RÉPUBLIQUE AlGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE UNIVERSITÉ DE MÉDÉA

FACULTÉ DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par

AISSOU SAMIYA

GUESSABI NOUARA

Thème :

Étude expérimentale et théorique des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles du DL-histidine

Soutenue publiquement le 04 juin 2018. Devant le jury composé de :

Dr.	**DEHBAOUI Mourad**	**MCB**	**Université de Médéa**	**Président**
Dr.	**GUECHI Nacir**	**MCB**	**Université de Médéa**	**Examinateur**
M.	**SEBBAR Djamel**	**MAA**	**Université de Médéa**	**Examinateur**
Dr.	**BOUKAOUD Abdelali**	**MCB**	**Université de Médéa**	**Encadreur**

Année universitaire 2017/2018

مُلَخَّص : يَهدِفُ هَذَا العَمَل التَجرِبِي وَ النَظرِي إِلَى دِرَاسة الخصَائِص الهَيكلِية وَ الالكترُونيَة وَ الاهتِزَازِيَة لِلحِمض الَامِني $DL-histidine$ $(C_6H_9N_3O_2)$.

اجرِيَت حِسَابَات الامتثَالِ لهَذَا الجُزَيء اعتمَادَا علَى نَظرِيَة دَاليَة الكَثَافَة (DFT) بِستِخّدَام بَرنَامَج $ORCA$ بِوَسِطَة التَوَابِع $B3LYP$ وَ القَاعِدَة $def2-TZVP$.

سَجلنَا طَيف الاشَعَة تَحتَ الحَمرَاء في دَرَجَة حرَارة الغرفة و قمنَا بِمقَارنَتَه مع الطَيف المحسُوب باستعمَال نَظرِيَة DFT .

سَمحت حِسَابَات نَظرِيَة دَاليَة الكَثَافَة (DFT) باستنتَاج 54 نَمط مِن الاهتِزَازَات الدَاخِلِية لجُزَيء $DL-histidine$.

تَم تَسجيل طَيف الاشَعَة فَوق البَنَفسجية عندَ المَوجَة $281nm$, تكَافِيء الانتِقَال الالِكتروني $\pi \to \pi^*$.

استَنتَجنَا الفَرق في الطَاقة باستِخدَام العَلَاقة $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} = 6.775eV$.

الكَلمَات المِفتَاحية : $DL-Histidine$, مطَيَافية الاشَعَة تَحتَ الحَمرَاء (IR) , مطَيَافية الاشَعَة فَوق البَنَفسجية $UV-Visible$, حِسَابَات DFT , بَرنَامَج $ORCA$.

Résumé : Ce travail consiste à l'étude des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles de l'acide aminé : DL-histidine ($C_6H_9N_3O_2$).

La structure de la molécule a été optimisée grâce au programme ORCA. En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec la fonctionnelle B3LYP et la base def 2-TZVP.

Le spectre IR a été enregistré à la température ambiante et comparé avec celui calculé par la DFT.

Les résultats de calcul de la DFT ont permis l'attribution des 54 modes internes de vibration de la molécule du DL-histidine.

Le spectre UV-visible a également été enregistré et la bande observé à 281 nm est attribuée à la transition $\pi \to \pi^*$.

L'énergie de gap est estimée $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} = 6.775$ eV.

Mots clés : DL-Histidine, spectroscopie UV-Visible, spectroscopie IR, Calculs DFT, le programme ORCA.

ABSTRACT : This work consists of studying the structural, electronic and vibrational properties of the amino acid : DL-histidine ($C_6H_9N_3O_2$).

The molecule structure has been optimized using the ORCA program. DFT density functional theory calculations have been used with the B3LYP functional and def 2-TZVP base set.

The IR spectrum has been recorded at room temperature, and compared with that calculated by DFT.

The calculated results allowed us to make an assignment of the 54 internal modes of vibration of the molecule of DL-histidine.

The UV-visible spectrum has also been recorded, and the band observed at 281 nm is assigned to the $\pi \to \pi^*$.

The gap energy is estimated to be $\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} = 6.775$ eV.

Key words : DL-Histidine, IR spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, DFT calculations, ORCA program.

Dédicace

Grâce à Dieu qui m'a donné la foi et la volonté d'étudier, m'a

orienté dans le droit chemin et m'a aidé à élaborer ce modeste travail

Je dédie ce travail à :

À mes parents, qui sont restés toujours dans mon cœur.

Je souhaite que dieu leur octroie une longue vie.

Qui ont tout sacrifié pour moi. Grace à eux que je suis allé plus loins.

À mes chers frères et ma chère sœur

À ma famille

À mes enseignants(e)

À tous mes collègues et mes amies, pour leur encouragement et leur aection.

Je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

Enfin, à tous ceux qui m'ont donné main forte pour réaliser ce travail.

SAMIYA

Dédicace

Grâce à Dieu qui m'a donné la foi et la volonté d'étudier, m'a

orienté dans le droit chemin et m'a aidé à élaborer ce modeste travail

Je dédie ce travail à :

À la mémoire de mon père .

Rien au monde ne vaut les efforts fourmis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

À ma très chère mère .

Que dieu te préserve et t'accord sante, langue vie et bonheur.

À mon frère et mes sœurs.

À mon fiancé

À tous mes familles.

À mes enseignants(e)

À tous mes collègues et mes amies, pour leur encouragement et leur aection.

Je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

Enfin, à tous ceux qui m'ont donné main forte pour réaliser ce travail.

NOUARA

Remerciements

Tout d'abord et avant tout, nous tenons à remercier "Allah" le tout puissant pour toute la volonté et le courage qu'il nous a donné pour réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier sincèrement le promoteur **Dr. BOUKAOUD Abdelali** docteur à l'université de Médéa, pour ses conseils durant la période de réalisation et la préparation de ce travail.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude aux membres de **jury** pour nous avoir fait l'honneur et le plaisir d'accepter et juger notre travail.

Nous remercions vivement le staff administratif du Département des Sciences de matières de l'université Médéa.

Nos remerciements vont également au responsable de laboratoire du hall technologique de l'université de Médéa **Dr. CHIBA Younes**.

Nos remerciements Mlle **BENHAOUA Meriem** l'ingénieure de laboratoire du hall technologique et Mlle **BELKHOUS Imane** l'ingénieure du laboratoire de faculté des sciences, pour nous avoir accueillis chaleureusement dans le laboratoire.

Enfin, nous tenons à exprimer nos reconnaissances à nos très chers **parents**, aussi tous les enseignants, les personnes ayant contribué de près ou loin à l'accomplissement de ce travail sans oublier mes frères et mes amis(es) pour les encouragements et leur soutien moral.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicaces i

Remerciements ii

Résumé iii

Table des figures vii

Liste des tableaux ix

Introduction générale 1

I Spectroscopies infrarouge et UV-visible 4

I.1 Introduction 5

I.2 Spectroscopie infrarouge (IR). 5

I.2.1 Déférents domaines IR. 5

I.2.2 Historique de spectroscopie infrarouge 6

I.2.3 Propriétés des ondes électromagnétiques 6

I.2.4 Principe de la spectroscopie infrarouge 8

I.2.5 Modes de vibration 9

I.2.5.1 Vibration d'élongation ou de valence (Stretching) 10

I.2.5.2 Vibration de déformation angulaire (bending). 11

I.2.6 Différentes zones du spectre en infrarouge 11

I.3 Spectroscopies UV-Visible. 12

I.3.1 Quelque aspects de la théorie des orbitales moléculaires 13

I.3.1.1 Définition. 13

I.3.1.2 Principe de la théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) . . . 13

I.3.1.3 Types des orbitales moléculaires. 14

I.3.1.4 Orbitales des molécules diatomiques homonucléaires (type A2). 14

I.3.1.5 Orbitales des molécules diatomiques hétéronucléaires (type A-B) 16

I.3.1.6 Orbitales des molécules polyatomiques. 16

I.3.2 Domaines d'absorption dans la spectroscopie UV-Visible. 16

I.3.3 Principe de la spectroscopie UV-Visible. 17

I.3.4 Transitions électroniques. 18

I.4 Conclusion. 19

II Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 20
II.1 Introduction. . . . 21
II.2 Equation de Schrödinger . . . 21
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer . . . 22
II.4 Approximation Hartree 23
II.5 Approximation de Hartree-Fock. 23
II.6 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. . . . 24
II.6.1 Densité électronique . . . 24
II.6.2 Théorèmes de Hohenberg –Kohn . . . 25
II.6.2.1 Premier théorème. . . . 25
II.6.2.2 Deuxième théorème . . . 26
II.6.3 Approche de Kohn - Sham . . . 26
II.6.4 Traitement de l'échange et de la corrélation . . . 28
II.6.4.1 Approximation de la densité locale (LDA). . . . 28
II.6.4.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA). . . . 29
II.6.4.3 Approximation de Gradient Généralisé (GGA). . . . 29
II.6.5 Fonctionnelles hybrides . . . 30
II.7 Logicielles utilisés . . . 31
II.7.1 AVOGADRO . . . 31
II.7.2 ORCA . . . 31
II.8 Conclusion . . . 31

III Techniques expérimentales 32
III.1 Introduction. . . . 33
III.2 Spectroscopie IR. . . . 33
III.2.1 Types des spectromètres . . . 33
III.2.1.1 Spectromètres dispersifs . . . 33
III.2.1.2 Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR). . . . 34
III.2.2 Préparation de l'échantillon . . . 35
III.2.2.1 Cas d'un solide . . . 35
III.2.2.2 Cas d'un liquide 36
III.2.2.3 Cas d'un gaz 36
III.2.3 Description de l'appareil spectrométrie . . . 36
III.2.4 Matériels utilisés. 37
III.2.5 Produits utilisés. . . . 37
III.2.6 Protocole expérimental. 38
III.3 Spectroscopie UV-Visible. . . . 40
III.3.1 Spectrophotomètre UV-Visible . . . 40
III.3.1.1 Composantes d'un spectrophotomètre UV-Visible . . . 41
III.3.1.2 Principe de fonctionnement . . . 41
III.3.2 Description de spectrophotomètre. . . . 41
III.3.3 Matériels utilisés. . . . 42
III.3.4 Utilisation du spectrophotomètre. . . . 43
III.4 Conclusion. . . . 44

IV Résultats et discussions 45
IV.1 Introduction . . . 46
IV.2 Optimisation géométrique. . . . 46
IV.3 Structure moléculaire optimisée du DL-histidine 50
IV.4 Propriétés électroniques du DL-histidine . . . 54
IV.5 Orbitales moléculaires du DL-histidine. . . . 55

IV.6 Propriétés vibrationnelles du DL-histidine 59
IV.6.1 Spectre IR expérimental du DL-histidine. 59
IV.6.2 Spectre IR calculé du DL-histidine 59
IV.6.3 Quelques modes de vibration du DL-histidine. 63
IV.7 Conclusion. 64
Conclusion générale 65
Bibliographie 67

TABLE DES FIGURES

I.1 Spectre électromagnétique 5
I.2 Représentation d'une onde électromagnétique 7
I.3 Elongation symétrique 10
I.4 Elongation asymétrique 10
I.5 Déformation angulaire symétrique 11
I.6 Déformation angulaire asymétrique 11
I.7 Les différentes zones du spectre infrarouge 12
I.8 Formation d'une OM à partir de deux orbitales s ce qui donne une molécule stable de H_2 15
I.9 Diagramme énergétique des OM de HF 16
I.10 Transitions électroniques permises 18
II.1 Diagramme pour obtenir la densité électronique totale 27
III.1 Principe d'un spectromètre IR dispersif 33
III.2 Principe du spectromètre IR à transformée de Fourier (FT-IR) basé sur l'interféromètre de Michelson 35
III.3 Spectrométrie FTIR-8400 36
III.4 Matériels utilisés 37
III.5 Produits utilisés 38
III.6 Formule chimique du DL-histidine 38
III.7 Image de produit utilisé 39
III.8 Image de la pastille utilisée dans notre travail 39
III.9 Image de spectromètre TF- IR. 40
III.10 Le spectromètre UV-Visible à doubles faisceaux 40
III.11 Spectrophotomètre UV-Visible (SP série 3000 nano optima) 42
III.12 Matériels utilisés 43
IV.1 Structure du DL-histidine 47
IV.2 Structure moléculaire du DL-histidine optimisée par DFT/B3LYP/ def 2-TZVP 50
IV.3 Structures moléculaires du DL-histidine : (a) distances calculées, (b) distances expérimentales [54], (c) angles calculés, (d) angles expérimentaux 54
IV.4 Spectre UV-Visible expérimental du DL-histidine 55
IV.5 Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires 56
VI.6 Orbitales moléculaires du DL-histidine obtenu par les méthodes DFT/B3LYP/ def 2-TZVP 58

IV.7 Spectre IR expérimental du DL-histidine 59
IV.8 Spectre IR du DL-histidine corrigé obtenu à partir des calculs DFT/B3LYP/ def 2-TZVP 60
IV.9 Mode d'élongation antisymétrique de DL-histidine C-O (à 1643 cm^{-1}) 63
IV.10 Mode d'élongation antisymétrique N-H (à 3506 cm^{-1}). 63
IV.11 Mode de déformation DL-histidine et vibration C- H hors du plan par(à 945 cm^{-1}). . . 64

LISTE DES TABLEAUX

I.1 Longueurs d'ondes et fréquences des trois régions IR.. 6
I.2 Grandeurs caractéristiques des ondes électromagnétiques.. 8
III.1 Caractéristique du spectrophotomètre UV-Visible modèle : SP série 3000 nano optima.42
IV.1 Coordonnées atomiques expérimentales dans la maille monoclinique de la molécule de DL-histidine.. 48
IV.2 Coordonnées atomiques dans un repère cartésien du DL-histidine.. 49
IV.3 Longueurs de liaison calculés par DFT/B3LYP/ def 2-TZVP.. 51
IV.4 Angles de liaison calculés par DFT/B3LYP/ def 2-TZVP.. 52
IV.5 Angles de torsion calculés par DFT/B3LYP/ def 2-TZVP.. 53
IV.6 Les énergies de quelques orbitales moléculaires 57
IV.7 Fréquences des vibrations théoriques et expérimentales du DL-histidine et L-histidine.61

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

Les protéines sont des macromolécules biologiques présentes dans tous les organismes vivants. Le mot protéines est dérivé du mot Grec proteios, signifiant " première importance". En général, une protéine est formée par combinaison de petites molécules appelées acides aminés [1]. En raison de l'importance biologique des acides aminés, il est très intéressant d'étudier théoriquement et expérimentalement leurs structures et leurs propriétés spectroscopiques afin de mieux comprendre, les briques de base qui constituent la matière vivante dans le notre monde biologique.

