UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **:**

Master En Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

Allali Assia

Lamri Anouaâr

Thème :

Étude expérimentale et théorique des propriétés spectroscopiques et optiques de l'acide citrique monohydraté

Soutenu publiquement le : 22 /06/2022, devant les jurys composés de :

Dr. Dehbaoui Mourad	Grade : MCA	Univ-Médéa	Président
Dr. Sebbar Djamel	Grade : MCB	Univ-Médéa	Examinateur
Dr. Kheroubi Boumediene	Grade : MCB	Univ-Médéa	Examinateur
Dr. Boukaoud Abdelali	Grade : MCB	Univ-Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2021/2022

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés optiques, structurelles et spectrales de la molécule d'acide citrique monohydraté à travers un programme CASTEP utilisant la densité théoriquement fonctionnelle DFT, et appliqué nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge (IR).

Ces différents résultats ont été comparés en utilisant la densité fonctionnelle DFT calculée par la fonctionnelle PBE avec une approximation GGA avec des résultats expérimentaux utilisant la Technique de spectroscopie infrarouge, nous concluons que ces résultats sont convergents.

Mots clés *:* Acide citrique monohydraté, Spectroscopie infrarouge (IR), DFT, les propriétés optiques .

Abstract

In this work, we studied the optical, structural and spectral properties of the citric acid monohydrate molecule through the CASTEP program using the DFT theoretical functional density, and applied us using infrared spectroscopy.

These different results were compared using functional density DFT calculated by functional PBE with GGA approximation with experimental results using infrared spectroscopy technology, and we conclude that these results are convergent.

Keywords: Citric acid monohydrate, infrared spectroscopy (IR), DFT calculations, Optical properties.

ملخص

في هذا العمل، درسنا الخصائص البصرية والبنيوية والطيفية لجزيء حمض الستريك أحادي هيدرات من خلال برنامج CASTEPباستخدام الكثافة الوظيفية النظريةDFT ، و تطبيقيا باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.

تمت مقارنة هذه النتائج باستخدام الكثافة الوظيفية DFT المحسوبة بواسطة PBE الوظيفي مع تقريب GGA مع النتائج التجريبية باستخدام تقنية التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء، ونستنتج أن هذه النتائج متقاربة .

الكلمات الرئيسية: حمض الستريك أحادي هيدرات، التحليل الطيفي الأشعة تحت الحمراء(IR) حساباتDFT

الخصائص البصرية .

Remerciements

Un très grand merci à mon dieu ALLAH qui est toujours à présent avec moi dans les moments faciles et difficiles de la vie.

Par ces quelques lignes, Remerciement spécial à Dr.Boukaoud Abdelali notre Encadreur de mémoire qui nous a beaucoup aidés à atteindre notre mémoire.

Aussi tous nos professeurs pour leurs encouragements et pour le soutien morale qu'ils nous ont apporte Dr. Dehbaoui Mourad, Dr. Sebbar Djamel et Dr. Kheroubi Boumediene

Merci A tous qui m'ont aidé de près ou de loin, à l'ingénieur du laboratoire informatique pour nous avoir aidés à télécharger le programme CASTEP et nous offrons

aussi à responsable de laboratoire du hall technologique de

l'université de Médéa Dr. Chiba Younes

Et dans ce dernier, merci et appréciation de chacun d'entre eux ont a contribué à ce travail.

Dédicace

Je souhaite dédier ce mémoire :

À mes chers parents, qui m'ont toujours encouragé et soutenu.

À Tout membres de ma famille, petite et grande.

À mes chères sœurs

À ma chère amie et Binôme dans le mémoire : Allali Assia

À mes amis proches spécialement : ***Imene, Hadjer Kadache, Saaida, Hadjer Toumi, Tinhinane, Ahlem, Djamila, Hadjer Bouhnika***

À tous mes amis de l'université



Lamri Anouaâr

Dédicace

Je dédie modeste ce travail :

À mon chers père qui ma soutenu jusqu'au bout

À ma chers mère que je lui dois tous

À mes frères et mes sœurs

À celle qui m'a accompagné au chemin universitaire :

Lamri Anouaâr

À tout mes amies

À tous mes amis de l'université



Allali Assia

Table des matières

Résumé

Remerciements

Dédicace

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 1

Référence Bibliographie 3

Chapitre I : Les propriétés optiques

I.1. Introduction.....4

I.2. Spectre électromagnétiques.....4

I.3. Interaction rayonnement –matière.....4

I.3.1. Absorption.....4

I.3.2. Transmission.....5

I.3.3. Emission spontanée.....6

I.3.4. Emission stimulé.....6

I.4. Réflexion optique.....7

I.5. Indice de réfraction.....7

I.6. Les propriétés diélectriques.....8

I.6.1. Constant diélectrique 8

I.7 .Technique d'analyse spectroscope 9

I.7.1. Rayonnement électromagnétique 9

I.7.1.1. Caractéristique d'un rayonnement électromagnétique 9

I.7.2. Notion d'absorbance et transmittance 10

I.7.3. Loi de Beer-Lambert 10

I.8. Spectroscopie IR 11

I.8.1. Définition.....11

I.8.2 Principe de spectroscopie IR 11

I.8.2 .1 . Mode de vibration.....12

I.8.2 .2 . Spectre IR.....13

I.9. Conclusion.....14

Référence Bibliographie 15

Table des matières

Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction 17

II.2. L'équation de Schrödinger 17

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique) 19

II.4. L'approche de Hartree 20

II.5. L'approximation de Hartree –Fock 21

II. 6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité 21

II. 6. 1. La densité électronique 21

II. 6.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn 22

II. 6.2. 1. Premier théorème 22

II. 6. 2.2. Seconde théorème 22

II. 6. 3. Les équations de kohn –sham 22

II. 7. Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation 23

II. 7. 1. Approximation de la densité locale (LDA) 23

II. 7. 2 .Approximation du Gradient Généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) .24

II. 8. Le logiciel CASTEP 24

II. 9. Conclusion 24

Référence Bibliographie 24

Chapitre III : Technique expérimentale

III.1. Introduction 26

III.2. Spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) 26

III.2.1. Principe d'un spectromètre FT-IR 26

III.2 .2 Avantages 27

III.2 .3 Inconvénient 27

III.2 .4 Appareillage 28

III.2.4.1.Produit chimie 28

III.2.4.2. Matériels utilisées 29

III.24.3. Préparation de l'échantillon en pastille de KBr 29

III.2.4.4 Protocole expérimental 30

III.3. Conclusion 31

Référence Bibliographie 32

Table des matières

Chapitre IV : Résultat & Discussion

IV .1. Introduction 33

IV .2.Optimisation géométrique 33

IV.3. Comparaison entre les paramètres géométriques calculés et expérimentaux 35

IV.4. Les propriétés optiques 37

IV.4.1. Absorption 37

IV.4.2. La Réflectivité 38

IV.4.3. L'indice de réfraction 39

IV.4.4. La fonction diélectrique 40

IV.5. Les propriétés vibrationnelles de l'acide citrique monohydraté 41

IV.5.1. Analyse de Spectre IR 41

IV.5.2. Attribution des modes de vibration 42

IV.6 Conclusion 44

Référence Bibliographie 46

Conclusion générale 47

Liste des figures

Chapitre I : Les propriétés optiques

Figure I.1:Spectre électromagnétiques 4
Figure I.2 : Phénomène d'absorption d'un photon 5
Figure I.3: Phénomène Transmission d'un photon 5
Figure I.4: Phénomène d'émission spontanée d'un photon 6
Figure I. 5: Phénomène d'émission stimulé d'un photon 6
Figure I. 6 :L'indice de réfraction d'un matériau.....7
Figure I.7 : Transmission de la lumière par un échantillon. 10
Figure I. 8: Vibration d'élongation de H_2O. 12
Figure I.9: Vibration de déformation dans le plan de H_2O. 13
Figure I. 10: Vibration de déformation dans hors du plan de H_2O. 13
Figure I.11: Spectre IR du 2-phenylpropanenitrile 14

Chapitre III : Technique expérimentale

Figure III.1: Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FT-IR.....26
Figure III. 2 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR. 27
Figure III.3 : Spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) 28
Figure III.4 : Les produits chimiques 29
Figure III. 5 : Les étapes de préparation l'échantillon. 30

Chapitre IV : Résultat & Discussion

Figure IV.1 : La structure moléculaire optimisée de l'acide citrique monohydraté.....33
Figure IV. 2: Maille cristalline de l'acide citrique monohydraté optimisée à l'état solide par CASTEP.....34
Figure IV. 3: Variation de l'absorption en fonction de l'énergie de l'acide citrique monohydraté. 38
Figure IV.4: Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie de l'acide citrique monohydraté..39
Figure IV. 5: l'évolution des indices de réfraction n(ω) et le coefficient d'extinction k(ω) en fonction de l'énergie.....40
Figure IV. 6: La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie. 41
Figure IV.7: Spectre IR d'acide citrique monohydraté 41
Figure IV. 8: Mode de vibration V O-H de la molécule H2O observée à 3495 cm-1.....42
Figure IV. 9: Mode de vibration V O-H observée à 3294 cm-1 43
Figure IV. 10: Mode de vibration V C-H observée à 2769.87 cm-1.....43
Figure IV.11: Mode de vibration V C=O observée à 1743.71 cm^{-1} et 1705.13 cm^{-1} 44
Figure IV.12 : Domaines d'absorption des molécules pour différents types de liaisons chimiques 44

Liste des tableaux

Tableau IV. 1 : Données cristallographiques de l'acide citrique monohydraté 34
Tableau IV.2 : Les paramètres cristallographie expérimentale et théorique. 35
Tableau IV. 3 : Valeurs des distances interatomiques calculées et obtenues expérimentalement.....35
Tableau IV. 4: Valeurs des angles de liaison calculés et obtenus expérimentaux. 36
Tableau IV. 5: Valeurs angle de Torsion calculé et obtenu expérimentaux. 37
Tableau IV. 6 : Fréquences des vibrations expérimentales de l'acide citrique monohydraté avec leur attribution.....42

Introduction Générale

Introduction générale

L'acide citrique, également connu sous le nom d'acide citron, est un acide tricarboxylique α-hydroxylé présent en abondance dans le citron de la formule $C_6H_8O_7$ **[1].** C'est un composé organique à trois groupes carboxyle, ce produit chimique existe sous forme de cristaux incolores et blancs très précis, sous forme anhydre lorsqu'il est cristallisé dans l'eau chaude, et sous forme monohydraté et cristallise dans l'eau froide sa formule moléculaire est $C_6H_8O_7 . H_2O$.

L'acide citrique est largement utilisé dans les industries pharmaceutiques comme utilisé pour la conservation des produits sanguins et alimentaires comme optimiseur de saveur et acide dans les boissons gazeuses et comme régulateur de pH **[2]**.

Dans notre mémoire, Nous avons présenté une étude expérimentale en utilisant la spectroscopie IR et une étude théorique à l'aide de logicielle CASTEP ces études pour déterminer les propriétés optiques, structurales et spectroscopies de l'acide citrique monohydraté.

Notre étude sera répartie en quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons rassemblé quelque des informations importantes sur les propriétés optiques d'un matériau et les techniques d'analyses comme la spectroscopie infrarouge (IR).

Dans le deuxième chapitre, nous avons concentré en particulier sur les méthodes de calcul de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer les propriétés différentes d'acide citrique monohydrate moléculaire.

Dans le troisième chapitre présente la méthode expérimentale pour l'étude des échantillons et comprendre leurs propriétés en utilisons la spectroscopie infrarouge (IR) qui travaille à déterminer la nature des liaisons chimiques et aussi pour étudier les vibrations des groupes moléculaires.

Dans le dernier chapitre, nous présenterons les différents résultats de la molécule d'acide citrique monohydraté obtenue par les calculs DFT, la spectroscopie IR et leur comparaison.

Finalement, une conclusion résumant tout le travail que nous avons fait dans ce mémoire.

Référence Bibliographie

[1] YASMINE, KOUI KATHIA Mlle LAMRI. *Etude des conservateurs et édulcorants et analyse sensorielle de trois marques de jus de fruits, nectars et boissons commercialisés.* Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2020. Mémoire .

[2] Acide Citrique Monohydraté ou Anhydre - CAS N° 5949-94-1 / 77-92-9 [En ligne] https://www.arcane-direct.com/fr/65-acide-citrique-monohydrate-ou-anhydre-cas-n-5949-94-1-77-92-9.html.

