la détermination de la conformation moléculaire du dichloromésitylène (DCIM) obtenus à partir du calcul théorique en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité en s'aidant de la chaîne de programme GAUSSIAN03[11], en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base étendue Lanl2DZ généralement bien adaptées pour les molécules organiques et pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons .

Nous terminons cette partie par une étude comparative des modes internes du DCIM obtenus à partir des résultats de calcul d'une molécule isolée avec les résultats spectroscopiques expérimentaux infrarouges (IR).

III-1-Conformation moléculaire calculée par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) du dichloromésitylène (DCIM)

Pour tous les calculs théoriques de la conformation moléculaire on a utilisé la chaîne de programme Gaussian 03[58].

Comme on l'a déjà mentionné, la structure cristalline de ce composé n'est pas encore déterminée à cause de l'instabilité des cristaux, parce qu'il y a un changement de phase près de la température ambiante, et c'est pour cette raison que la structure de départ pour l'optimisation de la géométrie a été construite théoriquement grâce au programme GaussView qui fait parti de la chaîne de programme Gaussian.

La conformation du dichloromésitylène a été calculée à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 avec la base LanL2DZ, après optimisation géométrique des longueurs et angles de liaison.

La géométrie optimisée par DFT présente seulement une symétrie C_s .

III-1-1-Description de la conformation moléculaire calculée C_s

La conformation moléculaire C_s du DCIM est illustrée dans la figure(III-1), on a représenté les longueurs et les angles de liaison obtenus à partir de la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.

Pour cette conformation à l'équilibre (minimum d'énergie), deux groupes méthyle ont une liaison C-H dans le plan de l'anneau orientée vers l'atome H_{10} , ce qui est en bon accord avec la symétrie C_{2v} , mais la configuration calculée pour le troisième groupement méthyle, Me qui est entre les deux chlore, et son environnement est en désaccord avec la symétrie C_{2v} . A l'équilibre, la structure calculée correspond à un méthyle avec trois protons ponctuels et une liaison C-H

Cette géométrie montre une déformation remarquable des angles par rapport à un hexagone régulier. Les angles endocycliques sont égaux à 116.3° , 117° et 117.3° pour les atomes de carbone liés aux groupements méthyles et à 122.9° et 123.4° pour les atomes de carbone liés aux atomes de Chlore.

Concernant les distances, on peut noter les différences suivantes : dans le cycle benzénique, la longueur de liaison C-C en face de la liaison dans le plan C-H d'un groupe méthyle est égale à 1.3968 \AA , ce qui est plus court que 1.4042 \AA , valeur trouvée pour les liaisons C-C en face de la liaison hors plan C-H.

Pour les groupements méthyles, nous avons obtenu une différence significative entre les longueurs de liaison, soit $C8-H16 = 1.088 \text{ \AA}$ et $C9-H19 = 1.091 \text{ \AA}$ comme il a été obtenu par plusieurs auteurs. Les longueurs de liaison $C3-Cl11 = 1.742 \text{ \AA}$ et $C5-Cl12 = 1.743 \text{ \AA}$. Les plus grands angles exocycliques $C5-C4-C8 = 123.2^\circ$ et $C3-C2-C7 = 122.0^\circ$.

Tout les résultats des calculs sont rassemblés dans les tableaux (III-1), (III-2) et (III-3).

Tableau(III-1): Longueurs de liaison en (Å) calculées pour la molécule DCIM en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.

Longueurs de liaison	Valeurs en (Å)
C1-C2	1.3968
C1-C6	1.3958
C1- H10	1.0865
C2-C3	1.3989
C2-C7	1.502
C3-C4	1.4042
C3-Cl11	1.742
C4-C5	1.4031
C4-C8	1.5019

C5-C6	1.4022
C5-Cl12	1.7439
C6-C9	1.5024
C7-H13	1.0913
C7-H14	1.0939
C7-H15	1.0939
C8-H16	1.0883
C8-H17	1.0935
C8-H18	1.0935
C9-H19	1.0913
C9-H20	1.0939
C9-H21	1.0939

Tableau(III-2): Angles de liaison (°) calculés pour la molécule du DCIM, en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.

Angles de liaison	Valeurs en (°)
C2-C1-C6	122.8724
C2-C1-H10	118.5687
C6-C1-H10	118.5589
C1-C2-C3	117.0008
C1-C2-C7	120.9568
C3-C2-C7	122.0424
C2-C3-C4	123.4374
C2-C3-Cl11	118.3104
C4-C3-Cl11	118.2523
C3-C4-C5	116.3735
C3-C4-C8	120.4143
C5-C4-C8	123.2123
C4-C5-C6	122.9381
C4-C5-Cl12	119.5097
C6-C5-Cl12	117.5522
C1-C6-C5	117.3778
C1-C6-C9	120.6682
C5-C6-C9	121.954
C2-C7-H13	110.604
C2-C7-H14	111.1619

C2-C7-H15	111.1619
H13-C7-H14	108.4492
H13-C7-H15	108.4492
H14-C7-H15	106.8786
C4-C8-H16	111.5164
C4-C8-H17	110.4141
C4-C8-H18	110.4141
H16-C8-H17	108.6975
H16-C8-H18	108.6975
H17-C8-H18	106.9679
C6-C9-H19	110.5586
C6-C9-H20	111.1926
C6-C9-H21	111.1926
H19-C9-H20	108.445
H19-C9-H21	108.445
H20-C9-H21	106.8717

Tableau(III-3): Angles de torsion en (°) calculés pour la molécule du DCIM, en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ.

Angles de liaison	Valeurs en (°)
C6-C1-C2-C3	0.0
C6-C1-C2-C7	180.0
H10-C1-C2-C3	180.0
H10-C1-C2-C7	0.0
C2-C1-C6-C5	0.0
C2-C1-C6-C9	180.0
H10-C1-C6-C5	180.0
H10-C1-C6-C9	0.0
C1-C2-C3-C4	0.0
C1-C2-C3-C11	180.0
C7-C2-C3-C4	180.0
C7-C2-C3-C11	0.0
C1-C2-C7-H13	0.0
C1-C2-C7-H14	120.5361
C1-C2-C7-H15	-120.5361
C3-C2-C7-H13	180.0

C3-C2-C7-H14	-59.4639
C3-C2-C7-H15	59.4639
C2-C3-C4-C5	0.0
C2-C3-C4-C8	180.0
C111-C3-C4-C5	180.0
C111-C3-C4-C8	0.0
C3-C4-C5-C6	0.0
C3-C4-C5-C112	180.0
C8-C4-C5-C6	180.0
C8-C4-C5-C112	0.0
C3-C4-C8-H16	180.0
C3-C4-C8-H17	59.0424
C3-C4-C8-H18	-59.0424
C5-C4-C8-H16	0.0
C5-C4-C8-H17	-120.9576
C5-C4-C8-H18	120.9576
C4-C5-C6-C1	0.0
C4-C5-C6-C9	180.0
C112-C5-C6-C1	180.0
C112-C5-C6-C9	0.0
C1-C6-C9-H19	0.0
C1-C6-C9-H20	120.5203
C1-C6-C9-H21	-120.5203
C5-C6-C9-H19	180.0
C5-C6-C9-H20	-59.4797
C5-C6-C9-H21	59.4797

Le tableau (III-4) résume les résultats de calcul des coordonnées des atomes de la molécule DCIM.