Un acide aminé est une molécule organique possédant un groupe amine (NH_2), un groupe carboxyle (COOH), un atome d'hydrogène et un radical R caractéristique, tous liés à un seul atome de carbone, appelé carbone α. C'est la nature du radical R qui différencie les acides aminés les uns des autres, il peut prendre différentes tailles, formes, charges... etc [2]. L'acide aminé le plus simple est la glycine, où le radical R n'est rien d'autre qu'un simple atome d'hydrogène. Histidine est l'un des 22 acides aminés, il est caractérisé par la présence d'un cycle imidazole.

À l'exception de la molécule de glycine, tous les acides aminés α sont des molécules chirales, c'est-à-dire, elles existent sous deux formes symétriques mais pas superposables (comme nos mains ou nos pieds) : la forme droite (D-Acides aminés) et la forme gauche (L-Acides aminés)[3]. Un mélange des quantités égales des deux formes (L et D) donne la forme DL (DL-Acides aminés).

Dans l'état solide les acides aminés existent dans une forme doublement ionisée globalement neutre que l'on appelle amphion ou encore zwitterion. Dans ce mémoire, nous intéresserons à l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques du DL-histidine ($C_6H_9N_3O_2$).

Ce travail a pour but fondamental, d'un côté, de comparer les résultats expérimentaux déjà obtenus par la technique de diffraction des rayons X à la température ambiante de la molécule de DL-histidine ($C_6H_9N_3O_2$) avec le calcul de l'optimisation géométrique basé sur la DFT. Et de l'autre côté, d'étudier les propriétés vibrationnelles par la spectroscopie IR et les calculs de DFT.

Le spectre UV-Visible du DL-histidine sera présenté dans la gamme spectrale (240-300 nm), le comportement électronique de la molécule du DL-histidine est également étudié.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous concentrons notre attention sur le principe

théorique des spectroscopes IR et UV-Visible, en donnant les notions générales de chacune des deux spectroscopies.

Le deuxième chapitre portera sur les notions théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les différents appareils, instruments et produits utilisés dans notre travail.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons successivement les différents résultats théoriques et expérimentaux ainsi que les interprétations nécessaires.

Enfin, nous finirons ce mémoire par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus, ainsi que nos perspectives.

CHAPITRE

I

SPECTROSCOPIES INFRAROUGE (IR)ET UV-VISIBLE

I.1 Introduction

Dans ce chapitre on va présenter deux techniques spectroscopiques, la spectroscopie IR et la spectroscopie UV-Visible.

Dans la première partie de ce chapitre on va présenter le principe et le but de la spectroscopie infrarouge (IR). La spectroscopie infrarouge est utilisée pour caractériser les molécules [4]. La nature chimique d'une molécule (solide, liquide ou gaz) peut être déterminée par la spectroscopie IR suite à l'interaction entre le rayonnement IR et les liaisons moléculaires qui la composent. Cette interaction fournit des informations qualitatives et quantitatives sur la molécule étudiée.

Dans la deuxième partie, on va présenter la seconde technique spectroscopique qui est la spectroscopie UV-Visible. Cette spectroscopie étudie l'absorption des radiations électromagnétique par les espèces chimiques sur une gamme de longueur d'onde comprise entre 200 et 800 nm, elle permet d'obtenir des informations sur les structures électroniques des molécules.

I.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

I.2.1 Différents domaines IR

La lumière infrarouge est une radiation de nature électromagnétique. Le spectre électromagnétique est généralement divisé en plusieurs régions : les rayons gamma, les rayons X, l'ultraviolet, le visible, l'infrarouge, les micro-ondes et les ondes radio fréquences (figue I.1) [5].

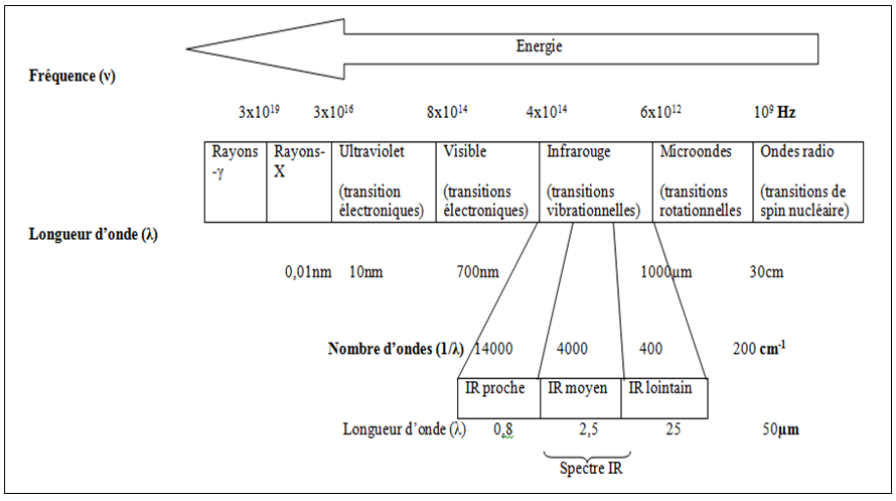


Figure I.1 - Spectre électromagnétique.

La spectroscopie infrarouge (IR) étudie les vibrations des molécules qui irradies par une onde électromagnétique dans le domaine d'infrarouge. Ce domaine est située entre le visible et les micro-ondes [6], il s'étend de 0.8 μm à 1000 μm. Généralement, il est divisé en trois principales régions qui sont représentées dans le tableau (I.1).

Tableau I.1 - Longueurs d'ondes et fréquences des trois régions IR.

Région	Domaine de longueurs d'onde (μm)	Domaine des nombres d'ondes (cm^{-1})
IR proche	0.8 à 2.5	13300 à 4000
IR moyen	2.5 à 25	4000 à 400
IR lointain	25 à 1000	400 à 10

I.2.2 Historique de la spectroscopie infrarouge

Historiquement, la découverte de la gamme infrarouge est faite par Sir William Herschel (astronome, 1738-1822) en 1800. Il a observé que lors du déplacement d'un thermomètre à alcool sur le spectre solaire, du violet vers le rouge, la température augmente et présente un maximum au-delà du rouge, où l'œil ne discerne aucun éclairement [7]. Herschel a donc montré que le spectre électromagnétique s'étendait au-delà du rouge vers les grandes longueurs d'ondes [5]. De nombreuses expériences sur l'infrarouge ont été conduites dans les années 1920, mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que la spectrophotométrie en infrarouge a été couramment utilisée. Karl Norris a identifié le potentiel de cette méthode analytique et a introduit son utilisation dans les pratiques industrielles. La spectroscopie IR est généralement choisie pour sa rapidité, son faible coût et son caractère non destructif [8].

I.2.3 Propriétés des ondes électromagnétiques

Avant le développement de la théorie quantique, on peut expliquer la plupart des propriétés de la lumière en la considérant comme une radiation constituée d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'un champ magnétique $\vec{B}$ [7]. Une onde électromagnétique est dite plane sinusoïdale, lorsque en chaque point de l'espace.

les champs sont représentés par des fonctions sinusoïdales figure (I.2) [9].

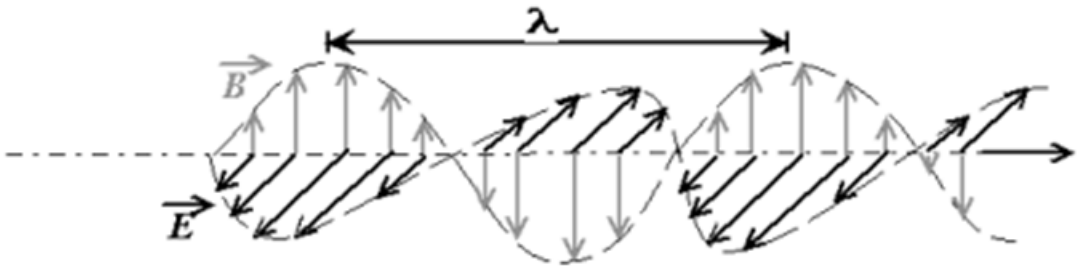


Figure I.2 - Représentation d'une onde électromagnétique.

Une onde électromagnétique est caractérisée par différents paramètres :

• La distance linéaire entre deux minima ou deux maxima successifs appelés la longueur d'onde notée λ.

• La fréquence ν exprimée en Hertz, qui est le nombre de périodes par seconde.

• La vitesse angulaire ω en radian par seconde (rad/s).

Le champ électrique s'exprime sous la forme :

$$\vec{E} = E_0 cos(\omega t - kx)\vec{i} \tag{I.1}$$

Avec : ω=$2\pi\nu$

Le vecteur d'onde est relié à la longueur d'onde par : k= $\dfrac{2\pi\lambda}{c}$.

La relation entre la fréquence et la longueur d'onde s'écrit : $\lambda\nu = c$

avec c est la vitesse de la lumière dans le vide, qui est égale à 3.10^8m .s^{-1}[10].

L'énergie d'une radiation électromagnétique vaut : $E = h\nu$ et comme la fréquence vaut $\nu = \frac{c}{\lambda}$, ce qui donne E= $\frac{hc}{\lambda}$.

De façon globale, on peut résumer les grandeurs physiques qui caractérisent une onde électromagnétique dans le tableau (I.2).

Tableau I.2 - Grandeurs caractéristiques des ondes électromagnétiques.

	Période	Fréquence	Longueur d'onde	nombre d'onde
symbole	T	ν	λ	$\bar{\nu}$
Unité	Seconde(s)	Hertz (Hz)	Metre(m)	Centimètre moin un (cm^{-1})
Définition	Temps nécessaire pour que une vibration sinusoïdale se retrouve dans la même position	Nombre de période par seconde	Distance parcourue par une onde pendant une période T	Nombre d'oscilation de l'onde par centimètre
Relation		$\nu = \frac{1}{T}$	$\lambda = \frac{c}{\nu}$	$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$

I.2.4 Principe de la spectroscopie infrarouge

Les transitions moléculaires de type vibration et rotation correspondent au domaine IR. Lorsqu' un rayonnement IR interagi avec une molécule, la molécule peut absorber ce rayonnement.

Si une liaison oscille à la même fréquence que la composante électrique de la radiation IR, celle-ci pourra transmettre son énergie à la liaison. Plus précisément, un rayonnement de fréquence donnée pourra être absorbé, ce qui conduira à un état excité de la molécule caractérisé par une amplitude de vibration plus élevée.

Donc chacune des liaisons chimiques d'une molécule analysée a une fréquence caractéristique (ν_0). Notons que, s'il n'y a pas de dipôle permanent, il n'y aura aucune absorption d'énergie. Donc, dans le domaine IR les molécules non polaires sont « transparentes ».

Dans le cas général, le spectre IR est constitué de plusieurs bandes d'absorption. Le rapport des intensités incidentes (I_0) et transmises (I_{tra}) nous donne la transmittance T :

$$T = \frac{I_{tra}}{I_0} \tag{I.2}$$

Le spectre IR peut être donné comme la variation de l'absorbance (A) en fonction du nombre

d'onde.

$$A = \log \frac{1}{T} \tag{I.3}$$

On préfère exprimer la grandeur (A) en fonction du nombre d'onde $\bar{\nu}$, plutôt que de la longueur d'onde λ, car $\bar{\nu}$ est proportionnel à une énergie[11].