Chapitre I

Les propriétés optiques

I.1. Introduction

Les propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission …) présentent un intérêt pratique, et leur étude s'est révélée être un outil puissant pour comprendre les structures électroniques et atomiques de ces matériaux **[1].** Dans ce chapitre, nous allons présenter le mécanisme de l'interaction rayonnement matière ainsi que quelques propriétés optiques intéressantes comme (l'indice de réfraction, réflexion optique …).

I.2. Spectre électromagnétiques

Le spectre électromagnétique est une description de tous les rayonnements électromagnétiques classés par fréquence, longueur d'onde ou énergie **[2].**

La Figure I.1 montre le spectre des ondes électromagnétiques avec les longueurs d'onde et les fréquences correspondantes. On remarque que chaque type de rayonnement est caractérisé par une gamme de fréquence,

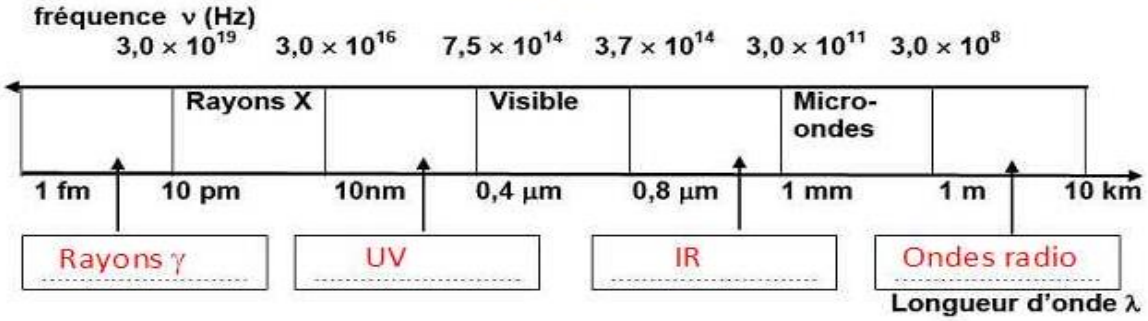


Figure I.1:Spectre électromagnétiques

I.3. Interaction rayonnement –matière

Les interactions des ondes électromagnétiques avec les atomes, notamment les électrons des matériaux, peuvent provoquer trois processus qui sont : absorption, transmission, émission spontané et émission stimulée **[3].**

I.3.1. Absorption

Lorsque le photon est absorbé par les atomes, il provoque un saut d'électron d'un état occupé de niveau 1 vers un état vide de niveau 2 **[4]** (**Figure I.2**)

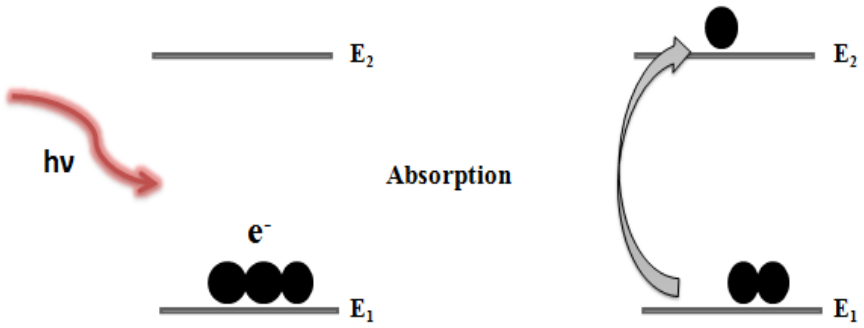


Figure I.2 : Phénomène d'absorption d'un photon [5]

L'absorption consiste à un processus qui minimise l'énergie d'une onde électromagnétique dans un milieu. Ce phénomène se produit lorsque l'énergie d'un photon est transmise à un électron.

I.3.2. Transmission

Dans le cas où une partie du rayonnement incident traverse un milieu, on dit que le rayonnement est transmis. L'intensité transmise est définie comme le rapport de l'intensité transime I sur l'intensité incidente I_i (voir **Figure I.3) [6].**

$$T = \frac{I}{I_i} \qquad \text{(I.1)}$$

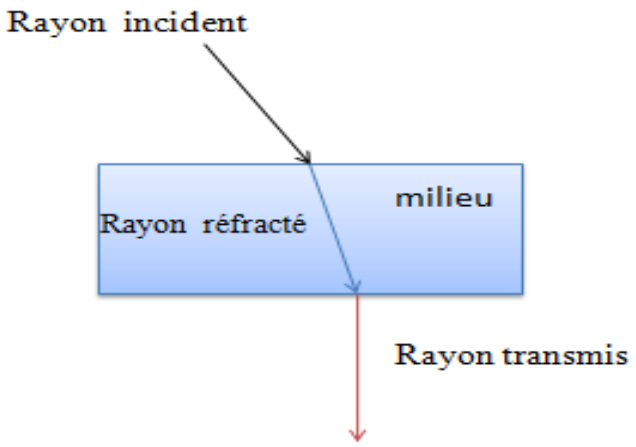


Figure I.3: Phénomène Transmission d'un photon

I.3.3. Emission spontanée

Dans le processus d'émission spontanée, un atome transite spontanément du niveau 2 vers le niveau 1 en émettant un photon d'énergie $h\nu$ **[4]** (voire **la *figure I.4*)**

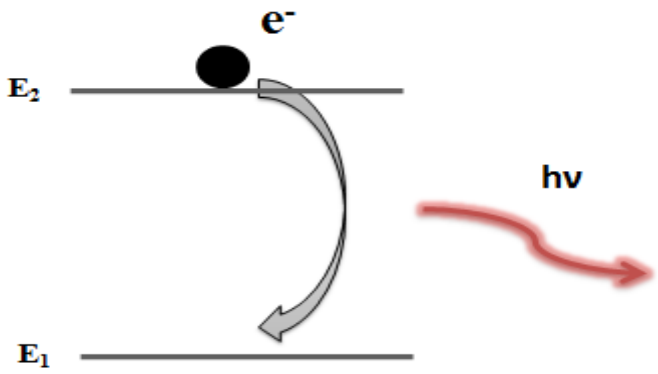


Figure I.4: Phénomène d'émission spontanée d'un photon [5]

I.3.4. Emission stimulé

Lorsque le photon absorbé provoque la transition d'un électron d'un niveau énergétique (niveau 2) vers un autre niveau (niveau 1). Ce phénomène induit l'émission d'un photon, et cette émission est appelée stimulée **[4]** (voir figure **I.5**)

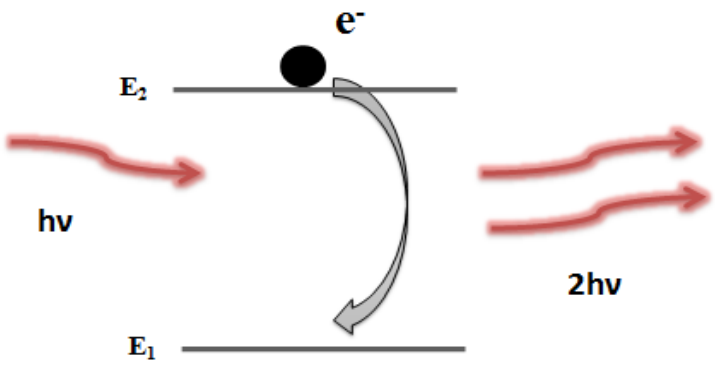


Figure I. 5: Phénomène d'émission stimulé d'un photon [5]

I.4. Réflexion optique

Si une onde électromagnétique se propage entre deux milieux différents possédant des constants diélectriques différents, cette onde sera divisée en deux, une onde réfléchie et une onde réfractée.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ sont liés au coefficient de réflexion $R(\omega)$ par la relation suivante **[7]:**

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad (I.2)$$

Où **k** est le coefficient d'extinction

Pour $K = 0$, l'indice de réflexion n est réel. Dans ce cas, le coefficient de réflexion deviennent :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \qquad (I.3)$$

I.5. Indice de réfraction

Le pouvoir d'un matériau à ralentir et à dévier la lumière peut être caractérisé par l'indice de réfraction qui est un nombre réel **[8].** Cette grandeur caractérise l'évolution de la propagation des ondes électromagnétiques par leur interaction avec les matériaux **[9].**

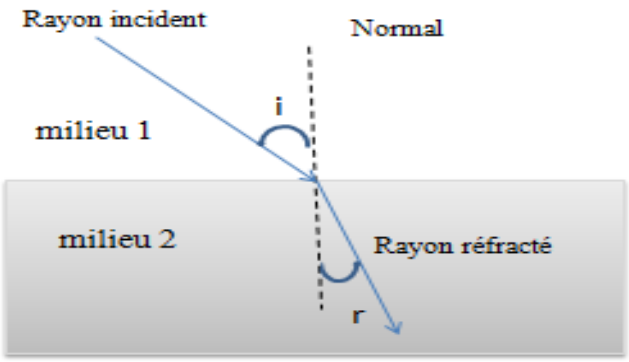


Figure I. 6 :L'indice de réfraction d'un matériau

L'indice de réfraction (n) est défini comme le rapport entre la vitesse de propagation de la *lumière* dans le *vide* (c=299 792 km/s) et la vitesse de propagation de la lumière dans le matériau comme montré dans la relation **(I .6)** :

$$n = \frac{C}{V} \qquad (I.4)$$

Nous pouvons exprimer l'indice de réfraction sous forme d'un nombre complexe comme suit :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \qquad (I.5)$$

n(ω):L'indice de réfraction réelle.

k(ω) : est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction. **[8]**

La partie réelle de N(ω) est la réfraction n(ω), et sa partie imaginaire est le coefficient d'extinctionk(ω).

I.6. Les propriétés diélectriques

I.6.1. Constant diélectrique

La réponse d'un matériau à un champ électrique est exprimé par une constante appelé la constante diélectrique (ou permittivité électrique) **[10].** Cette constante est noté ε est égal le produit de la permittivité électrique relative ε_r et la permittivité électrique du vide ε_0 **[11]** :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \qquad (I.6)$$

La permittivité électrique relative est définie par :

$$\varepsilon_r = \chi \varepsilon_0 \qquad (I.7)$$

χ est la susceptibilité du matériau.

$\varepsilon_0 = 8.85 \times 10{-}12F.m^{-1}$

Nous pouvons exprimer la constante diélectrique sous forme complexe comme suit **[10]:**

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\,\varepsilon''(\omega) \qquad (I.8)$$

$\varepsilon''(\omega)$ La partie imaginaire traduit l'absorption du matériau.

$\varepsilon'(\omega)$ la partie réelle est liée à la polarisation du milieu.

I.7 .Technique d'analyse spectroscope

La spectroscopie est l'étude de l'interaction du rayonnement électromagnétique (émission, absorption ou diffusion...) avec la matière. Cette interaction peut fournir des informations sur le comportement vibratoire du matériau.

I.7.1. Rayonnement électromagnétique

Le rayonnement électromagnétique est une onde formée par l'oscillation de deux champs oscillants : le champ électrique E et le champ magnétique H. Les deux champs sont perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation **[12].**

I.7.1.1. Caractéristique d'un rayonnement électromagnétique

Une onde électromagnétique est caractérisée par plusieurs grandeurs physiques telles que:

- **La période :** elle représente le temps nécessaire pour que l'onde effectue un cycle. L'unité de la période est la seconde. $T = \frac{1}{f}$

- **La fréquence :** est l'inverse de la période, elle traduit le nombre de cycles par unité de temps. $f = \frac{1}{T}$

- **Célérité :** est la vitesse de propagation de l'onde électromagnétique dans le vide. C=8.10^3 m/s

- **Longueur d'onde** : La longueur d'onde représente la distance parcourue pendant la propagation de l'onde dans une durée T, appelée période. la longueur d'onde est donnée par la relation $= c * T$, mais on peut également l'exprimer en fonction de la fréquence $\lambda = \frac{c}{\nu}$ **[13]**

I .7.2. Notion d'absorbance et transmittance

Lorsqu'un faisceau de lumière monochromatique traverse l'échantillon, une partie de la lumière incidente, notée I_0, est absorbée par le milieu, et le reste, notée I_t , est transmis **[14]** (voire figure).