Tableau(III-4):Coordonnées atomiques calculées de la molécule DCIM.

Atomes	X	Y	Z
C1	0.016342	-1.886749	0.000000
C2	-1.216547	-1.230173	0.000000
C3	-1.191237	0.168468	0.000000
C4	-0.005679	0.920866	0.000000
C5	1.194186	0.193461	0.000000
C6	1.236084	-1.208127	0.000000
C7	-2.503927	-2.003883	0.000000
C8	-0.057740	2.421892	0.000000
C9	2.533982	-1.964790	0.000000
H10	0.026412	-2.973189	0.000000
C111	-2.709696	1.022231	0.000000
C112	2.715492	1.045935	0.000000
H13	-2.306905	-3.077270	0.000000
H14	-3.109396	-1.763055	0.878647
H15	-3.109396	-1.763055	-0.878647
H16	0.940269	2.855895	0.000000
H17	-0.597827	2.784813	0.878852
H18	-0.597827	2.784813	-0.878852
H19	2.350419	-3.040576	0.000000
H20	3.136471	-1.716495	-0.878591
H21	3.136471	-1.716495	0.878591

III-1-2-Calcul des modes de vibrations à partir de la DFT du DCIM

Un des objectifs recherchés dans notre travail est de mettre en évidence et séparer les divers types de mouvement de la molécule. A chacun des mouvements de la molécule correspond une fréquence de vibration.

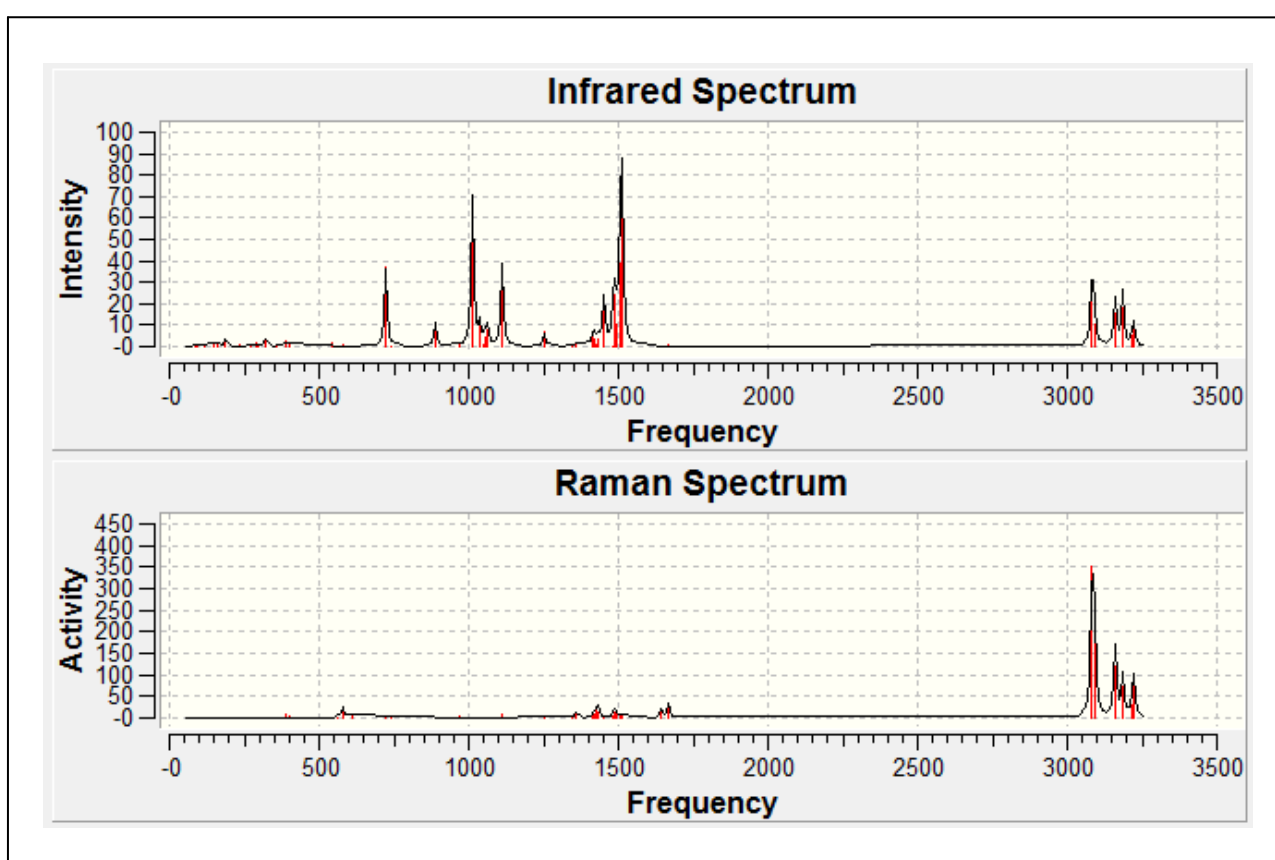
Les calculs théoriques de ces modes de vibration ont été faits après optimisation de la géométrie de la molécule à partir de la mécanique quantique en s'aidant de la DFT.

Nous avons utilisé la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ pour déterminer les 3N-6 modes normaux de vibration du dichloromésitylène.

