

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

N° d'Ordre

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie théorique et computationnelle

Thème

Etude théorique des propriétés optiques non linéaires de quelques composés organiques

Présenté par :

- Melle : TOUNSI Chaïma

Soutenu le : 22/06/2023

Devant le jury composé de :

Président

Examinateur

Rapporteur

Mme. MISSAOUI Djallila

Mr. HADJI Djebar

Mme. SELLAOUI Wafa

MCB Université UMTS

MCA Université UMTS

MAA Université UMTS

Année universitaire 2022/2023

لا غنى كالعقل
ولا فقر كالجهل
ولا ميراث كالأدب

Dédicaces

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

A Mes Frères Et Sœurs : Chahra Zed, Saif Din, Ali, Aicha et Nedjm Din.

A tous les étudiants de Master 2 chimie théorique et computationnelle promo 2023-2024.

A Mes Amis : Bouchera, Malika, Asma, Fatima et Karima.

A tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé pendant mes études.

Je dédie ce modeste travail.

REMERCIEMENT

Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout Puissant de nous avoir donné la force et le courage pour mener à bien ce modeste travail, également je remercie infiniment mes parents, qui m'ont encouragé et aidé à arriver à ce stade de formation.

Je tiens à remercier et exprimer mes gratitudees à mon encadreur madame Wafa Sellaoui maitre-assistant à l'université DR Moulay Taher, pour sa disponibilité tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'orientation, la confiance, la patience et le temps qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.

Je suis très reconnaissante pour votre grande contribution pour le bon déroulement de cette étude et la rédaction. J'ai appris grâce à vos compétences et vos encouragements.

Je voudrais aussi présenter mes sincères remerciements à madame Missaoui Djallila maitre de conférences à l'université DR Moulay Taher pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider ce jury et monsieur Hadji Djebbar maitre de conférences à l'université DR Moulay Taher d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements sont adressés également à tous les enseignants du département de chimie.

المخلص

باختصار ، أتاحت هذه الدراسة إمكانية التحليل النظري للخصائص البصرية غير الخطية للأدينين والجوانين ، مع مراعاة الخصائص الهيكلية والاهتزازية والخصائص البصرية غير الخطية مثل الاستقطاب وفرط الاستقطاب والعزم ثنائي القطب. تم مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها مع البيانات التجريبية وأظهرت صحة الطرق المستخدمة. بالإضافة إلى ذلك ، تم التحقق من تأثير البدائل على الخصائص البصرية غير الخطية ، و قد وجد أنه يمكن اعتبار الأدينين المستبدل كعامل بصري غير خطي. **الكلمات المفتاحية:** البصرية غير الخطية، ارتري فوك، نظرية الكثافة الوظيفية، **6-31G ، **6-311G ، B3LYP .

Abstract

In summary, this study made it possible to theoretically analyze the nonlinear optical properties of adenine and guanine, taking into account the structural, vibrational properties and the nonlinear optical properties such as polarizability, hyperpolarizability and the dipolar moment. The results obtained were compared with experimental data and demonstrated the validity of the methods used. Additionally, the effect of substituents on nonlinear optical properties was investigated, showing that substituted adenine exhibits promising behavior as a nonlinear optical agent.

Key words: NLO, HF, DFT, 6-31G**, 6-311G**, B3LYP.

Résumé

En résumé, cette étude a permis d'analyser théoriquement les propriétés optiques non linéaires de l'adénine et de la guanine, en prenant en compte les propriétés structurales, vibratoires et les propriétés optiques non linéaires telles que la polarisabilité, l'hyperpolarisabilité et le moment dipolaire. Les résultats obtenus ont été comparés à des données expérimentales et ont démontré la validité des méthodes utilisées. De plus, l'effet des substituants sur les propriétés optiques non linéaires a été étudié, montrant que l'adénine substituée présente un comportement prometteur en tant qu'agent optique non linéaire.

Les mots clé : ONL, HF, DFT ,6-31G** ,6-311G** , B3LYP.

Liste des abréviations

<i>ONL</i>	<i>Optique Non Linéaire.</i>
<i>GSH</i>	<i>génération de seconde harmonique</i>
<i>GTH</i>	<i>génération de troisième harmonique.</i>
<i>DFT</i>	<i>La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.</i>
<i>HF</i>	<i>Hartree-Fock</i>
<i>STO</i>	<i>Slater Type Orbital.</i>
<i>B3LYP</i>	<i>Becke .trois paramètres. Lee, Yang. Parr.</i>
<i>GGA</i>	<i>Generalized Gradient Approximation.</i>
<i>IR</i>	<i>Infra Rouge.</i>

Liste des Figures

<i>Figure I.1</i>	<i>interaction de la lumière avec un matériau non linéaire.</i>	<i>1</i>
<i>Figure I.2</i>	<i>première observation du phénomène de doublage de fréquence.</i>	<i>2</i>
<i>Figure I.3</i>	<i>structure chimique de l'adénine</i>	<i>4</i>
<i>Figure I.4</i>	<i>structure chimique de la guanine.</i>	<i>6</i>
<i>Figure III.1</i>	<i>la structure de la guanine (a) et de l'adenine (b) obtenues par gaussView</i>	<i>23</i>
<i>Figure III.2</i>	<i>variation de l'énergie totale en fonction du nombre de pas d'optimisation.</i>	<i>23</i>
<i>Figure III.3.a</i>	<i>numérotation des atomes dans la molécule de la guanine</i>	<i>25</i>
<i>Figure III.3.b</i>	<i>numérotation des atomes dans la molécule de l'adénine</i>	<i>25</i>
<i>Figure III.4</i>	<i>les modes propres de vibration d'une molécule linéaire</i>	<i>34</i>
<i>Figure III.5</i>	<i>les modes propres de vibration d'une molécule non linéaire.</i>	<i>34</i>
<i>Figure III.6</i>	<i>spectre IR de la guanine obtenu par B3LYP/6-311G**</i>	<i>36</i>
<i>Figure III.7</i>	<i>Illustration de quelques modes de vibration d'élongation</i>	<i>37</i>
<i>Figure III.8</i>	<i>Illustration de quelques modes de déformation angulaire</i>	<i>38</i>
<i>Figure III.9</i>	<i>Illustration de quelques modes de déformation moléculaire</i>	<i>39</i>
<i>Figure III.10</i>	<i>spectre IR de l'adénine obtenu par B3LYP/6-311G**</i>	<i>41</i>
<i>Figure III.11</i>	<i>Illustration de quelques modes de vibration d'élongation</i>	<i>41</i>
<i>Figure III.12</i>	<i>Illustration de quelques modes de déformation angulaire</i>	<i>42</i>
<i>Figure III.13</i>	<i>Illustration de quelques modes de déformation moléculaire</i>	<i>43</i>
<i>Figure III.14</i>	<i>les charges atomiques de l'adénine</i>	<i>44</i>
<i>Figure III.15</i>	<i>les structures optimisées de l'adénine substituée</i>	<i>45</i>

Liste des Tableaux

<i>Tableau I.1.</i>	<i>Les propriétés physico-chimiques de l'adénine.</i>	5
<i>Tableau I.2.</i>	<i>Les propriétés physico-chimiques de la guanine</i>	7
<i>Tableau III.1.</i>	<i>Energie d'optimisation de la guanine et de l'adénine</i>	24
<i>Tableau III.2.</i>	<i>Valeurs des longueurs des liaisons obtenues par les méthodes HF et DFT.</i>	26
<i>Tableau III.3.</i>	<i>Valeurs des angles obtenues par les méthodes HF et DFT</i>	27
<i>Tableau III.4.</i>	<i>Valeurs des angles dièdres obtenues par les méthodes HF et DFT</i>	28
<i>Tableau III.5.</i>	<i>Valeurs des longueurs des liaisons obtenues par les méthodes HF et DFT.</i>	29
<i>Tableau III.6.</i>	<i>Valeurs des angles obtenues par les méthodes HF et DFT</i>	30
<i>Tableau III.7.</i>	<i>Valeurs des angles dièdres obtenues par les méthodes HF et DFT</i>	31
<i>Tableau III.8.</i>	<i>Les propriétés optiques non linéaires</i>	46
<i>Tableau III.9.</i>	<i>Comparaison des propriétés optiques non linéaires des molécules étudiées avec celles de l'urée</i>	47

SOMMAIRE

<i>Chapitre I : Introduction générale</i>	
<i>Rappel Bibliographique</i>	1
<i>I. Les propriétés optiques non linéaires</i>	1
<i>II. Les composés étudiés</i>	4
<i>II.1. L'adénine</i>	4
<i>II.2. La guanine</i>	6
<i>Références bibliographiques</i>	9
 <i>Chapitre II : Méthodes quanto-chimiques</i>	
<i>II.1. Historique</i>	11
<i>II.2. Introduction</i>	11
<i>II.3. Généralités sur les méthodes de chimie quantique</i>	12
<i>II.3.1. L'équation de Schrödinger</i>	12
<i>II.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer</i>	13
<i>II.3.3. Théories basées sur la fonction d'onde</i>	14
<i>II.3.3.1. Déterminant de Slater</i>	14
<i>II.3.3.2 Approximation Hartree-Fock</i>	14
<i>II.3.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)</i>	16
<i>II.3.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn</i>	17
<i>Références bibliographiques</i>	21
 <i>Chapitre III : Résultats et interprétations</i>	
<i>III. les résultats théoriques</i>	23
<i>III.1. Les propriétés structurales</i>	23
<i>III.1.1. la guanine</i>	26
<i>III.1.2. l'adénine</i>	29
<i>III.2. Les propriétés vibrationnelles</i>	32
<i>III.2.1. la guanine</i>	36
<i>III.2.2. l'adénine</i>	41
<i>III.3. Les propriétés optiques non linéaires</i>	44
<i>Références bibliographiques</i>	48
 <i>Conclusion générale et perspectives</i>	

Chapitre I
Introduction générale

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE.**I. les propriétés Optiques Non Linéaires ONL.**

L'optique non linéaire regroupe l'ensemble des phénomènes optiques présentant une réponse non linéaire par rapport à un champ électrique (une réponse non proportionnelle à ce champ).

Elle concerne les processus intervenant lorsqu'un milieu matériel est soumis à un faisceau lumineux suffisamment intense pour modifier la réponse du milieu au champ électromagnétique.

En présence d'un champ électrique externe E , la redistribution spatiale du nuage électronique induit un dipôle qui se superpose au dipôle permanent. on a alors :

$$\mu = \mu_0 + \alpha \times E + \frac{1}{2} \beta \times E^2 + \frac{1}{6} \gamma \times E^3 + \dots$$

α : le tenseur de polarisabilité

β et γ sont l'hyper polarisabilités du premier ordre et du deuxième ordre.

L'interaction de la lumière avec un matériau optiquement non linéaire modifie les propriétés de ce matériau même, ce qui permet l'interaction de plusieurs champs électriques, et par là modifie la fréquence, la phase ou la polarisation de la lumière incidente.

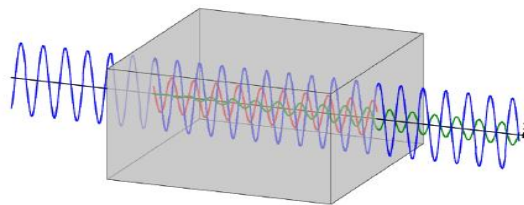


Figure I.1 : interaction de la lumière avec un matériau non linéaire.

Comme le montre la figure, le rayonnement électromagnétique incident (laser) induit dans le milieu un dipôle électrique oscillant qui conduit à l'émission d'un rayonnement électromagnétique secondaire. Ce rayonnement électromagnétique émis se combine avec l'onde incidente pour donner des nouveaux champs de fréquences différentes, ces nouveaux champs contribuent également à la polarisation de la matière.

La première observation d'un phénomène optique non linéaire (ONL) a été faite par Franken en 1961 [1] juste après l'invention du laser. Il s'agissait du doublement de fréquence d'une onde après qu'elle ait traversé un cristal de quartz. Depuis lors, les propriétés ONL sont très étudiées pour leurs multiples applications en photonique (équivalent optique de l'électronique) [2-5]. Bien que les composés ferroélectriques tels que LiNbO_3 [6] constituent la quasi-totalité des matériaux disponibles commercialement, les systèmes moléculaires apparaissent très prometteurs du fait de leurs réponses ONL élevées [7] et de leur capacité à faire coexister plusieurs propriétés sur une même entité [8, 9] ce qui pourrait conduire à une commutation de l'une des propriétés par l'intermédiaire de l'autre, et amener à de nouvelles applications [10- 14].

On cite deux types de génération harmonique :

La génération de seconde harmonique GSH, également appelé doublage de fréquence dans lequel des photons interagissant avec un matériau non linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons avec le double de l'énergie donc avec le double de la fréquence des photons initiaux. Elle peut être produite par plusieurs colorants organiques non Centrosymétriques.

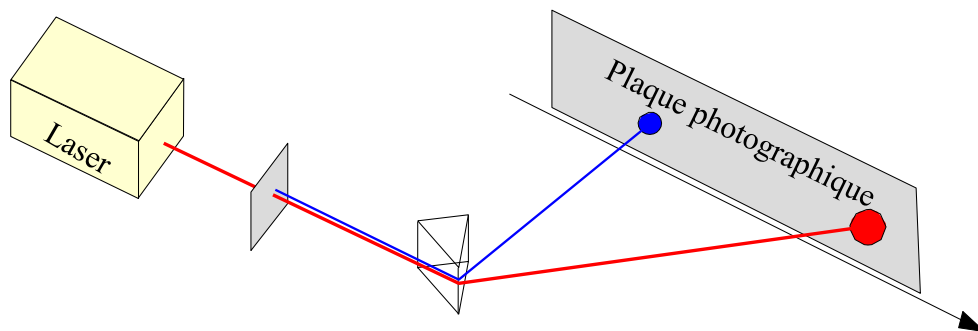


Figure I. 2 : première observation du phénomène de doublage de fréquence.

Le faisceau transmis par le cristal non linéaire est dispersé à l'aide d'un prisme afin d'isoler la composante à 2ω .

Ce phénomène est très utilisé dans plusieurs applications, on cite comme exemples :

- augmenter la fréquence des lasers visibles vers l'ultraviolet ou les rayons X faibles.
- Dans l'industrie la GSH sert à fabriquer des lasers verts à 532 nm doublés à partir d'une source à 1064 nm.
- Il est également un processus de communication radio.
- En imagerie biologique et médicale, la génération de seconde harmonique est utilisée pour la microscopie optique à haute résolution.
- En sciences des matériaux, c'est un moyen pour caractériser des matériaux nanostructures.

La génération de troisième harmonique GTH, une onde laser de fréquence ω_1 incidente sur un matériau donne naissance à une polarisation du troisième ordre qui rayonne une onde de fréquence $3\omega_1$. Cet effet peut se produire dans un milieu avec un centre d'inversion.

Ce type est utilisé en physiologie pour observer les corps lipidiques et la morphogénèse de tissus non marqués.

A l'échelle tissulaire, cette méthode d'imagerie permet de mettre en évidence les interfaces et inclusions micrométriques [15,16]. On peut ainsi obtenir une cartographie des tissus et visualiser la morphogénèse d'embryons sans avoir recours à un marquage fluorescent [17].

A l'échelle cellulaire, ces travaux ont montré que le signal de troisième harmonique permettait de détecter spécifiquement les vésicules lipidiques présentes dans de nombreux tissus (foie, poumon, embryons, graines) [15].