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \tag{I.4}$$

Avec h : constante de Planck $h = 6.62.10^{-34}$ J.s .

Toutes les longueurs de liaison simples possèdent des constantes des forces similaires et l'énergie nécessaire pour allonger une telle liaison d'une quantité ∂l (première approximation) est donnée par la relation suivante :

$$E = k\frac{\partial l^2}{2} \tag{I.5}$$

Avec :

k : est la constante de force, mesure la raideur de la liaison qui peut être considérée comme un ressort.

∂l : représente l'allongement de la liaison.

La loi classique d'allongement d'un ressort (lois de Hooke) pour les liaisons doubles X=Y et pour les liaisons triples $X \equiv Y$, valent respectivement environ deux fois et trois fois la valeur d'une liaison simple. Les fréquences de vibration des liaisons X-Y, X=Y et $X \equiv Y$ sont approximativement dans le rapport 1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$.

Lorsque la masse de l'atome Y est très supérieure à celle de X dans une liaison X-Y, la fréquence de vibration de la liaison en cm^{-1} est donnée par la relation :

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{m_x}} \tag{I.6}$$

m_x représente la masse de l'atome X. La fréquence ν de la vibration de valence étant proportionnelle a $\sqrt{\frac{1}{m_x}}$, lorsque m_x augment cette fréquence diminue [12].

I.2.5 Modes de vibration

Dans une molécule, les atomes sont liés entre eux par l'intermédiaire des liaisons (covalente, ionique, Van der Waals...) [13]. L'absorption d'une radiation IR aura pour effet de faire vibrer

la molécule en modifiant les angles et les longueurs des liaisons. On distingue deux modes de vibrations : vibration d'élongation et vibration de déformation [14].

I.2.5.1 Vibration d'élongation ou de valence (Stretching)

On peut définir une vibration d'élongation comme le mouvement de deux atomes qui se rapproche ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun [14], cette liaison va se comporter comme un oscillateur non harmonique [15].

Il existe deux modes de d'élongation : symétrique et asymétrique.

- Vibration symétrique : c'est une vibration qui conserve la symétrie moléculaire.
- Vibration asymétrique : c'est une vibration qui perd un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule figure (I.3, I.4) [16].



Figure I.3-Elongation symétrique.



Figure I.4 -Elongation asymétrique.

I.2.5.2 Vibration de déformation angulaire (bending)

C'est une variation de l'angle formé entre deux liaisons successives. Elles sont observées vers les faibles nombre d'onde [15]. Ces vibrations de déformation sont symétriques ou asymétriques. Elles peuvent être dans le plan et hors du plan (figure I.5, I.6) [14].

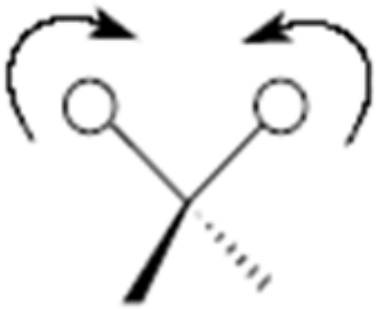


Figure I.5 - Déformation symétrique.

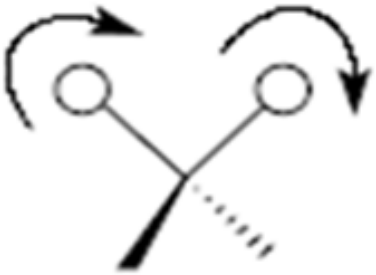


Figure I.6 - Déformation asymétrique.

I.2.6 Différentes zones du spectre en infrarouge

Généralement les masses des atomes étudiés en chimie organique comme N, C, O.... sont approximativement identiques et les énergies des liaisons sont relativement semblables, ce qui nécessite l'identification des différentes zones des spectres figure (I.7).

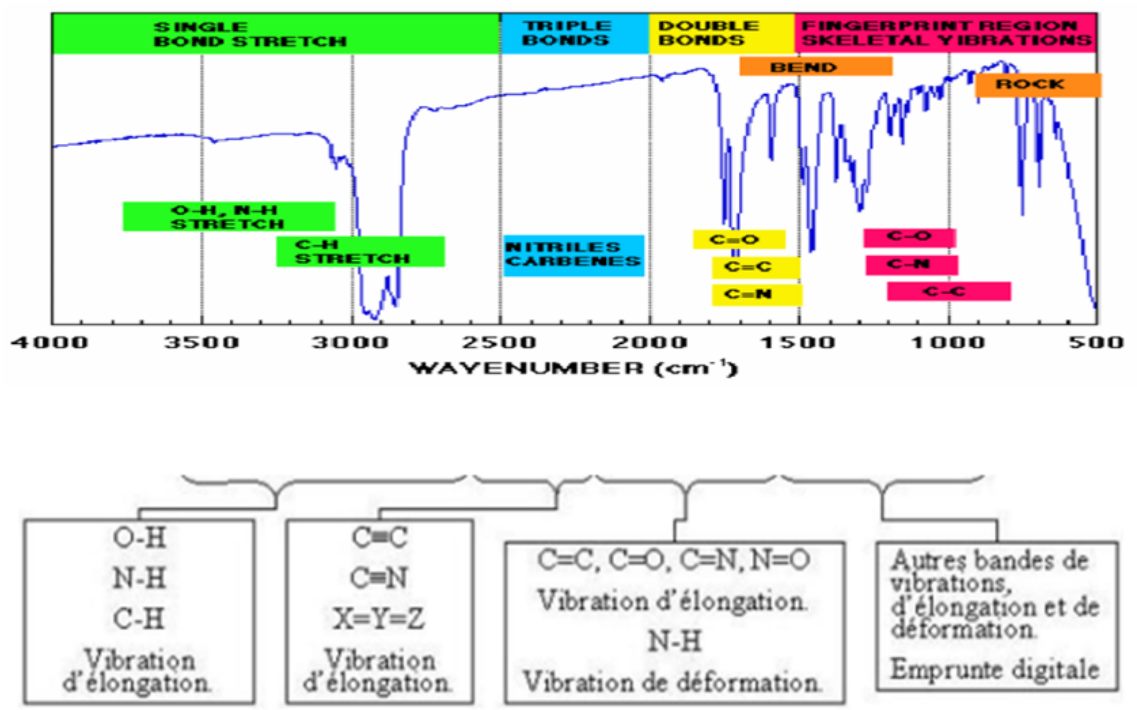


Figure I.7 - Les différentes zones du spectre infrarouge.

- Les vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H : la représentation des vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H en phase gazeuse est sous la forme d'une bande fine respectivement entre 3590 et 3650 cm^{-1} et entre 3300 et 3500 cm^{-1}. Les hydrogènes sont engagés dans des liaisons H en solution ou en liquide pur, ce qui a pour effet, d'une part d'affaiblir la liaison et d'autre part de provoquer un élargissement des raies par effet de solvatation.

-Les vibrations d'élongation des liaisons C-H : les vibrations des liaisons C-H dépendent largement de l'atome de carbone portant l'hydrogène : les hydrogènes liés à un carbone saturé présentent leurs bandes de vibration vers 3000 cm^{-1}, alors que dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de 3000 cm^{-1}.

-Les vibrations d'élongation des liaisons C=O : l'absorption des vibrations d'élongations de la liaison C=O est entre 1650 et 1800 cm^{-1} [12, 17].

I.3 Spectroscopies UV-Visible

I.3.1 Quelque aspects de la théorie des orbitales moléculaires

I.3.1.1 Définition

Le terme d'orbitale atomique est une notion de la physique quantique, utilisée dans le modèle de l'atome. L'orbitale moléculaire (OM) est la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA), sachant que chaque OA est caractérisée par un niveau d'énergie [18]. Les orbitales moléculaires peuvent être utilisées pour calculer et déterminer les propriétés physiques et chimiques d'une molécule, sa théorie s'appuie sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$H\psi = E\psi \tag{I.7}$$

Où ψ est la fonction d'onde, H est l'opérateur Hamiltonien, et E est l'énergie d'un électron dans une orbitale particulière. Si on considère deux orbitales atomiques ψ_A et ψ_B, pour obtenir une hybridation entre eux, il faut accepter les conditions suivantes :

• leurs énergies sont voisines.

• elles peuvent se recouvrir de façon appréciable.

• elles ont la même symétrie par rapport à l'axe A-B de la molécule [19].

I.3.1.2 Principe de la théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF)

En 1952, K. Fukui a montré l'existence d'une corrélation entre la densité électronique des orbitales moléculaires. Fukui a introduit une simplification majeure qui consiste à dire que les interactions les plus importantes seront celles entre les orbitales frontières (OF). La théorie des OF permet d'aller plus loin, elle nous fait savoir si une réaction est permise ou non. Les orbitales frontières indiquent que la réactivité d'un système est guidée par les énergies de l'orbitale moléculaire (HOMO) la plus haute occupée et de l'orbitale moléculaire (LUMO) la plus basse inoccupée . L'hypothèse de Fukui permet d'avoir un aperçu de la réactivité moléculaire.
La théorie OMF est basée sur les approximations suivantes :

1. Toutes les interactions entre OM occupées peuvent être négligées.
2. Toutes les interactions occupée-vacante, a l'exception des interactions frontalières HOMO-LUMO, peuvent être négligées.
3. Le système est correctement décrit par une seule configuration électronique.
4. Les OF utilisées dans le traitement standard sont celles des réactifs de départ.
5. La théorie OMF s'applique seulement aux réactions biomoléculaires [6].

I.3.1.3 Types des orbitales moléculaires

-Orbitales moléculaires σ

Cette orbitale est formée par recouvrement axial d'orbitales atomiques, elle définit la symétrie cylindrique de révolution autour de l'axe de la molécule.

-Orbitales moléculaires π

Le recouvrement de deux orbitales atomique est latéral, elle ne définit plus la symétrie cylindrique de révolution [20].

I.3.1.4 Orbitales des molécules diatomiques homonucléaires (type $\mathbf{A_2}$)

On prend comme exemple la molécule neutre la plus simple c'est l'hydrogène diatomique H_2. Cette molécule ne contient que deux électrons . On voit dans la figure (I.8) la molécule H_2, où le recouvrement de deux orbitales atomiques 1s de chaque atome permet de former deux orbitales moléculaires 1s l'orbitale liante et 1s l'orbitale anti-liante. Les fonctions d'onde atomiques peuvent avoir des phases soit positive ou négative : il y a deux façons d'ajouter des fonctions d'onde, soit en phase (+ avec + ou – avec –), ou en opposition de phase (+ avec –).

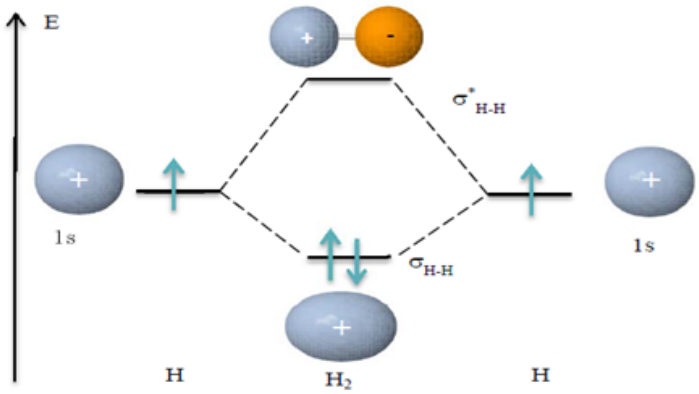


Figure I.8 - Formation d'une OM à partir de deux orbitales s ce qui donne une molécule stable de H_2.

-L'orbital moléculaire liante

Le recouvrement résultant de la combinaison en phase (+ et +) conduit à la formation OM appelée σ_{H-H}, elle est stable.

-L'orbital moléculaire antiliante

Le recouvrement résultant de la combinaison en opposition de phase conduit à la formation d'une OM antiliante $\sigma^*{}_{H-H}$, et elle est instable.

-L'orbitale non liante

S'obtient si le recouvrement entre deux orbitales atomiques est nul.

$(\sigma_{H-H})^2$: c'est La configuration électronique de H_2 dans son état fondamental.

Est donc l'indice de liaison est donné par la formule.

$$i_l = \frac{\sum n_i + \sum n_{al}}{2} \tag{I.8}$$

Avec :

n_i : est le nombre d'électrons dans des OM liantes.

n_{al} : est le nombre d'électrons dans des OM antiliante.

Pour le dihydrogène : $i_l(H_2) = \frac{(2-0)}{2} = 1$ [21].