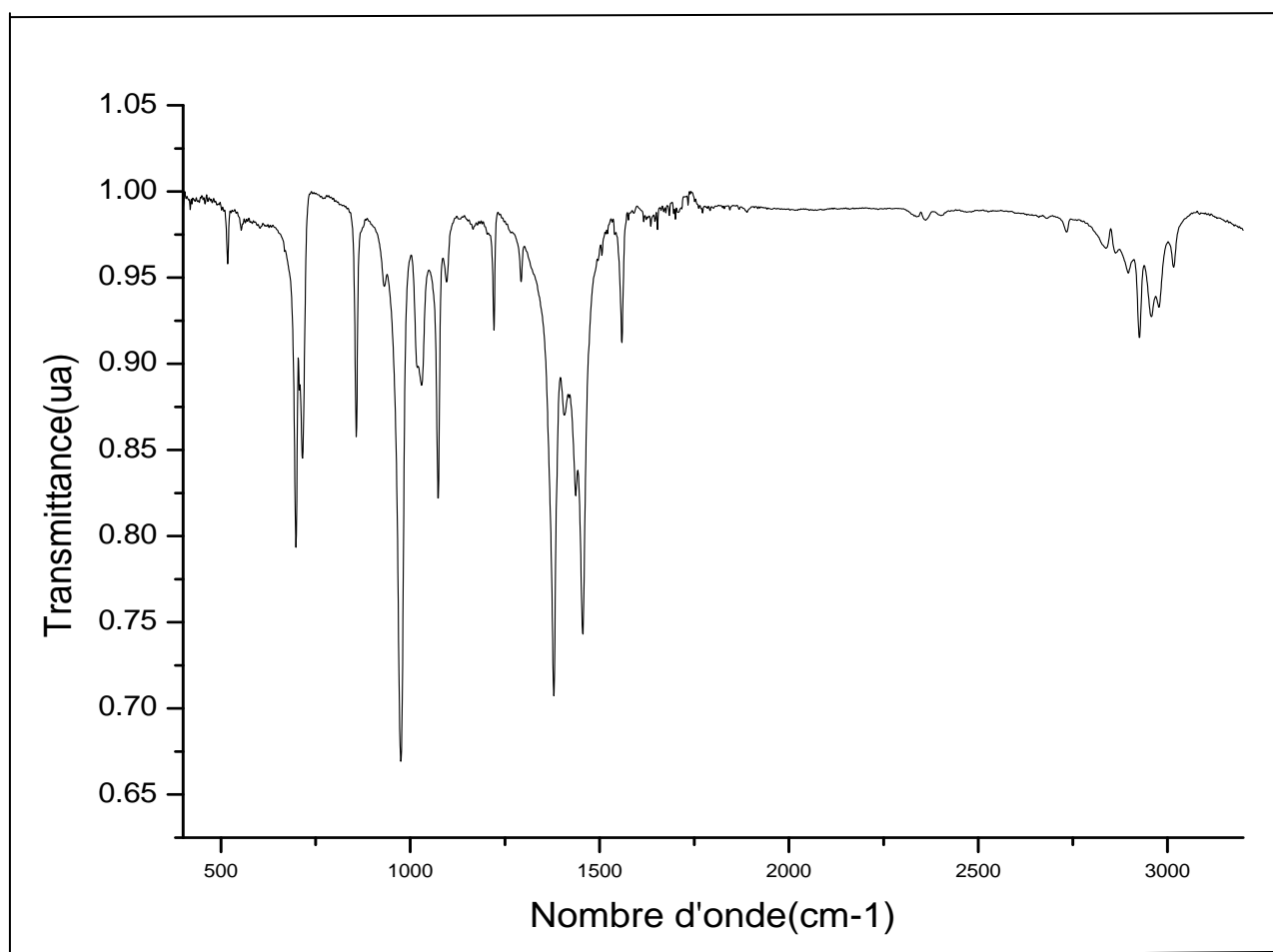
Chaque type de mouvement est en effet caractérisé par une fréquence propre et des propriétés de symétrie.

On a $3N-6$ modes de vibration de la molécule c'est-à-dire 57 fréquences vibrationnelles de la molécule du DCIM, la figure(III-2) représentent les spectres IR et Raman théoriques obtenus à partir de la mécanique quantique.

Tandis que la figure (III-3) donne le spectre IR expérimental dans la gamme $400-3000\text{ cm}^{-1}$.



Figure(III-2): Spectres IR et Raman de la molécule DCIM calculés.



Figure(III-3): Spectre IR du dichloromésitylène.

Dans le tableau (III-5) sont rassemblées les fréquences calculées des 57 modes de vibration IR et Raman de la molécule du dichloromésitylène ainsi que les fréquences expérimentales trouvées en IR.

Tableau(III-5):Fréquences calculées par DFT (MPW1PW91/Lanl2DZ) et expérimentales vues en infrarouge.

Fréquences calculées du DCIM				Fréquences observées en IR du DCIM	Type de Mouvement
Fréq(cm ⁻¹)	Sym	Intensité IR	Intensité Raman		
1	83.6	A''	0.01	0.13	Torsion CH 3
2	95	A''	0.02	0.2	Rocking CH3
3	115.7	A''	0.8	0.15	Torsion CH 3
4	149	A''	1.6	0.17	Torsion CH 3
5	158.6	A''	1.04	0.2	Mvt Cl
6	185.8	A''	3.1	0.2	Torsion CH3
7	232.8	A'	0.6	1.7	Mvt Car+CH3
8	270.1	A'	0.5	0.33	Mvt Cl
9	287.2	A'	1.34	0.57	Mvt Cl
10	294.3	A''	0.7	1.7	Mvt Ca
11	321.2	A'	3.3	0.21	Cl et Ca
12	355.6	A''	0	0.77	Cl,Ca, balancement CH3
13	386	A'	2.8	8.67	C
14	398.2	A'	1.43	6.06	Ca,Cl, CH3
15	540.3	A''	1.6	0.17	518 C
16	562.4	A'	0.4	1.7	C
17	579.8	A'	0.5	25.4	C
18	609.9	A''	0.003	1.4	C
19	611.6	A'	0.26	3.4	C
20	722.9	A'	37	0.75	698 C
21	742.3	A''	0.02	0.4	715 Ca
22	888.3	A''	11.1	0.15	857 C,H
23	966.4	A'	0.8	4.2	931 Ca
24	1012.6	A'	70.5	1.2	975 C
25	1036.4	A'	10.5	0.4	1030 Bending CH3
26	1051.7	A'	0.89	0.86	Bending CH3
27	1053.4	A''	3.9	0.5	Bending CH3+Ca
28	1059.3	A''	0.3	0.78	Bending CH3+Ca
29	1060.9	A'	1.1	0.3	Ca,CH3
30	1062.6	A''	7.6	2	1074 Bending CH3+H
31	1111.8	A'	39	7.2	Ca