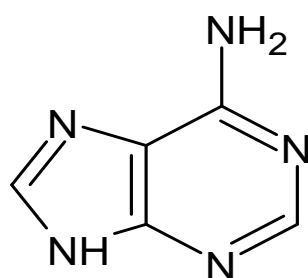
II. les composés étudiés.

II.1. L'adénine.

L'adénine est un composé organique de formule brute $C_5H_5N_5$ (9H-purine-6-amine) appartenant à la famille des purines.

L'adénine est une molécule hétérocyclique, elle possède plusieurs atomes d'azotes associés en cycle avec des atomes de carbones et elle se trouve principalement dans la levure de bière, le pain et le thé [18].

L'histoire de la découverte de l'adénine remonte à la fin du XIXe siècle, lorsqu'un biochimiste allemand nommé Albrecht Kossel a commencé à étudier les composants de l'ADN. En 1885, Kossel a réussi à isoler une substance purique à partir de la glande thyroïde de bœuf qu'il a appelée "thymine" en raison de son origine. Cependant, en 1900, un autre biochimiste allemand, Friedrich Miescher, a isolé une substance similaire à partir des noyaux de globules blancs qu'il a nommé "nucléine". Cette substance s'est avérée être l'ADN, mais ce n'est qu'en 1928 que l'on a découvert que l'ADN était composé de quatre bases nucléotidiques différentes : l'adénine, la guanine, la cytosine et la thymine. L'adénine a été isolée pour la première fois par Kossel en 1893 à partir d'une préparation de pancréas de veau, et il l'a nommée "adénine" en référence à sa provenance de l'adénosine. La structure chimique de l'adénine a été élucidée en 1900 par le chimiste anglais Alexander Todd. Depuis lors, l'adénine est devenue un composant fondamental de la biologie moléculaire et joue un rôle essentiel dans la formation des codes génétiques de tous les êtres vivants. L'adénine est constituée d'un noyau purine dont le carbone 6 est substitué par une fonction amine. Elle est la seule des bases nucléiques dont la formule ne contient pas d'atome d'oxygène [19]. (Figure I.3)



9H-purin-6-amine

Figure I.3 : structure chimique de l'adénine.

Le tableau suivant résume quelques propriétés physico-chimiques de l'adénine.

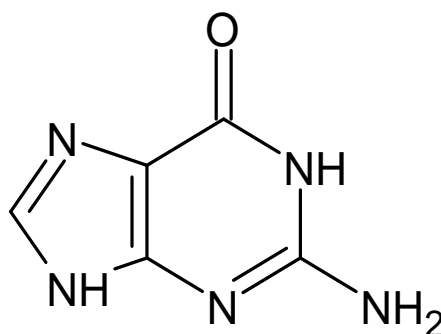
Tableau I.1. Les propriétés physico-chimiques de l'adénine [20].

les propriétés physico-chimiques	
Formule chimique	$C_5H_5N_5$
Masse molaire	135,127 g/mol
Apparence	blanc à jaune clair (cristallin)
Masse volumique	$1.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
température de fusion	360-365 °C
température d'ébullition	553.5 °C
Solubilité dans l'eau	0.103 g/100 ml
La capacité calorifique	147 J/K. mol
Enthalpie standard de formation à 298 K	96.9 KJ/mol

II.2. La guanine.

La guanine est un composé organique de formule brute $C_5H_5N_5O$ (2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one) (figure I.4) appartenant à la famille des purines. En 1656, François Jaquin extrait d'écailles de poisson la dite molécule sous forme de complexes cristallins appelés G-quadruplexes. Dans l'industrie cosmétique, la guanine cristalline est utilisée comme additif dans de nombreux produits comme les shampoings afin de donner un effet irisé nacré. Ces cristaux sont aussi utilisés dans les peintures métalliques et les perles et plastiques simulés. Ils prodiguent un éclat chatoyant aux ombres à paupières et aux vernis à ongles. Des soins faciaux à base de guano de rossignol du Japon ont été utilisés au Japon et ailleurs, la guanine des excréments étant censée donner un ton clair et brillant. La guanine a été isolée pour la première fois en 1844 à partir d'excréments d'oiseaux [21]. Entre 1882 et 1906 le chimiste Emil Fischer en détermine la structure et démontrera que l'acide urique pouvait être converti en guanine. Le mot guanine vient de l'espagnol guano (excréments d'oiseaux marins et des chauves-souris), lui-même originaire du mot quechua huanu ou wanu, signifiant « fumier, excrément ». Selon le Dictionnaire de l'Académie Française, la guanine est « ainsi nommée parce qu'on la trouve dans le guano » [22]. On trouve de la guanine dans le système tégumentaire de nombreux poissons comme l'esturgeon et dans les yeux des poissons d'eau profonde et chez certains reptiles comme les crocodiles [23]. La guanine peut être hydrolysée en glycine, ammoniac, dioxyde de carbone et monoxyde de carbone à l'aide d'acides forts. La guanine est tout d'abord désaminée en xanthine [24]

Le 08 aout 2011 un rapport basé sur les études de la NASA d'une météorite trouvée sur terre a suggéré que les blocs constitutifs de l'ARN et de l'ADN (les nucléotides, issus des bases nucléiques dont fait partie la guanine) pourraient être formés dans l'espace extra-terrestre [25] [26] [27]



2-amino-1,9-dihydro-6H-purin-6-one

Figure I.4 : structure chimique de la guanine.

Le tableau suivant résume quelques propriétés physico-chimiques de la guanine.

Tableau I.2. Les propriétés physico-chimiques de la guanine. [28]

les propriétés physico-chimiques	
Formule chimique	$C_5H_5N_5O$
Masse molaire	151,126 g/mol
température de fusion	360-365 °C
température d'ébullition	591,4 °C
Solubilité dans l'eau	insoluble dans l'eau
Masse volumique	2,2 g/cm ³
physique solide	Forme poudre
Apparence	blanc - blanchâtre
Odeur	inodore

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres. Le premier chapitre intitulé introduction générale, présente une étude bibliographique sur les propriétés optiques non linéaires et les composés organiques étudiés dans ce travail.

La description des méthodes de calcul quanto-chimiques fait l'objet du deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre nous présenterons les différents résultats trouvés et leurs interprétations et enfin, nous terminerons par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Franken, P.A., Hill, A.E., Peters, C.W., Weinreich, G. Physical Review Letters 7 (4), pp. 118-119 (1961)
- [2] Zyss, J., Chemla, D. S., Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals. Academic Press: Orlando, FL, 1987.
- [3] Zyss, J., Molecular Nonlinear Optics. Academic Press: San Diego, CA, 1994.
- [4] Nalwa, H. S., Miyata, S., Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers. CRC Press: Boca Raton, FL, 1996.
- [5] Numéro Spécial "Optical Nonlinearities in Chemistry". Chem. Rev. 1994, 94, (1).
- [6] Harper, P.; Wherrett, B., Nonlinear Optics. Academic Press: New York, 1977.
- [7] Saleh, B. E. A.; Teich, M. C., Fundamentals of Photonics. Wiley: New York, 1991.
- [8] Cheng, L. T.; Tam, W.; Stevenson, S. H.; Meredith, G. R.; Rikken, G.; Marder, S. R., Journal of Physical Chemistry 95 (26), pp. 10631-10643(1991)
- [9] Bousseksou, A.; Molnár, G.; Matouzenko, G., European Journal of Inorganic Chemistry (22), pp. 4353-4369(2004)
- [10] Lacroix, P. G., Chemistry of Materials 13 (10), pp. 3495-3506 (2001)
- [11] Lehn, J.-M., Supramolecular Chemistry - Concepts and Perspectives. VCH: Weinheim, 1995.
- [12] Coe, B. J., Chemistry - A European Journal 5 (9), pp. 2464-2471(1999)
- [13] Coe, B. J., Accounts of Chemical Research 39 (6), pp. 383-393(2006)
- [14] Ward, M. D., Chemical Society Reviews 24 (2), pp. 121-134(1995)
- [15] "Imaging lipid bodies in cells and tissues using third-harmonic generation microscopy " D. Débarre, W. Supatto, A.-M. Pena, A. Fabre, T. Tordjmann, L. Combettes, M.-C. Schanne-Klein & E. Beaurepaire Nature Methods 3, 47 (2006).
- [16] "Structure sensitivity in third-harmonic generation microscopy" D. Débarre, W. Supatto & E. Beaurepaire Optics Letters 30, 2134 (2005).
- [17] "Velocimetric third-harmonic generation microscopy: micrometer-scale quantification of morphogenetic movements in unstained embryos" D. Débarre, W. Supatto, E. Farge, B. Moulia, M.-C. Schanne-Klein & E. Beaurepaire Optics Letters 29, 2881 (2004).
- [18] <https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Adenine.html>
- [19] <https://www.aquaportail.com/definition-808-adenine.html>
- [20] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Ad%C3%A9nine>
- [21] <https://www.aquaportail.com/definition-3553-guanine.html>

- [22] Dictionnaire de l'Académie Française, 9^e édition, "guanine
- [23] D.L. Fox, *Biochromy, natural coloration of living things*, University of California Press, 1979 (ISBN 978-0-520-03699-4)
- [24] Angstadt. Purines and pyrimidines. Retrieved 2008-03-27
- [25] M.P. Callahana, K.E. Smith, H.J. Cleaves II, J. Ruzickad, J.C. Sterna, D.P. Glavina, C.H. Houseb et J.P. Dworkin, « Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases », *PNAS*, 23 août 2011
- [26] Steigerwald, John (8 August 2011). "NASA Researchers: DNA Building Blocks Can Be Made in Space". NASA. Retrieved 2011-08-10.
- [27] ScienceDaily Staff (9 August 2011). "DNA Building Blocks Can Be Made in Space, NASA Evidence Suggests". ScienceDaily. Retrieved 2011-08-09.
- [28] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Guanine>

Chapitre II

Les méthodes quanto-chimique

II.1. Historique.

Les fondements de la Chimie Quantique sont apparus et se sont beaucoup développés dans les années 1920 grâce à des scientifiques comme Bohr, Schrödinger, Born Oppenheimer, Hartree ou encore Slater. En 1930, Hartree et Fock développèrent la Méthode du champ auto cohérent qui permit d'effectuer les premiers calculs ab initio sur des systèmes diatomiques. Il fallut attendre les années 1950 pour que l'ordinateur fasse son Apparition. En 1964, Hohenberg et Kohn ont défini un théorème, la théorie de la Fonctionnelle de la densité (DFT). En 1970, Pople créa Gaussien qui est aujourd'hui le Logiciel de modélisation de très loin le plus utilisé. Les méthodes semi-empiriques et l'utilisation des bases de fonction gaussiennes se sont particulièrement développées dans les années 1970 et 1980. Avec la forte augmentation de la puissance de calcul, la modélisation s'est invitée dans nos ordinateurs à partir des années 1990. En 1993 apparaît la méthode B3LYP, méthode hybride qui permet d'effectuer des calculs DFT. En 1998, le Prix Nobel de chimie a été décerné à John. A. Pople et Walter Kohn pour leurs travaux dans le domaine de la chimie informatique et la modélisation moléculaire (chimie Quantique) [1,2]

II.2. Introduction.

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules [3] telles que les électrons et les noyaux. La mécanique quantique est apparue, elle permet de calculer et de comprendre les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. La chimie quantique applique les principes de la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour tenter de résoudre l'équation de Schrödinger. En effet, le comportement électronique et nucléaire des molécules, étant responsable des propriétés chimiques, peut être décrit de façon réaliste à partir de cette équation. Différentes méthodes de résolution ont alors été développées. En particulier, le développement grandissant des moyens informatiques ont permis le développement de ces méthodes. Nous distinguons trois approches [4] :

- ✚ **Les méthodes ab initio** : elles visent à la résolution de l'équation électronique de Schrödinger pour déterminer la fonction d'onde approchée du système étudié .
- ✚ **La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)** : elle recherche la densité électronique la plus proche possible en partant du principe que la densité électronique d'un système d'électron détermine toutes les propriétés de ce système .
- ✚ **Méthodes semi-empiriques** : sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger de systèmes à plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes ab initio, les

méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs [5].

II.3. Généralités sur les méthodes de chimie quantique.

II.3.1. L'équation de Schrödinger (Erwin Schrödinger 1925-1926)

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 :

$$H \Psi (\{r_i\}, \{R_j\}) = E \Psi (\{r_i\}, \{R_j\}) \quad (\text{II.1})$$

Où

H: L'opérateur Hamiltonien du système.

$\Psi (\{r_i\}, \{R_j\})$: La fonction d'onde à plusieurs particules, ou l'ensemble ($\{r_i\}$) contient les variables décrivant les électrons et ($\{R_j\}$) celles décrivant les noyaux.

E: L'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde $\Psi (\{r_i\}, \{R_j\})$.

L'opérateur Hamiltonien du système s'écrit :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II.2})$$

- L'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (\text{II.3})$$

- L'énergie cinétique des noyaux.

$$T_N = \sum_{\alpha}^N \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_{\alpha}^2 \quad (\text{II.4})$$

- L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux)

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{ke^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.5})$$

- L'énergie de répulsion entre des noyaux (deux par deux)

$$V_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} K e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \quad (\text{II.6})$$

- L'énergie d'attraction noyaux – électrons

$$V_{e-N} = - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} K e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (\text{II.7})$$

Alors :

$$\left[\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha}^N \frac{-\hbar^2}{2M} \nabla_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{z_{\alpha} z_{\beta} K e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{z_{\alpha} K e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \right] \psi(r_1 \dots r_j, R_1 \dots R_N) = E \psi(r_1 \dots r_n, R_1 \dots R_N) \quad (\text{II.8})$$

Avec :

e : la charge de l'électron.

m: la masse de l'électron.

M : la masse de noyau. .

Z_α et **Z_β** sont les charges des noyaux **α** et **β**

Généralement, pour une molécule donnée, il y a plusieurs fonctions propres Ψ acceptables caractérisées par les différentes valeurs propres E associés. Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est-à-dire le minimum global de l'énergie est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. [6].

- **Principe de résolution de l'équation de Schrödinger :**

Du fait de la complexité de cet hamiltonien \hat{H} , à la fois fonction des coordonnées électroniques et nucléaires. La fonction d'onde totale du système doit comporter à la fois les coordonnées électroniques et nucléaires que nous désignons par r et R . La résolution de l'équation de Schrödinger pour la recherche de la fonction d'onde totale $\Psi(r, R)$ permettent la description de l'état d'un tel système moléculaire s'avère être une tâche extrêmement complexe dans ces conditions. Il est donc nécessaire d'effectuer certaines approximations afin de calculer les fonctions d'ondes approchées du système. Trois approximations sont le plus souvent utilisées pour calculer la fonction d'onde d'une molécule. Il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation orbitalaire, et de la théorie LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals)[7].

II.3.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Selon Born-Oppenheimer (Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967)), le traitement des électrons et des noyaux d'une façon séparé est la seule possibilité qui permet la simplification de ce problème et la résolution de l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire une partie nucléaire et une partie électronique. Cette approximation est basé sur l'approximation adiabatique connu sous le nom «approximation adiabatique de BO» [8] qui base sur la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [9].