I.3.1.5 Orbitales des molécules diatomiques hétéronucléaires (type A-B)

La molécule diatomiques hétéronucléaires est formée de deux atomes différents. Dans cette molécule les orbitales moléculaires sont construites à partir d'orbitales atomiques de même énergie. On prend comme exemple la molécule Fluorure d'hydrogène (HF), il faut mélanger l'orbitale 1s de l'hydrogène aux orbitales 2s et $2p_z$ de F pour construire les orbitales moléculaires de cette molécule. On obtient alors trois combinaisons de symétrie σ. Les autres orbitales 2p restent purement atomiques, elles sont dites non-liantes [20].

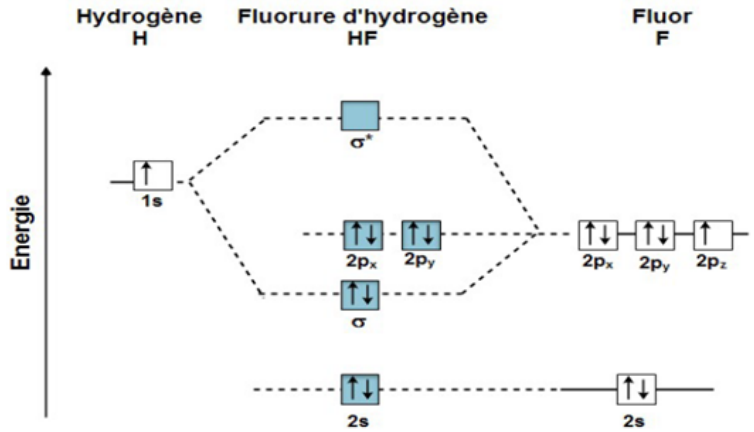


Figure I.9 - Diagramme énergétique des OM de HF.

I.3.1.6 Orbitales des molécules polyatomiques

Elles sont utilisées avec succès pour décrire la formation des liaisons dans les grandes molécules. Pour construire les orbitales moléculaires polyatomiques, on utilise les orbitales hybrides ou Hybridation et les orbitales moléculaires diatomiques .

Hybridation : c'est une théorie qui permet d'expliquer la géométrie de certaines molécules. Elle donne aussi les valeurs des angles que font entre elles les directions des liaisons dans une molécule polyatomiques [20].

I.3.2 Domaines d'absorption dans la spectroscopie UV-Visible

Ce domaine spectral se devise en trois plages de longueurs d'onde.

• Visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

• Proche-UV : 400 nm - 200 nm

• UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm [22].

I.3.3 Principe de la spectroscopie UV-Visible

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre les atomes, et des énergies de vibrations et rotations dues aux mouvements internes ou externes des atomes constituant la molécule.

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{rot} + \Delta E_{éle} + \Delta E_{vib} \tag{I.9}$$

Les spectres dans l'UV - Visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qui est donnée par :

$$I = I_0 exp(-\varepsilon.d.c) \tag{I.10}$$

d : est l'épaisseur en (cm) de la solution traversée.

c : la concentration molaire (mol.L^{-1}).

ε : le coefficient molaire d'absorption (L.$mol^{-1}.cm^{-1}$)[19].

Cette loi est vérifiée dans les conditions suivantes :

• La lumière utilisée doit être monochromatique.

• Les concentrations devient être faibles (de l'ordre de 10^{-4} mol.L^{-1}).

La solution ne doit pas être ni fluorescente ni hétérogène [23].

I.3.4 Transitions électroniques

Les transitions électroniques correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires occupées, vers des orbitales moléculaires inoccupées. Ces transitions électroniques peuvent être classées selon les participations des orbitales moléculaires. La transition la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) vers la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO). Cette transition est :

- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

La transition d'un électron d'une OM liante vers une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie.

- Transition n $\rightarrow \pi^*$

Cette transition résulte du passage d'un électron d'une OM non-liante n à une OM antiliante π^*.

- Transition n $\rightarrow \sigma^*$

Pour les molécules saturées comportant des paires électroniques.

- Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

La transition électronique dans les composés possédant une double liaison conduit à une forte bande d'absorption.

Le diagramme énergétique représenté sur la figure (I.11) montre les différentes transitions électroniques [24]

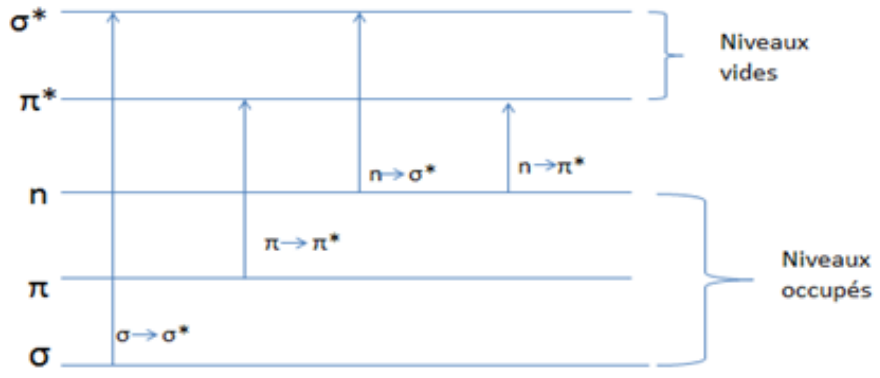


Figure I.10 - Transitions électroniques permises.

I.4 Conclusion

Ce chapitre montre le principe des spectroscopies IR et UV-Visible. La spectroscopie IR peut mesurer l'échange d'énergie, et permet d'accéder à des informations qui concernent les fréquences de vibration des molécules.
La spectroscopie UV-Visible concerne les transitions électroniques dans les molécules. Ces deux techniques seront utilisées pour étudier les propriétés électroniques et vibrationnelles du DL-histidine.

CHAPITRE

II

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

II.1 Introduction

La chimie quantique est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour déterminer les différentes propriétés (électronique, structurale ... etc.) des matériaux[25]. Mais, généralement la résolution rigoureuse (sans approximation) de l'équation de Schrödinger pour un système de N corps est impossible.

Depuis les années cinquante, les physiciens théoriciens ont essayé de résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes poly-électronique en utilisant des approximations. Actuellement, la théorie de la fonctionnelle de la densité est la plus moderne qui utilise uniquement la densité électronique dans la reformulation du problème à N corps.

Dans ce chapitre, on donne les notions de base pour comprendre le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [26].

II.2 Equation de Schrödinger

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde d'un système, il faut résoudre l'équation de Schrödinger de ce système qui contient des noyaux et des électrons en interaction [27,28].

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{II.1}$$

H : est l'hamiltonien de système, E est l'énergie total et ψ est la fonction d'onde.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \tag{II.2}$$

$\hat{T}$: est l'énergie cinétique de système $\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_n$

$\hat{V}$: est l'énergie potentielle de système $\hat{V} = \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{n-n}$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \tag{II.3}$$

$\hat{T}_n = \frac{-\hbar^2}{2m_n} \sum_I \nabla_I^2$: le terme de l'énergie cinétique nucléaire

$\hat{T}_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2$: le terme de l'énergie cinétique électronique.

$\hat{V}_{n-e} = \sum\, i \neq I\, \frac{Z_I e^2}{|\vec{r_i} - \vec{R_I}|}$: l'énergie potentielle d'attraction noyau électron.

$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum I \neq J\, \frac{Z_I e^2}{|\vec{R_I} - \vec{R_J}|}$: l'énergie potentiel de répulsion noyau-noyau.

$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum I \neq J\, \frac{Z_I e^2}{|\vec{r_i} - \vec{r_j}|}$: l'énergie potentiel de répulsion électron-électron.

Où ∇^2 est le Laplacien $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$
$\hbar$ est la constante de Planck réduite donnée par $\hbar = \frac{h}{2\pi}$=1.05 10^{-34} J.s, (h est la constante de Planck).

Dans l'équation (II.1), il y a deux inconnues : la fonction d'onde ψ et l'énergie E associée. On peut résoudre l'équation de Schrödinger de manière simple dans des cas rares comme l'atome d'hydrogène ou les ions hydrogénoides [29]. Pour les systèmes à plusieurs électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger devient impossible et dans ces cas il faut faire des approximations [26].

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé la séparation suivante : pour simplifier le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger, il faut deviser cette équation en deux parties, partie nucléaire et partie électronique [19]. On sait que la masse de noyau m_n est plus grande que celle de l'électron m_e (m_n/m_e=1800 pour l'atome d'hydrogène), donc les électrons se déplacent plus rapides que les noyaux[30], c'est-à-dire, on peut considérer les noyaux comme des masses immobiles devant les électrons, ce qui implique que l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux est constante et l'énergie cinétique des noyaux est nulle[28] . Donc l'hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-n} \tag{II.4}$$

Et dans ce cas, la fonction d'onde est le produit des fonctions d'ondes électroniques et nucléaires :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi_n(\vec{R})\psi_e(\vec{r}) \tag{II.5}$$

Avec : $\vec{r}$ et $\vec{R}$ sont respectivement les vecteurs positions des électrons et des noyaux.

Malgré la grande simplification effectuée par Born-Oppenheimer, son approximation reste insuffisante pour résoudre l'équation de Schrödinger, des approximations supplémentaires sont indispensables. On peut citer l'approximation Hartree-Fock et la théorie de la fonctionnelle de la densité [31].

II.4 Approximation de Hartree

Dans cette approximation l'hamiltonien s'écrit comme une somme de termes monoélectroniques en l'absence du terme d'interaction électron-électron [27], donc l'équation de Schrödinger devient :

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{Hartree}(r) + V_{ext}]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \tag{II.6}$$

Avec :

$V_{ext}(\vec{r})$: potentiel extérieur.

i : désigne l'orbitale i.

ε_i : est l'énergie de l'orbitale i.

Avec :

$$V_{Hartree} = \sum_j \int dr^{'} \psi_j \psi_j^* \frac{1}{|r^{'} - r|} \tag{II.7}$$

j : désigne l'orbitale j.

$r^{'}$: le vecteur position d'électron.

Douglas Hartree (1927) proposa une méthode : supposant les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, ce déplacement est effectué dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Dans cette approche, on peut écrire la fonction d'onde totale $\psi(r_1, r_2....., r_N)$ comme la multiplication des fonctions d'onde des particules indépendantes.

$$\psi(r_1, r_2, ..., r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2).....\psi_N(r_N) \tag{II.8}$$

La fonction d'onde du système doit être antisymétrique [32].

II.5 Approximation de Hartree-Fock

La méthode de Hartree-Fock est une approximation variationnelle [33]. Cette approximation était proposée pour les électrons en interaction, en supposant que la fonction d'onde est antisymétrique [26]. Dans cette approximation, lorsqu'il y a un échange entre deux électrons la fonction d'onde doit entrainer l'apparition d'un signe négatif [26, 34].

$$\psi(\vec{r_1}, \vec{r_2}) = -\psi(\vec{r_2}, \vec{r_1}) \tag{II.9}$$

De plus, il est essentiel de tenir compte de l'indiscernabilité des particules. Une fonction répondant à ces deux conditions doit être constituée par une combinaison linéaire de produits

de Hartree [35].

$$\psi^S(\vec{r_1}, \vec{r_2}....., \vec{r_N}) = |\phi_i(\vec{r_1}), \phi_j(\vec{r_N}), ...\phi_k(\vec{r_N}) > \tag{II.10}$$

ϕ_n : Fonctions propres qui s'avèrent être des spin-orbitales.

Dans cette approximation le déterminant de Slater représente la fonction d'onde totale [31].

$$\psi(\vec{r_1}, ...\vec{r_N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(r_1) & \dots & \chi_N(r_1) \\ \dots & \ddots & \dots \\ \chi_1(r_N) & \dots & \chi_N(r_N) \end{vmatrix} \tag{II.11}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est un facteur de normalisation valable si les spin-orbitales sont elles-mêmes normées.
χ_i : représente spin orbitales orthonormées et $\vec{r}_1$ c'est le vecteur de position.

Dans l'approximation de Hartree-Fock l'énergie totale s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{HF} = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{i,j} - K_{i,j}) \tag{II.12}$$

Avec :

$J_{i,j}$: représente l'intégrale de coulomb.

$K_{i,j}$: représente l'intégrale d'échange de Fock [34].

II.6 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

L'origine de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), (en anglais Density Fonctional Theory) revient à la théorie de Hohenberg et Kohn en 1964. Cette théorie est, ensuite, améliorée par Kohn et Sham en 1965 [25]. L'idée la plus importante de cette théorie est de donner une relation entre la densité électronique et l'énergie totale du système [29 ,36].