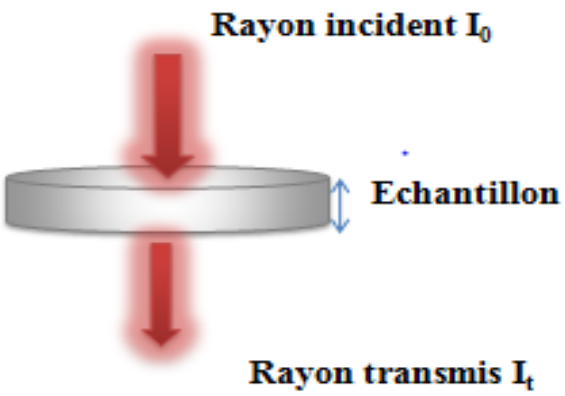


Figure I.7 : Transmission de la lumière par un échantillon.

La transmittance, notée T, est une grandeur sans unité définie par le rapport entre l'intensité du rayonnement transmis I_t et l'intensité du rayonnement incidentI_0. Elle traduit l'inverse de l'absorbance.

$$T = \frac{I_t}{I_0} \qquad (\text{I}.9)$$

L'absorbance A (λ) à une longueur d'onde λ est une grandeur sans unité qui est égale le logarithme de l'intensité de la radiation transmise I_t et l'intensité de la radiation incidente I_0 selon la relation suivante **[15].**

$$A(\lambda) = -log\frac{I_0}{I_t} = \frac{1}{\text{T}} \qquad (\text{I}.10)$$

I.7.3. Loi de Beer-Lambert

Cette loi a été inventée par le mathématicien français *Lambert* qui avait, au 18e siècle, défini les bases de la photométrie et aussi par le physicien allemand *Beer* (un physicien du 19 e siècle) **[14],** Cette loi exprime la loi de l'absorption lors du passage d'un rayonnement dans un échantillon en fonction de l'épaisseur latérale (*l*) et la concentration (C) **[16].**

La relation de *Beer -Lambert* est donnée par:

$$A\,(\lambda) = -log\frac{I}{I_0} = \varepsilon(\lambda).\, l\,.\mathrm{c} \qquad (\mathrm{I}.11)$$

I_0 : Intensité de la lumière incidente

I: Intensité de la lumière transmise

A : absorbance à une longueur d'onde (sans unité)

l : épaisseur de l'échantillon (en cm)

C : concentration du composé analysé (en $mol.L^{-1}$)

ε : coefficient d'extinction ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) **[17]**

I.8. Spectroscopie IR

I.8.1. Définition

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique utilisée pour déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et aussi pour étudier les vibrations des groupes moléculaires afin d'obtenir de nombreuses d'informations concernat la dunamique des molécules **[18].**

La région de l'infrarouge est partagée en trois domaines :

- le proche IR : $\sigma \in [4000; 12500]\ cm{-}1$ ou $\lambda \in [0,8; 2,5]\ \mu m$. Dans cette région, les transitions électroniques de la molécule sondée peuvent être excitées.
- le moyen IR : $\sigma \in [400; 4000]\ cm{-}1$ ou $\lambda \in [2,5; 25]\ \mu m$. Cette gamme de fréquences permet de détecter les vibrations fondamentales et les transitions ro-vibratoires associées. Ces transitions se produisent dans le même état électronique.
- Le lointain IR : $\sigma \in [30; 400]\ cm{-}1$ ou $\lambda \in [25; 300]\ \mu m$. Cette zone est située proche de la région micro-ondes, et utilisée pour l'étude des rotations des molécules **[19].**

I.8.2 Principe de spectroscopie IR

Lorsque les longueurs d'onde utilisées dans l'analyse sont situées dans l'intervalle

[2,5 µ m - 25 µ m] , cela correspond à un ensemble de nombres d'onde compris entre 4000 cm^{-1} et 400cm^{-1}, ce qui correspond à même avec des énergie allant de 2 KJ mol^{-1} à 40 KJ mol^{-1} **[2].**

La spectroscopie infrarouge est caractérisée par des excitations des niveaux vibrationnelles et rotationnels dans chaque région spécifique du spectre électromagnétique. Par conséquent, la molécule absorbe de l'énergie et cette énergie se transforme en vibration de valence (stretching) ou de déformation angulaire (bending) ou à une vibration combinée **[20].**

I.8.2 .1 . Mode de vibration

Les vibrations simples peuvent être classées en deux grandes classes : les vibrations d'élongation (stretching) et les vibrations de déformation (bending) qui se déclinent en fonction de leur symétrie.

- Vibration d'élongation "stretching" : Ce mode concerne la vibration de la molécule le long de la liaison. Dans ce mouvement, la longueur des liaisons entre des atomes changent alors que les angles restent les mêmes.

Ce mode de vibration peut être symétrique ou asymétrique :

- Vibration symétrique : c'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.
- Vibration asymétrique : c'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule (voire Figure I.8).

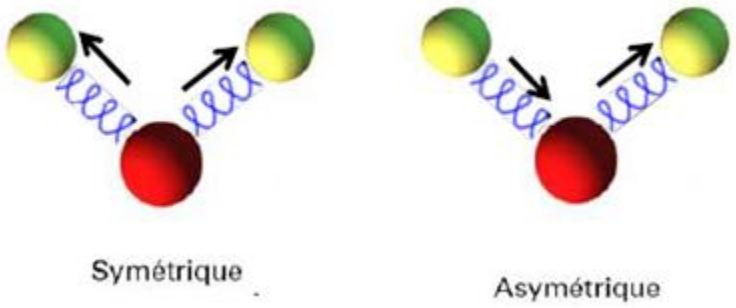


Figure I. 8: Vibration d'élongation de H_2O.

➢ Vibration de déformation (bending) : dans ce type de vibration, l'angle formé par deux liaisons adjacentes change lors du mouvement alors que la distance entre les atomes reste constante **[18]**

Il y a deux types de vibration de déformation (Figure I.9, Figure I.10) :

- vibration dans le plan

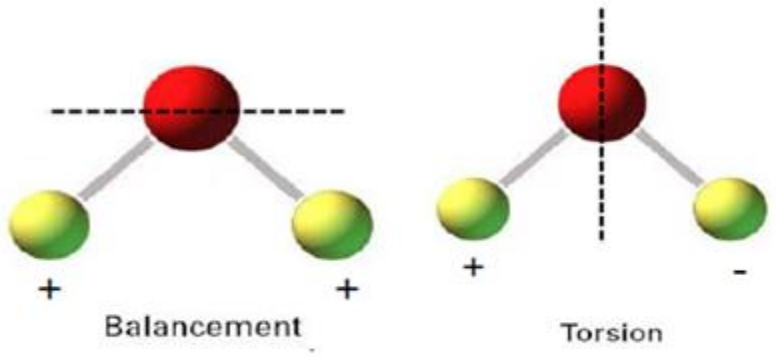


Figure I.9: Vibration de déformation dans le plan de H_2O.

- vibration hors du plan

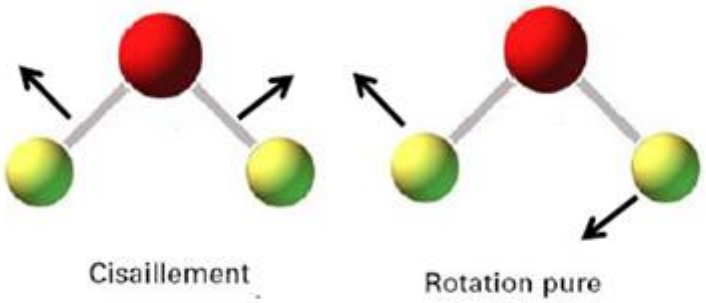


Figure I. 10: Vibration de déformation dans hors du plan de H_2O.

I.8.2 .2 . Spectre IR

Spectres IR est constitués de bandes d'absorption qui peuvent être utilisées pour déterminer la structure de la molécule étudiée ou les modes de vibration **[21]**

Le spectre montre la transmittance ordonnée en fonction du nombre d'onde en abscisse (inverse de la longueur d'onde) (voire figure).

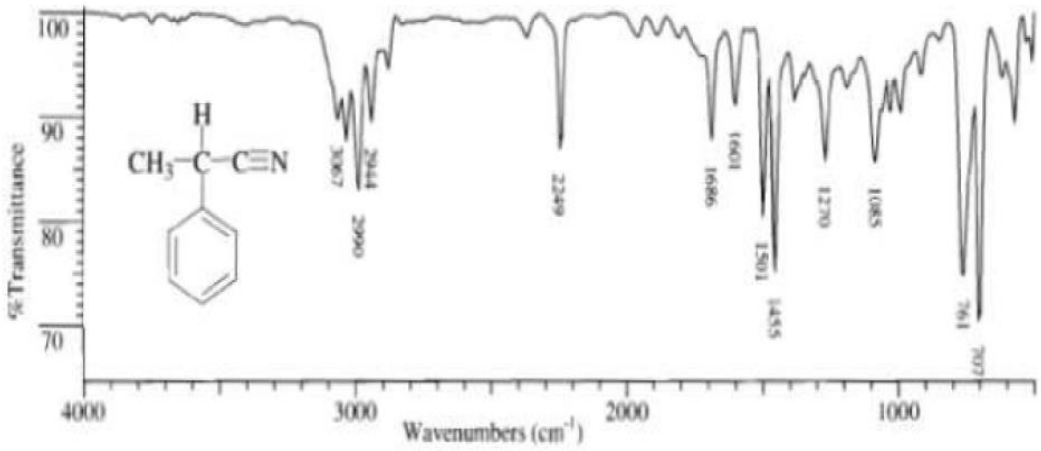


Figure I.11: Spectre IR du 2-phenylpropanenitrile [2].

On peut diviser le spectre IR en trois zones :

- (4000 - 1500 cm^{-1}) : appelée région des groupes fonctionnels, on observe les transitions vibrationnelles des bandes d'allongement des groupements fonctionnels qui sont situés dans ce domaine : v O-H, v N-H, v C-H, v C=O.
- (1500-1000 cm^{-1}) : appelée région des empreintes digitales, c'est une région comportant de nombreux pics correspondant aux transitions vibrationnelles de déformation. Cette région est très caractéristique de la molécule.
- (1000-400 cm^{-1}): dans cette région de faible énergie, on observe principalement les transitions vibrationnelles de déformation hors du plan des liaisons C-H des alcènes et des composés aromatiques **[22].**

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre I, nous avons rassemblé les principes théoriques pour les propriétés optiques et spectrales dans le cas des matériaux solides. Ces propriétés seront étudiées théoriquement (propriétés optiques) et expérimentalement (propriétés vibrationnelles) dans le chapitre IV.

Référence Bibliographie

[1] BOUAOUKAZ, Soumia. *Dépendance en composition des propriétés physiques des alliages semi-conducteurs GaPxSb1-x et GaxIn1-xAsyP1-y/InP*. 2016. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf, M'sila.

[2] Nassima, CHAHER-BAZIZI. Méthodes d'analyses Spectroscopiques. 2019.

[3] CLENET, Harold. Télédétection hyperspectrale : minéralogie et pétrologie, application au volcan Syrtis Major (Mars) et à l'ophiolite d'Oman .2009. Thèse de doctorat. Université Toulouse.

[4] Sebbar ,Djamel. Coure optique géométrique et ondulatoire. *Chapitre I . principes de base*. 2020.

[5] ABDELHEQ, ELEZAAR, *et al. Contribution à la l'étude et la simulation des propriétés optiques des structures des amplificateurs optiques à semi-conducteurs (AOS)*. 2019. Thèse de doctorat.

[6] IMENE, LAYADI et MERIEM, MEBARKI. *Effet du champ électromanétique sur la germination et les paramétres de croissance du pois chiche (Cicer arietinum L,)*. 2017. Thèse de doctorat.

[7] AMROUNE, Latifa. *Effet de la pression sur les propriétés électroniques et optiques du composé semiconducteur InAs*. 2016. Thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.

[8] REFICE, Fatima Zohra. *Etude théorique des propriétés électroniques optiques et diélectriques des alliages semi-conducteurs*. 2016. Thèse de doctorat. Université Mohamed Boudiaf, M'sila.

[9] KARIMA, Guerra. *L'effet de la température sur les propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs III-V*. 2016. Thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.

[10] MEZRAG, FADILA. *Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semi-conducteurs*. 2012. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.

[11] MAROUF, Yacine. *Etude et simulation des cellules solaires multi-jonctions à base de matériaux semi-conducteurs III-V*. 2019. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.

[12] Course Hero . [En ligne] https://www.coursehero.com/file/49862771/Chap-I-Principespdf/.