Les noyaux sont très lourds par rapport aux électrons (environ 2000 fois) ainsi les électrons peuvent se déplacer dans le solide beaucoup plus rapidement que les noyaux. Donc, le mouvement de noyaux est négligeable alors leur énergie cinétique est nul ($T_{N-N} = 0$) et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante ($V_{N-N} = \text{Cte}$)[10]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons se déplacent dans un champ créé par une configuration statique des noyaux [11].

Le hamiltonien électronique H s'écrit de la forme :

$$H_{\text{total}} = T_{e+} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement \mathbf{T}_n et \mathbf{V}_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II.3.3. Théories basées sur la fonction d'onde.

II.3.3.1. Déterminant de Slater.

Avant d'entamer les détails du formalisme de Hartree-Fock, la notion de fonction d'onde devrait être introduite. Les électrons sont en effet des particules indiscernables, qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli, en raison de leur nature fermion [12,13] que ces deux propriétés impliquent que la fonction d'onde doit changer de signe sur l'échange de deux électrons : Pour cela Ψ doit donc être antisymétrique. Si l'on suppose qu'il est possible de développer la fonction d'onde sur une base d'orbitales mono-électroniques φ_i , une forme pratique de Ψ répondant à ces conditions est donnée par un déterminant de Slater :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{X}_1) & \varphi_2(\mathbf{X}_1) & \dots & \varphi_N(\mathbf{X}_1) \\ \varphi_1(\mathbf{X}_2) & \varphi_2(\mathbf{X}_2) & \dots & \varphi_N(\mathbf{X}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\mathbf{X}_N) & \varphi_2(\mathbf{X}_N) & \dots & \varphi_N(\mathbf{X}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

II.3.3.2 Approximation de Hartree-Fock

En chimie quantique, de nombreux calculs sont basés sur la méthode Hartree-Fock [14]. En effet, la fonction d'onde obtenue après un calcul Hartree-Fock, est celle utilisée dans les méthodes de calculs tenant compte de la corrélation électronique. Considérer l'indépendance du mouvement d'un électron par rapport à son voisinage représente le principe fondamental de cette méthode. Celle-ci représente une approximation qui ne permet pas de tenir compte de la corrélation dynamique issue de l'influence du mouvement des électrons voisins par rapport à l'électron de référence. Cette première approximation permettra d'écrire la fonction d'onde du système comme un déterminant de Slater (II.10).

Dans un système à N électrons, l'énergie de l'état fondamental (dans le cadre de l'approximation H) s'écrit :

$$E^{\text{HF}} = \langle \Psi^{\text{HF}} | \mathbf{H} | \Psi^{\text{HF}} \rangle \quad (\text{II.11})$$

Pour un système à couches-fermées, l'expression de l'énergie Hartree-Fock en fonction de la valeur des spin-orbitales obtenue à partir de l'expression de la fonction d'onde mono-déterminantale et des règles de Slater-Condon [15,16] prend la forme :

$$E^{\text{HF}} = 2 \sum_i^{N/2} h_i + \sum_{ij}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.12})$$

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont nommées respectivement intégrale de Coulomb et intégrale d'échange.

$$J_i(X_1)\varphi_j(X_1) = \left(\int \varphi_i^*(X_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(X_2) |\varphi_j(X_1) \right) \quad (\text{II.13})$$

$$K_i(X_1)\varphi_j(X_1) = \left(\int \varphi_i^*(X_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(X_2) |\varphi_i(X_1) \right)$$

L'opérateur de Coulomb $J_i(x_1)$ traduit le potentiel de répulsion moyen exercé par un électron dans φ_i sur l'électron 1.

L'opérateur d'échange $K_i(x_1)$ est dû à la nature antisymétrique de la fonction d'onde, et ne possède pas d'équivalent en mécanique classique : l'action de $K_i(x_1)$ sur $\varphi_j(x_1)$ permet l'échange de l'électron 1 avec l'électron 2. L'utilisation de Kohn et Sham donne l'énergie sous la forme :

$$E_{\text{HF}} = \sum_i^{N/2} \langle \varphi_i | h | \varphi_i \rangle + \sum_{ij}^{N/2} (2 \langle \varphi_j | J_i | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_j | K_i | \varphi_j \rangle) \quad (\text{II.14})$$

Pour résoudre l'équation de Schrödinger ici, il faut alors minimiser l'énergie E définie dans l'équation (II.14) (principe variationnel [17]). Une condition supplémentaire à cette minimisation est le fait que les orbitales φ_i doivent toujours être orthonormées entre elles. Cela conduit ainsi, à la minimisation du lagrangien suivante :

$$\delta L^{\text{HF}} = \delta E^{\text{HF}} - \sum_{ij}^{N/2} (\langle \delta \varphi_i | \varphi_j \rangle - \langle \varphi_i | \delta \varphi_j \rangle) = 0 \quad (\text{II.15})$$

Où la variation de l'énergie δE^{HF} peut être exprimé à partir de la variation des orbitales sous la forme :

$$\delta E^{\text{HF}} = 2 \sum_i^{N/2} (\langle \delta \varphi_i | f | \varphi_i \rangle + \langle \varphi_i | f | \delta \varphi_i \rangle) \quad (\text{II.16})$$

Avec f l'opérateur de Fock :

$$f = h + \sum_j^{N/2} (2J_j - K_j) \quad (\text{II.17})$$

L'opérateur de Fock [18] est un opérateur mono-électronique, représentant l'énergie cinétique d'un électron et l'attraction exercée par tous les noyaux, il traduit aussi la répulsion de tous les autres électrons (avec les opérateurs J et K). Il est alors associé à la variation de l'énergie et non pas à l'énergie elle-même. Ceci dit, l'Hamiltonien ne représente pas la somme des opérateurs de Fock..

On aboutit alors aux équations fournissant la minimisation de E appelés « équations Hartree-Fock », dans lesquels f est un opérateur mono-électronique et λ_{ij} les multiplicateurs de Lagrange s'écrivent :

$$f|\varphi_i\rangle = \sum_j^{N/2} \lambda_{ij} |\varphi_j\rangle \quad (\text{II.18})$$

Il est possible par la suite d'effectuer une transformation unitaire des spin-orbitales qui diagonalise la matrice des multiplicateurs de Lagrange, conduisant ainsi aux équations dites canonique d'Hartree-

Fock. En effet, cette transformation permet de projeter les spin-orbitales dans une base $|\varphi_i\rangle$ où les ε_i correspondent aux valeurs propres de l'opérateur f , et les vecteurs propres associés sont formés par les vecteurs $|\varphi_i\rangle$ appelés aussi Orbitales Moléculaires canoniques (cas des molécules).

$$f|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i\rangle \quad (\text{II.19})$$

Avec :

ε_i pouvant être assimilée physiquement à l'énergie de l'orbitale moléculaire i doublement occupée. Il est crucial de rappeler que la somme des énergies des OM n'est pas égale à l'énergie totale d'où la combinaison de (II.14 ; II.17) conduit à l'expression de l'énergie électronique donnée par :

$$E^{\text{HF}} = 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i - 2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.20})$$

Avec:

$$\varepsilon_i = \langle \varphi_i | f | \varphi_i \rangle = h_i + 2 \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{II.21})$$

L'équation sera résolue d'une manière auto-cohérente (SCF pour « Self Consistent Field »). Ainsi, la résolution de l'équation HF appliquée à une Ψ_0 fonction de départ donne une nouvelle fonction Ψ_1 et ainsi de suite jusqu'à l'obtention d'une fonction d'onde auto-cohérente à l'ordre n , lorsque $\Psi_n = \Psi_{n-1}$ [19,20]. Après convergence, l'énergie est à son minimum et les orbitales génèrent un champ produisant les mêmes orbitales : d'où le nom de cette méthode. Celle-ci est également variationnelle, dans la mesure où elle permet d'affirmer que pour l'état fondamental, la valeur de l'énergie associée à n'importe quelle autre fonction sera toujours supérieure à l'énergie associée à la fonction d'onde exacte.

II.3.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT « Density Functional Theory », est une méthode de la chimie quantique. Le point clef de cette méthode étant l'utilisation judicieuse de la fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$ du système comme variable fondamentale définissant l'énergie. La densité électronique sur laquelle repose cette théorie est seulement fonction de 3 variables (x, y, z); ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes ab initio basées sur la fonction d'onde à $3N$ variables (où N est le nombre de particules du système).

Le principe de cette approche est d'évaluer l'énergie de l'état fondamental d'un système à n électrons soumis à un potentiel externe $v(r)$ via une formulation variationnelle impliquant la densité électronique $\rho(r)$. En se basant sur la notion de la densité électronique, plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique ont été proposées [21-22]. Les premiers concepts de la DFT ont été

donnés en 1964 par Hohenberg et Kohn [23], qui ont démontré qu'à une densité électronique donnée est associée un unique Hamiltonien et réciproquement. Ensuite, Kohn et Sham [24] ont fait intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise la corrélation électronique dans les calculs de chimie quantique. Le but des méthodes DFT est de trouver une fonctionnelle (Une fonctionnelle associe un scalaire à une fonction : c'est une fonction de fonction) permettant de connecter la densité avec l'énergie.

II.3.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

🚩 Premier théorème de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [25].

L'hamiltonien d'un système de n électrons en interaction se déplaçant dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H_e = T + V_{ee} + V_{\text{ext}}$$

Où T et V_{ee} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et d'interaction électrons-électrons. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn lie de manière univoque le potentiel $V_{\text{ext}}(r)$ à la densité électronique c'est à dire, à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique $V_{\text{ext}}(r)$.

On connaissant la densité, le terme $V_{\text{ext}}(r)$ est donc connu, ce qui permet de déterminer l'expression de l'Hamiltonien utilisé dans le calcul des différentes propriétés d'un système quelconque (exemple : énergie).

L'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ sera donc une fonctionnelle de la densité électronique qui s'exprime par :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)]$$

Avec

- $T[\rho(r)]$ la fonctionnelle d'énergie cinétique
- $V_{ee}[\rho(r)]$ le potentiel d'interaction électronique
- $V_{\text{ext}}[\rho(r)]$ le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (F_{HK}), indépendante du potentiel extérieur :

$$E[\rho(r)] = \int \rho(r) v(r) dr + F_{\text{HK}}[\rho(r)]$$

✚ Second théorème de Hohenberg-Kohn

Le second théorème de Hohenberg et Kohn établit un lien entre l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental.

« La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système dans un potentiel externe donné peut être obtenue par la minimisation de la fonctionnelle énergie ».

Pour chaque $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ particulier, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$, la densité qui lui est associée correspond à la densité exacte ρ_0 de l'état fondamental. Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie :

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

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Les travaux de Hohenberg-Kohn ont bien démontré l'existence de cette fonctionnelle d'énergie mais n'en donnent pas une forme analytique qui puisse être utilisée dans un calcul numérique. Il va falloir donc trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème. En effet, il faut noter que le formalisme de la DFT ainsi décrit n'a pu être applicable qu'avec l'arrivée des raisonnements de Kohn et Sham [26].

Une résolution d'un calcul DFT très similaire à la méthode HF a été proposée par Kohn et Sham, dont laquelle l'énergie du système électronique est répartie en quatre termes:

$$E_{\text{DFT}}(\rho) = T_S(\rho) + E_{\text{Ne}}(\rho) + J(\rho) + E_{\text{xc}}(\rho)$$

Où $T_S(\rho)$ représente la contribution en énergie cinétique, $E_{\text{Ne}}(\rho)$ est l'énergie potentielle due aux interactions électron-noyau, la répulsion inter électronique est évaluée par le terme $J(\rho)$. La somme de ces trois termes décrit l'énergie classique d'une distribution électronique, alors que le terme $E_{\text{xc}}(\rho)$ rassemble les corrections au modèle ainsi que l'ensemble des termes qui nécessitent l'utilisation des approximations.

Le terme $E_{\text{xc}}(\rho)$ comprend à la fois, l'énergie d'échange due au spin électronique et l'énergie de corrélation dynamique induite par le mouvement des électrons individuels.

$$E_{\text{xc}}(\rho) = E_x(\rho) + E_c(\rho)$$

Ces méthodes constituent la base d'un programme appelé Gaussian, utilisé pour la recherche dans des domaines d'intérêt chimique. A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian prédit les énergies, structures moléculaires et les fréquences de vibration des systèmes moléculaires, ainsi que de nombreuses propriétés moléculaires et électroniques issus de ces types de calcul de base. Il peut être utilisé pour étudier les molécules et les réactions qui sont difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement. Le code Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

✚ Nomenclature de bases usuelles :

Outre la base minimale STO-3G, un jeu de bases très utilisé est symbolisé par n-n'n''.... (++)G (**)
n désigne le nombre de gaussienne de la couche interne.

n' n''....indiquent le nombre de gaussiennes utilisée dans chaque couche de valence, n'pour les orbitales proches du noyau et n'' pour les orbitales éloignées du noyau.

++ (facultatif) désigne un (+) ou deux (++) ensembles de diffuses.

** (facultatif) désigne pour la première * des fonctions d sur les atomes de la deuxième période et des fonctions p sur H. Une notation équivalente est(...) G (d,p).

✚ Bases et fonctionnelles utilisées :

1. Base 6-31G et 6-311G :

La base 6-31G est constituée de deux familles de fonctions, une fonction de base approchée par 6 gaussiennes pour décrire les électrons de cœur et deux fonctions de base approchées respectivement par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe» pour décrire les électrons de valence [26].

Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes [27].

2. La fonctionnelle B3LYP :

La B3LYP représente le fonctionnel hybride la plus populaire de la chimie Computationnelle. Elle a été introduite par l'équipe de Becke en 1993 [28].

✚ B indique la personne Becke.

✚ 3 signifie les trois paramètres semi empiriques optimisés par Becke .

✚ LYP indiquent les personnes Lee, Yang et Parr.

La particularité de cette fonctionnelle est de présenter une combinaison linéaire entre des fonctionnelles d'échange corrélation GGA et de l'échange Hartree-Fock [29]. L'énergie d'échange calculée par cette méthode est composée de 80% de DFT et de 20% HF.

Pseudo-potentiels :

Le temps de calcul peut être réduit, notamment dans les systèmes comportant des atomes lourds (3^{ème} période et au-delà), en remplaçant les électrons internes par un potentiel (pseudo-potentiel) décrivant leur interaction avec les électrons de valence qui sont alors seuls traités explicitement. Plusieurs bases de ce type sont disponibles dans Gaussian.