II.6.1 Densité électronique

On peut définir la densité électronique comme le nombre des électrons par unité de volume, notée $\rho(\vec{r})$, ou encore comme l'intégrale multiple sur les coordonnés d'espace qui dépendent seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace. Cette densité électronique tend vers zéro lorsque r tend vers l'infini. On peut trouver le nombre d'électrons N par intégration sur tout

l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \quad \text{(II.13)}$$

On peut définir les électrons comme des particules indissociables et indiscernables. Généralement la densité électronique du système du N électron s'écrite comme :

$$\rho(\vec{r}) = \int |\psi(r_1, r_2 \ldots, r_N)|^2 dr_1, r_2 \ldots, r_N \quad \text{(II.14)}$$

La diffraction de rayon X permet de mesurer expérimentalement la densité électronique $\rho(\vec{r})$, car $\rho(\vec{r})$ peut donner des informations sur la liaison chimique [37, 28]. Dans la suite de ce chapitre on va parler de deux théorèmes, d'abord le théorème Hohenberg et Kohn, ensuite le théorème de Kohn et Sham, et on va mentionner également les différentes approches de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.6.2 Théorèmes de Hohenberg –Kohn

En 1964 Hohenberg-Kohn proposent deux théorèmes qui sont la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité [28].

II.6.2.1 Premier théorème

Dans un potentiel externe V_{ext}, toutes les propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique T, l'énergie total E et l'énergie potentiel V d'un système ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ [28]. L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle externe, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron [26].

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad \text{(II.15)}$$

Avec :

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$: est le potentiel crée par les noyaux.

$\rho(\vec{r})$: La densité électronique est égale au nombre total des électrons N, lorsqu'elle intègre sur toute l'espace

$F_{HK}[\rho(\vec{r})]$: est l'universelle de Hohenberg et Kohn elle contient l'énergie potentiel de répulsion électron-électron et l'énergie cinétique électronique [34].

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad \text{(II.16)}$$

II.6.2.2 Deuxième théorème

Ce théorème se base sur le principe variationnelle analogue à celui proposé dans l'approche de Hartree-Fock, mais appliquée cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique[29]. On obtient l'énergie minimale d'un système en utilisant l'équation suivante :

$$\frac{\partial E[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = 0 \tag{II.17}$$

Où : $E = \min E[\rho(r)]$
Malheureusement, ce théorème ne donne pas une forme analytique de la fonctionnelle $E[\rho(r)]$. Pour résoudre ce problème il faut faire d'autres approches [28].

II.6.3 Approche de Kohn - Sham

Kohn et Sham en 1965, ont proposé de changer le système réel en interaction par un système fictif [29]. Ils remplaçaient un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r_i})$ par un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r_i})$, ce potentiel est utilisé dans l'équation de Schrödinger monoélectroniques du système dont la résolution conduit à n fonctions d'ondes monoélectroniques [32] :

$$H_S\psi_i(\vec{r}) = [-\Delta + V_{eff}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \tag{II.18}$$

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \tag{II.19}$$

Avec :

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

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

Ce système fictif de fermions indépendants est de même énergie et de même densité électronique que le système réel. Le potentiel d'échange et corrélation V_{xc} peut être représenté comme :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \tag{II.20}$$

Avec :

E_{xc} : est la fonctionnelle d'échange et corrélation.

La méthode de Kohn - Sham consiste à accéder à la densité électronique totale en utilisant un cercle des équations (II.21), (II.22) et (II.23).

$$\rho(r) \rightarrow V_{eff}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr + V_{xc}[\rho(r)] \tag{II.21}$$

L'équation (II.22) utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques pour obtenir les ϕ_i :

$$V_{eff} \rightarrow (-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff})\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \tag{II.22}$$

L'équation (II.23) montre comment approcher à la densité électronique à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques, et la densité électronique du nouveau système est la somme de l'ensemble des contributions de tous les états occupées [37, 16].

$$\phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(r)|^2 \tag{II.23}$$

On résume toutes les étapes nécessaires pour trouver la densité électronique totale dans le diagramme représenté dans la figure (II.1).

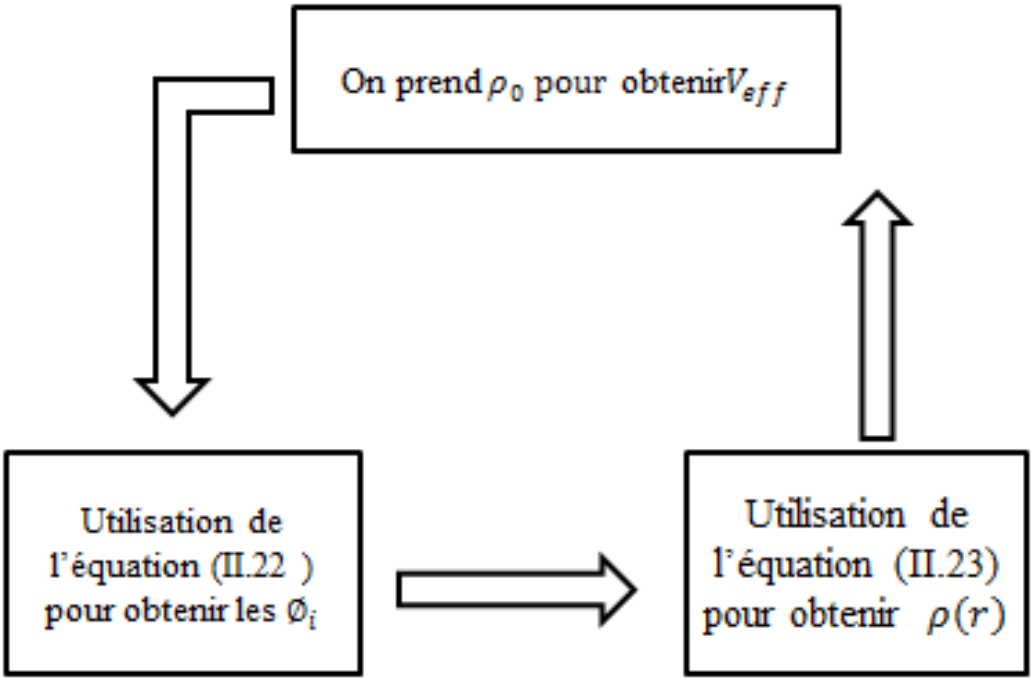


Figure II.1 - Diagramme pour obtenir la densité électronique totale.

II.6.4 Traitement de l'échange et de la corrélation

Dans l'approche de Kohn et Sham le défaut major est que le terme d'échange et corrélation V_{xc} est inconnu. Pour cela la résolution de l'équation de Kohn et Sham est difficile, pour trouver V_{xc}, il existe des approximations très courantes, les plus simples sont LDA, LSDA et GGA ... etc [38].

II.6.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965 Kohn et Sham ont proposé pour la première fois la densité locale (LDA) (local Density Approximation) [28, 25]. Le but de ce théorème est de trouver le terme d'échange-corrélation d'un système électronique [36]. L'approximation LDA considère le terme d'échange-corrélation comme une quantité local définit en point r dépendante faiblement des variations de la densité autour de ce point [37]. La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur le fait que l'énergie d'échange-corrélation peut être corrigée en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène d'électrons, la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme des constantes.

Dans ce cas, la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit [29] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))d\vec{r} \tag{II.24}$$

Avec :

$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$: est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électron de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Le terme d'échange et de corrélation peut être devisé en deux termes, le terme de corrélation et le terme d'échange :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \tag{II.25}$$

Dirac-Fermi ont donné une formule pour le terme d'échange :

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4}(\frac{3(\rho(\vec{r}))}{\pi})^{\frac{1}{3}} \tag{II.26}$$

Alors le potentiel d'échange et corrélation est écrit comme suite :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] + \rho(\vec{r})\frac{\partial\varepsilon_{xc}(\vec{r})}{\partial\rho(\vec{r})} \tag{II.27}$$

L'expression de terme corrélation $\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$ ne peut- être obtenir de manière exacte, Vesko, Wilk et Nussair(VWN) ont proposé une approximation. L'interpolation des résultats de calcul de Monte-Carlo est la base de cette approximation qui très prisée sur un gaz uniforme d'électron réalisé par Ceperly et Alder [37]. Pour un système périodique fortement liées l'approximation LDA donne un très bon résultat [39], mais elle à des inconvénients, par exemple, elle conduit à une sous- estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [40].

II.6.4.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Kohn et Sham utilise LSDA (Local Spin Density Approximation) pour les systèmes magnétiques ou spin électronique [41]. Pour tenir en compte l'énergie d'échange et corrélation, cette méthode distinguera deux électrons de spin différents mais de même énergie [39]. Où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle pour les densités associé aux états de spin up et spin down respectivement$\rho_\downarrow(\vec{r})$ et $\rho_\uparrow(\vec{r})$, donc l'équation de LDA devient sous la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho_\downarrow(\vec{r}),\rho_\uparrow(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_\downarrow(\vec{r}),\rho_\uparrow(\vec{r})]d^3(\vec{r}) \tag{II.28}$$

Dans cette approximation la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la somme de la densité électronique de spin up et de spin down avec :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\downarrow(\vec{r}) + \rho_\uparrow(\vec{r}) \tag{II.29}$$

et $\varepsilon_{xc}^{LSDA}(\rho_\downarrow(\vec{r}),\rho_\uparrow(\vec{r}))$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. Par conséquent les électrons de spin up et de spin down pouvant occuper le même état quantique orbital [19, 29].

II.6.4.3 Approximation du Gradient Généralisé(GGA)

Pour améliorer les résultats de l'approximation de LDA, il est nécessaire d'introduire l'approximation (GGA)(Generalized gradient approximation) [39]. C'est l'approximation de gradient généralisé (GGA) développé par Perdew et al [42], elle consiste à inclure le terme de gradient de la densité électronique dans la représentation de le terme d'échange et corrélation [41].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho;\nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r),\nabla\rho(r))dr \tag{II.30}$$

Avec :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho;\nabla\rho] = E_{x}^{GGA}[\rho;\nabla\rho] + E_{c}^{GGA}[\rho;\nabla\rho] \tag{II.31}$$

On peut représenter l'énergie d'échange comme suite :

$$E_{x}^{GGA}[\rho;\nabla\rho] = E_{x}^{LDA} - \int F(x_\sigma)\rho^{\frac{4}{3}}(r)dr \tag{II.32}$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho;\nabla\rho]$: représente l'énergie d'échange et corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de la densité non-uniforme.

x_σ : représente, pour le spin σ le gradient de la densité réduit (sans démentions).

Il ya deux fonctionnelle plus manipuler dans le terme de corrélation c'est le fonctionnelle LYP qui introduit par Lee et Yang et Parr et la fonctionnelle PW91 qui introduit par Perdew et Wang, pour le terme d'échange il ya la fonctionnelle Be88 introduit par Berk [28].

II.6.5 Fonctionnelles hybrides

En 1993, Becke a montré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock (HF) exacte était réintroduite, il y aurait une amélioration significative de la précision des résultats DFT [43].

La fonctionnelle hybride qui dite aussi la connexion adiabatique est un changement qui convertit un système de référence sans interaction en un système avec interactions. On peut montrer que l'énergie d'échange et de corrélation peut être écrite [44] :

$$E_{xc} = \int_0^1 < \psi(\lambda)|V_{xc}(\lambda)|\psi(\lambda) > \tag{II.33}$$

Les fonctionnelles hybrides sont constituées d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques déterminés à partir de données expérimentales. La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connue sous le nom de B3LYP :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)E_{x}^{LSDA} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_{x}^{B88} + cE_{c}^{LYP} + (1-c)E_{c}^{LSDA} \tag{II.34}$$

Où a = 0.20, b = 0.72 et c = 0.81. Les paramètres a, b et c sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards.

λ : c'est un paramètre représente la force du couplage entre les électrons, $\lambda = 0$ pour un système sans interaction et $\lambda = 1$ pour le système réel[45].
E_c^{LYP} : est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Paar, E_x^{B88} la partie d'échange définie par Becke.
E_x^{LSDA} : est la partie d'échange de LSDA.
E_c^{LSDA} : est la partie de corrélation de LSDA.

II.7 Logicielles utilisés

Dans notre travail, nous avons utilisé les logicielles suivants

II.7.1 AVOGADRO

Avogadro est une interface graphique pour les programmes GAUSSIAN, ORCA ... etc. Le rôle de ce programme est de dessiner et visualiser les systèmes moléculaires rapidement et efficacement. Avogadro peut être utilisé pour les calculs, la modélisation moléculaire et les calculs dans le domaine des sciences des matériaux. Ce logiciel permet de faire l'optimisation géométrique ainsi que la visualisation des spectres infrarouges [46].

II.7.2 ORCA

Le programme ORCA est un programme de calcul de la chimie quantique, rédigé par F. Neese et ses collaborateurs [19]. ORCA est utilisé principalement pour calculer les propriétés électroniques des molécules. C'est un programme simple et facile à utiliser. ORCA est capable de calculer les optimisations géométriques et de prédire un grand nombre de propriétés spectroscopiques des molécules (électroniques, magnétiques ... etc).