[13] KRIOUI, Louiza, BOUKEDJOUTA, Khalida, et SANTOUH, Zoubir Encadreur. *Etude et réalisation d'une maquette didactique pour la modulation AM*. 2019. Thèse de doctorat. Université de Jijel.

[14] BABA, Lillia et DJELOUAHI, Kamelia. *Etude comparative de la détermination de la demande chimique en oxygène par différentes méthodes*. 2017. Thèse de doctorat. UMMTO.

[15] FATELA, Laura. *Utilisation de la spectroscopie proche infrarouge comme un outil PAT pour la quantification de substances en solution*. 2012. Thèse de doctorat. Thèse de doctorat en sciences pharmaceutiques, Grenoble.

[16] Yahiatene, Djazia.Mise au point et validation d'une méthode de dosage de la Méthylprédnisolone par spectrophotométrie UV/Visible.2016. MASTER. Université A. M. OULHADJ – Bouira.

[17] CHOUQUET, Thibaut. *Mise en place du contrôle analytique des préparations de chimiothérapies injectables pédiatriques sur automate QCPrep+*. 2015. Thèse de doctorat. Éditeur inconnu.

[18] TALEB, Imane. *Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic de carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose*. 2013. Thèse de doctorat. Reims.

[19] JAOUEN, Maud. *Propriétés optiques de monocouches moléculaires auto-assemblées sur surfaces métalliques*. 2014. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI.

[20] LAROUCHE, Rémy. *Extraction, caractérisation et biotransformation de la lignine de Klason extraite de l'épinette blanche Picea glauca (Moench) Voss*. Université du Québec à Chicoutimi, 1993.

[21] TRUCHE, Camille. *Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain*. 2010. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.

[22] BENBAYER, Chahinez. Caractérisation des polymères. 2021.

Chapitre II

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode qui fait partie des méthodes ab -initio est l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs théoriques de la structure électronique des solides **[1].**

L'intérêt de la DFT est que toutes les propriétés des systèmes multiparticules en interaction peuvent être calculées en se basant sur des la densité électronique de l'état fondamental **[2]**

II.2. L'équation de Schrödinger

Soit un système composé de N atomes et n électrons. Pour obtenir une grandeur d'intérêt, telle que l'énergie E ou la fonction d'onde ψ, qui est fonction des coordonnées nucléaires et électroniques et contient donc toutes les informations du système, il faut résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui a été établie par *Erwin Schrödinger* en 1925 **[3].** Cette équation est écrite comme suit :

$$H\,\psi = E\,\psi \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

H : L'opérateur Hamiltonien du cristal.

ψ : Fonction d'onde décrivant l'état du système.

E : L'énergie totale du système

Où :

H est le Hamiltonien et il est un opérateur de l'énergie cinétique et du l'énergie potentiel d'interaction. Il est défini de la manière suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-e} + V_{n-n} \qquad \text{(II.2)}$$

On remplace l'Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger (**II.1**), on obtient :

$$(T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-e} + V_{n-n})\psi = E\psi \quad \text{(II. 3)}$$

Tels que:

$$T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 \quad \text{(II.4)}$$

T_e : est l'énergie cinétique des électrons.

$$T_n = -\sum_A^{N_\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^2 \quad \text{(II.5)}$$

T_n: est l'énergie cinétique des atomes.

$$V_{e-e} = \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_{j\neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r_i}+\vec{r_j}|} \quad \text{(II.6)}$$

V_{e-e} : est le potentiel d'interaction électron-électron.

$$V_{n-e} = -\sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A e^2}{\vec{r_i}-\vec{R_A}} \quad \text{(II.7)}$$

V_{n-e} : est le potentiel d'interaction noyau-électron.

$$V_{n-n} = \frac{1}{2}\sum_A^{N_\alpha} \sum_{B\neq A}^{N_\alpha} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R_A}-\vec{R_B}|} \quad \text{(II.8)}$$

V_{n-n} : est le potentiel d'interaction noyau- noyau

e : La charge de l'électron.

m : La masse de l'électron

M_A : La masse de noyau.

r_i, r_j : Définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

R_A,R_B : Définissent les positions des noyaux (A) et (B), respectivement.

Z_A,Z_B : Sont les nombres atomiques des noyaux (A) et (B), respectivement

Nous pouvons écrire l' Hamiltonien Pour un système ayant N noyaux et n électrons sous la forme suivante :

$$H = [-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_A^{N_\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla_A^2 + \frac{1}{2}\sum_i^N \sum_{j\neq i}^N \frac{e^2}{|\vec{r_i}+\vec{r_j}|} - \sum_i^N \sum_A^{N_\alpha} \frac{Z_A e^2}{\vec{r_i}-\vec{R_A}} + \frac{1}{2}\sum_A^{N_\alpha} \sum_{B\neq A}^{N_\alpha} \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R_A}-\vec{R_B}|}] \quad \text{(II.9)}$$

Dans ce cas, la solution exacte impossible sauf par l'utilisation des approximations **[1].**

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Les électrons ont une masse très faible comparés à la masse des noyaux ($\frac{m_n}{m_e} = 1800$) et possèdent une vitesse largement plus grande. Dans ce cas on peut résoudre équation **(II.1)** en considérant les noyaux immobiles. Cette approximation, dite adiabatique, a pour but de simplifier l'équation *Schrödinger* **[4].** Par cette approximation, la fonction d'onde totale est séparée en deux parties, la partie électronique et la partie nucléaire :

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad \text{(II.10)}$$

$$H_n = T_n + V_{n-n} = V_{n-n} \quad \text{(II.11)}$$

Les noyaux sont immobiles et donc leur l'énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux est constante (atomes fixés)

Donc Hamiltonien totale est devient (II.12) :

$$H = H_e + H_n = T_e + V_e + V_{ext} \quad \text{(II.12)}$$

Avec

V_{ext} **:** C'est le potentiel d'attraction noyaux-électrons.

On écrit la fonction d'onde sous la forme :

$$\psi(\vec{r},\vec{R}) = \psi_n(\vec{R})\,\psi_e(\vec{r}) \quad \text{(II.13)}$$

Et on a $\vec{R}$ est le vecteur position des noyaux, et $\vec{r}$ vecteur position des électrons.

ψ_n **:** La fonction d'onde nucléaire.

ψ_e **:** La fonction d'onde électronique.

II.4. L'approche de Hartree

L'approximation de *Hartree* consiste à trouver les fonctions propres de **H** sous forme approchée en ignorant l'interaction entre les électrons. La fonction d'onde totale est donc égale le produit des fonctions d'onde électroniques **[5]:**

$$\psi_H(r_1, r_2 \ldots\ldots, r_N) = \psi_1(r_1)\,\psi_2(r_2) \ldots\ldots \psi_N(r_N) \qquad \text{(II.14)}$$

$\psi_H(r_1, r_2 \ldots\ldots, r_N)$: La fonction d'onde mono-électronique.

Le potentiel de Hartree V^H s'écrit : **[3]**

$$V^H = \int dr^3 \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \qquad \text{(II.15)}$$

L'Hamiltonien d'un tel système est donnée par :

$$He = \sum_i^N h_i \qquad \text{(II.16)}$$

Où h_i est le Hamiltonien mono-électronique défini comme suit :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{ext} + V_i^H \qquad \text{(II.17)}$$

$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2$: Énergie cinétique de l'électron i.

V_{ext} : représente à la fois le potentiel dû aux noyaux.

V_i^H :est le potentiel de Hartree pour le $i^{iéme}$ électron.

II.5. L'approximation de Hartree –Fock

En 1930, *Fock* a proposé de décrire la fonction d'onde multiélectronique sous la forme du déterminant de Slater d'une seul -fonction d'onde électronique **[3]** .

$$\psi_i(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) & \cdots & \psi_{n_e}(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) & \cdots & \psi_{n_e}(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(n_e) & \psi_2(n_e) & \psi_3(n_e) & \cdots & \psi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \qquad \text{(II.18)}$$

Avec :

$\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est la constante de normalisation de cette fonction d'onde **[6].**

II. 6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Contrairement à la méthode de *Hartree-Fock* qui est basée sur le fait que l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde $\boldsymbol{\psi}$, la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique **ρ**. Cette méthode conduit à une grande simplification pour la résolution de l'équation de Schrödinger **[7].**

II. 6. 1. La densité électronique

On peut défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables , . Donc, un électron peut être localisé avec sa probabilité de présence dans un élément de volume dv. On peut définir la densité électronique ρ(r) par la relation suivante **[8]** :

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots \vec{r}_n)|^2 \, d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_n \qquad \text{(II.19)}$$

Cette quantité s'annule à l'infini et est égale à N - le nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace **[9].**

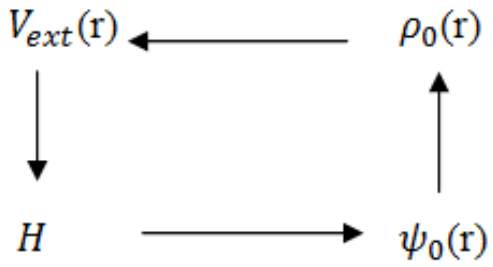
$$\begin{cases} \rho(r \to \infty) = 0 \\ \rho(r)dr = N \end{cases} \qquad \text{(II.20)}$$

Avec : n le nombre des électrons et $\vec{r}$ le vecteur de position

II. 6.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

II. 6.2. 1. Premier théorème

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel externe Vext, *Hohenberg et Kohn* montrent que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ(r) **[10].** Il existe une relation entre la densité électronique et le potentiel Vext . cette relation peut être utiliser pour déterminer la densite ρ_0(r) et H, ψ_0(r) **[11]**



II. 6. 2.2. Seconde théorème

Hohenberg et Kohn ont montré que le minimum de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de la densité de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental s'applique également à cette densité **[12].**

$$E(\rho_0) = min\ E(\rho) \qquad \text{(II.21)}$$

Avec : ρ_0 la densité de l'état fondamental.

II. 6. 3. Les équations de kohn –sham

Kohn-Sham écrivent la densité électronique comme ils ont utilisé le principe variationnel pour déterminer l'état fondamental de la particule système. Ils montrent que la vraie densité est donnée par la solution outo-cohérente un système d'équation à un seule particule de type Schrödinger, également connu sous le nom d'équations de *Kohn-Sham* ,est donné par : **[13]**

$$[-\nabla + V_{eN}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = E_i\psi_i(\vec{r}) \qquad \text{(II.22)}$$

La densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(\vec{r})|^2 \qquad \text{(II.23)}$$

Où :

$\psi_i(\vec{r})$: est la fonction d'onde à une particule l'énergie mono particule.

$$V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}\vec{\tau}} \frac{Z_\tau}{|\vec{r}-\vec{R}-\vec{\tau}|} \qquad \text{(II.24)}$$

$V_{eN}(\vec{r})$: Le potentiel colombienne du au noyaux.

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r'}|} d^3r \qquad \text{(II.25)}$$

$V_H(\vec{r})$: Potentiel de Hartree

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \qquad \text{(II.26)}$$

$V_{xc}(\vec{r})$: : Potentiel d'échange et de corrélation

II. 7. Les approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

II. 7. 1. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de densité locale est basée sur la négligence de l'effet des changements locaux de la densité électronique sur l'énergie d'échange et de corrélation. On peut écrire cette énergie comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\, \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\, d^3r = E_x\, \rho(r) + E_c\, \rho(r) \qquad \text{(II.27)}$$

Avec :

$E_{xc}^{LDA}[\rho]$: est l'énergie d'échange-corrélation par article d'un gaz électronique uniforme de densité ρ **[1]**

E_x: L'énergie d'échange

E_c : L'énergie de corrélation

La fonction ε_{xc} peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme indiqué dans l'équation suivante **[14]** :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_c(\rho) + \varepsilon_x(\rho) \qquad \text{(II.28)}$$

II. 7. 2 .Approximation du Gradient Généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation)

L'approximation du gradient généralisé offre une amélioration par rapport à LDA .Dans l'approximation locale, l'échange et les potentiels associés ne dépendent que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla_{\rho(\vec{r})}$.

$$E_{xc}^{GGA}\,[\,\rho(\vec{r})\,] = \int \rho(\vec{r})\; f\,[\,\rho(\vec{r})\,,\,\nabla_{\rho(\vec{r})}]\,\mathrm{d}\,\rho(\vec{r}) \qquad \text{(II.29)}$$

$f\,[\,\rho(\vec{r})\,,\,\nabla_{\rho(\vec{r})}]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient **[7].**

II. 8. Le logiciel CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est programme de calcul utilise la DFT pour résoudre l'équation de Schrödinger. Nos calculs dans ce mémoire ont été effectués à l'aide de ce programme. CASTEP est un programme de simulation largement utilisé en physique du solide car il permet d'effectuer des calculs permettant d'explorer les propriétés physiques des cristaux, en particulier, des matériaux tels que les semi-conducteurs, les céramiques, les métaux, etc. **[3].**

II. 9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la DFT peut exprimer la densité électronique de l'état fondamental d'un système d'électrons en fonction de l'énergie totale sans calculer sa fonction d'onde du système. Nous avons ensuite proposé les différentes approximations pour le calcul des potentiels d'échange et de corrélation ainsi que les Pseudo potentiels utilisés dans nos calculs DFT.