Références bibliographiques

- [1] G. Ohanessian, Applications de la Chimie Quantique en Chimie-Cours, École Polytechnique, Orsay, 2005.
- [2] R. Pollet, Méthodes de la Chimie Quantique, Cours de Master de Chimie–2 ème année, Université Paris-Sud 11 et ENS Cachan, 2006.
- [3] G. Náray-Szabó, I. Berente, Journal of Molecular Structure (Theochem), Computer Modeling of Enzyme Reaction, P637-644, 2003
- [4] Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, 1998
- [5] J. L. Rivail, Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes, CNRS Editions, Paris, 1999
- [6] Quantum Mechanics" par Erwin Schrödinger L'article original publié par Schrödinger en 1926 qui présente l'équation de Schrödinger et sa dérivation. Il est disponible dans plusieurs revues scientifiques .
- [7] A Comparative Study of Numerical Methods for the Solution of the Time-Dependent Schrödinger Equation" par A. Suzuki et K. Varga .
- [8] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, University Press, Oxford, 1989.
- [9] W. Kohn, Rev, Mod. Phy.1999. 71.
- [10] Frank Jensen, Introduction to Computatinal Chemistry, Wiley, 2007,2nd ed.
- [11] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press 1999.
- [12] Slater, J. C. Phys. Rev.1929, 34 (10), 1293–1322.
- [13] Pauli, W. . Ann.Physik1925, 31, 765.
- [14] Hartree, D. R. Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.1928, 24 (3), 426

- [15] Condon, E. . Phys. Rev.1930, 36, 1121
- [16] Slater, J. C. Phys. Rev.1931, 38 (6), 1109–1144
- [17] Szabo, A.; Ostlund, N. S. In Modern Quantum Chemistry; McGraw Hill: New York,; 1982.
- [18] J.L.Rivail, Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirsactuels,InterEditions, (1989), Editions du CNRS.
- [19] J.L.Rivail, Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Savoirsactuels,InterEditions, (1989), Editions du CNRS.
- [20]A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry : Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, McGraw-Hill, (1989), New York, 466.
- [21]. Thomas, L. H. Math. Proc. Camb. Phil. Soc, 1927, 23, 542.
- [22]. Fermi, E. Z. Physik A, 1928, 48, 73.
- [23]. Hohenberg, P.; Kohn, W. Phys. Rev, 1964, B 136, 864.
- [24]. Kohn. W, Sham. L, Phys. Rev. A, 1965, 140, 1133.
- [25]. Vosko, S. H. ; Wilk, L. ; Nusair, M. Can. J. Phys, 1980, 58, 1200.
- [26]. Kohn. W, Sham. L, Phys. Rev. A, 1965, 140, 1133.
- [27] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, *Gaussian 70 Quantum Chemistry Program Exchange*, Program N^o 237, **1970**.
- [28] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 37, 785, **1988**.
- [29] A. D. Becke, *the journal of Chemical Physics*, 98, 1372-1377, **1993**
- [30] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24, 89, **1928**; V. Fock, Z. Physik, 61, 126,**1930**.

Chapitre III

Résultats et interprétations

Dans ce chapitre, nous allons présenter nos résultats théoriques obtenus à l'aide de la version gratuite Gaussian 2009[1].

La molécule de l'adénine de formule brute $C_5H_5N_5$ et celle de la guanine de formule brute $C_5H_5N_5O$ sont représentées dans la figure III.1.

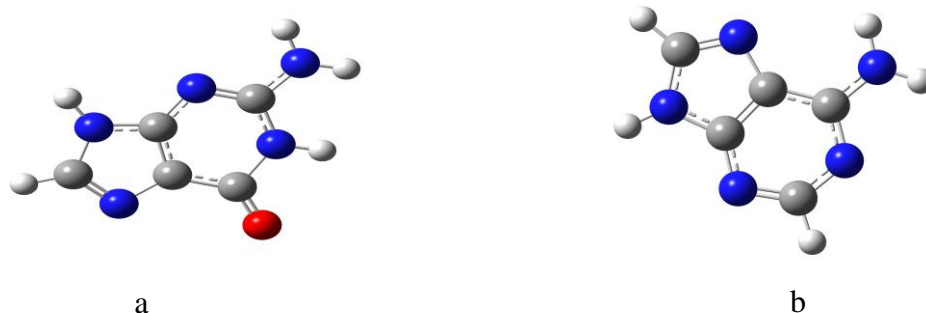


Figure III.1 : la structure de la guanine (a) et de l'adénine (b) obtenues par gaussView (trois dimensions)

III. les résultats théoriques.

III.1 Les propriétés structurales.

Les structures géométriques sont optimisées aux niveaux HF et DFT en utilisant les bases étendues suivantes : 6-31G**, 6-311G**, généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions plus précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaisons.

Une fois les molécules optimisées, ce qui est confirmée par la stabilisation de l'énergie (minimum d'énergie) comme le montrent les graphes présentés dans la figure III.2, on peut calculer les différentes propriétés.

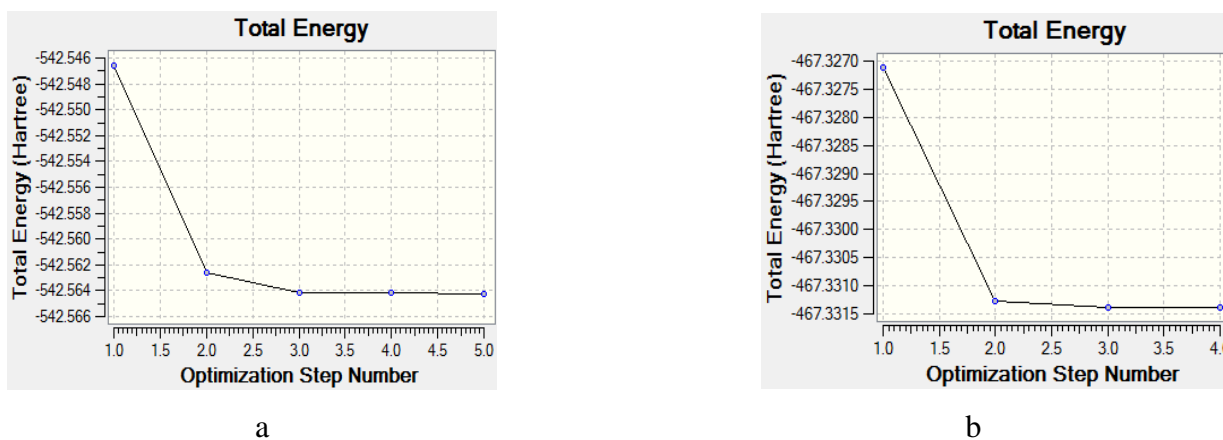


Figure III.2 : variation de l'énergie totale en fonction du nombre de pas d'optimisation. (a) guanine, (b) adénine

Les énergies de différentes conformations moléculaires optimisées (tableau III.1) montrent que les structures obtenues par la DFT ont les valeurs les plus basses donc elles sont les plus stables.

On remarque qu'il n'y a pas une grande différence entre les énergies trouvées par les bases 6-31G** et 6-311G**.

Tableau III.1 : Energie d'optimisation de la guanine et de l'adénine.

Jeu de base	Énergie (u.a)			
	Guanine		adénine	
	6-31G**	6-311G**	6-31G**	6-311G**
HF	-539.4120098	-539.2713867	-464.5361519	-464.4056109
DFT	-542.5642082	-542.5206943	-467.3313914	-467.2840227

u.a : unité atomique

1u.a = 27.2 eV

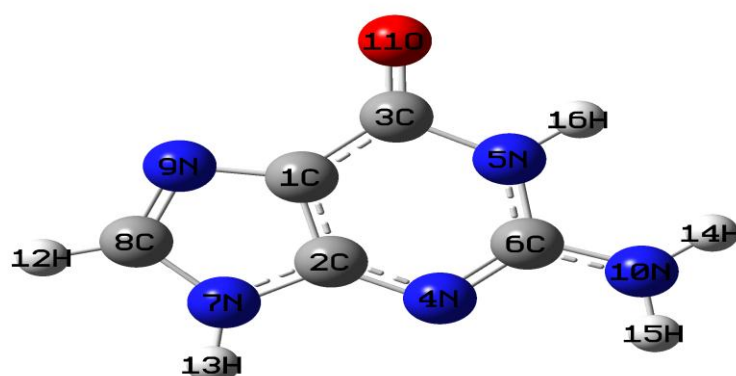


Figure III.3.a : numérotation des atomes dans la molécule de la guanine.

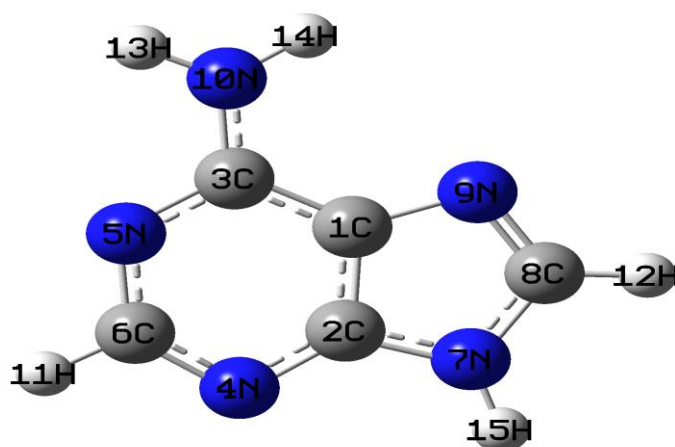


Figure III.3.b : numérotation des atomes dans la molécule de l'adénine.

Les propriétés structurales sont présentées dans les tableaux ci-dessous.

III.1.1. la guanine.

Tableau III.2. Valeurs des longueurs des liaisons obtenues par les méthodes HF et DFT.

Liaisons (Å)	HF		DFT		RX [2]	$\Delta R = RX - \text{valeurs calculées}$			
	6- 31G**	6- 311G**	6- 31G**	6- 311G**					
C1=C2	1.36906	1.37115	1.40068	1.39747	1.378	0,01947	0,02268	0,00685	0,00894
C1-C3	1.43476	1.42374	1.43159	1.43007	1.412	0,01807	0,01959	0,01174	0,02276
C1-N9	1.37860	1.38879	1.39769	1.39788	1.373	0,02488	0,02469	0,01579	-0,0056
C2-N4	1.35364	1.36267	1.36630	1.36679	1.356	0,01079	-0,0103	0,00667	0,00236
C2-N7	1.35210	1.35518	1.37581	1.37536	1.364	0,01136	0,01181	0,00882	0,0119
C3-N5	1.41630	1.41343	1.44083	1.44028	1.387	0,05328	0,05383	0,02643	-0,0293
C3=O11	1.19405	1.22068	1.24631	1.24393	1.249	0,00507	0,00269	0,02832	0,05495
N4=C6	1.29200	1.30410	1.32774	1.32646	1.330	0,00354	0,00226	0,0259	0,038
N5-C6	1.35954	1.36599	1.38191	1.38087	1.372	0,00887	0,00991	0,00601	0,01246
N5-H16	0.99630	0.99300	1.01359	1.01071					
C6-N10	1.34701	1.35069	1.36640	1.36571	1.330	0,03571	-0,0364	0,02069	0,01701
N7-C8	1.37545	1.38450	1.39806	1.39619	1.328	0,06819	0,07006	-0,0565	0,04745
N7-H13	0.9927	0.98811	1.00852	1.00549					
C8=N9	1.27749	1.29320	1.32410	1.32149	1.342	0,02051	0,0179	0,0488	0,06451
C8-H12	1.07077	1.06302	1.07687	1.07399					
N10-H14	0.98998	0.98756	1.00609	1.00293					
N10-H15	0.99155	0.98861	1.00755	1.00415					

Tableau III.3.Valeurs des angles obtenues par les méthodes HF et DFT.

L'angle (°)	HF		DFT		RX [2]
	6-31G**	6-311G**	6-31G**	6-311G**	
C2-C1-C3	118.59794	119.21641	119.21207	119.25747	121
C2-C1-N9	110.60589	109.84092	110.30557	110.30754	106.7
C3-C1-N9	130.79617	130.94268	130.48235	130.43499	132.3
C1-C2-N4	129.02384	127.56380	128.00262	128.05014	125.2
C1-C2-N7	105.29284	105.99612	105.66235	105.64189	110.2
N4-C2-N7	125.68332	126.44007	126.33502	126.30796	124.6
C1-C3-N5	109.71936	110.77400	110.56058	110.49074	111.8
C1-C3-O11	131.30991	130.70401	130.82379	130.90941	128.3
N5-C3-O11	118.97073	118.52200	118.61563	118.59986	120
C2-N4-C6	112.66097	113.75636	113.56456	113.53347	114.1
C3-N5-C6	126.26196	125.77144	125.85382	125.93518	124.6
C3-N5-H16	113.67146	113.84559	113.33980	113.21912	
C6-N5-H16	120.06658	120.38296	120.80639	120.84569	
N4-C6-N5	123.73593	122.91799	122.80635	122.73299	123.3
N4-C6-N10	119.54690	119.66734	119.15202	119.21731	119.7
N5-C6-N10	116.71717	117.41467	118.04164	118.04969	117
C2-N7-C8	106.52337	106.94507	106.93390	106.95316	103.9
C2-N7-H13	125.80893	125.51604	125.46846	125.37919	
C8-N7-H13	127.66771	127.53889	127.59764	127.66765	
N7-C8-N9	112.84314	111.65342	112.00235	112.00243	114.1
N7-C8-H12	121.42669	122.49589	122.48424	122.44855	
N9-C8-H12	125.73018	125.85070	125.51342	125.54901	
C1-N9-C8	104.73477	105.56448	105.09583	105.09498	105.2
C6-N10-H14	122.79050	123.07308	123.21270	123.27804	
C6-N10-H15	117.67067	117.81885	117.68391	117.64786	

Tableau III.4. Valeurs des angles dièdres obtenues par les méthodes HF et DFT.

les angles dièdres (°)	HF		DFT	
	6-31G**	6-311G**	6-31G**	6-311G**
C3-C1-N2-C4	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C3-C1-N2-N7	-180.00000	180.00000	-180.00000	180.00000
N9-C1-C2-N4	-180.00000	-180.00000	-180.00000	-180.00000
N9-C1-C2-N7	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2-C1-C3-N5	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2-C1-C3-N11	180.00000	179.99974	180.00000	180.00000
N9-C1-C3-N5	180.00000	-180.00000	-180.00000	-180.00000
N9-C1-C3-N11	0.00000	-0.00026	0.00000	0.00000
C2-C1-N9-C8	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C3-C1-N9-C8	180.00000	180.00000	180.00000	-180.00000
C2-C1-N9-C8	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C3-C1-N9-C8	180.00000	180.00000	0.00000	-180.00000
C1-C2-N4-C6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
N7-C2-N4-C6	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
C1-C2-N7-C8	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C1-C2-N7-H13	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
N4-C2-N7-C8	180.00000	-180.00000	180.00000	180.00000
N4-C2-N7-H13	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C1-C3-N5-C6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C1-C3-N5-H16	179.99955	179.99952	179.99967	179.99959
N11-C3-N5-C6	0.00000	-180.00000	180.00000	-180.00000
N11-C3-N5-H16	-0.00042	0.00000	-0.00032	0.00000
C2-N4-C6-N5	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2-N4-C6-H10	-180.00000	-180.00000	-180.00000	-180.00000
C3-N5-C6-N4	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C3-N5-C6-H10	180.00000	-180.00000	180.00000	-180.00000
H16-N5-C6-N4	-179.99953	-179.99963	-179.99965	-179.99965
H16-N5-C6-N10	0.00029	0.00033	0.00000	0.00030
N4-C6-N10-H14	-179.99703	-179.99851	-179.99851	-179.99892
N4-C6-N10-H15	-0.00158	0.00000	0.00000	0.00000
N5-C6-N10-H14	0.00314	0.00153	0.00162	0.00112
N5-C6-N10-H15	179.99859	-180.00000	-180.00000	180.00000
C2-N7-C8-N9	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2-N7-C8-H12	-180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
H13-N7-C8-N9	-180.00000	180.00000	180.00000	-180.00000
H13-N7-C8-H12	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
N7-C8-N9-C1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
H12-C8-N9-C1	-180.00000	-180.00000	180.00000	180.00000

III.1.2.l'adénine.

Tableau III.5. Valeurs des longueurs des liaisons obtenues par les méthodes HF et DFT.