II.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons parlé de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans notre travail la DFT sera utilisé pour d'une part, optimiser la structure moléculaire de l'histidine et d'autre part, pour calculer son spectre IR. Nous avons également présenté tous les programmes utilisés dans notre travail.

CHAPITRE

III

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les détails expérimentaux des deux techniques spectroscopiques utilisées dans notre travail qui sont la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-Visible.

La spectroscopie infrarouge sera utilisée pour étudier les modes de vibration de la molécule DL-histidine, et ce chapitre va donner une description précise de la méthode de préparation de l'échantillon. Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé dans notre étude sera également présenté, ainsi que les étapes de la préparation de l'échantillon.

III.2 Spectroscopie IR

III.2.1 Types de spectromètre

Il y a deux spectromètres utilisés pour l'obtention des spectres infrarouge. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde. Le premier est appelé spectromètre dispersifs qui est le plus ancien, et le second est appelé spectromètre à transformée de Fourier, il est beaucoup plus précis et rapide [4].

III.2.1.1 spectromètres dispersifs

Ces spectromètres utilisent un double faisceau, le premier est destiné à traverser l'échantillon et le second est utilisé comme référence [36]. La figure (III.1) représente le principe de ce spectromètre.

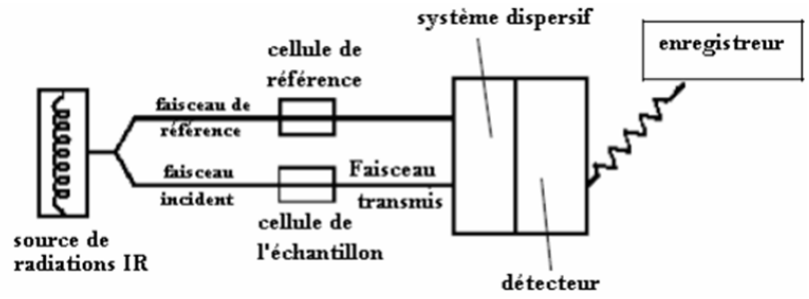


Figure III.1 - Principe d'un spectromètre IR dispersif.

À l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm^{-1} ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm^{-1}) ou de réseaux, les radiations viennent de la source infrarouge se séparent. La quantité d'énergie pour chaque rayonnement qui passe à travers l'échantillon est mesurée par le détecteur. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde I = f($\bar{\nu}$).

Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples). L'utilisation du spectromètre IR dispersif nécessite un temps important puisque chaque longueur d'onde doit être traitée séparément [8].

Les inconvénients de ces appareils sont [47] :

• La relative lenteur des mesures (étant donné que l'instrument mesure chaque fréquence individuellement, l'enregistrement d'un échantillon prend de 10 à 15 minutes)[47].

• La relative insensibilité (la détection nécessite une quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable). Actuellement, il est nécessaire de détecter 0,01% d'un composé dans une matrice [47].

• La complexité mécanique [47].

III.2.1.2 spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR)

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF, en anglais Fourier transform infrared spectroscopy- FTIR) est un appareil pour mesurer les spectres infrarouges [8]. Son fonctionnement est basé sur l'interféromètre de Michelson (Figure III.2), allié à un calculateur permettant d'obtenir le spectre (résolu en énergie) à partir de l'interférogramme (résolu en temps) enregistré par le détecteur.

Plus exactement, une source IR est utilisée comme source de rayonnement. Ce rayonnement frape la lame séparatrice : une moitié du faisceau marchera en direction du miroir fixe et l'autre, en direction du miroir mobile qui oscille au cours du temps entre deux positions extrêmes. Lorsque les deux faisceaux se recombinent au niveau de la lame séparatrice, des interférences destructives ou constructives se produisent. Le signal va ensuite moduler dans le temps. Sur le trajet du faisceau modulé, l'échantillon à analyser se trouve juste avant le détecteur. L'échantillon absorbe à certaines longueurs d'onde une partie de ce faisceau. Cela se traduira sur le spectre IR, par des bandes d'absorptions caractéristiques de l'échantillon analysé[11].

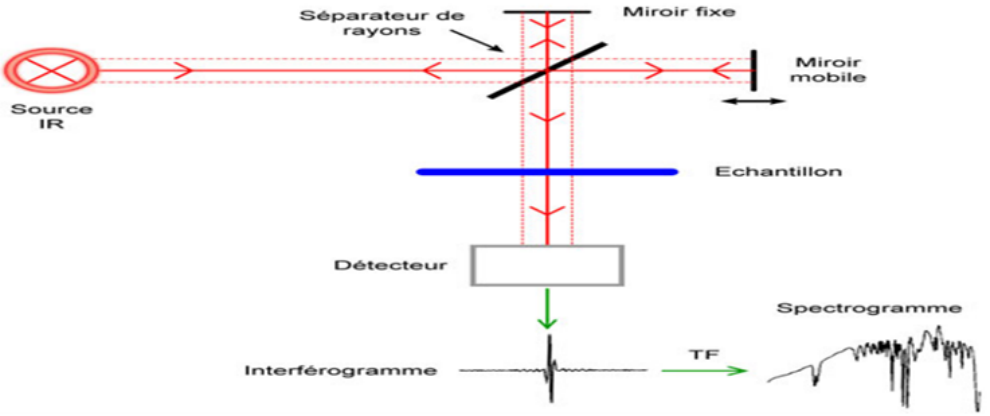


Figure III.2 - Principe du spectromètre IR à transformée de Fourier (FT-IR) basé sur l'interféromètre de Michelson.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier montre plusieurs avantages[47] :

- Rapidité : la mesure dure quelques secondes.
- Reproductibilité et fiabilité.
- Haute résolution spectrale.
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Calibration interne : ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur.
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée par rapport aux systèmes dispersifs.

III.2.2 Préparation de l'échantillon

Il y a trois possibilités pour préparer un échantillon. Pour un solide, liquide ou gaz, on utilise soit des pastilles de KBr, ou des cuves contenant l'échantillon, soit on dépose une goutte liquide entre deux lames de KBr.

III.2.2.1 Cas d'un solide

Dans ce cas les pastilles se préparent à partir d'un mélange de l'échantillon (de 0.1 à 1 %) sous forme de poudre mélangé à du Bromure de Potassium (KBr) qui est transparent dans le

domaine de l'IR moyen ($400cm^{-1}$ à 4000 cm^{-1}). Le tout ensuite sera mélangé dans un mortier pour avoir un mélange homogène [48].

III.2.2.2 Cas d'un liquide

La manipulation des échantillons liquide est plus facile que les échantillons solides ou gaz [49], un liquide est peu volatil et visqueux. On peut l'introduire dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée.

III.2.2.3 Cas d'un gaz

Les échantillons gazeux sont introduits dans une cuve de plus grand volume par rapport à celle utilisée dans le liquide [48].

III.2.3 Description de l'appareil spectrométre

Au cours de ce travail, nous avons utilisé la spectrométre FTIR-8400 figure (III.3).

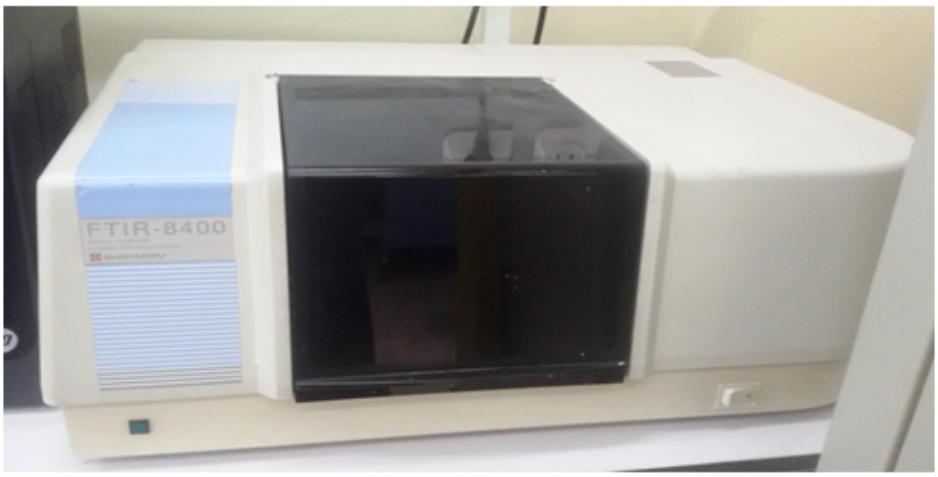


Figure III.3 - Spectromètre FTIR-8400.

III.2.4 Matériels utilisés

Les instruments utilisés dans notre travail sont présentés dans la figure(III.4).

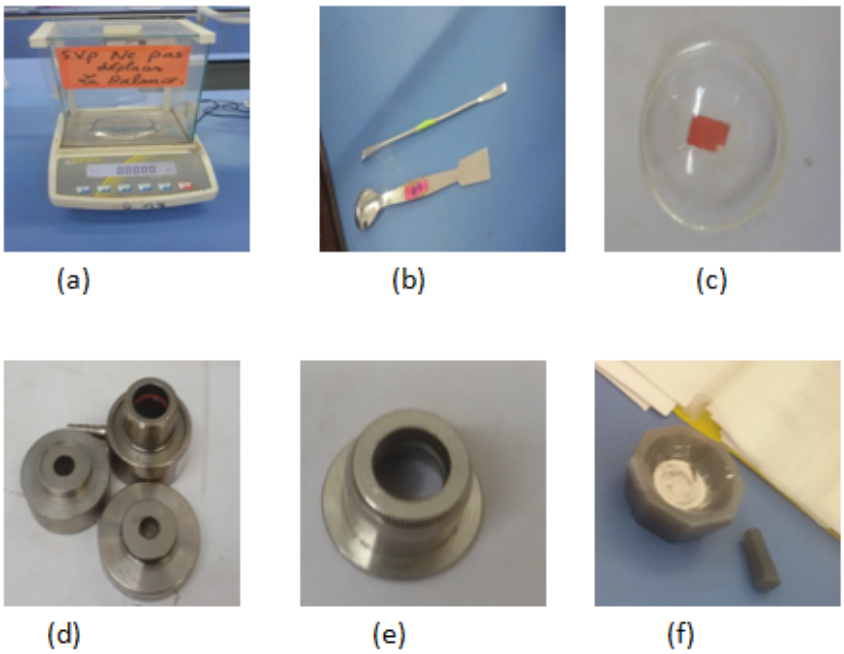


Figure III.4-Matériels utilisés.

(a) : Balance électronique pour peser l'échantillon.

(b) : Spatules.

(c) : Bêcher.

(d) : Moule de pastillage : utilisés pour avoir une pastille d'un millimètre d'épaisseur.

(e) : Cellule d'échantillon.

(f) : Mortier et pilon : utilisés pour mélanger les produits.

III.2.5 Produits utilisés

Les produits utilisés dans notre travail sont présenté dans la figure(III.5).

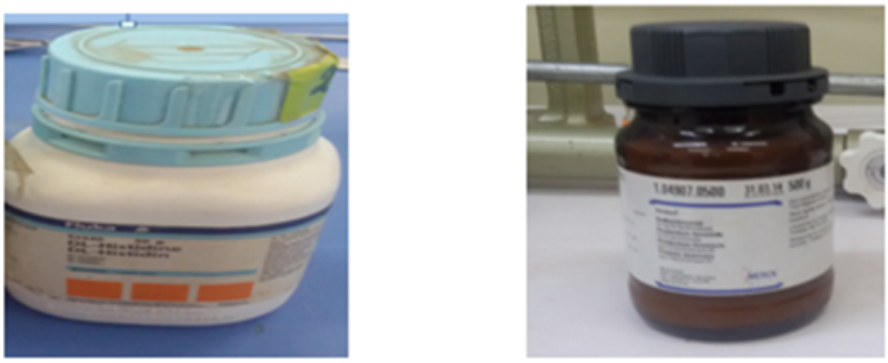


Figure III.5 - Produits utilisés.

(a) : DL-histidine.

(b) : KBr.

III.2.6 Protocole expérimental

L'échantillon utilisé dans cette étude a été préparé à partir du DL-histidine, sa formule chimique est présentée dans la figure (III.6).

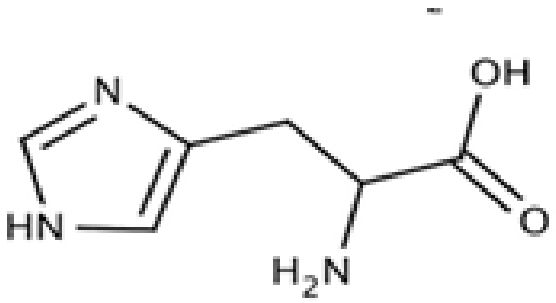


Figure III.6 - Formule chimique du DL-histidine.

- DL-histidine :$(C_6H_9N_3O_2)$



Figure III.7 - Image de produit utilisé.