Référence Bibliographie

[1] MALIKA, Medbouh. *Etude des propriétés structurales et électroniques des Semi-conducteurs binaires à base d'Indium de type InX (X= N, P, As et Sb)*. 2021. Thèse de doctorat. Faculté des Sciences et Technologies.

[2] SAOUDI, Amer. *Étude des propriétés structurales, élastiques électroniques optiques et thermodynamiques des Composés CaSrTt (Tt= Si, Ge, Sn et Pb)*. 2018. Thèse de doctorat.

[3] MISSOUM, RADJAI. *Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl $Ba_2 P_7 X$ (X = Cl; Br; I)*.2020. Thèse de doctorat. UNIVERSITE Ferhat Abbas de Setif.

[4] Ghaouti, BELKAID Hadj. *Étude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué Li(Zn,Mn)As*. 2017. Thèse de doctorat. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN

[5] Samiha, YAHIAOUI DERGAL. *Contribution à l'Etude Ab initio des Propriétés Structurales,Magnétiques et Electroniques des Terres Rares lourdes à base.* 2013. Thése de doctorat . UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD – TLEMCEN

[6] ALI, ZITOUNI. *Etude des propriétés optoélectroniques et magnétiques du semi-conducteur CdTe à désordre corrélé*. 2015. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem.

[7] LARDJANE, Soumia. *Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt*. 2013. Thèse de doctorat. Belfort-Montbéliard.

[8] MAZARI, Samia. *Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de la famille des chalcogénures de calcium CaX (X= S, Se et Te)*. 2019. Thèse de doctorat. Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila.

[9] ORIO, Maylis .*Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre*. 2007. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble I.

[10] BENYETTOU, SAMIA. *Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs*. 2016. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider-Biskra.

[11] Lachenani, Hanane. Coure calcul ab –initio . *Chapitre* III . La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). 2020

[12] BENARBIA, Soumia. *Etude compréhensive des propriétés optiques des Semi - conducteurs*.2017. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

[13] file:///C:/Users/client/Downloads/chapitre_1_corrig%C3%A9.pdf

[14] OUSSAMA, DAKHOUCHE. *Etude des propriétés optoélectronique du semi-conducteur ternaire (CuGaTe2)*. 2017. Thèse de doctorat. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA.

Chapitre III

Technique expérimentale

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les détails expérimentaux de la technique de la spectroscopie IR à transformée de Fourier qui est utilisée pour caractériser nos échantillons dans ce travail. Nous allons aussi exposer les étapes de préparation d'échantillon.

III.2. Spectromètre à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode analytique qui fournit des informations sur la structure moléculaire du composé analysé **[1].** Cette technique permet d'identifier des groupes moléculaires et l'obtention de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions **[2].**

La figure III.1 montre les principaux éléments d'un spectromètre FT-IR composé de cinque partie :

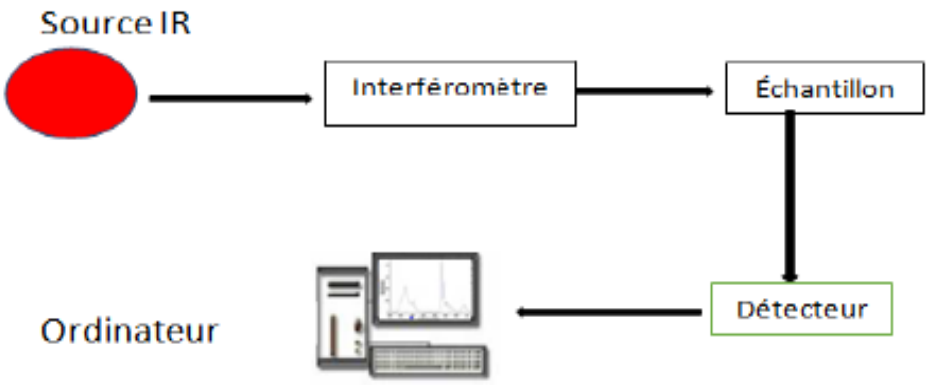


Figure III.1: Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre FT-IR

III.2.1. Principe d'un spectromètre FT-IR :

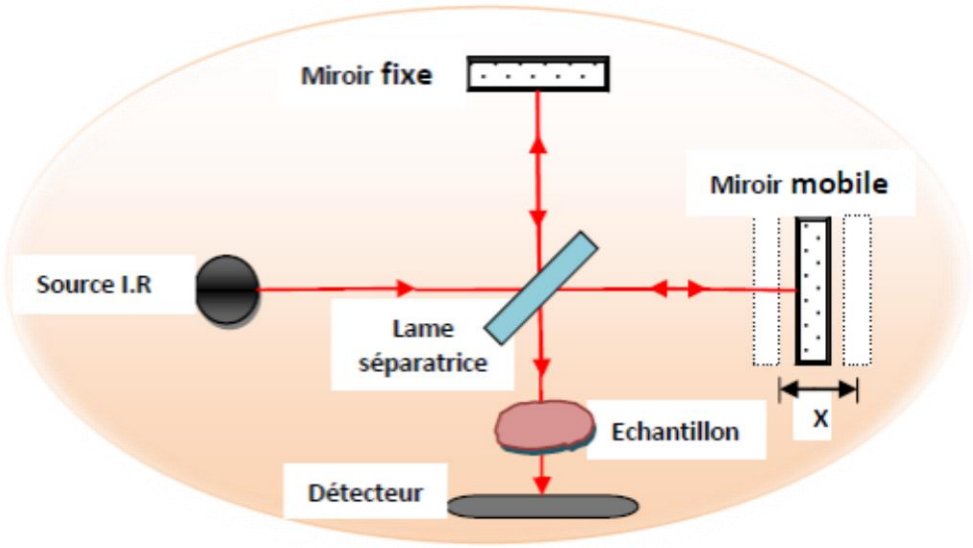


Figure III. 2: Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.

La figure III.2 montre le schéma de principe du fonctionnement de l'appareil. Où l'infrarouge est envoyé par l'exportateur Tour l'interféromètre Michelson qui permet de mesurer toutes les fréquences simultanément L'intensité de ce rayonnement est divisée en deux sections : 50 % retourne à la source et 50% est assemblé de manière cohérente et envoyé à l'échantillon qui absorbe ce rayonnement. Le faisceau atteint ensuite un détecteur pour être converti en un signal électrique. Le signal du détecteur est affiché sous forme d'interférogramme, c'est-à-dire basé sur la signature d'intensité du miroir mobile. Cette interférence est ensuite convertie en un spectre infrarouge par un processus mathématique de transformée de Fourier.

III.2 .2 Avantages

- Pour le contrôle qualité en routine.
- Pas de préparation de l'échantillon.
- Pas de résidus. Des mesures rapides.
- Pas de problème avec le flaconnage en verre.
- Pas de problème de présence d'eau.
- Des mesures à l'aide de fibres optiques.
- Des analyses faciles et précises.
- Coût de l'analyse modeste.

III.2 .3 Inconvénient

- Difficultés pour la corrélation des spectres à la structure.

- Analyse directe très difficile en général.
- Phase de l'étalonnage longue et délicat.
- En réflexion, la surface de l'échantillon doit être identique au cœur (faible pénétration du faisceau dans l'échantillon).
- La taille des particules ainsi que l'orientation modifient les spectres (même problème qu'en IR moyen).
- Manque de bibliothèques de spectres diversifiés.
- Ce n'est généralement pas une technique d'analyse de traces

III.2 .4 Appareillage

Pour l'étudier les propriétés optique et vibrationnelle de l'acide citrique monohydraté, Nous avons effectuions des mesures à l'aide d'un appareil analyser le spectre infrarouge à transforme de Fourier de type SHIMADZU-8400s à la température ambiante. La résolution spectrale est de l'ordre de $2cm^{-1}$et la gamme d'étude est 4000 à 400 cm^{-1}.

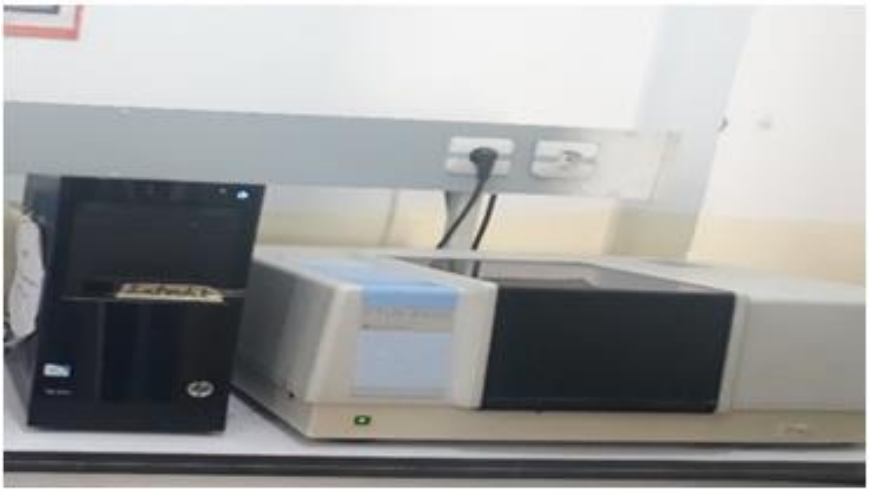
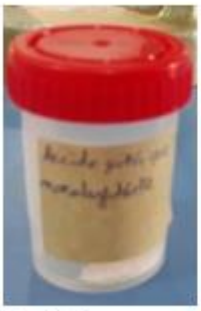


Figure III.3 : Spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) de type SHIMADZU-8400s

III.2.4.1.Produit chimie

Produits chimiques utilisés dans ce travail (voire les Figure III. 4) :



Acide citrique monohydraté



Bromure de potassium KBr

Figure III.4: Les produits chimiques

III.2.4.2. Matériels utilisées



Balance électronique



mortier



spatule



moules de pastillage

III.24.3. Préparation de l'échantillon en pastille de KBr

Au cours de notre expérience, nous avons enregistré le spectre IR de l'échantillon à état solide. Cet échantillon a été préparé en mélangeant 0.02 g de poudre l'acide citrique monohydraté avec 1.5 g de Bromure de potassium KBr. On a utilisé le KBr puisque ce matériau est n'absorbe pas dans le domaine infrarouge. Le mélange a ensuite comprimé par une pression hydraulique pour produire une pastille.

III.2.4.4 Protocole expérimental :

1. En utilisant une balance électronique, Nous avons pesé la masse de 0,02 g de poudre broyée de monohydrate d'acide citrique et 1,5 g de poudre de bromure de potassium KBr finement broyée.

2. nous avons mettre les deux quantités dans un mortier on les mélange bien pour une poudre homogène.

3. Nous remplissons le moule de la poudre homogène, Puis, on pression dessus pour obtenir une pastille homogène qui peuvent être directement analysées.