Liaisons (Å)	HF		DFT	
	6-31G**	6-311G**	6-31G**	6-311G**
C1=C2	1.38225	1.37942	1.40430	1.40083
C1-C3	1.39831	1.39673	1.41029	1.40776
C1-N9	1.39294	1.39286	1.40117	1.40109
C2-N4	1.33766	1.33807	1.35084	1.35012
C2-N7	1.36542	1.36570	1.38348	1.38355
C3=N5	1.33944	1.33979	1.35983	1.35972
C3-N10	1.34323	1.34465	1.35616	1.35558
N4=C6	1.32612	1.32538	1.35086	1.34965
N5-C6	1.33952	1.33872	1.35659	1.35472
C6-H11	1.06779	1.06621	1.08190	1.07854
N7-C8	1.38064	1.37858	1.39258	1.39029
N7-H15	0.99118	0.98805	1.00851	1.00546
C8=N9	1.29706	1.29537	1.32748	1.32523
C8-H12	1.06494	1.06377	1.07740	1.07448
N10-H13	0.99148	0.98851	1.00803	1.00473
N10-H14	0.99145	0.98840	1.00780	1.00447

Tableau III.6.Valeurs des angles obtenues par les méthodes HF et DFT.

L'angle (°)	HF		DFT	
	6-31G**	6-311G**	6-31G**	6-311G**
C2-C1-C3	117.17213	117.21070	116.85680	116.96215
C2-C1-N9	110.08065	110.10105	110.68003	110.70864
C3-C1-N9	132.74722	132.68825	132.46317	132.32921
C1-C2-N4	125.37832	125.42175	126.00157	126.00174
C1-C2-N7	105.43422	105.45391	105.18166	105.15416
N4-C2-N7	129.18746	129.12434	128.81677	128.84411
C1-C3-N5	117.86078	117.88893	118.40110	118.30219
C1-C3-N10	123.20807	123.17196	122.97989	123.05206
N5-C3-N10	118.93114	118.93911	118.61901	123.05206
C2-N4-C6	113.08759	113.00946	112.26375	112.27421
C3-C5-C6	119.79764	119.70040	119.07985	119.14841
N4-C6-N5	126.70354	126.76877	127.39693	127.31130
N4-C6-H11	117.08937	117.03526	116.63283	116.62898
N5-C6-H11	116.20708	116.19597	115.97024	116.05972
C2-N7-C8	113.08759	106.95519	107.05052	107.04968
C2-N7-H15	125.69126	125.67785	125.53030	125.44087
C8-N7-H15	127.28136	127.36697	127.41918	127.50945
N7-C8-N9	112.26900	112.36509	112.47066	112.49581
N7-C8-H12	122.38985	122.29113	122.34289	122.35261
N9-C8-H12	125.34115	125.34378	125.18645	125.15159
C1-N9-C8	105.18875	105.12477	104.61713	104.59172
C3-N10-H13	119.03487	119.03249	118.96561	118.95822
C3-N10-H14	120.99398	120.92253	120.79298	120.82111
H13-N10-H14	119.97115	120.04498	120.24141	120.22067

Tableau III.7. Valeurs des angles dièdres obtenues par les méthodes HF et DFT.

angles dièdres (°)	HF		DFT	
	6-31G**	6-311G**	6-31G**	6-311G**
C3-C1-N2-C4	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C3-C1-N2-N7	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
N9-C1-C2-N4	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
N9-C1-C2-N7	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2-C1-C3-N5	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2-C1-C3-N10	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
N9-C1-C3-N5	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
N9-C1-C3-N10	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2-C1-N9-C8	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C3-C1-N9-C8	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
C2-C1-N9-C8	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C3-C1-N9-C8	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
C1-C2-N4-C6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
N7-C2-N4-C6	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
C1-C2-N7-C8	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C1-C2-N7-H15	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
N4-C2-N7-C8	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
N4-C2-N7-H15	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C1-C3-N5-C6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
N10-C3-N5-C6	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
C1-C3-N10-H13	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
C1-C3-N10-H14	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
N5-C3-N10-H13	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
N5-C3-N10-H14	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
C2-N4-C6-N5	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2-N4-C6-H11	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
C3-N5-C6-N4	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C3-N5-C6-H11	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
C2-N7-C8-N9	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C2-N7-C8-H12	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
H15-N7-C8-N9	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000
H15-N7-C8-N12	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
N7-C8-N9-C1	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
N12-C8-N9-C1	180.00000	180.00000	180.00000	180.00000

L'exploitation des résultats obtenus par le calcul théorique montre un assez bon accord avec les valeurs expérimentales en ce qui concerne les longueurs de liaison, on remarque une différence maximale de 0.07006 Å et minimale de 0.00226 Å (tableau III.2) pour la guanine.

Par contre les accords obtenus pour les angles de liaison sont peu élevés, la différence maximale est de 4.90716 ° et la minimale est de 0.10502°.

Ces différences sont probablement dues à des valeurs optimisées obtenues dans une phase gazeuse isolée et à des valeurs expérimentales dans une structure cristalline.

Ce calcul théorique confirme la planéité de la molécule. Cette planéité est due à la liaison double de l'atome d'azote dans le cycle imidazole et à l'aromaticité de la molécule.

On remarque que les longueurs de la liaison N-H sont les plus courtes par rapport aux autres longueurs de liaison des hydrogènes.

Les valeurs des longueurs de liaison C=O, C=C, C-C, C-N, N-H, C-H, qui vaut dans la littérature 1.24, 1.34, 1.54, 1.47, 1.01, 1.09 Å [3] respectivement sont très proches de celles obtenues par nos calculs.

Malheureusement on n'a pas trouvé la structure expérimentale de l'adénine dans la bibliographie mais les deux molécules ont presque la même géométrie.

III.2 Les propriétés vibrationnelles.

Avant de présenter les spectres de vibrations, nous allons parler de quelques notions théoriques.

Les modes normaux de vibration.

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories:

- les translations
- les rotations
- les vibrations

Les deux spectroscopies IR et Raman mesurent les vibrations des molécules; ou plus exactement les variations vibrationnelles des molécules lorsqu'elles sont irradiées par une onde électromagnétique de fréquence adéquate. Prenons une molécule de N atomes. Le nombre de degrés de liberté de mouvement est de 3N. Parmi ces degrés de liberté, trois correspondent à une translation de toute la molécule (par exemple, tous les atomes se déplacent dans la direction x) et trois sont des rotations de la molécule (2 pour une molécule linéaire). Les $3N-6(5)$ degrés de liberté restants correspondent donc à des mouvements de vibration (les atomes ne se déplacent pas tous dans une même direction). Ces mouvements de vibrations sont appelés modes normaux de vibration.

Un mode normal de vibration est un mode dans lequel tous les atomes de la molécule vibrent, à la même fréquence mais dans des directions ou avec des amplitudes différentes et passent

simultanément par leur position d'équilibre. Au cours d'une vibration, le centre de gravité de la molécule reste inchangé.

Dénombrement: Le degré de liberté est le nombre de coordonnées indépendantes nécessaire et suffisant pour décrire le mouvement d'un objet. Le nombre de modes normaux = nombre de degrés de liberté vibrationnels.

Les variations du moment électrique et de polarisabilité d'édifices polyatomiques à grand nombre d'atomes ne sont pas des grandeurs accessibles intuitivement. Une méthode fondée uniquement sur les propriétés de symétrie des molécules, et faisant appel à des résultats connus de la théorie des groupes permet de prédire les caractères essentiels des spectres vibrationnels. Pour cela, il suffit de déterminer pour une configuration moléculaire donnée, les éléments de symétrie (axes, plans, centre) et les opérations de symétrie (rotations propres et impropres, réflexions, inversion) laissant toutes un point invariant commun dans la molécule.

Activité des modes normaux de vibration en IR

Un mode normal de vibration sera actif en IR (c.-à-d. observable en IR) si le mouvement correspondant s'accompagne d'une variation du moment dipolaire électrique de la molécule.

Les différents modes de vibration sont classés en fonction de deux paramètres :

- Un mode qui modifie les longueurs des liaisons est dit d'élongation, si non, c'est une vibration de déformation angulaire (dans et hors du plan).
- Un mode qui conserve la symétrie moléculaire est dit symétrique, il est asymétrique s'il conduit à la perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule.

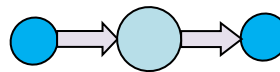
✚ Cas d'une molécule linéaire A-B-A :

Elongation symétrique :



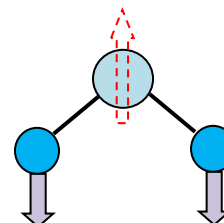
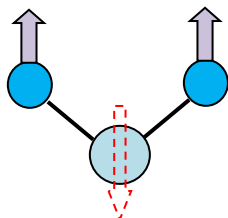
$\vec{\mu} = \vec{0} \Rightarrow$ le mode est inactif en IR.

Elongation asymétrique :



$\vec{\mu} \neq \vec{0} \Rightarrow$ le mode est actif en IR.

Déformation angulaire :

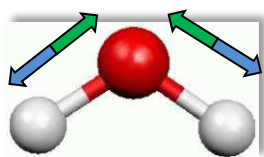


$\vec{\mu} \neq \vec{0} \Rightarrow$ le mode est actif en IR.

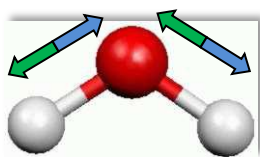
Figure III.4 : les modes propres de vibration d'une molécule linéaire.

✚ Cas d'une molécule non linéaire :

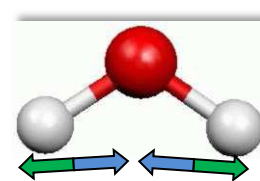
Exemple de la molécule d'eau : Trois vibrations sont dénombrées. Elles sont schématisées ci-dessous (les flèches représentent le mouvement partiel des atomes).



Élongation symétrique
(symmetric stretching)
3650 cm⁻¹



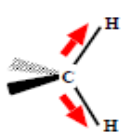
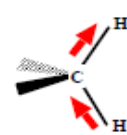

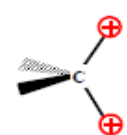

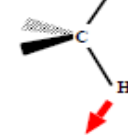
Elongation asymétrique
(asymmetric stretching)
3760 cm⁻¹



déformation angulaire
(bending)
1600cm⁻¹

(a)

Exemple des groupes CX₂ : ce type possède six modes, ils sont illustrés par la figure suivante :

					
élongation symétrique	élongation antisymétrique	torsion	hochement	cisaillement	rotation plane
symmetric stretching	asymmetric stretching	twisting	wagging	scissoring	rocking

(b)

Figure III.5 : les modes propres de vibration d'une molécule non linéaire.(a) la molécule d'eau.
(b) le groupe méthylène.

Régions spectrales.

Le tableau suivant résume certaines zones du spectre infrarouge [4].

composé	Fonction	Région (cm ⁻¹)	Intensité	Mode de vibration
Alcane	C-H CH ₃ CH ₂ C-C	2965-2850 1450 1380 1465 700-1200	Forte Moyenne Moyenne Moyenne Faible	Elongation (Valence) Déformation (Ciseau) Déformation (ciseau) Déformation
Alcène	C-H	3095-3010 700-1000	Moyenne Forte	Elongation Déformation (Torsion)
RCH=CHR (cis) RCH=CHR (trans)	C-H C-H C=C	675-730 965-975 1680-1620*	Forte Forte Variable	Déformation Déformation Elongation
Aromatique (Mono-substitué) (di-substitué)	C=C C-H C-H	1450-1600 690-710 735-770(ortho) 810-840(para) 690-710(méta) 750-810(méta)	Moyenne	Elongation Déformation Déformation
Alcyne	C-H C≡C	3300(approx) 2260-2100*	Forte Variable	Elongation Elongation
Aldéhyde	C-H C=O*	2900-2820 2775-2700 1650-1730	Faible Faible Forte	Elongation Elongation Elongation
Cétone	C=O*	1725-1705	Forte	Elongation
Acide carboxylique	C=O* C-O O-H (associé)	1680-1710 1300-1000 3300-2500	Forte Forte Variable et large	Elongation Elongation Elongation
Ester	C=O* C-O	1700-1740 1300-1000	Forte Forte	Elongation Elongation
Amide	C=O*	1700-1630	Forte	Elongation
Anhydride	C=O*	1850-1800	Forte	Elongation

Ether	C-O	1300-1000	Forte	Elongation
Alcool	O-H(libre) (associé) C-O	3650-3590 3400-3200 1300-1000	Variable et fine Forte et large Forte	Elongation Elongation Elongation
Amine: Primaire,secondaire et tertiaire	N-H**	3500	Moyenne	Elongation

* : non conjugué. La conjugaison avec une liaison multiple abaisse la fréquence d'environ 30 cm^{-1} .

** : valeur abaissé par liaison hydrogène.

Les propriétés vibrationnelles des deux molécules sont calculées au niveau DFT/B3LYP/6-311G** qui donne de bons résultats.

III.2.1. la guanine.

La molécule de la guanine avec 16 atomes possède 42 modes de vibration dont chaque mode correspond à une fréquence.

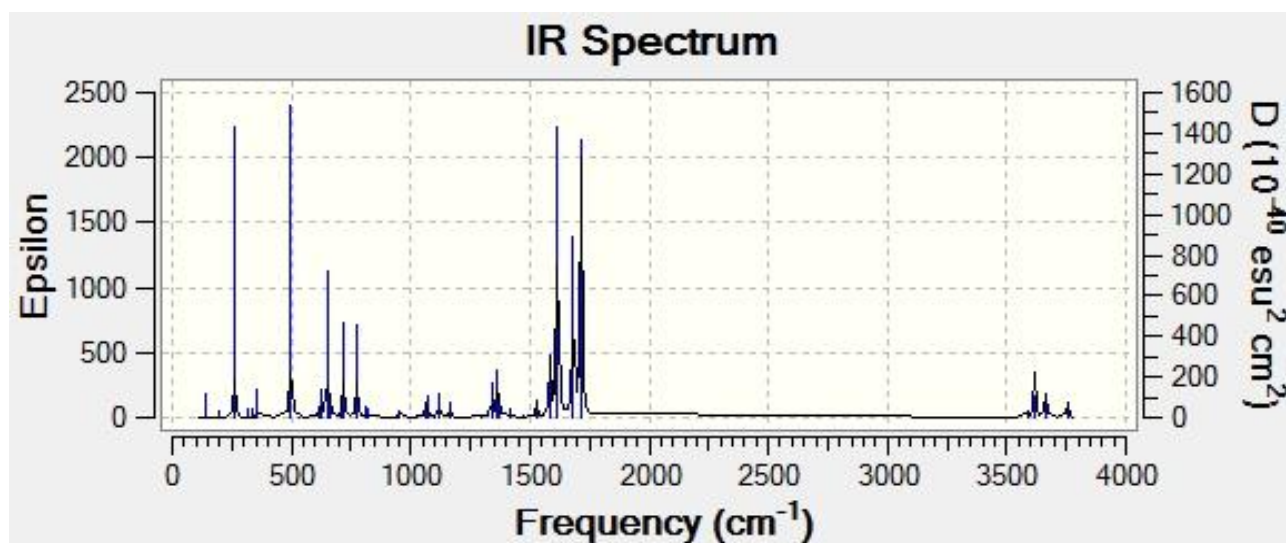


Figure III.6 : spectre IR de la guanine obtenu par B3LYP/6-311G**

Pour pouvoir comparer les fréquences de vibrations des bandes caractéristiques de nos résultats théoriques et les valeurs expérimentales, nous avons illustré quelques modes caractéristiques dans les figures suivantes : (les pourcentages présentent le mouvement prédominant dans le mode de vibration où il y'a plusieurs mouvements qui correspondent à la même fréquence).