Nous avons préparé une pastille de l'échantillon DL-histidine, en utilisant :
Une balance de précession pour préparer un mélange de 0.02 g du DL-histidine et de 1.05 g de KBr. Ensuite, on a mélangé les deux produits dans un mortier pour avoir un mélange homogène. Finalement, le mélange homogène est soumis à une pression d'environ 10 tonnes à l'aide d'une pastilleuse pour faire une pastille, qui est présentée dans la figure (III.8).

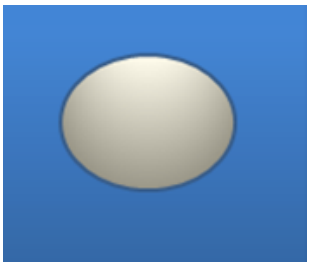


Figure III.8 - Image de la pastille utilisée dans notre travail.

La pastille a ensuite été placée dans une cellule d'échantillon, et tout le dispositif a été mis dans un spectromètre TF- IR pour enregistrer le spectre IR du DL-histidine. La figure (III.9) montre le spectromètre IR utilisé dans notre étude.



Figure III.9 - Image de spectromètre TF- IR.

III.3 Spectroscopique UV-Visible

III.3.1 Spectrophotomètre UV-Visible

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil équipé d'une source de lumière UV-Visible, et d'une cellule photoélectrique, elle permet de déterminer la proportion de lumière absorbée par la cuve contenant l'échantillon par rapport à la cuve de référence contenant le solvant [50]. Le principe de fonctionnement de spectromètre UV-Visible à doubles faisceaux est schématisé dans la figure (III.10).

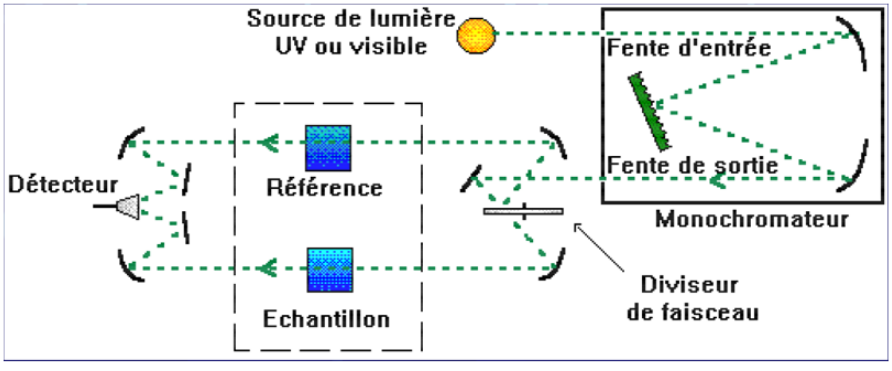


Figure III.10 - Le spectromètre UV-Visible à doubles faisceaux.

III.3.1.1 Composantes d'un spectrophotomètre UV-Visible

-Source de lumière : Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse : Dans la région de l'UV (190 à 400 nm) la source est une lampe à décharge au deutérium.
Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm (visible).
-Monochromateur : est utilisé pour disperser le rayonnement monochromatique résultant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques. C'est un dispositif constitué d'une fenêtre d'entrer et d'une fenêtre de sortir et d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau.
-Diviseur de faisceau ou photomètre : utilisé pour séparer la lumière monochromatique qui émerge en deux faisceaux qui traversent les compartiments de
l'échantillon et de la référence.
-Détecteur : a pour rôle de capter l'ensemble de faisceau émergé sur l'échantillon le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.
-Appareille de mesure : galvanomètre et millivoltmètre.
-Cuve : est situé avant ou après le monochromateur[22,51].

III.3.1.2 Principe de fonctionnement

Un faisceau vient de la source traverse une cuve d'épaisseur (l en cm) contenant une solution de concentration c (mol.L^{-1}). Les différentes radiations constituant cette lumière sont différemment absorbées par le milieu. La lumière transmise est ensuite analysé à l'aide d'un réseau qui disperse les différentes longueurs d'onde de la lumière sur différents capteurs [52].

III.3.2 Description du spectrophotomètre

Dans ce travail, on a utilisé un spectrophotomètre UV-Visible (SP série 3000 nano optima)figure (III.11), pour enregistrer le spectre l'UV-Visible du DL-histidine.



Figure III.11 - Spectrophotomètre UV-Visible (SP série 3000 nano optima).

Le tableau III.1 regroupe les caractéristiques du spectrophotomètre UV-Visible modèle : SP série 3000 nano optima, utilisé dans le laboratoire de biologie de la faculté des sciences.

Tableau III.1 - Caractéristique du spectrophotomètre UV-Visible

Système photométrique	Type monochromatique
Largeur spectrale de bande passante	$<$ 1.8 nm
Gamme des longueurs d'ondes	190nm $\sim$ 1100 nm
Précision des longueurs d'ondes	$<\pm 0.5nm(\text{à}D2, pic656.1nm486.0nm)$
Reproductibilité	$<\pm 0.1$
Réglage	$\leq$ 0.1nm
Vitesse de numérisation	Max 4nm/min
Précision	$\pm 0.005ABS(at1ABS)$
Source de lumière	Tungstène-Halogène et deutérium Lampe
Interface	4 ports USB / ports 3Rs-232C
Capacité de données	2 Giga byte (8 Giga byte optionnel)
Détecteur	Photodiode de silicone

III.3.3 Matériels utilisés

Les instruments utilisés dans le cadre de notre travail sont présentés dans la figure(III.12).

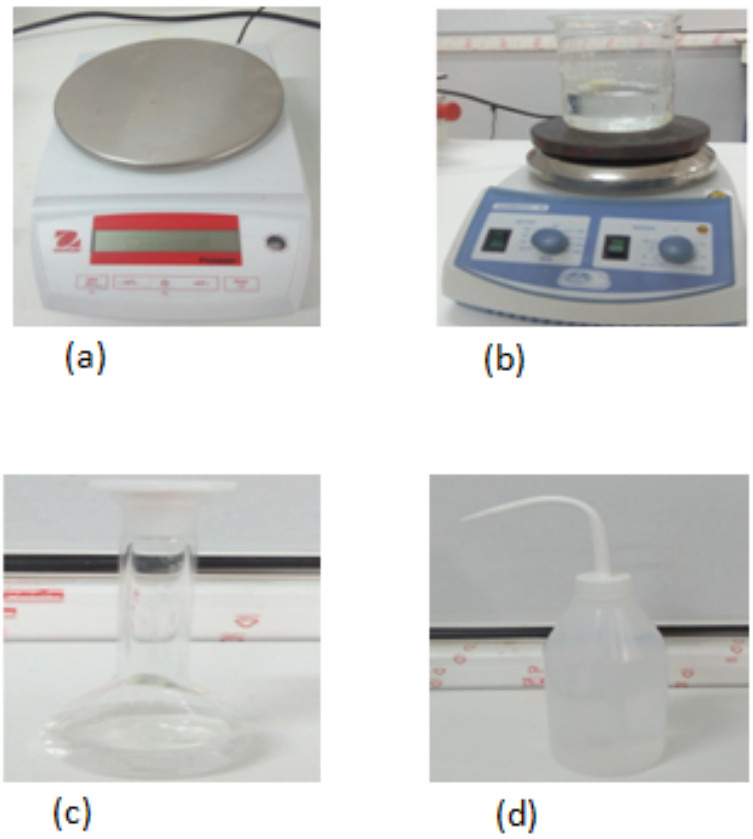


Figure III.12 - Matériels utilisés.

(a) : Balance électrique.

(b) : Agitateur magnétique.

(c) : Fioles jaugées.

(d) : Pissette d'eau distillée.

À la température ambiante le DL-histidine se présente sous forme de poudre blanche, sa masse molaire égale à 155.18 g mol^{-1}. Pour préparé la solution, nous avons mélangé 0.12 g de la poudre du DL-histidine avec 50 ml d'eau distillée. On a mélangé 10 ml de cette solution avec 5 ml de l'eau distillée pour arriver à une concentration finale de 0.012 mol L^{-1}.

III.3.4 Utilisation du spectrophotomètre

Les étapes d'utilisation du spectrophotomètre UV-Visible sont :

1-Alimentation électrique du spectrophotomètre.

2-Sélection de la gamme de la longueur d'onde.

3- Utilisation d'un solvant pur pour l'enregistrement du spectre de référence.

4-Utilisation d'une solution solvant + échantillon pour l'enregistrement du spectre final (concentration de 0.012 mol L^{-1}).

5- Manipulation des données en utilisant le programme ORIGIN [53].

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les appareils, les instruments, les produits utilisés et les protocoles expérimentaux pour la spectroscopie IR et la spectroscopie UV-Visible. Le chapitre suivant traitera les différentes mesures réalisées sur ces dispositifs ainsi que les résultats obtenus par les deux techniques.

CHAPITRE

IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre on va représenter l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux que nous avons obtenus dans ce travail. Dans un premier temps, nous présentons les résultats de l'optimisation géométrique du DL-histidine obtenus par la DFT, ces calculs ont été réalisés par le programme ORCA [19]. Ensuite, on présente les propriétés électroniques de notre molécule en présentant le spectre UV-Visible expérimental. Et on termine, par l'étude des propriétés vibrationnelles en montrant le spectre IR calculé et expérimental du DL-histidine. Des comparaisons entre les résultats théoriques et expérimentaux sont également présentées.

IV.2 Optimisation géométrique

L'optimisation géométrique est la première étape des calculs de (DFT), elle consiste à trouver la géométrie qui correspond à l'énergie minimale de la molécule.

En 1972 Madden et al ont déterminé expérimentalement la structure cristalline du DL-histidine ($C_6H_9N_3O_2$) par la diffraction de rayon X (DRX) (figure IV.1). Le système cristallin du DL-histidine est monoclinique, il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$, avec les paramètres cristallographies suivants [54] :

$a = 8.983087$Å		$b = 8.087$Å	$c = 9.415$Å
$\alpha = \gamma = 90°$		$\beta = 97.65°$	
$V = 678$Å^3	$Z = 4$	$D_m = 1.511 g\text{cm}^{-3}$	$D_{calc} = 1.525 g\text{cm}^{-3}$

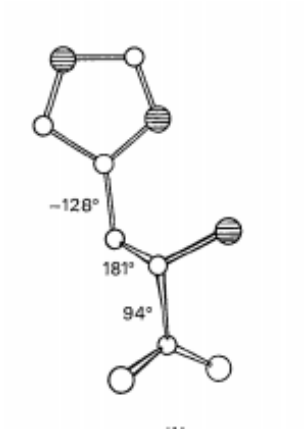


Figure IV.1 - Structure du DL-histidine.

La structure moléculaire initiale utilisée dans notre calcul a été générée à partir des coordonnées fractionnaires obtenus par DRX. Le programme ORCA nécessite l'utilisation des coordonnées cartésiennes, donc il est indispensable de convertir les coordonnées de la molécule dans la maille cristalline en coordonnées cartésiennes.

Nous avons utilisé le programme AVEGADRO [46] pour déterminer la matrice de transformation des coordonnées, cette matrice à la forme suivante :

$$A = \begin{pmatrix} 8.98300 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 8.08700 & 0.00000 \\ -1.25334 & 0.00000 & 9.33120 \end{pmatrix}$$

On applique la relation suivante pour déterminer les coordonnées atomiques cartésiennes du DL-histidine :

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = A^t \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8.98300 & 0.00000 & -1.25334 \\ 0.00000 & 8.08700 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 9.33120 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

Les coordonnées atomiques expérimentales du DL-histidine sont représentées dans le tableau (IV.1) :

Tableau IV.1 - Coordonnes atomique expérimentales dans la maille monoclinique du DL-histidine.

Symbole	X	Y	Z
C	-0.0307	0 .36	0.2414
C	0 .1324	0.3272	0.2199
C	0.2379	0.4511	0.3066
C	0.3921	0 .3819	0.3521
C	0.5613	0.2289	0.4703
C	0.5268	0.4295	0.3110
N	0.1493	0.3361	0.0656
N	0.4158	0.2558	0.4521
N	0.6333	0.3293	0.3858
O	-0.1211	0.4107	0.1384
O	-0.0624	0.3336	0.3649
H	0.164	0.201	0.251
H	0.141	0.456	0.033
H	0.068	0.269	0.009
H	0.251	0.291	0.050
H	0.247	0.563	0.243
H	0.189	0.490	0.401
H	0.614	0.137	0.543
H	0.744	0.334	0.378
H	0.547	0.527	0.233

Le fichier de données (input file) utilisé dans les calculs a été préparé en utilisant les coordonnées cartésiennes regroupées dans le tableau (IV.2).

Tableau IV.2 - Coordonnées atomiques dans un repère cartésien du DL-histidine.