4. Après la préparation de la pastille on la place dans l'appareil SHIMADZU-8400s, à la fin de mesure, le spectre infrarouge de l'échantillon à analyser est enregistré. (Voire Figure III.5)

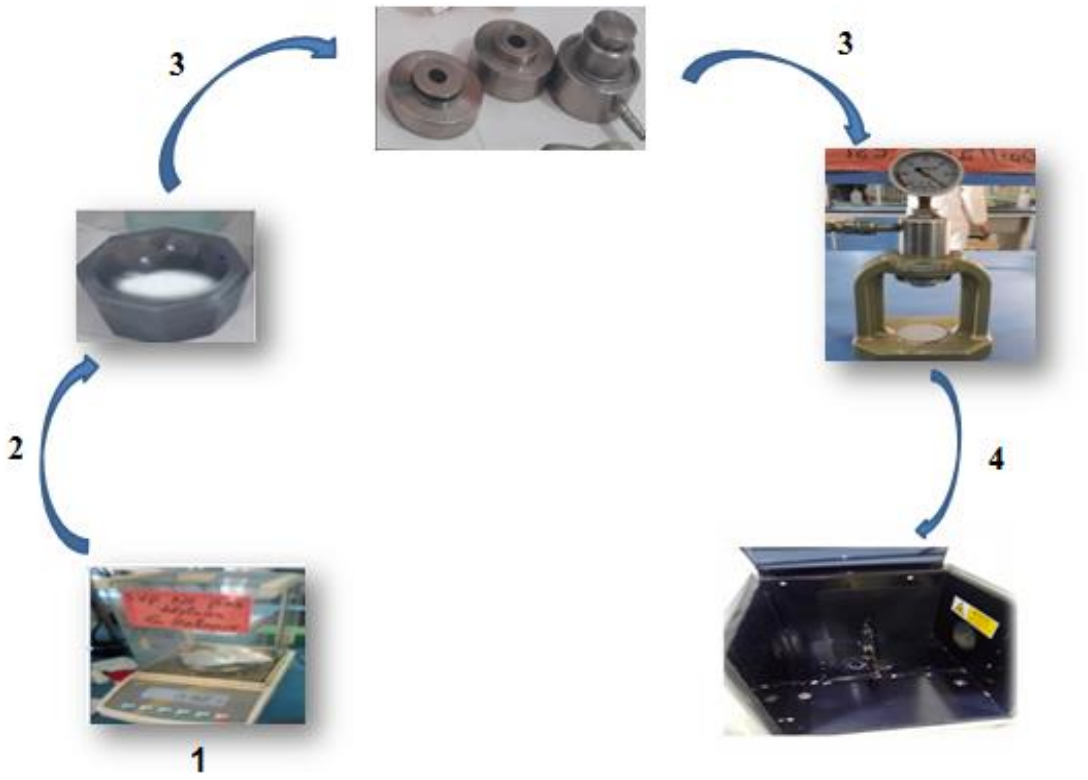


Figure III.5 : Les étapes de préparation l'échantillon.

III.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons parlé de toutes les étapes expérimentales et de tous les outils et matériaux utilisés et pour IR est une techniques expérimentales nous permettent d'identifier les propriétés optiques et vibrationnelles de la molécule l'acide citrique monohydraté.

Référence Bibliographie

[1] Meriem, BRIKCI NIGASSA. *Préparation de catalyseurs hétérogènes à base de nanoparticules de Cu et de Co. Application en réaction d'oxydation.* 2019. Mémoire .

[2] Leila, ILES. *Préparation et caractérisation de films à base d'amidon renforcés par la montmorillonite : Effet de l'ajout de la polyvinylpyrrolidone et du formaldéhyde*.2019. UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

Chapitre IV

Résultat & Discussion

IV .1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux discussions des résultats qu'on a obtenu en utilisant la méthode de calcul DFT ainsi que les résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie IR.

Les calculs DFT sont employés pour l'optimisation géométrique de la molécule de l'acide citrique monohydraté et aussi pour étudier les propriétés optiques comme l'indice de réfraction, d'absorption, etc.

La spectroscopie IR est utilisée pour déterminer la nature des liaisons chimiques et aussi pour étudier les vibrations des groupes moléculaires

IV .2.Optimisation géométrique

L'optimisation de la géométrie de la molécule de l'acide citrique monohydraté représente la structure moléculaire qui correspond à l'énergie minimale du système. La molécule optimisée est représentée dans la figure *IV.1*.

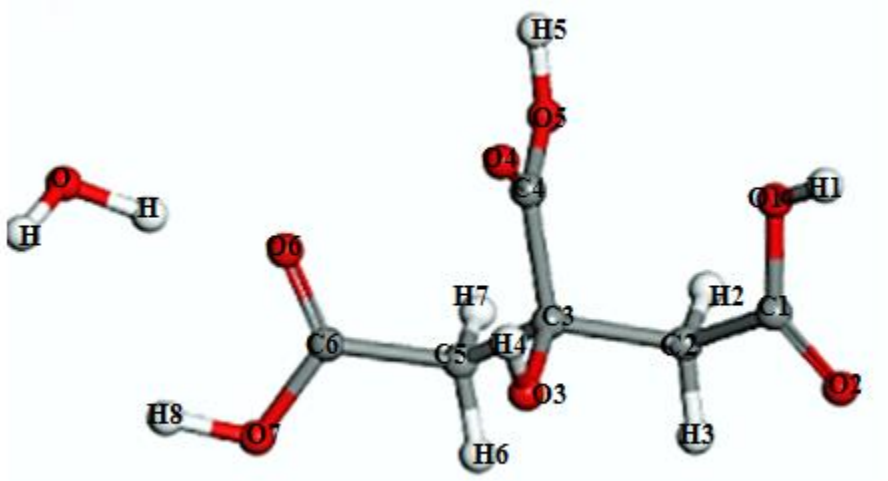


Figure IV.1: La structure moléculaire optimisée de l'acide citrique monohydraté.

Les principales données cristallographiques et structurales de l'acide citrique monohydraté sont résumes dans le tableau IV.1 suivant :

Tableau IV. 1 : Données cristallographiques de l'acide citrique monohydraté [1]

Molécule	Acide citrique monohydraté
Formule chimique	$C_6 H_8 O_7.H_2 O$
Masse molaire (g/mol)	210.14 g/mol
Système	Orthorhombique
Groupe d'espace	P212121
a (A°)	6,2343
b (A°)	9,2882
c (A°)	15,246
α = β = γ	90°
Z	4
V ($A°^3$)	882.8

Pour le calcul à l'état solide, et dans le programme CASTEP, on a utilisé l'approximation GGA avec la fonctionnelle PBE. Les calculs ont été faits selon les critères de convergence utilisés :

- La convergence de l'énergie est : 2.0 10^{-5} $^{ev}/_{atom}$
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.05 $^{ev}/_{A^\circ}$
- Tolérance par rapport aux stress maximales : 0.1 GPa
- Tolérance par rapport au déplacement maximal : 0.002 A°

La figure IV .2 montre bien la présence de quatre molécules dans la maille élémentaire (Z = 4) qui est en accord avec le type du groupe d'espace ($P2_12_12_1$).

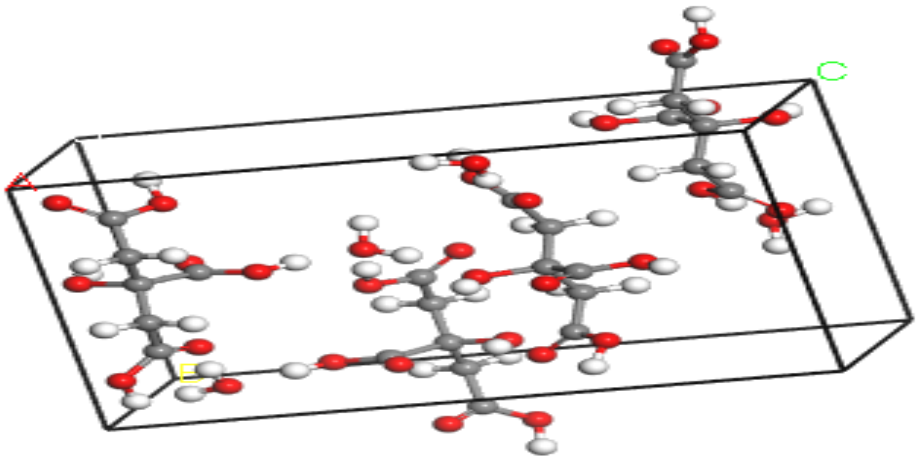


Figure IV.2: Maille cristalline de l'acide citrique monohydraté optimisée à l'état solide par CASTEP.

Nous avons utilisé une contrainte sur les paramètres cristallographiques et les résultats obtenus après optimisation sont comparés aux résultats expérimentaux comme représentes sur le tableau IV.2 :

Tableau IV.2 : Les paramètres cristallographie expérimentale et théorique.

Paramètre de maille	Expérimental	Théoriques
a (A°)	6.2343	6,2343
b (A°)	9.2882	9,2882
c (A°)	15.246	15,246

Dans ce tableau, nous observons que les paramètres de maille expérimentale et théorique ont les mêmes valeurs en raison des contraintes imposées dans le calcul.

IV.3. Comparaison entre les paramètres géométriques calculés et expérimentaux

Dans les tableaux IV.3, IV.4, IV.5, nous présentons les valeurs des distances interatomiques et les angles de liaison et les angles de torsion pour la molécule d'acide citrique monohydraté. Les valeurs calculées sont obtenues en utilisant du logiciel CASTEP avec la fonctionnelle PBE. Les résultats de ces calculs sont comparés avec les résultats obtenus à partir des études expérimentales.

Tableau IV. 3 : Valeurs des distances interatomiques calculées et obtenues expérimentalement.

N	Distance	Expérimental (A°)	Calculé DFT (L'état des solides) (A°)	L'erreur relative %
1	C1-O2	1.214	1.250	0.029
2	C1-O1	1.326	1.316	0.007
3	O1-H1	0.828	1.042	0.258
4	C1-C2	1.507	1.505	0.001
5	C2-H2	0.927	1.095	0.181
6	C2-H3	0.960	1.098	0.143
7	C2-C3	1.532	1.551	0.012
8	C3-O3	1.421	1.432	0.007
9	O3-H4	0.785	0.999	0.272
10	C3-C4	1.539	1.545	0.003
11	C4-O5	1.325	1.330	0.003
12	C4-O4	1.210	1.228	0.014

13	O5-H5	0.891	1.018	0.142
14	C3-C5	1.546	1.530	0.010
15	C5-H6	0.978	1.095	0.119
16	C5-H7	0.974	1.098	0.127
17	C5-C6	1.506	1.0503	0.302
18	C6-O6	1.221	1.242	0.017
19	C6-O7	1.316	1.329	0.009
20	O7-H8	0.864	1.011	0.170
		L'erreur moyenne % 0.091		

On remarque que les distances interatomiques calculées sont très proches aux distances obtenues expérimentalement avec une erreur relative moyenne de 0.091 %

Tableau IV. 4: Valeurs des angles de liaison calculés et obtenus expérimentaux.

N	Angle de liaison (°)	Expérimental (°)	Calculé DFT (L'état des solides) (°)	L'erreur relative %
1	O2-C1-O1	123.881	122.400	0.012
2	C1-O1-H1	106.832	112.092	0.049
3	O2-C1-C2	123.346	123.378	0.091
4	O1-C1-C2	112.770	114.205	0.012
5	C1-C2-H2	106.250	109.373	0.029
6	C1-C2-H3	108.516	109.136	0.005
7	H2-C2-H3	111.461	108.353	0.027
8	H2-C2-C3	111.233	108.566	0.023
9	H3-C2-C3	107.993	110.246	0.020
10	C1-C2-C3	111.383	111.116	0.002
11	C2-C3-O3	107.706	107.842	0.001
12	C3-O3-H4	108.980	110.338	0.012
13	C2-C3-C4	111.944	111.209	0.006
14	C3-C4-O4	122.130	121.224	0.007
15	C3-C4-O5	112.283	113.358	0.009
16	O4-C4-O5	125.566	125.395	0.001
17	C4-O5-H5	110.233	111.360	0.010
18	C4-C3-C5	110.893	111.613	0.006
19	C3-C5-C6	111.375	113.432	0.018
20	C3-C5-H6	109.866	108.975	0.008
21	C3-C5-H7	109.381	110.576	0.010
22	H6-C5-H7	108.879	106.679	0.020
23	H6-C5-C6	108.723	109.824	0.010
24	H7-C5-C6	108.570	107.132	0.013
25	C5-C6-O6	124.210	123.177	0.008
26	C5-C6-O7	112.722	113.142	0.003
27	C6-O7-H8	112.428	111.152	0.011
28	O7-C6-O6	123.052	123.669	0.005

L'erreur moyenne %	**0.015**

On observe que il n'ya pas de grande différence entre la mesure des angles observés expérimentalement et les résultats des calculs DFT .Quant à l'erreur relative, il est égal 0.015%.

Tableau IV. 5: Valeurs angle de Torsion calculé et obtenu expérimentaux.