32	1251.3	A'	6.6	0.5	1221	Mvt H
33	1346.2	A'	0.7	5.2	1293	Ca
34	1359.6	A'	0.7	12.4	1379	Stretching C246
35	1415.9	A'	5.4	5	1407	Asymetric bending CH3
36	1421.9	A'	3.7	6.8		Ca, H, Bending CH3
37	1428.9	A'	0.7	25		Ca, Bending CH3
38	1434.3	A'	3.6	12	1437	Bending CH3
39	1452.1	A'	24	0.8	1456	CH3+C23456
40	1484.1	A''	0.4	5.7		Bending CH3
41	1484.8	A''	24	14		Bending CH3
42	1491.6	A''	10	10		Cisaillement CH3
43	1491.9	A'	2.2	2.7		Bending CH3
44	1506.4	A'	39	5.5		
45	1512	A'	70.4	4.6	1559	Cisaillement CH3+H+Ca
46	1643.7	A'	0.2	23		Ca
47	1667.1	A'	0.8	34		C,H
48	3082.9	A'	22.5	19	2925	Sym.Str CH3
49	3083.2	A'	16	351.6	2957	Sym.Str CH3
50	3092.3	A'	10.5	172	2978	Asym.Stretching CH3
51	3159.2	A''	1.4	120.3	3016	Asym.Stretching CH3
52	3159.3	A''	15.7	11.5		Asym.Stretching CH3
53	3163.5	A''	7.4	59		Asym.Stretching CH3
54	3185.5	A'	7.5	25.7		Asym.Stretching CH3
55	3185.8	A'	18	72.3		Asym.Stretching CH3
56	3217.6	A'	5	32		Asym.Stretching CH3
57	3222.9	A'	8.7	82		H

III-2- Comparaison des résultats calculés à partir de la DFT avec les résultats expérimentaux du dichloromésitylène (DCIM)

Les investigations à l'origine des déformations moléculaires observées renseignent sur la stabilité des structures mesurées à la fois dans l'état solide et pour les molécules isolées. Nous avons utilisé les méthodes de chimie quantique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour la molécule isolée pour estimer l'importance relative aux interactions moléculaires et la spectroscopie expérimentale infrarouge (IR).

Le tableau (III-5) et les figures (III-2) et (III-3) montrent qu'il y a un accord acceptable entre les valeurs expérimentales IR, et celles calculées à partir de la DFT pour les fréquences correspondantes aux modes de vibration dans le composé DCIM. Les écarts de quelques cm^{-1} sont dus à l'agitation thermique des atomes à la température ambiante à laquelle on a réalisé notre manipulation.

Ces écarts, trouvés par rapport à l'expérience et qui sont de quelques cm^{-1} sont acceptables comparés à ce qui est généralement admis dans la littérature. L'accord peut être amélioré en réalisant des enregistrements à basse température.

Aussi, afin de pouvoir déceler les autres excitations absentes, non observées dans les résultats trouvés pour l'infra - rouge une étude expérimentale dans le domaine des fréquences inférieures à 400 cm^{-1} et par spectroscopie Raman sera très utile.

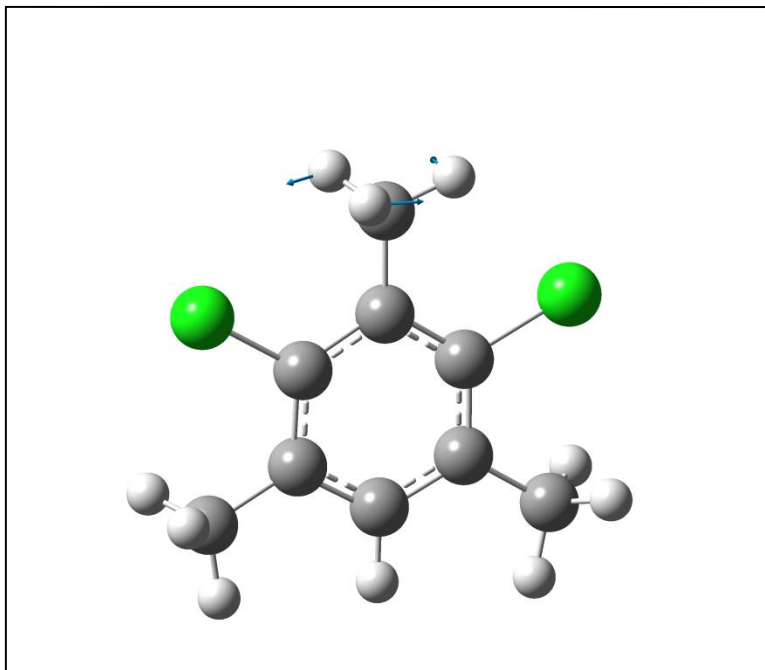
III-3- Visualisation de quelques modes de vibration

Le programme GaussView permet la visualisation des modes de vibration en attribuant chaque fréquence calculée.

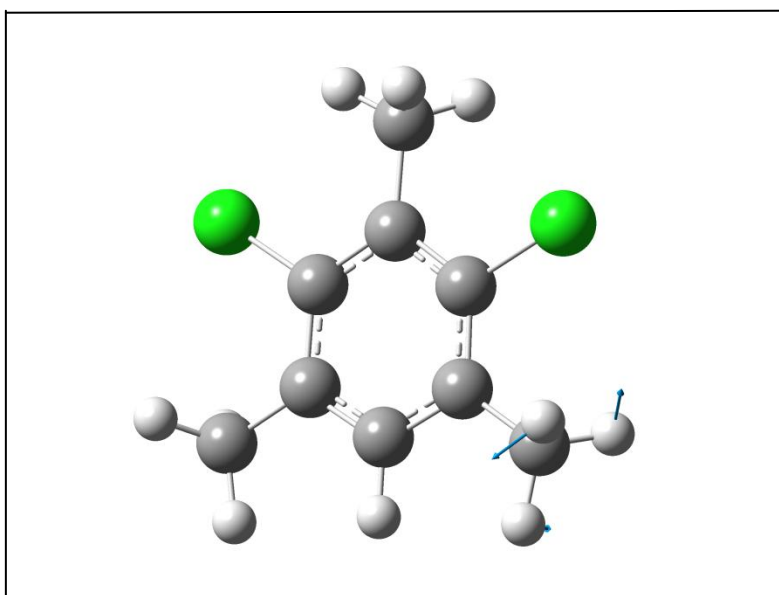
Nous avons pu ainsi attribuer toutes les fréquences (tableau III-5).

Dans les figures (III-4) et (III-5) nous exposons quelques modes de vibration.