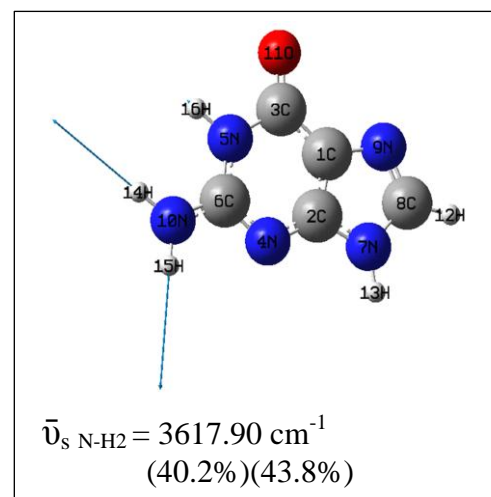
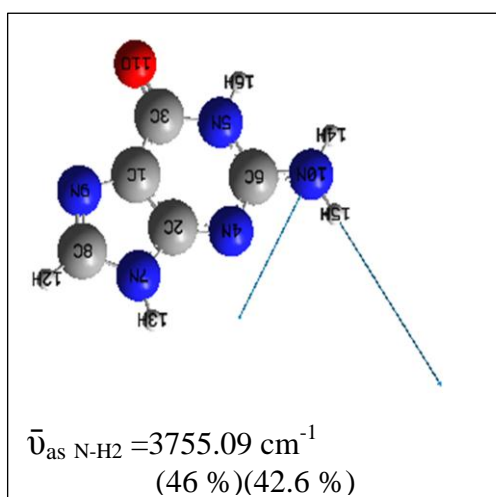
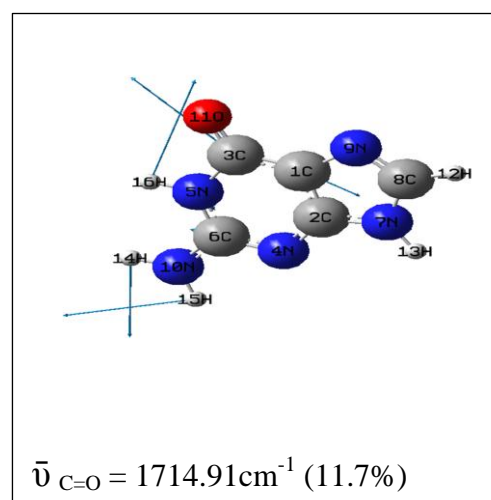
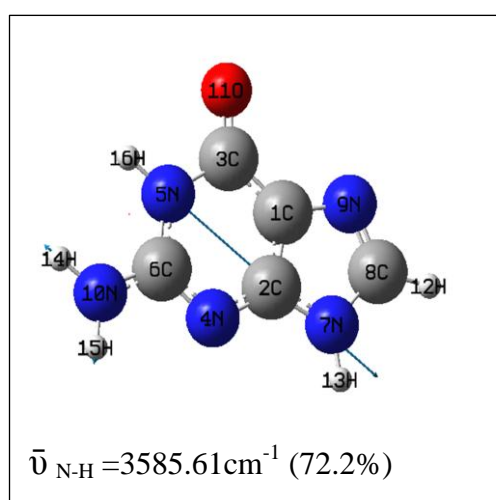
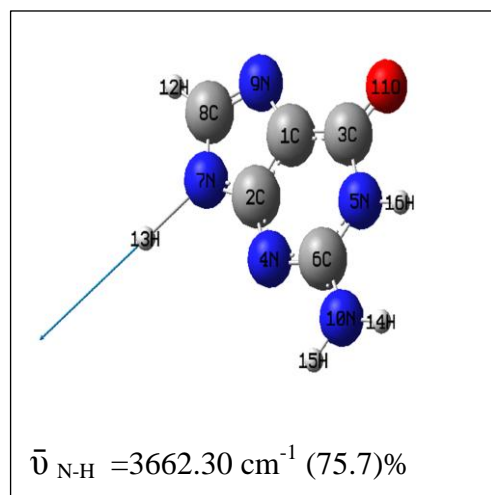
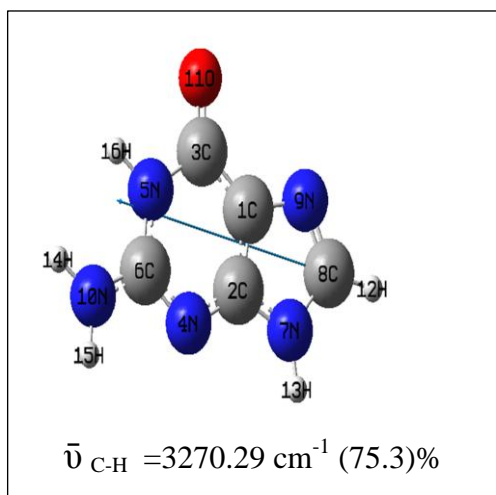


Figure III.7 : Illustration de quelques modes de vibration d'élongation.

Les différentes fréquences de vibrations d'élongation des liaisons C-H, C=O, N-H, N-H₂ calculés théoriquement montrent une bonne corrélation avec la littérature.

On remarque que les fréquences de vibrations d'élongation asymétriques sont plus élevées que celles d'élongation symétriques.

La figure suivante montre un exemple de déformation angulaire, la différence avec les valeurs de la littérature [4] peut être expliquée par l'utilisation de la phase gazeuse dans les calculs théoriques.

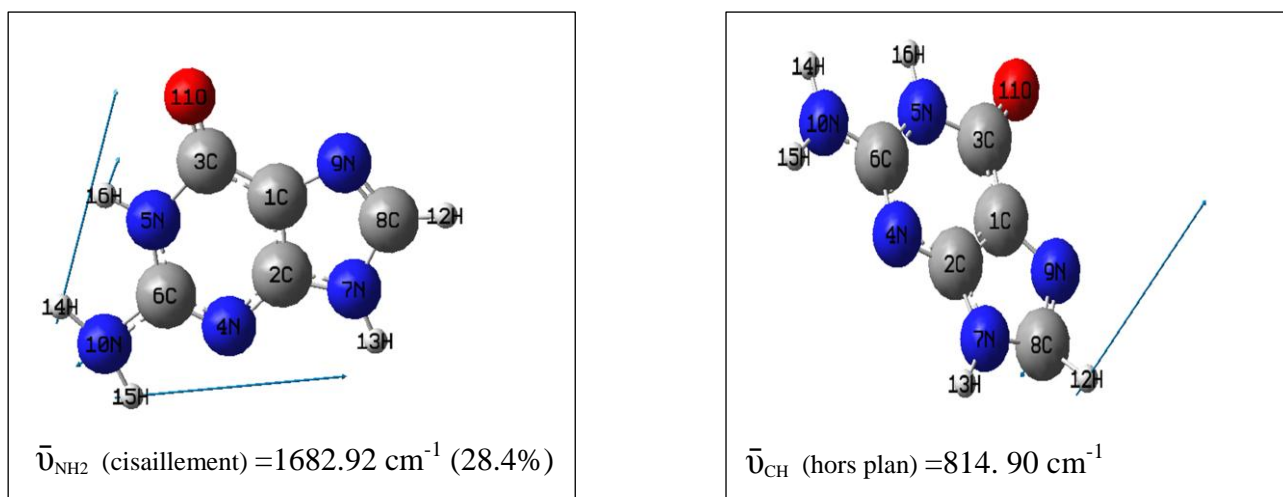
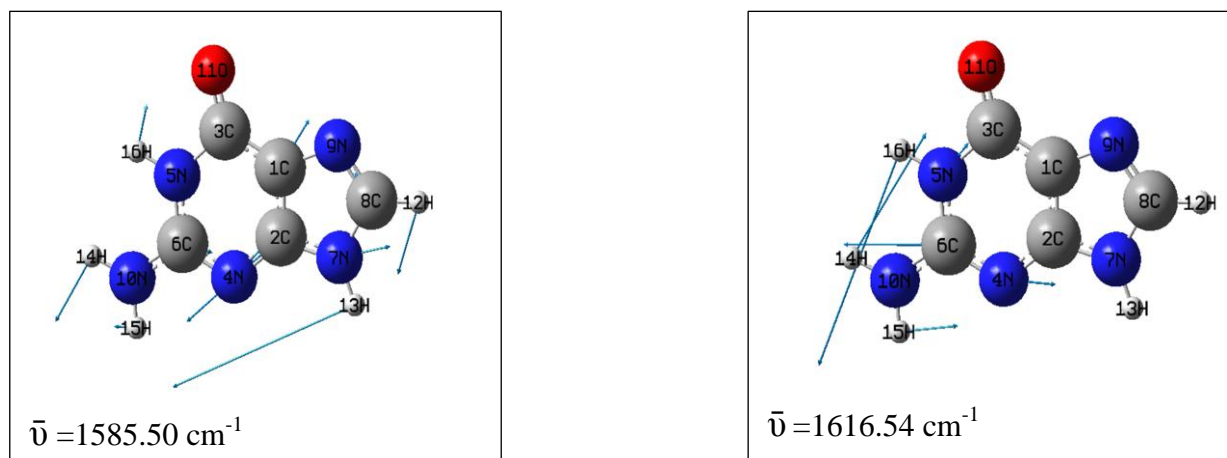
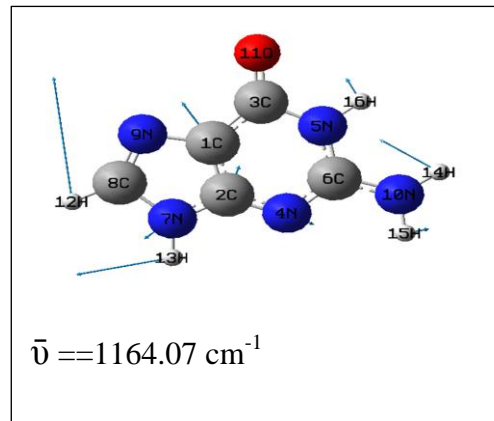
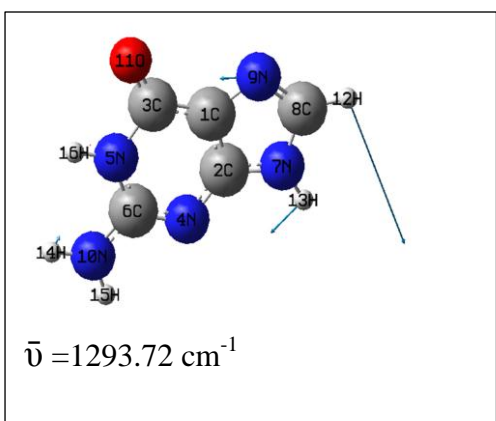
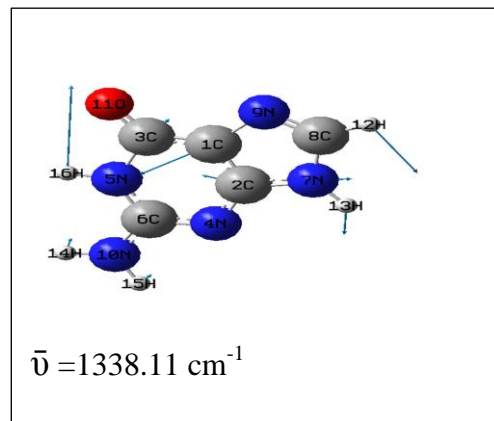
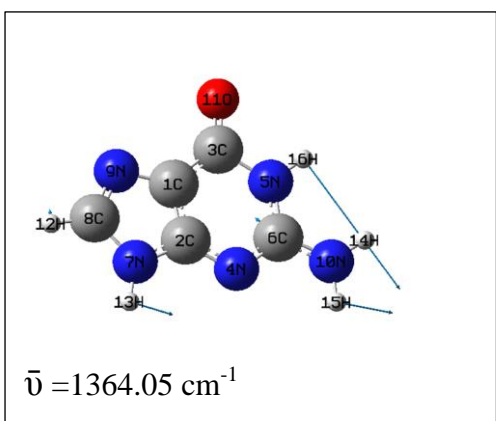
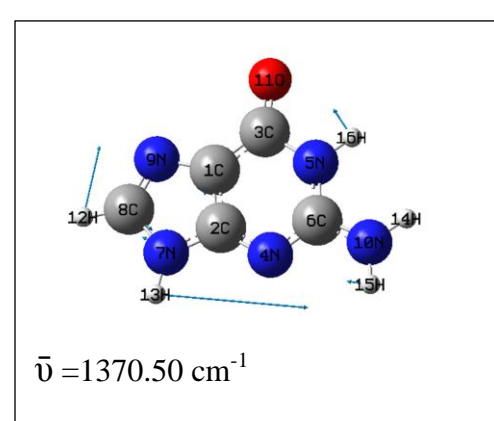
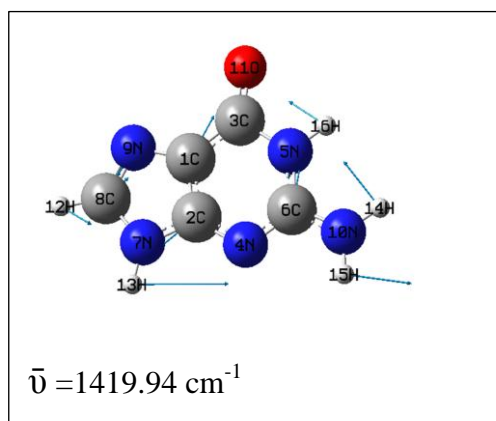
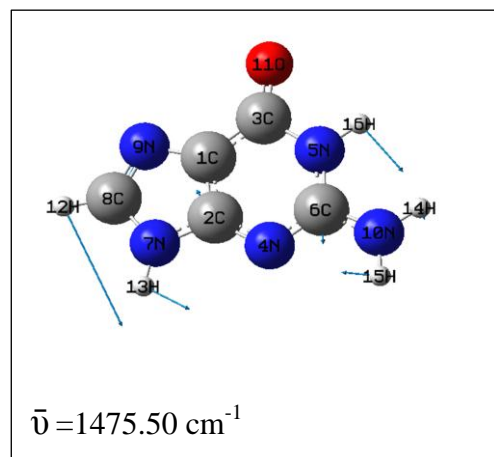
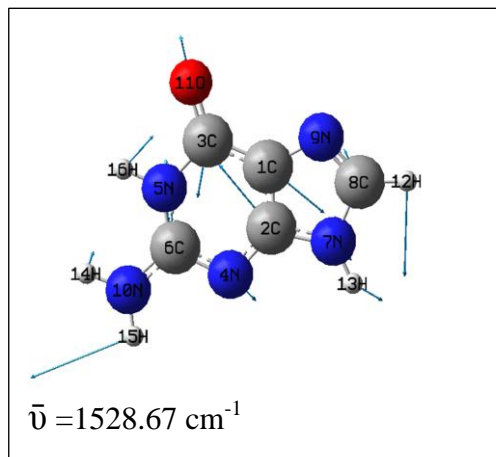


Figure III.8 : Illustration de quelques modes de déformation angulaire.

Les vibrations de déformation moléculaire ont en général une fréquence d'absorption plus basse et une intensité plus faible que les vibrations d'élongation, ce qui amène les bandes dans la zone d'empreinte digitale et sont souvent difficiles à attribuer.