N	L'angle de Torsion	Expérimentale	Calculé DFT (L'état des solides) (°)	L'erreur relative %
1	$O_1-C_1-C_2-C_3$	-132.658	-64.381	0.514
2	$C_1-C_2-C_3-O_3$	62.006	-58.608	1.945
3	$C_2-C_3-C_5-C_6$	-174.518	179.817	2.030
4	$C_3-C_5-C_6-O_6$	114.960	47.446	0.587
5	$C_4-C_3-C_5-C_6$	-57.035	-56.220	0.014
L'erreur moyenne %				**1.018**

Les angles de torsions calculés dans ce cas sont en bon accord avec les valeurs expérimentales avec une erreur moyenne de 1.018%

IV.4. Les propriétés optiques

Dans cette section, nous avons utilisé des calculs DFT pour déterminer les propriétés optiques telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction k(ω), le coefficient d'absorption α(ω), la fonction diélectrique complexe ε (ω) de la molécule d'acide citrique monohydraté.

IV.4.1. Absorption

Le coefficient d'absorption α(ω) caractérise la partie d'énergie absorbé par rayonnement incident traversant le milieu **[2]**:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\,\omega \left[\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2}(\omega) - \varepsilon'(\omega)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(IV.1)}$$

La variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie est représentée sur la figure (IV-3) pour la molécule l'acide citrique monohydraté, nous notons que le pic d'absorption maximal est calculé à la valeur 7.5 eV.

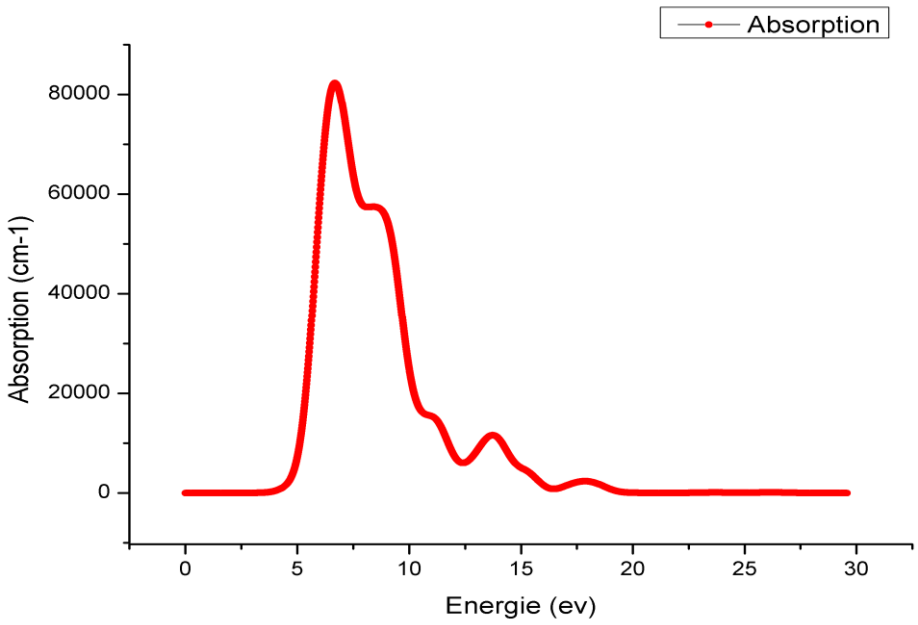


Figure IV. 3: Variation de l'absorption en fonction de l'énergie de l'acide citrique monohydraté.

IV.4.2. La Réflectivité

Le coefficient de réflexion R, qui caractérise la part de l'énergie réfléchie à l'interface du matériau. L'indice de réfraction $n(\omega)$et le coefficient d'extinction $K(\omega)$sont liés au coefficient de réflexion $R(\omega)$ comme suit **[3]**:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad \text{(IV.2)}$$

$$\mathrm{R}(\omega) = \left[\frac{\left[\varepsilon(\omega)^{\frac{1}{2}} - 1\right]}{\left[\varepsilon(\omega)^{\frac{1}{2}} + 1\right]}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(IV.3)}$$

La figure IV.4 montre les valeurs de réflectivité en fonction de l'énergie, nous observons une réflectivité élevée, avec une valeur maximale à 7.5 eV, puis nous constatons une diminuons jusqu'à ce qu'elle soit fixée à 0. , on remarque aussi que le coefficient de réflexion et le coefficient d'absorption possède la même variation (voir fig. IV.3)

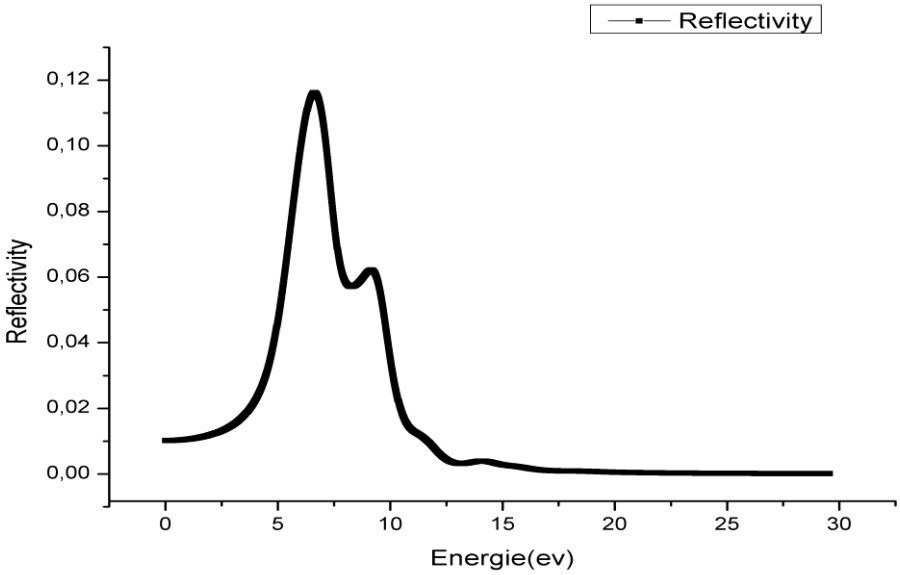


Figure IV.4: Variation de la réflectivité en fonction de l'énergie de l'acide citrique monohydraté.

IV.4.3. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction est l'un des paramètres optiques les plus importants dans les matériaux. , qui est dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique incidente. L'indice de réfraction un nombre complexe s'il y a un échange de avec le matériau et est défini par l'équation **[4]** :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \qquad \text{(IV.4)}$$

Les deux grandeurs sont liées à la fonction diélectrique par les deux relations suivantes :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2}(\omega) + \varepsilon'(\omega)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(IV.5)}$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2}(\omega) - \varepsilon'(\omega)\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(IV.6)}$$

La figure (IV. 5) illustre l'évolution des indices de réfraction n(ω)et le coefficient d'extinction k(ω) en fonction de l'énergie ,à une énergie nulle (0 eV), l'indice de réfraction statique n(0) est égale à 1.2 , on remarque que l'indice de réfraction augmente avec l'augmentation de l'énergie des photons dans la gamme [0,6] eV .Puis, la variation devienne constante dans gamme 0.9 . On remarque aussi que et le coefficient d'extinction présente un pic accentué à 7.5 et diminue jusqu'à 0 eV.

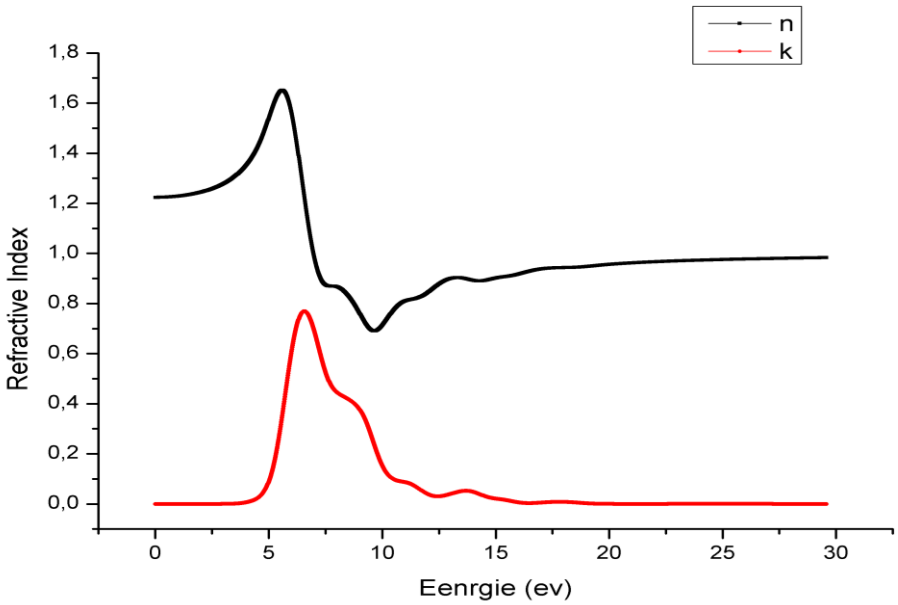


Figure IV.5: l'évolution des indices de réfraction n(ω) et le coefficient d'extinction k(ω) en fonction de l'énergie.

IV.4.4. La fonction diélectrique

La fonction diélectrique d'un matériau décrit sa réponse optique lorsqu'il est soumis à un champ électrique oscillant d'ondes électromagnétiques. Il se compose d'une partie réelle $\varepsilon'(\omega)$ et une parie imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ et est donné par la relation suivante **[4]:**

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\,\varepsilon''(\omega) \qquad \text{(IV.7)}$$

La Figure IV.6 montre la variation de la fonction diélectrique de molécule l'acide citrique monohydrate dans la gamme d'énergie allant jusqu'à 30 eV, D'une manière générale, on voit que les spectres ont presque la même allure, avec de petites différences. Nous avons remarqué que la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique présentent deux pics à 5 et 7 eV respectivement.

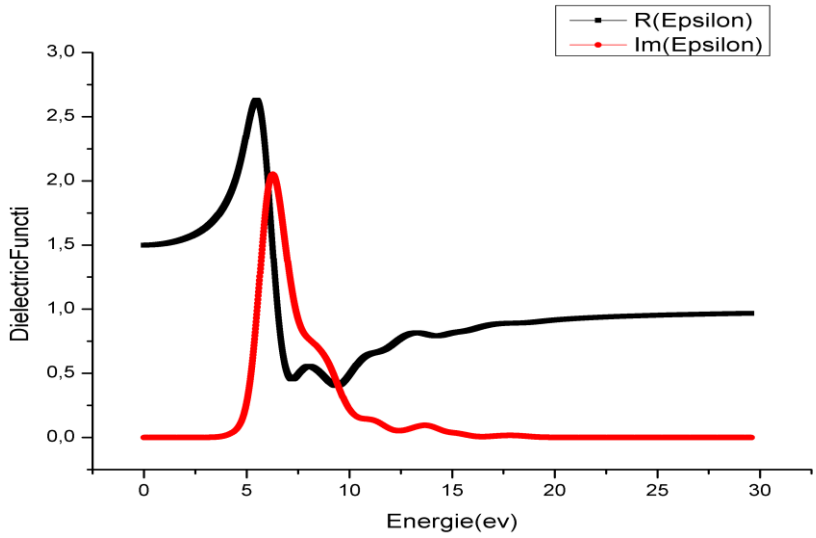


Figure IV.6: La partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie.

IV.5. Les propriétés vibrationnelles de l'acide citrique monohydraté

IV.5.1. Analyse de Spectre IR

La spectroscopie infrarouge associée à la molécule d'acide citrique monohydraté a été réalisée sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR 8400). Les nombres d'ondes étudiées sont compris entre 400-4000 $cm{-}1$.