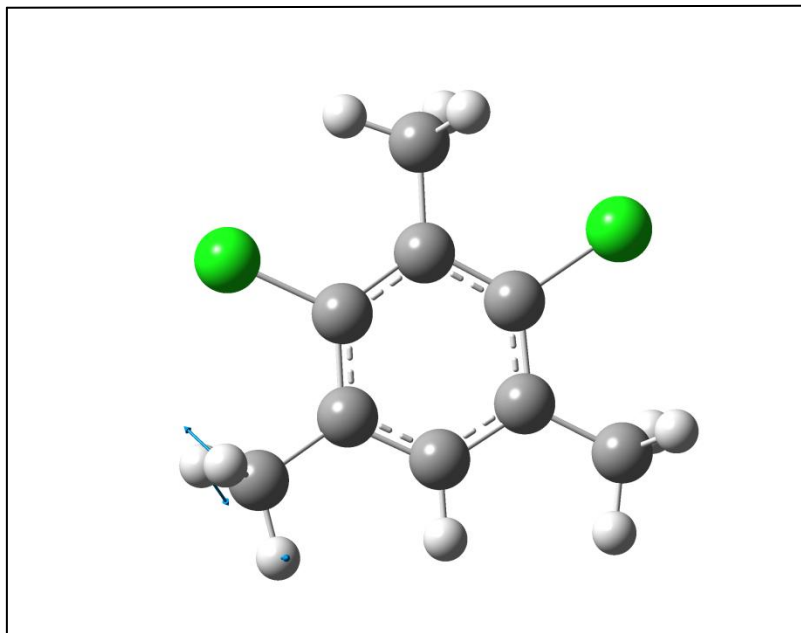
(a) $83,56 \text{ cm}^{-1}$



(b) $148,9 \text{ cm}^{-1}$

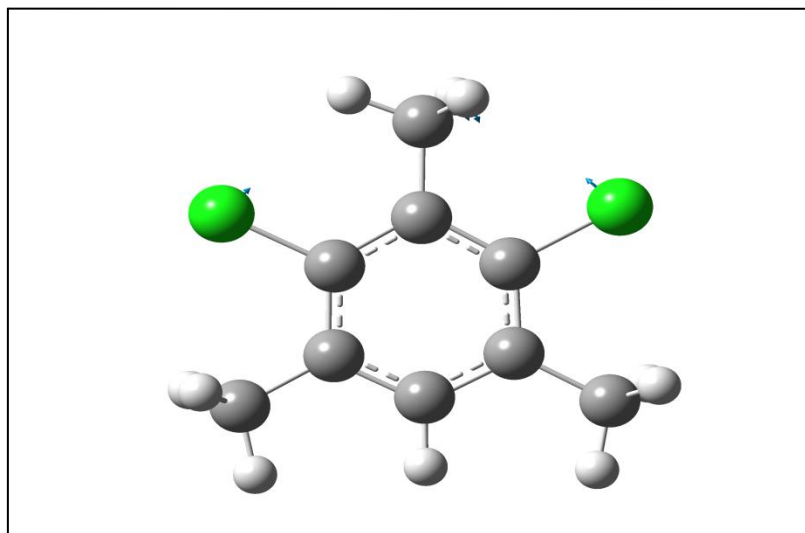


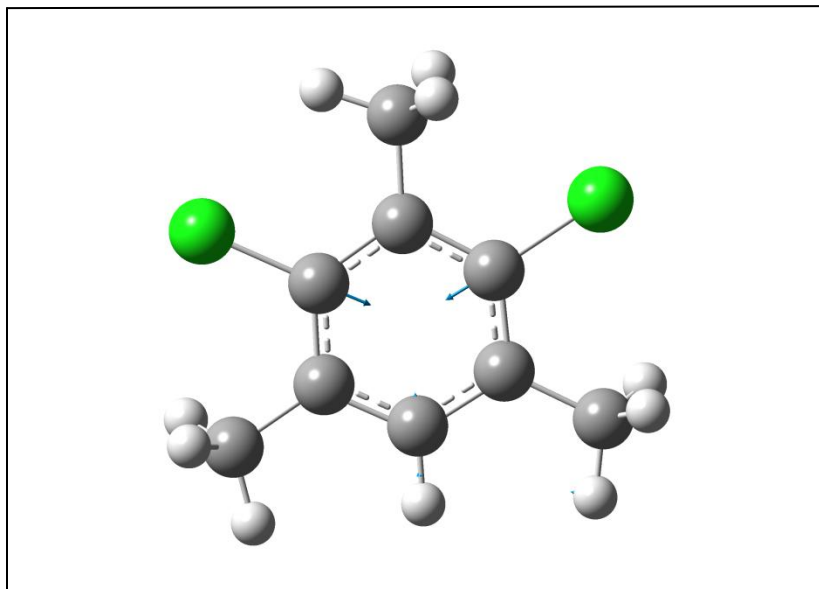
(c) $185,8 \text{ cm}^{-1}$



Figure(III-4): a, b, c Mouvements de torsion des trois groupements méthyle.

(a) $158,6 \text{ cm}^{-1}$



(b) 1111,8 cm⁻¹**Figure(III-5):** Déformation dans le plan du au mouvement :

(a) des deux chlore.

(b) des carbones du cycle.

Conclusion

Les calculs de la mécanique quantique pour déterminer la conformation moléculaire la plus stable et les modes de vibration relatifs aux différents mouvements de la molécule DCIM ont été faits en utilisant la chaîne de programme GAUSSIAN03 avec la fonctionnelle MPW1PW91 (base Lanl2DZ). Ils ont montrés une asymétrie autour du groupement méthyle qui est entre les deux atomes de chlore.

Pour le calcul des fréquences de vibration, on a constaté un bon accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de la spectroscopie IR.

Tout ces résultats indique que la théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour l'optimisation de la géométrie moléculaire et le calcul des fréquences des modes de vibration moléculaire.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les benzènes polysubstitués sont une classe importante des composés organiques qui ont été objet de vastes études expérimentales et théoriques ; parmi eux, on considère les halogénomésitylènes.

L'étude de notre composé (le 1,3 dichloro- 2,4,6 triméthylebenzène) est très intéressante, parce qu'il possède deux types de méthyles dans une même molécule : un Me entouré par deux atomes de Cl et deux autres Me qui sont entourés par un atome d'hydrogène d'un côté et d'un atome de chlore de l'autre côté.

Dans le but d'étudier l'effet de l'environnement moléculaire sur la structure , les fréquences de vibration et le comportement des différents méthyles de cette molécule, nous avons réalisé cette étude qui est divisée en deux grandes parties, une partie théorique qui consistait à étudier la conformation moléculaire et les modes de vibration et une étude expérimentale par spectroscopie IR.

Pour les calculs théoriques, à partir des méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est une des méthodes les plus importantes utilisées pour la résolution des problèmes à plusieurs corps en mécanique quantique, nous avons fait un calcul d'optimisation géométrique de la conformation de la molécule du dichloromésitylène en utilisant la fonctionnelle MPW1PW91 et la base Lanl2DZ, en utilisant la chaîne de programme Gaussian03. Cette base et fonctionnelle ont toujours données de très bon résultats pour les composés aromatiques et en particulier dans les mésitylènes polysubstitués.