La figure suivante présente quelques modes de déformation moléculaire.





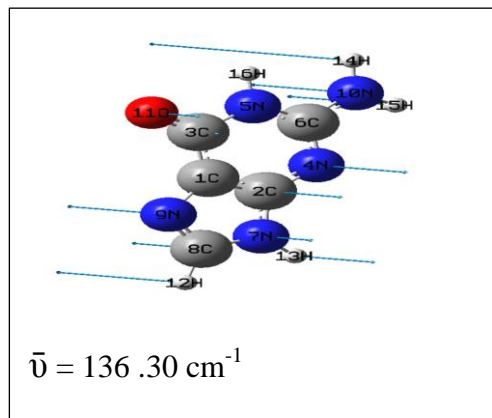
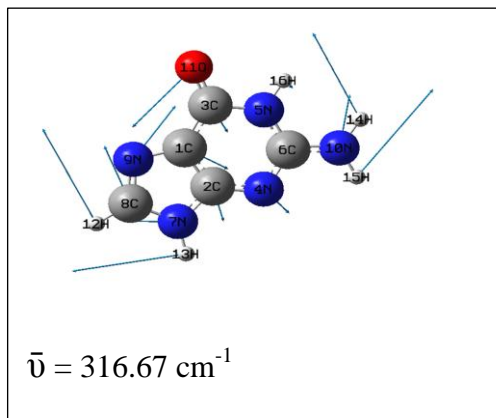
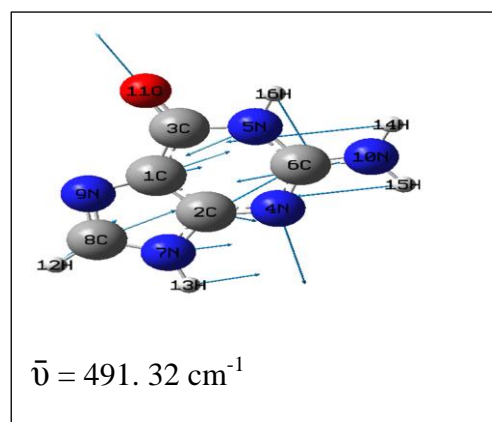
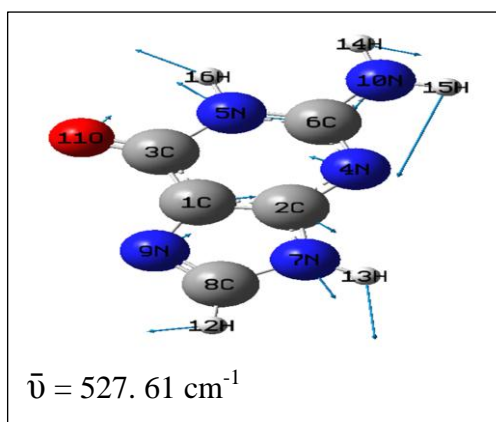
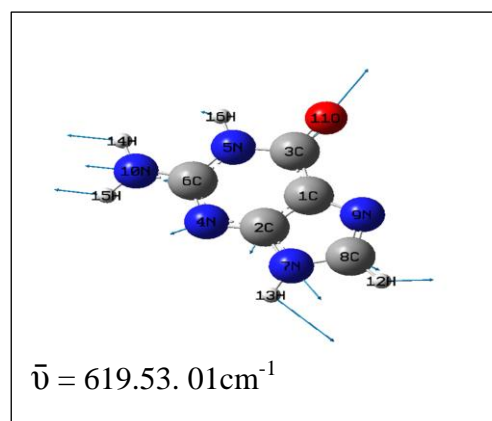
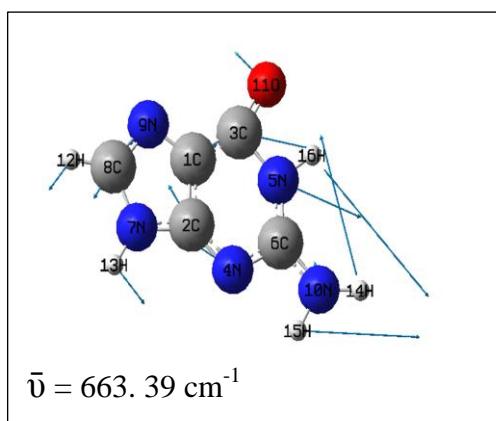
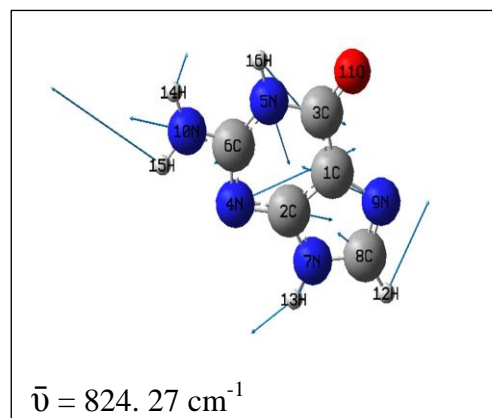
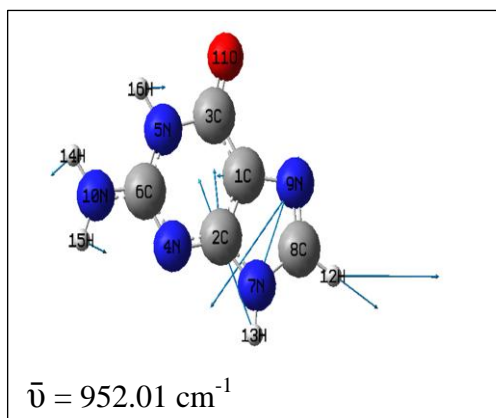


Figure III.9 : Illustration de quelques modes de déformation moléculaire.

III.2.2. l'adénine.

La molécule de l'adénine avec 15 atomes possède 39 modes de vibration dont chaque mode correspond à une fréquence.

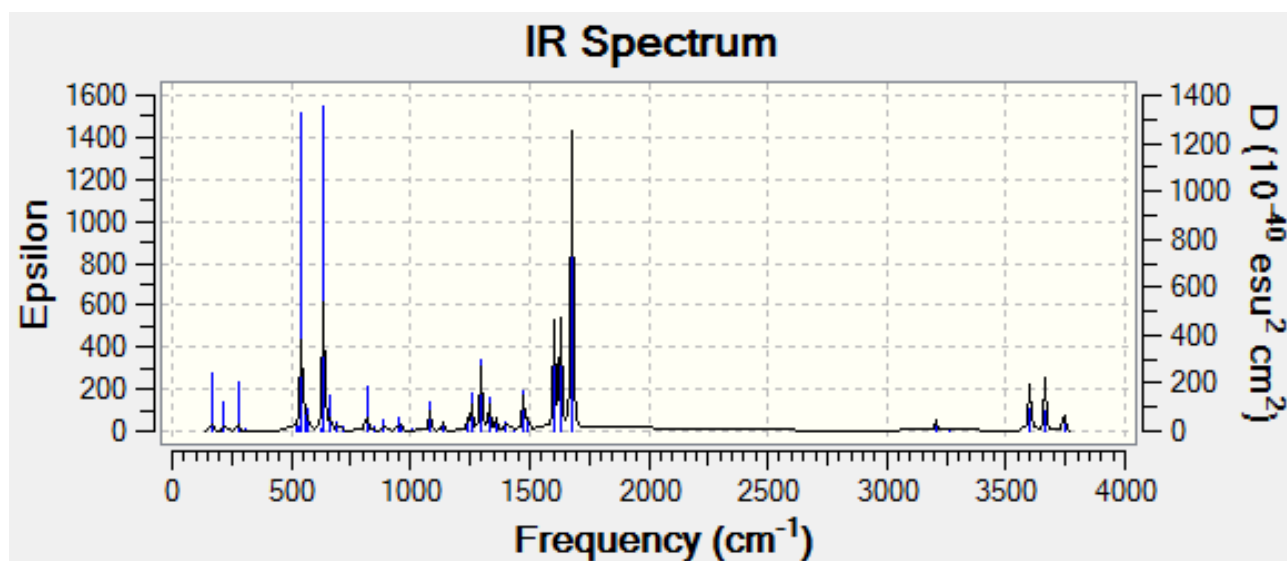
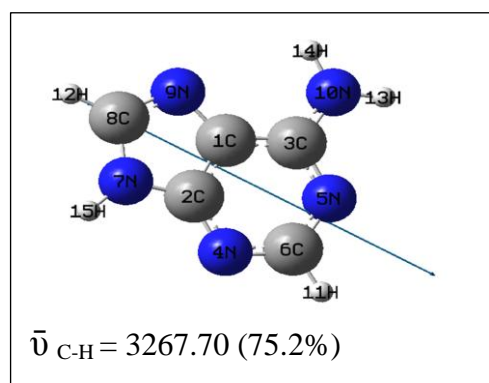
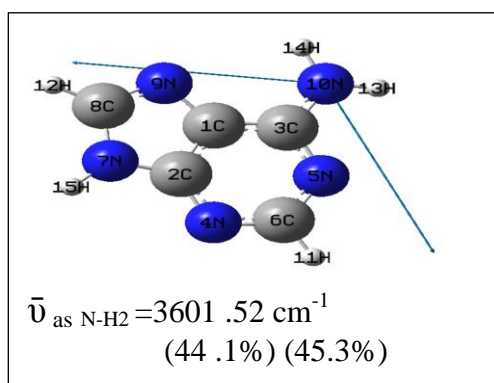
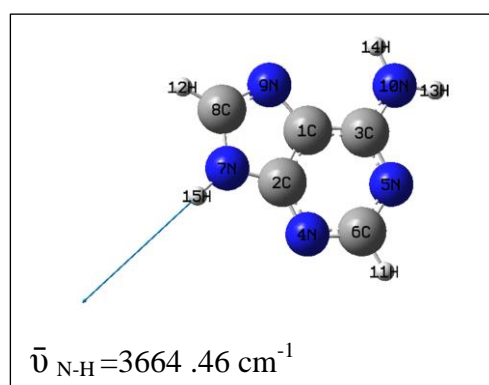
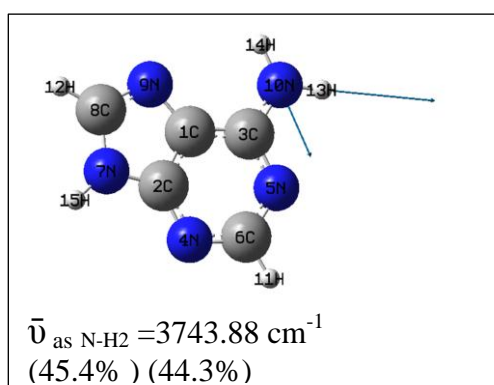


Figure III.10 : spectre IR de l'adénine obtenu par B3LYP/6-311G**

Les différents modes de vibration de l'adénine sont illustrés dans les figures suivantes.



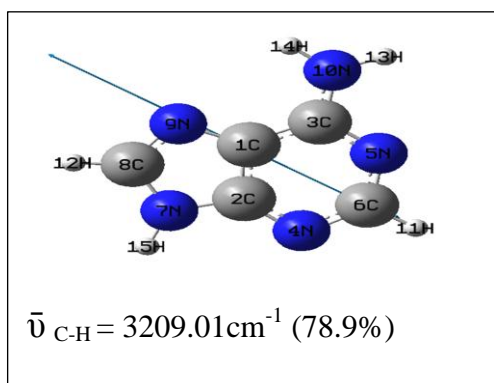


Figure III.11 : Illustration de quelques modes de vibration d'élongation.

La figure suivante montre des exemples de déformation angulaire.

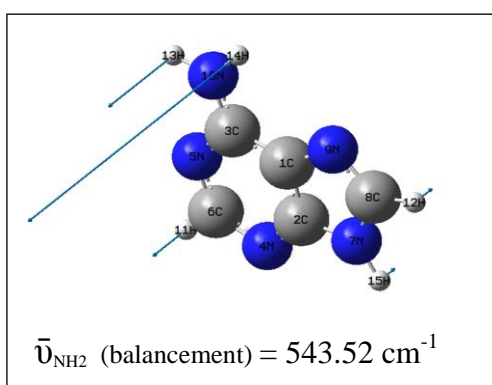
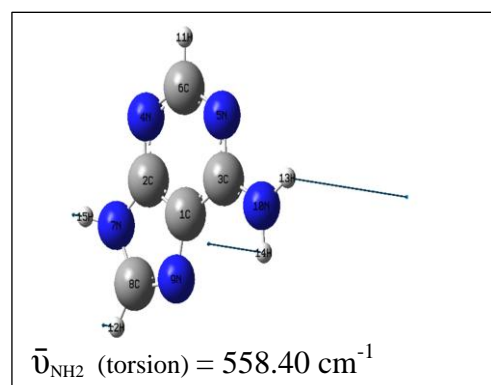
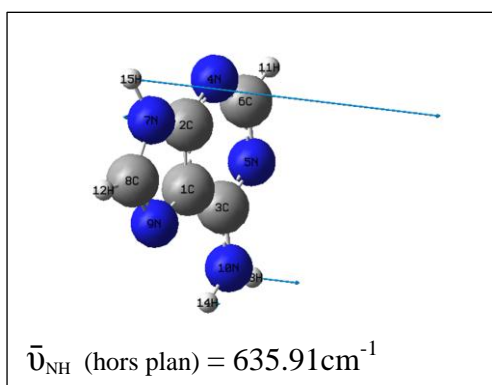
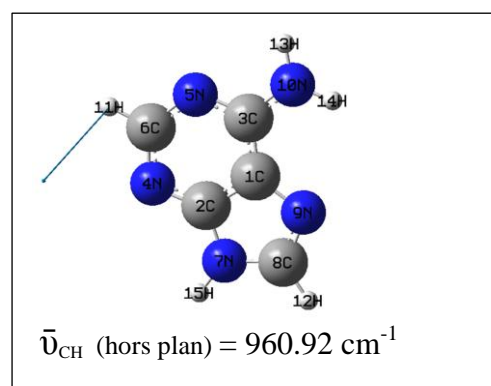
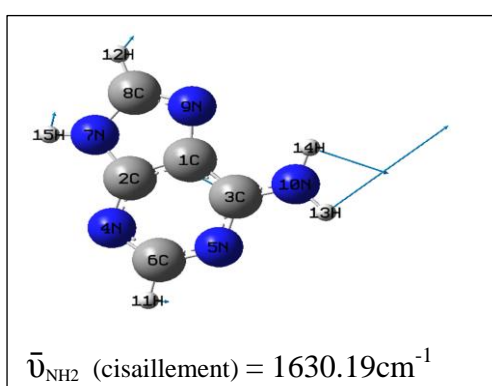


Figure III.12 : Illustration de quelques modes de déformation angulaire.

La figure suivante présente quelques modes de déformation moléculaire.