Le spectre infrarouge est représenté sur la figure ci-dessous :

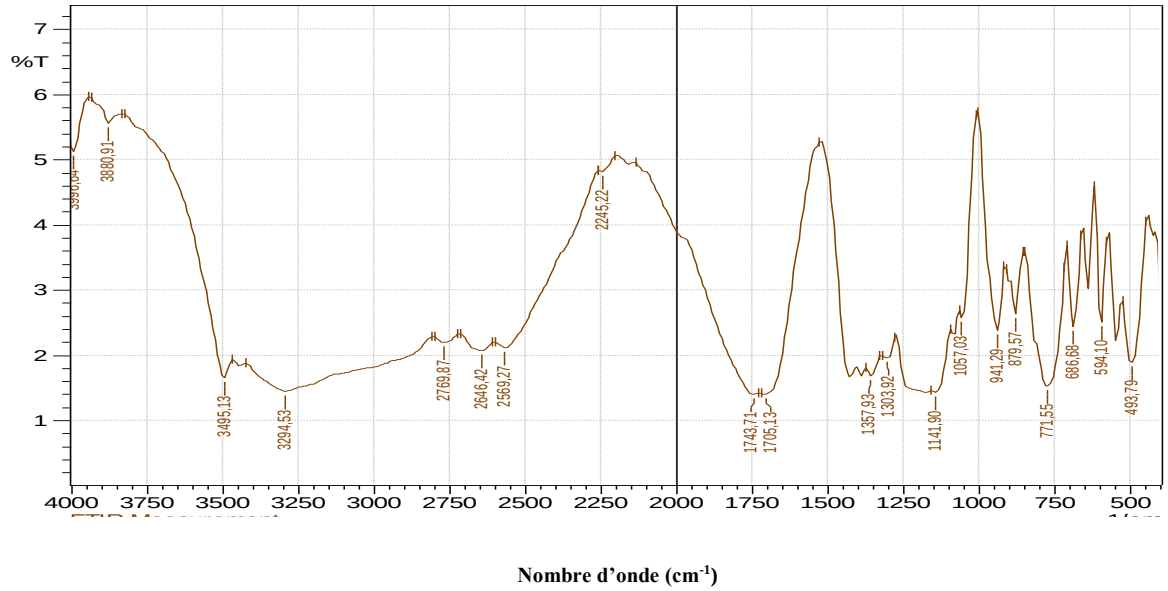


Figure IV.7: Spectre IR d'acide citrique monohydraté.q

Dans cette partie, nous allons étudier les différents modes de vibrations déterminés lors de l'étude vibrationnelle en utilisant la spectroscopie IR.

IV.5.2. Attribution des modes de vibration

On peut obtenir le nombre des modes normaux de vibration qui est égal $3N-6$. Chacun des atomes d'une molécule à trois degrés de liberté donc il ya $3N$ degrés de liberté pour une molécule comportant N atomes. Pour la molécule acide citrique monohydraté, il ya 24 atomes, c'est-à-dire possèdent 66 modes de vibration.

Tableau IV. 6 : Fréquences des vibrations expérimentales de l'acide citrique monohydraté avec leur attribution

Numéro des raies	Fréquences Expérimentales (cm-1)	Attribution des modes de vibration :
1	3495.13	ν O-H (H_2 O)
2	3294.53	ν O-H
3	2769.87	ν C-H
4	1743.71	ν C=O
5	1705.13	ν C=O

Cas de la liaison O-H :

- **3294.53-3495.13 cm^{-1}** : Dans cette gamme spectrale, la vibration associée à la molécule H_2O est observée à 3495 cm^{-1}.les vibrations ν O-H de la molécule l'acide citrique monohydraté sont observées à 3294 cm^{-1} (voire les Figure IV.8, IV.9)

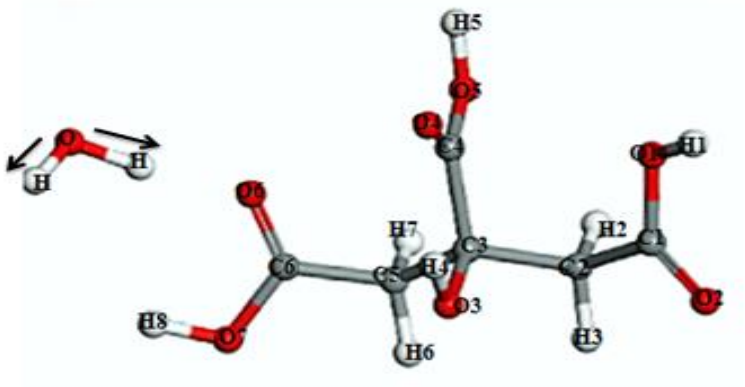


Figure IV. 8: Mode de vibration ν O-H de la molécule H_2O observée à 3495 cm-1

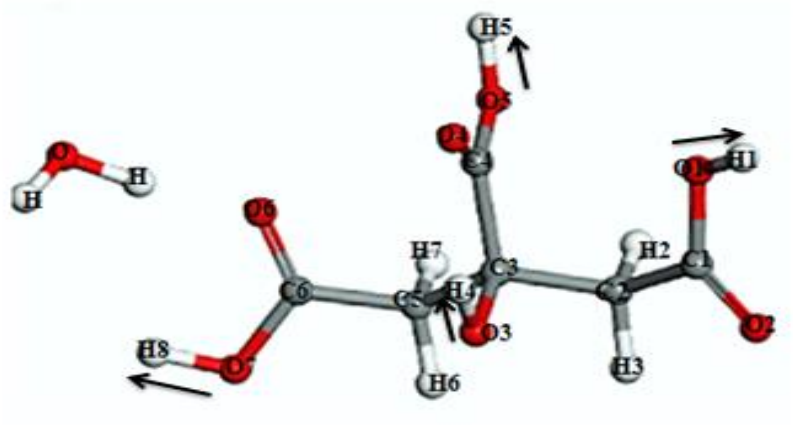


Figure IV.9: Mode de vibration ν O-H observée à 3294 cm-1

Cas de liaison C-H :

- **2700-3200 cm^{-1}** *:* Dans le domaine, une bande d'absorbation est observé à 2769.87 cm^{-1} pour vibrations de C-H. (Figure IV.10)

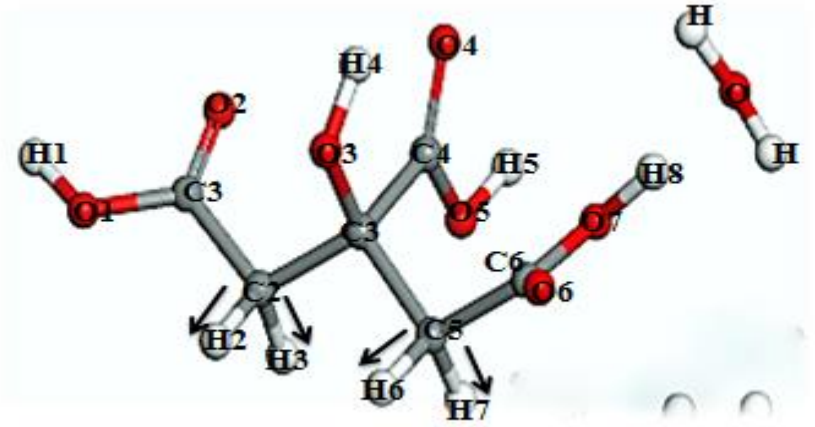


Figure IV.10: Mode de vibration ν C-H observée à 2769.87 cm-1

Cas de la liaison C=O :

- **1700-1800 cm^{-1} :** la vibration de la liaison C=O est située dans cette gamme spectrale. Ces vibrations sont observées à 1743.71 cm^{-1} et 1705.13 cm^{-1}

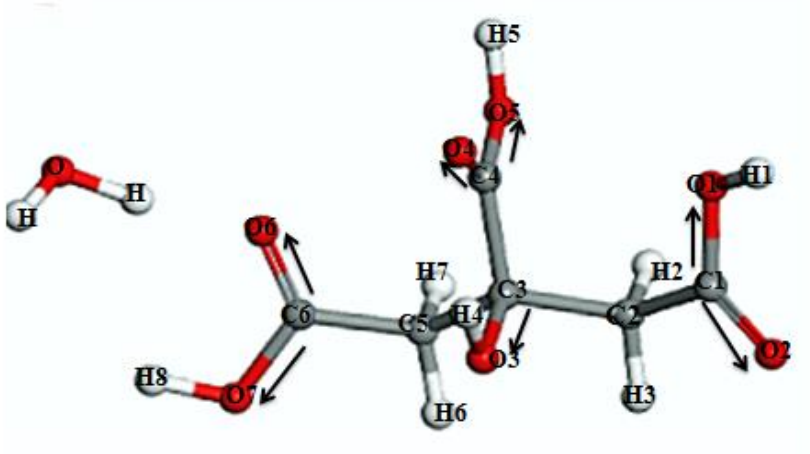


Figure IV.11: Mode de vibration ν C=O observée à 1743.71 cm^{-1} et 1705.13 cm^{-1}

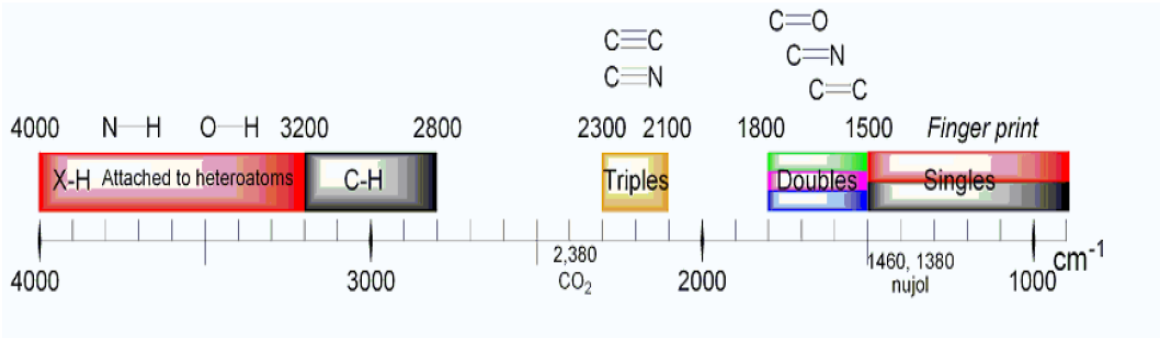


Figure IV.12 : Domaines d'absorption des molécules pour différents types de liaisons chimiques

IV.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté tous les résultats concernant les propriétés structurales, optiques et vibrationnelles de la molécule d'acide citrique monohydrté .

La structure optimisée par la DFT est bonne accord avec les résultats des RX pour les paramètres de mailles a, b et c, ou ces paramètres sont 6.2343 A°, 9.2882 A°, 15.246 A° respectivement. et pour les paramètres géométriques comme les distances interatomiques et l'angles de liaison et les angles de Torsion, nous avons obtenu un d'erreur relatives de 0.091%, 0.015%, 1.018 % respectivement.

Les propriétés optiques, comme l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction k(ω), le coefficient d'absorption α(ω), la fonction diélectrique complexe ε (ω) sont calculées par la fonctionnelle PBE avec l'approximation du gradient GGA, Les calculs montrent la nature isotopique du cristal du l'acide citrique monohydraté.

Nous avons aussi attribué les bandes principales dans le spectre IR, les vibrations ν_{O-H} , ν_{C-H} , $\nu_{C=O}$ sont identifiées dans les gammes [3294.53-3495.13] cm^{-1} , [*2700-3200*] cm^{-1} , [1700-1800] cm^{-1} respectivement.

Référence Bibliographie

[1] KING, Matthew D., DAVIS, Eric A., SMITH, Tiffany M., *et al*. Importance of accurate spectral simulations for the analysis of terahertz spectra: citric acid anhydrate and monohydrate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, vol. 115, no 40, p. 11039-11044.

[2] HADJI, Souad. *Prédiction théorique des propriétés physiques fondamentales de l'alliage quaternaire Ba 3Ca2Si2N6*. 2021. Thèse de doctorat.

[3] DJOUDI, Lakhdar, *et al. Etudes des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage Semi-conducteur BAlGaN: Etude ab-initio*. 2013. Thèse de doctorat.

[4] ISLEM, BENNNACEUR MOHAMED. Etude théorique de l'effet de pression sur les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé $LiInSe_2$.Mémoire.

Conclusion Générale

Conclusion générale

En conclusion nous avons étudié les propriétés structurales, optiques et spectrales de la molécule d'acide citrique monohydraté en utilisant le programme CASTEP à l'aide de méthode de calcul DFT et la spectroscopie IR.

Les résultats obtenus dans cette étude est :

- La maille cristalline optimisée par la DFT ont les mêmes avec la structure obtenue expérimentalement.

-Les valeurs de paramètres cristallographie expérimentale et théorique bon accord.

- Les valeurs des distances interatomiques et les angles de liaison et les angles de torsion obtenues expérimentalement et calculées par la DFT sont très proches.

- Nous avons déterminé les bandes d'absorption des vibrations ν_{O-H}, ν_{C-H} ,$\nu_{C=O}$ en utilisant le spectre IR