Les calculs de la DFT ont donné une conformation de symétrie C_s qui correspond à la plus basse énergie de formation. La molécule est plane avec un hydrogène de chaque méthyle dans le plan moléculaire, cette planéité a été

confirmée expérimentalement par diffraction des RX dans le cas du dibromomésitylène dans des travaux antérieurs.

Les résultats d'optimisation géométrique de cette fonctionnelle ont servi de base pour le calcul des fréquences de vibration et ensuite de faire une comparaison avec les résultats expérimentaux de la spectroscopie IR.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne des résultats très proches de l'expérience.

Les résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et le spectre IR expérimental (température ambiante) ont permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.

Il y a un accord acceptable entre les valeurs expérimentales IR et les résultats calculés pour les fréquences correspondantes aux modes normaux dans le plan et hors du plan des méthyles et du cycle aromatique. Les écarts peuvent être améliorés si des enregistrements sont faits à basse température.

Comme perspectives, il sera très important de faire des mesures IR et Raman à basse température et de réaliser une étude structurale par diffraction des RX.

Références

- [1] C. Fiolhais , F. Nogueira, M.A.L. Marques , A Primer in Density-Functional Theory , Lecture notes in Physics , Vol. 620 , Springer , Berlin , 2003 , chapitres 1 et 6.
- [2] P. Hohenberg , W. Kohn: Phys . Rev. 136 . B864 (1969).
- [3] R. Dreizler , in Relativistic Density Functional Theory , edited by S. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag , Berlin , 2003).
- [4] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross , in Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem (Springer-Verlag , Berlin , 1990).
- [5] E. Taşal, İ. Sıdır, Y.Gülseven , C.öğretir, T.önkol, Journal of Molecular Structure 923 141-152 (2009).
- [6] B.A. Hess Jr., J. Schaad, P. Carsky, R. Zahraduik, Chem. Rev. 86, 709 (1986).
- [7] P. Pulay, X. Zhou, G. Fogarasi, R. Fransto (Ed.), NATO AS Series, vol. C, 406, Kluwer, Dordrecht, p.99, (1993).
- [8] R. Parr and W. Yang , in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press , New York , 1989).
- [9] P. Hohenberg et W. Kohn , Phys . Rev . B 136 , 864 (1964).
- [10] S.Zeroual, J. Meinnel, A. Lapinski, S.Parker, A. Boudjada, A. Boucekkine; Vibrational Spectroscopy 67 (2013) 27–43.
- [11] Gaussian 03 (Revision A.5), M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I.

Komaromi, R. Gomperts, R.L.Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzales, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).

[12] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 74. 1 (1927).

[13] Daoud Khadidja, " Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques", thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas–Setif, 2012.

[14] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. 2^e édition, édition Mir. Moscou, 1975.

[15] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89, 1928.

[16] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126, 1930.

[17] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density Functional Theory, An Approach to the Quantum many- Body Problem*. Springer-Verlag, Berlin, 1990.

[18] Robert G. Parr and Weitao Yang, *Density-Functional Theory of atoms and molecules*, University of North Carolina, Oxford university press, New York, 1989.

[19] J. Callaway, N. H. March, *Density Functional Methods: Theory and Applications*, University of Oxford, England.

[20] P. C. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136. 864, 1964.

[21] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, 1965.

[22] Mohamed Haroun, rapport de stage de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2002.

[23] V. Sahni, *Physical interpretation of electron correlation in the local-density approximation*, New York, 1995.

- [24] M. Iann Gerber, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I, 2005.
- [25] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nussair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation : A critical analysis ", Can. J. Phys. 58, 1200-1211, 1980.
- [26] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol. 71, No. 5, p 1253, 1999.
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof : Phys. Rev. Lett. 77, 3865, 1996.
- [28] J. Harris, R. O. Jones, Phys. F: Met. Phys. ; 4 (1974) 1170.
- [29] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1372.
- [30] A. D. Becke, J. Chem. Phys; 98(1993) 5648.
- [31] J.P. Perdew, K. Burke , M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett . ; **77**(1996) 3865.
- [32] E. Aoubriot, Thèse de Doctorat d'Etat en Electronique (Influence des phénomènes de réorientation moléculaire sur les propriétés physiques des naphthalènes substitués à l'état cristallin), Université de Rennes 1, Rennes, France, 1970.
- [33] J. Grotendorst, John von Neumann.; "Effective core potentials" by M. Dolg in Modern methods Algorithms of Quantum Chemistry, Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol.1, ISBN 3-00-005618-1, pp.479-508, 2000.
- [34] Gaussian 03, User's reference. Gaussian, Inc. Carnegie O_ ce Park, Bldg. 6 Pittsburg, PA 15106 USA.
- [35] B. Delley J. Chem. Phys. 92 (1990) 508.
- [36] M. DALIBART, L. SERVANT, "Spectroscopie dans l'infrarouge", Techniques de l'Ingénieur, traité Analyse et Caractérisation, PP. P 2 845.
- [37] Y. ROGGO, "Détermination de la qualité de la betterave sucrière par spectroscopie proche infrarouge et chimiométrie", Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2003.

- [38] C. NAGAMOUTTOU, "Traitement thermique et caractérisation physico-chimique de matériau carbonés", Rapport de stage, Centre de recherche sur la matière divisé, Université d'Orléans, 2006.
- [39] U.M. V / FSR/ Master sciences analytiques. / M9 / Cours de Spectroscopie Infrarouge / A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN.
- [40] J-F. LELIEVRE, "Elaboration de SiNx: H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [41] Dr. Lotfi Mouni, Maitres de conférences classe A, Cours de spectroscopie Infrarouge, Directeur du laboratoire de recherche LGVRNAQ.
- [42] Fouzi Bouanaka, " Spectroscopie d'émission optique (SEO) par analyseur optique multicanaux d'un plasma basse pression ", mémoire de Magister, Université Mentouri - Constantine, 2008.
- [43] J. UBRIG, "Encapsulation de dispositifs sensibles à l'atmosphère par des dépôts couches minces élaborés par PECVD", Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique de France, 2007.
- [44] M.COTTE, J.SUSINI, P.DUMAS « les nouveaux développements en micro-spectroscopie infrarouge utilisant le rayonnement synchrotron » Colloque SFμ-2007Grenoble.
- [45] L. Martinez, F. Agnely, J. Siepmann, B. Leclerc , M. Cotte, S. Geiger ET G. Couarraze « Cross-linking of chitosan and chitosan /poly (ethylene oxide) beads: A theoretical treatment » J. Contr . Release, 02 septembre (2007) -vol 67, p (339-348).
- [46] F.M. BOROUMAND, "Spectroscopie FTIR quantitative de réflectance et transmittance diffuses", Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1991.
- [47] M. DARNON, "Les Procédés par Plasmas Impliqués dans l'Intégration des Matériaux SiOCH Poreux pour les Interconnexions en Microélectronique", Thèse de Doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier, 2007.