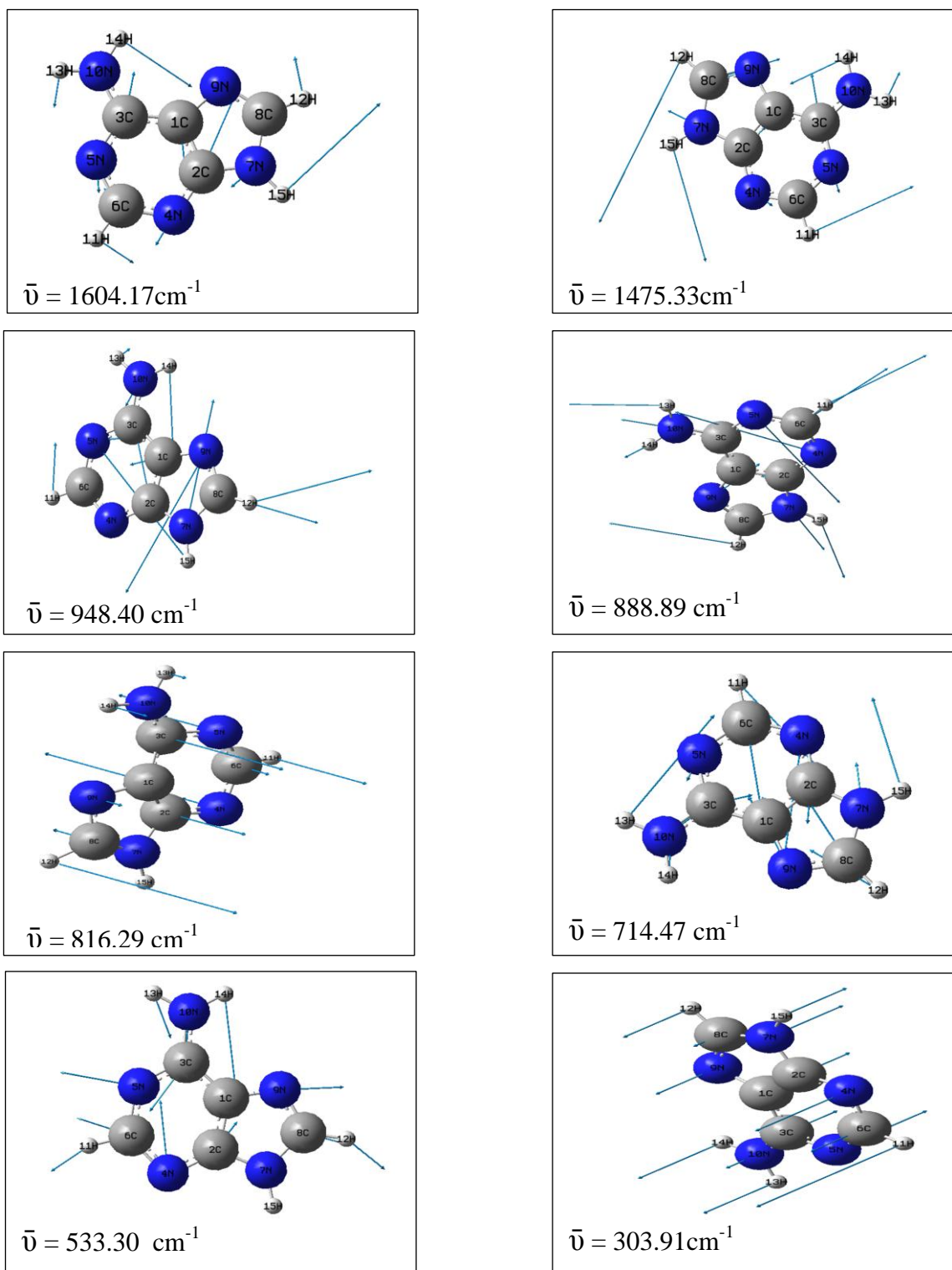


Figure III.13 : Illustration de quelques modes de déformation moléculaire.

En comparant les valeurs trouvées avec celles de l'expérience, on remarque qu'elles sont en bon accord avec l'aspect général des différents modes de vibration.

Les différences sont dues à l'état du système qui est gazeux dans les calculs théoriques, alors qu'il est cristallin dans l'expérience.

Vue le nombre élevé du mouvement de déformation moléculaire qui correspond à une fréquence (figure III.13), il est difficile d'attribuer la valeur de cette fréquence à un mouvement précis.

III.3. Les propriétés optiques non linéaires.

Les propriétés optiques non linéaires des deux molécules étudiées dans ce travail ainsi que de l'adénine substituée sont calculées en utilisant les équations suivantes :

La polarisabilité :

$$\alpha = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

L'hyper polarisabilité :

$$\beta = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2}$$

Le moment dipolaire :

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

Pour étudier l'effet des substituants sur les propriétés optiques non linéaires, nous avons ajouté des groupements attracteurs sur l'atome de carbone C(8) de charge 0.285 C, site plus probable pour une attaque nucléophile que C(6) de charge 0.225 C.

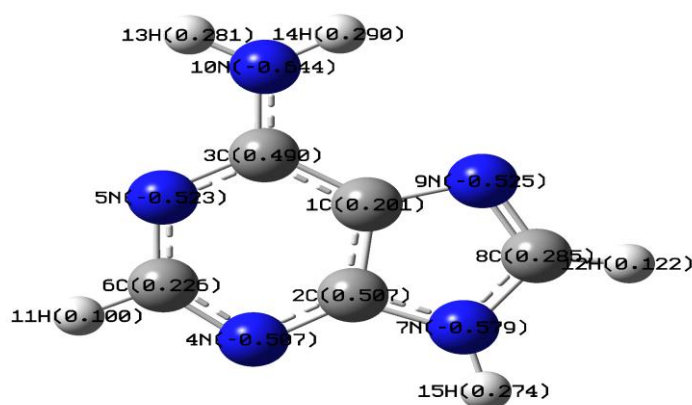


Figure III.14 : les charges atomiques de l'adénine.

Les différentes molécules de l'adénine substituée (CO_2H , COH , NO , NO_2) sont optimisées avec la DFT/B3LYP/6.311G**.

La figure suivante représente les molécules substituées ainsi que les courbes d'énergie de l'optimisation.

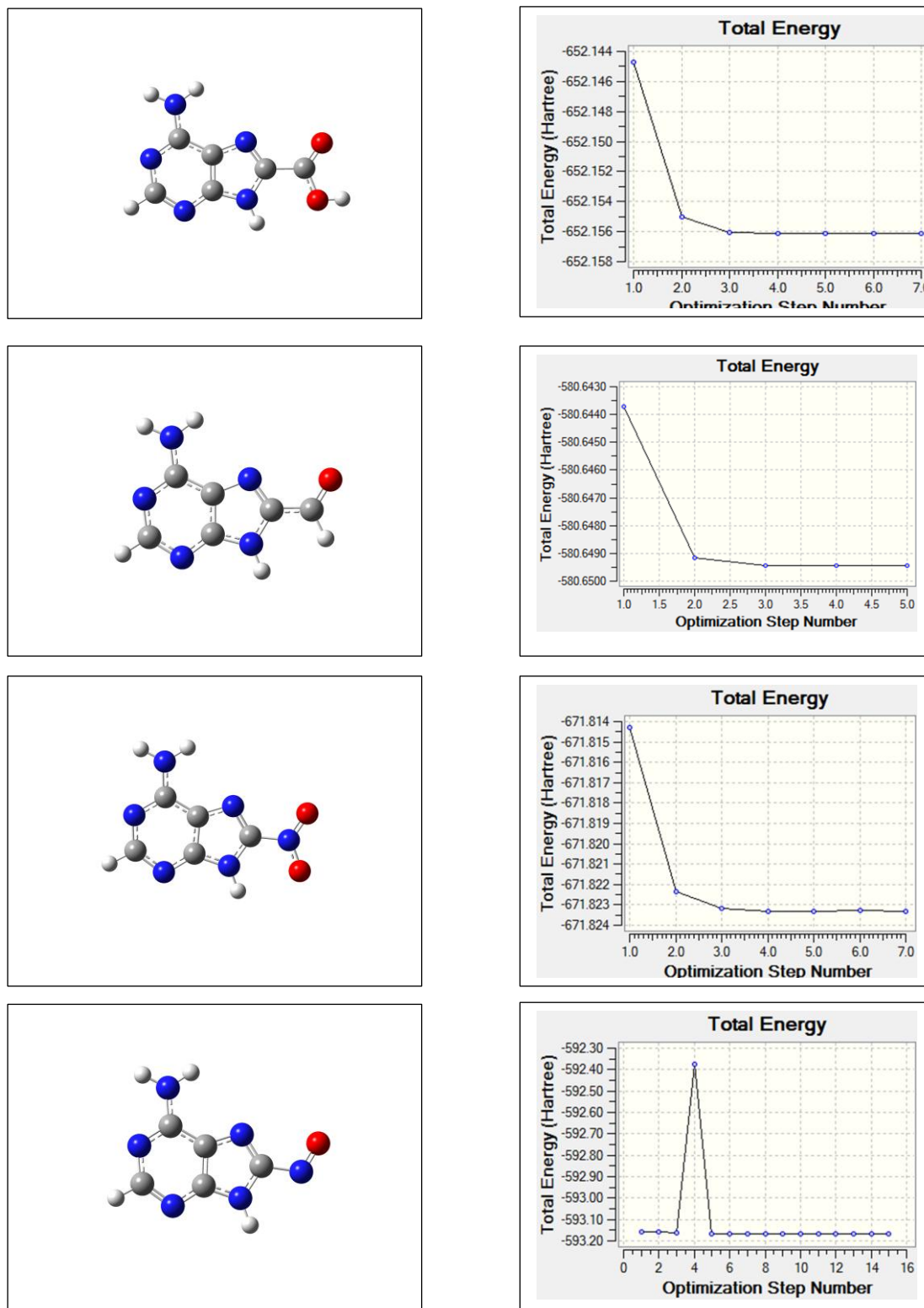


Figure III.15 : les structures optimisées de l'adénine substituée.

Les différentes propriétés optiques non linéaires calculées sont représentées dans le tableau suivant.

Tableau III.8. Les propriétés optiques non linéaires.

	Adénine Substitué					
	Guanine	Adénine	CO ₂ H	COH	NO ₂	NO
α_{xx}	132.930566	120.2747325	150.2307337	159.7638966	161.5093339	153.1477166
α_{yy}	110.7220431	106.2194607	104.8076661	106.5912153	110.5022432	98.6106615
α_{zz}	49.5599224	48.0757596	37.0466129	35.790613	35.6960165	34.497324
α (u.a)	97.74	91.52	97.36	100.72	102.57	95.42
μ_x	3.9357	-1.4162	-1.1021	-0.9284	-2.9988	-1.7144
μ_y	-5.5766	1.8939	-0.8266	-0.8131	0.5204	0.7875
μ_z	0.0002	0.0000	0.0001	-0.0003	-0.0905	0.0984
μ (D)	6.8256	2.3662	1.3777	1.2342	3.0450	1.8892
β_{xxx}	-187.8815009	-58.7415014	-824.1597093	1092.065195	1670.3456272	1195.5515137
β_{xxy}	118.7442972	-150.2594371	-0.2637533	-90.6204601	-10.5205077	-10.5104761
β_{xyy}	45.342612	-85.8912486	-32.6301036	79.7284405	34.5348978	54.1147209
β_{yyy}	-43.6734458	-46.9871607	-134.3724884	205.5287754	-140.6212085	-161.3187016
β_{xxz}	0.0325473	0.0196583	-0.2465462	-1.0537642	0.9263291	2.9133332
β_{xyz}	0.0943104	-0.0072093	-1.0039969	-0.8075527	-0.1379038	-1.10674 3 5
β_{yyz}	0.0153287	-0.0342561	-0.9002551	-0.7149929	-0.0720346	-0.2728964
β_{xzz}	5.5274956	11.6655458	-0.0953637	-0.1290794	0.0889948	-2.0093627
β_{yzz}	-37.7448069	23.7464612	-0.8674566	-0.7064876	-1.1233374	0.9305212
β_{zzz}	-0.0120074	0.0000007	-0.6359945	-0.5522367	-0.3496079	0.5895556
β (u.a)	142.0047773	218.59225774	867.5348042	1208.687941	1711.755229	1259.311102
Gap (u.a)	0.19255	0.19441	0.31597	0.15062	0.13781	0.12108

Le comportement ONL d'une molécule est généralement déterminé en comparant le moment dipolaire μ et l'hyperpolarisabilité β avec les valeurs correspondantes de l'urée [5] qui sont généralement utilisés comme valeurs seuils.

Le tableau suivant regroupe les valeurs de l'hyperpolarisabilité et le moment dipolaire des molécules étudiées et celles de l'urée.

Tableau III.9. Comparaison des propriétés optiques non linéaires des molécules étudiées avec celles de l'urée.

	μ (D)	$B * 10^{-33}$ (esu)
L'urée	1.373	372.8
L'adénine	2.3662	1888.484
La guanine	6.8256	1226.822
L'adénine substituée		
CO ₂ H	1.3777	7494.893
COH	1.2342	10442.218
NO ₂	3.0450	14788.367
NO	1.8892	10879.566

1 u.a = $8.6393 * 10^{-33}$ esu (electrostatic unit).

D'après les valeurs ci-dessus, on peut voir que les valeurs dépassent celles de l'urée sauf celle du moment dipolaire de l'adénine substituée par COH. Ce qui montre l'efficacité de ces composés en tant qu'agent ONL.

Comme on peut remarquer, on peut améliorer les propriétés ONL des molécules en les substituant.

Références bibliographiques.

[1] Gaussian 09, Revision A.02,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

[2] Kathy Guille and William Clegg Anhydrous guanine: a synchrotron study *Acta Cryst.* (2006). C62, o515-o517

[3] C. Ouahes, « CHIMIE ORGANIQUE » O.P.U. 230, 322 (1988).

[4] S. Bagard, N. Simon « Physique Chimie Visa pour la prépa » Dunod, Paris, 2013.

Alinger, Cava, Johnson, De jongh, LeBel, Stevens, « chimie organique volume III »
McGraw-Hill. 990-991.

[5] Y.X. Sun, Q.L. Hao, W.X. Wei, Z.X. Yu, L.D. Lu, X. Wang, Y.S. Wang : *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, Volume 904 (2009), pp.74-82.

*Conclusion Générale
et perspectives*

CONCLUSION GENERALE

Notre objectif de ce travail était de calculer les propriétés optiques non linéaires des composés organiques : l'adénine et la guanine et d'étudier l'effet des substituants sur les valeurs du moment dipolaire, de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité.

Pour cela, nous avons effectué des calculs théoriques pour caractériser nos systèmes. En premier point, nous avons optimisé les molécules isolées par les méthodes HF et DFT avec la fonctionnelle B3LYP (la fonction d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation Lee-Yang-Parr) en utilisant le jeu de base 6-31G** et 6-311G**. Les paramètres structuraux théoriques concordaient de manière satisfaisante avec les données expérimentales.

Afin de déterminer les modes de vibration théoriques, un calcul de fréquences des géométries optimisées a été fait à l'aide de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la base 6-311G** qui donne un bon accord avec l'expérience d'après des études déjà réalisées. L'analyse vibrationnelle a révélé un assez bon accord avec les valeurs expérimentales.

En deuxième point, nous avons calculé les différentes propriétés optiques non linéaires des structures optimisées. Les valeurs calculées comparées à celles de l'urée ont confirmé la nature de ces molécules en tant que matériau ONL potentiellement bon. L'adénine substituée montre la possibilité d'améliorer la réponse ONL des molécules.

PERSPECTIVES

- Essayer d'autres groupements donneurs autres que NH_2 .
- Changer les groupements accepteurs substitués.
- Proposer l'étude d'autres composés organiques.
- Faire la synthèse des composés étudiés théoriquement pour vérifier leurs applications dans le domaine d'optiques non linéaires.