- [48] Bruno Lucas, Thèse de doctorat, Université PARIS XIII, 2004.
- [49] WILSON & WILSON`S, "Modern Fourier transform infrared spectroscopy", Edited by d. Barcelo.
- [50] G. FREIMAN, "Dépôt séquentiel d'oxydes par voie humide pour la microélectronique", Thèse de doctorat , Ecole Polytechnique de France, 2006.
- [51] Université Mohammed V / Faculté des sciences / Master chimie/ M2 / Cours de Spectroscopie Vibrationnelle / A. EL HAJJI.
- [52] Long D.A. (1977). Raman Spectroscopy, Eds. , Mcgraw-Hill International Book Compagny, New York, 276.
- [53] C.V. Raman & K.S. Krishman, A new type of secondary radiation, Nature 1928, 121(3048), 501-502.
- [54] B. Gilbert, Spectrométrie Raman, Notes de cours, Université de Liège, 2005.
- [55] Soria Zeroual, " Conformation moléculaire, structure cristalline, spectroscopie vibrationnelle du dibromomésitylène. Conséquences des interactions intermoléculaires dans les halogénomésitylènes cristallisés " , Thèse de doctorat, Université Mentouri - Constantine, 2013.
- [56] M. J. Frisch, G. W. Trucks, J. R. Cheesman, Recent Developments And Applications, Elsevier Science, 679, (1996).
- [57] W. Koch, A. Holthausen, Chemist's Guide Density Functional theory, Wiley-Vch, 119, (2000).
- [58] Gaussian 03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A.

Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

Annexe

Polarisabilité

-Le tenseur de polarisabilité moléculaire

1- Introduction au concept de tenseur

Toute molécule possède un certain nombre de propriétés telles que la masse moléculaire et le volume moléculaire. Il existe toutefois d'autres propriétés qui sont caractérisées à la fois par leur amplitude et par plusieurs directions. Il s'agit alors de grandeurs tensorielles de rang n où n est le nombre de directions qu'il convient de spécifier.

Le cas le plus simple est bien entendu celui des propriétés tensorielles de rang un. On les appelle plus simplement des propriétés vectorielles. C'est le cas par exemple de la vitesse instantanée du centre de gravité d'une molécule dans un gaz, vitesse qui est caractérisée par une amplitude et une direction. C'est aussi le cas du moment dipolaire d'une molécule.

Si l'on considère la molécule diatomique H-Cl dans son état fondamental électronique, les noyaux étant dans leur configuration d'équilibre, les centres de gravité des charges négatives (électrons) et des charges positives (noyaux) ne coïncident pas; il en résulte un moment dipolaire porté par l'axe moléculaire avec une direction allant du chlore vers l'hydrogène. On représente habituellement une grandeur vectorielle par une lettre surmontée d'une flèche; aussi, on notera un moment dipolaire $\vec{\mu}$. C'est un vecteur qui détermine les probabilités d'absorption ou d'émission lors de l'interaction entre une molécule et le champ électromagnétique.

En spectroscopie de diffusion de la lumière (spectroscopie Raman), ce n'est plus un tenseur de rang un (vecteur) qui détermine les probabilités de transition mais un tenseur de rang deux: la polarisabilité de transition. On représente souvent une grandeur tensorielle de rang deux par une lettre surmontée de deux flèches; ainsi,

on notera la polarisabilité $\vec{\vec{\alpha}}$.

L'étude d'une propriété tensorielle (quel qu'en soit le rang) implique l'introduction d'un référentiel pour définir les directions. Attachons donc, par exemple, un référentiel cartésien à une molécule, cette dernière étant représentée sur la figure par une forme ovoïde.

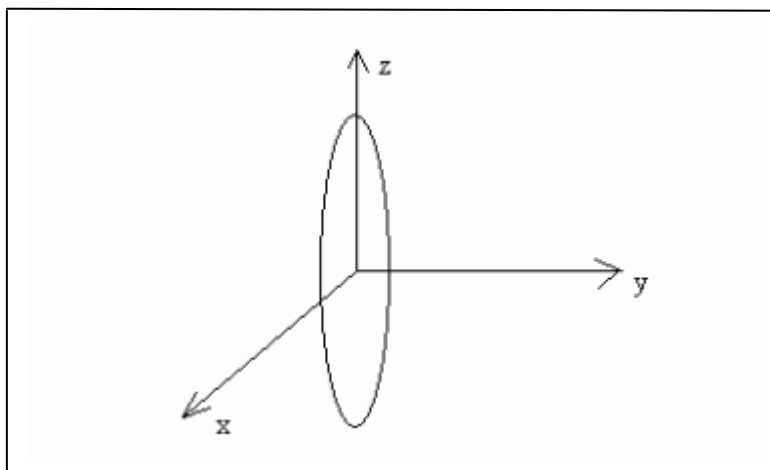


Figure (1): Les axes x , y , z.

Une propriété vectorielle comme le moment dipolaire de la molécule dans son état électronique fondamental et dans sa configuration nucléaire d'équilibre sera représentée par ses 3 composantes μ_x , μ_y , μ_z . Le nombre de composantes croît avec le rang du tenseur . Pour un tenseur de rang 2 , on doit considérer 9 composantes; ainsi pour le tenseur de polarisabilité nous envisagerons 9 composantes : α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} , α_{xy} , α_{yx} , α_{xz} , α_{zx} , α_{yz} , α_{zy} . Pour une propriété d'une molécule donnée , la valeur de chaque composante dépend du référentiel choisi.

2- La polarisabilité atomique – Grandeur scalaire

Il est commode pour définir la polarisabilité de commencer par étudier le cas d'un atome isolé. Dans un atome, en effet, il n'y a aucune direction privilégiée; on dit alors qu'il s'agit d'un système isotrope, que l'on peut représenter comme une sphère. De ce fait, le moment dipolaire d'un atome est nul, le centre de gravité des charges négatives étant sur le noyau.

Faisant agir sur un atome un champ électrique \vec{E} . Celui-ci entraîne un déplacement des charges négatives, opposé à la direction du champ. Les centres de gravité des charges négatives et positives ne coïncidant plus, il apparaît un moment dipolaire induit par le champ que nous noterons \vec{P} . La notion de polarisabilité s'introduit lorsqu'on veut relier le champ électrique et le moment induit. Pour des faibles valeurs du module du champ électrique, on peut considérer qu'il y a proportionnalité entre le module de \vec{P} et le module de \vec{E} . C'est le coefficient de proportionnalité que l'on appelle polarisabilité de l'atome ; il est le même quelle que soit la direction du champ. On écrit :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (1)$$

où la polarisabilité atomique α est une grandeur scalaire car elle est indépendante de toute direction. Elle représente donc la facilité avec laquelle le nuage électronique peut se distordre sous l'effet d'un champ électrique appliqué.

La polarisabilité n'est donc pas représentative uniquement des propriétés volumiques du matériau. Au niveau moléculaire elle varie par rapport à l'orientation du champ électrique vis-à-vis de l'axe moléculaire, c'est-à-dire que la polarisabilité n'est pas un vecteur mais plutôt un tenseur d'ordre 3 et a donc des amplitudes différentes dans toutes les directions.

Remarque :

Signalons qu'un système formé de deux atomes suffisamment proches l'un de l'autre, pour que leur interaction ne puisse pas être négligée, constituent un système anisotrope puisque ces deux points définissent nécessairement une direction privilégiée de l'espace.

3- Le tenseur de polarisabilité moléculaire , sa représentation sur la base d'un référentiel cartésien

Considérons une molécule anisotrope (toutes les directions ne peuvent être exactement équivalentes) dans son état électronique fondamental et les noyaux dans leur configuration d'équilibre. Envisageons maintenant l'action d'un champ électrique \vec{E} sur cette molécule supposée fixe. Ce champ électrique déplacera le nuage électronique par rapport au noyau ce qui entraînera l'apparition d'un moment dipolaire induit \vec{P} qui ne sera pas nécessairement parallèle à \vec{E} .

Associons un référentiel cartésien à la molécule. Soient E_x , E_y , et E_z les composantes du champ électrique \vec{E} dans ce référentiel, et P_x , P_y , et P_z les composantes du moment induit.

Dans l'hypothèse où le champ électrique est suffisamment faible pour que toutes les relations soient linéaires, on écrira:

$$P_x = \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \quad (2)$$

$$P_y = \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \quad (3)$$

$$P_z = \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \quad (4)$$

On voit alors apparaître les 9 composantes du tenseur de polarisabilité moléculaire sur la base d'un référentiel cartésien. Il est commode de réunir ces 9 composantes dans une matrice 3x3 :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (5)$$

Ce qui constitue une bonne représentation d'un tenseur de rang 2, de la même manière qu'une matrice ligne ou colonne de dimension 3 permet la représentation d'un vecteur. Dans la plupart des cas, les éléments non diagonaux de la matrice de polarisabilité moléculaire sont égaux deux à deux $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$ et $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Le tenseur de polarisabilité est dit symétrique et sa représentation sur la base d'un référentiel cartésien ne met en jeu que 6 termes indépendants.

4- Axes principaux d'un tenseur symétrique de rang 2

L'algèbre linéaire montre qu'il existe toujours un système d'axes particuliers XYZ tel que dans ce nouveau système d'axes les composantes non diagonales du tenseur, données dans le paragraphe précédent, s'annulent. La représentation du tenseur devient alors :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (6)$$

En langage de l'algèbre matricielle, on dit que l'on a diagonalisé la matrice représentative du tenseur dont α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} sont les valeurs propres.

Ces axes particuliers XYZ sont appelés axes principaux du tenseur de polarisabilité et α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} sont les polarisabilités principales.

Ainsi, quand on étudie la polarisabilité d'une molécule, il est commode de choisir, comme référentiel, le référentiel principal du tenseur de polarisabilité moléculaire. Dans ce référentiel, les relations entre champ électrique et moments dipolaires induits deviennent [50]:

$$\mathbf{P}_x = \alpha_{xx} \mathbf{E}_x \quad (7)$$

$$\mathbf{P}_y = \alpha_{yy} \mathbf{E}_y \quad (8)$$

$$\mathbf{P}_z = \alpha_{zz} \mathbf{E}_z \quad (9)$$

ملخص

في هذا العمل اخترنا دراسة المركب ثنائي كلوروميثيلين (DCIM)، هذا المركب يشكل أهمية خاصة نظرا لاحتوائه على نوعين من الميثيل في نفس الجزيئة : ميثيل محاط بذرتي كلور و ميثيلين آخرين جد محاطين من جهة بذرة كلور ومن جهة أخرى بذرة هيدروجين. قمنا بدراسة نظرية لبنية الجزيئة و ترددات اهتزاز مختلف الأنماط الداخلية للمركب DCIM باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT و ذلك باستعمال الوظيفة MPWP1W91 و القاعدة LanL2DZ. القياسات الطيفية بواسطة الأشعة تحت الحمراء عند درجة حرارة الغرفة تظهر توافقا بين الحسابات النظرية و القياسات التجريبية مما يؤكد فعالية نظرية ال DFT .

الكلمات المفتاحية: ثنائي كلوروميثيلين (DCIM)، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT، المطيافية (الأشعة تحت الحمراء).

Abstract

In this work we chose to study dichloromésitylène (DCIM), this compound is very interesting because it has two types of methyl groups in the same molecule: a methyl surrounded by two Cl atoms and two other methyls surrounded by one Cl and one hydrogen.

We have studied the theoretical structure of the molecule and the vibration frequencies of different internal modes of the DCIM compound using the density functional theory DFT with functional MPWP1W91 and the basis LanL2DZ.

Spectral measurements by infrared at room temperature show a consensus between theoretical calculations and experimental measurements, which confirms the effectiveness of the theory of the DFT.

Keywords: DCIM, DFT, IR spectroscopy.

Résumé

Dans ce travail on a choisi d'étudier le dichloromésitylène (DCIM), ce composé est très intéressant, parce qu'il possède deux types de méthyles dans une même molécule : un méthyle entouré par deux atomes de Cl et deux autres méthyles entourés par un Cl d'un coté et par un hydrogène de l'autre coté.

Nous avons fait des calculs théorique de la conformation moléculaire et des fréquences de vibration des différents modes internes du composé DCLM, à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'utilisation de la fonctionnelle MPWP1W91 et la base LanL2DZ.

Les mesures spectrales par infrarouge à température ambiante montrent un consensus entre les calculs théoriques et les mesures expérimentales, ce qui confirme l'efficacité de la théorie de la DFT.

Mots clés: DCIM, DFT, Spectroscopie IR.