Symbole	X′	Y′	Z′
C	-0.5783	2.9113	2.2525
C	0.9137	2.6460	2.0519
C	1.7527	3.6480	2.8609
C	3.0809	3.0884	3.2855
C	4.4527	1.8511	4.3884
C	4.3424	3.4733	2.9020
N	1.2589	2.7180	0.6121
N	3.1684	2.0686	4.2186
N	5.2053	2.6630	3.5999
O	-1.2613	3.3213	1.2914
O	-1.0178	2.6978	3.4049
H	1.1586	1.6254	2.3421
H	1.2252	3.6876	0.3079
H	0.5995	2.1754	0.0839
H	2.1920	2.3533	0.4665
H	1.9142	4.5529	2.2674
H	1.1951	3.9626	3.7418
H	4.8349	1.1079	5.0668
H	6.2095	2.7010	3.5271
H	4.6216	4.2618	2.1741

IV.3 Structure moléculaire optimisée du DL-histidine

Après avoir préparé notre fichier de données qui concerne la molécule du DL-histidine, nous avons choisi d'effectuer un calcul d'optimisation dans les conditions suivantes :

• Température : T = 298.150 K

• Pression : P = 1.00000 Atm

Ces conditions sont appliquées par défaut dans le programme ORCA.

La géométrie optimisée a été visualisée à l'aide du programme Chemcraft [55], elle est représentée dans la figure (IV.2). Après le choix de la fonctionnelle B3LYP et la base (def 2-TZVP), on a exécuté le calcul d'optimisation géométrique.

Après le calcul, l'énergie minimale correspondante à la géométrie la plus stable est :

E_{min}= -548.72681738049 a.u = -548.72681738049 Hartree = -1440682.259 KJ mol^{-1}

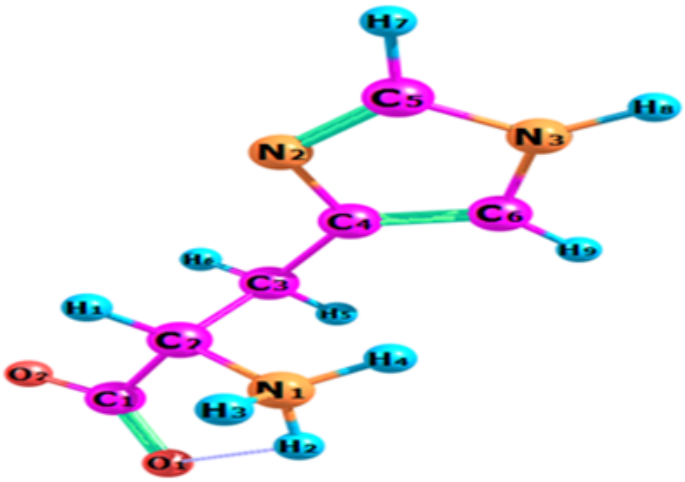


Figure IV.2 - Structure moléculaire du DL-histidine optimisée par DFT/B3LYP/ def 2-TZVP

.

Les tableaux IV.3, IV.4 et IV.5 rassemblent les résultats de notre calcul DFT pour les longueurs de liaison, les angles de liaison et les angles de torsion, respectivement. Les paramètres géométriques calculés sont également comparés avec ceux obtenus expérimentalement.

Tableau IV.3 - Longueurs de liaison calculés par DFT/B3LYP/ def 2-TZVP.

N	Distance	Exp[54] (Å)	Calculs DFT(Å)	Ecart %
1	C1-C2	1.529	1.5547	1.68
2	C1-O1	1.248	1.2577	0.62
3	C1-O2	1.252	1.2444	0.60
4	C2-C3	1 .537	1.5379	0.06
5	C2-N1	1.482	1.5008	1.27
6	C3-C4	1 .503	1.4952	0.52
7	C4-C6	1.374	1 .3727	0.09
8	C4-N2	1.385	1.3815	0.25
9	C5-N2	1.314	1 .317	0.23
10	C5-N3	1.359	1.3532	0.43
11	C6-N3	1.374	1 .3728	0.09
Écart moyen= 0.53%				

On peut remarquer que l'accord entre les longueurs de liaison obtenues expérimentalement et celles calculées par la DFT est bon (écart moyen de 0.53 %, ce qui donne un accord de 99.47 %). L'écart maximal est constaté pour la longueur de liaison C1-C2 (1.68 %). On observe un accord parfait (écart 0.06 %) pour la liaison C2-C3.

Tableau IV.4 - Angles de liaison calculés par DFT/B3LYP/ def 2-TZVP.

N	Angles de liaisons	Exp[54] (°)	Calculs DFT(°)	Ecart %
1	O1-C1-O2	124.9	128.221	2.66
2	C2-C1-O1	119.3	115.685	3.03
3	C2-C1-O2	115.7	116.078	0.33
4	C1-C2-N1	110.3	107.103	2.90
5	C1-C2-C3	110.5	111.16	0.60
6	N1-C2-C3	110.6	110.233	0.33
7	C2-C3-C4	112.9	113.402	0.44
8	C3-C4-N2	121.4	122.133	0.60
9	C3-C4-C6	129.0	128.311	0.53
10	N2-C4-C6	109.7	109.54	0.15
11	C4-C6-N3	105.6	105.694	0.09
12	C6-N3-C5	107.4	107.556	0.15
13	N3-C5-N2	111.6	111.418	0.16
14	C5-N2-C4	105.7	105.791	0 .08
Écart moyen= 0.86%				

Pour les angles de liaison, l'accord est moins bon que celui obtenu pour les langueurs de liaison. On observe un accord moyen de 99.14 % (écart 0,86 %). L'écart maximal (3.03 %) concerne l'angle de liaison C2-C1-O1, alors que de l'écart minimal est constaté pour l'angle C5-N2-C4 (écart 0 .08 %).

Tableau IV.5 - Angles de torsion calculés par DFT/B3LYP/ def 2-TZVP.

N	Angle de torsion	EXP[54](°)	Calcule DFT(°)
1	O1-C1-C2-N1	-9,7	-14,764
2	O2-C1-C2-N1	170,7	166,536
3	O1-C1-C2-C3	112,9	105,707
4	O2-C1-C2-C3	-66,7	-72,993
5	N1-C2-C3-C4	-86,7	-58,17
6	C1-C2-C3-C4	150,8	183.22
7	C2-C3-C4-C6	114,1	109,984
8	C2-C3-C4-N2	-68,1	-68,414

Pour les angles de torsion tableau (IV.5), le désaccord entre les angles de torsion calculés et observés est principalement due aux liaisons hydrogènes présentent dans le cristal du DL-histidine.

Les structures moléculaires optimisées et celles établies par la DRX sont représentées dans la figure (IV.3).

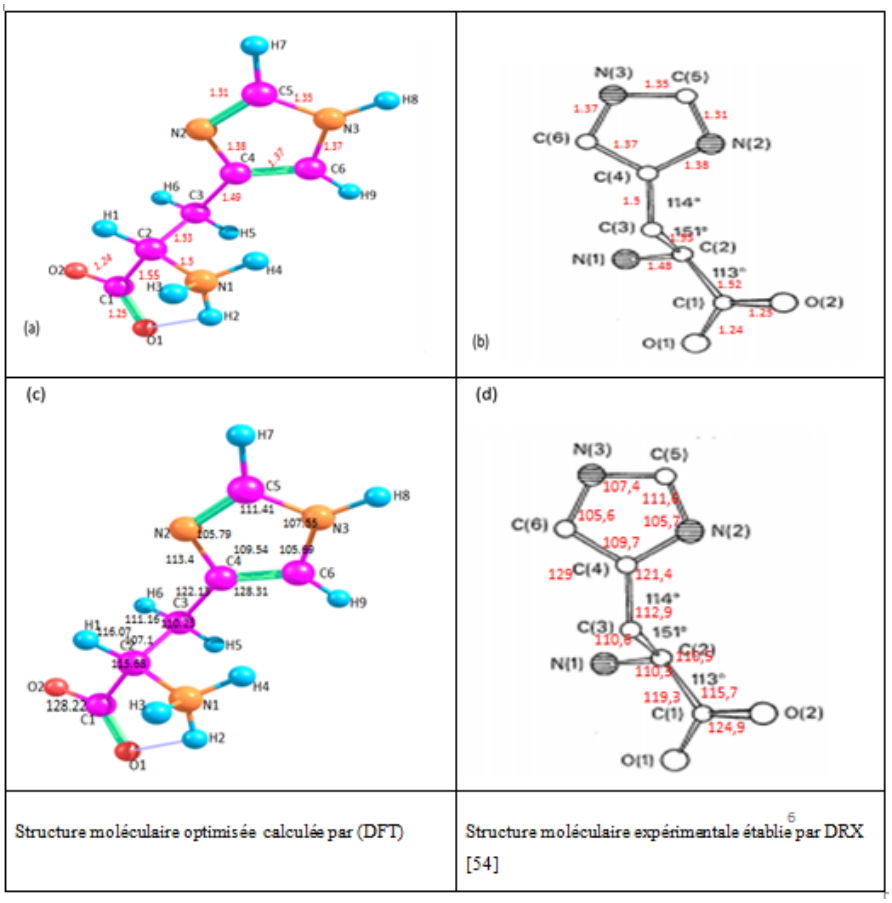


Figure IV.3 - Structures moléculaires du DL-histidine : (a) distances calculées, (b) distances expérimentales [54], (c) angles calculés, (d) angles expérimentaux.

IV.4 Propriétés électroniques du DL-histidine

Dans cette partie de ce chapitre, nous présentons les propriétés électroniques de la molécule DL-histidine. Le spectre UV-Visible expérimental a été enregistré à l'aide de spectrophotomètre UV-Visible (SP série 3000 nano optima) à la température ambiante dans la région 240-300 nm.

Le spectre expérimental d'absorption UV du DL-histidine est présenté dans la figure (IV. 4). Ce spectre révèle la présence de quatre bandes à 245, 254, 265 et 281 nm. La bande la plus intense correspond à la longueur d'onde observé expérimentalement à 245 nm, il s'agit d'une transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$. La bande d'absorption vers 281 nm est comparable à ce qui a été rapporté pour DL-tyrosine (290 nm) et DL-tryptophane (299 nm) [19].

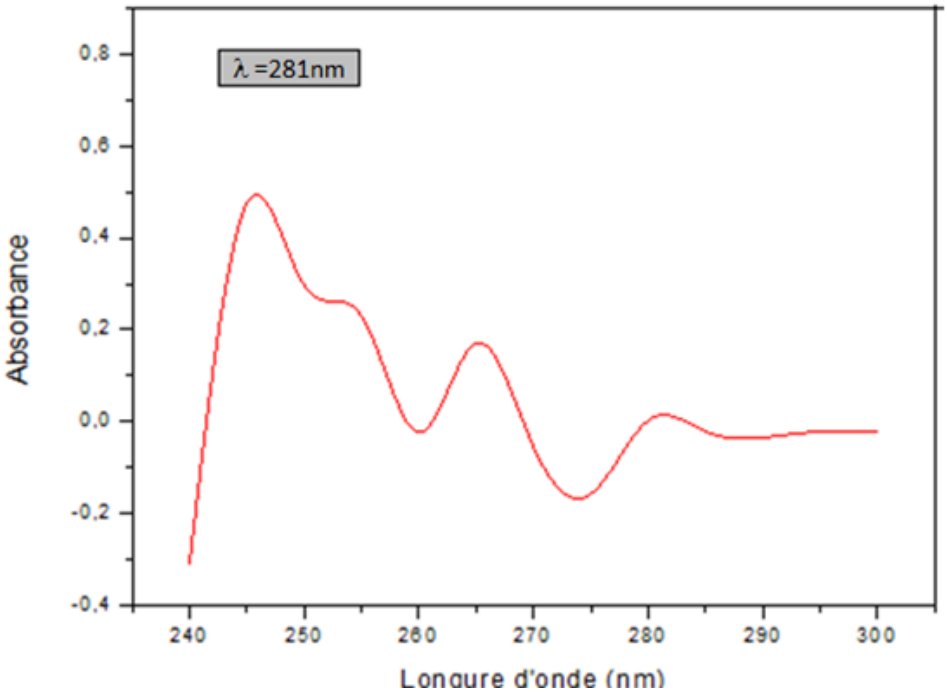


Figure IV.4 - Spectre UV-Visible expérimental du DL-histidine.

IV.5 Orbitales moléculaires du DL-histidine

A partir de la structure optimisée, on a effectué un calcul des orbitales moléculaires. Le diagramme représenté dans la figure (IV.5) montre les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires du DL-histidine calculés par DFT/B3LYP/ def2-TZVP. Les orbitales moléculaires les plus importantes sont appelées HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) qui sont numérotées 41 et 42, respectivement. Leurs valeurs ainsi que les valeurs de $E_{LUMO+1}, E_{LUMO+2}, E_{LUMO+3}, E_{HOMO-1}, E_{HOMO-2}$ et E_{HOMO-3} sont regroupées dans le tableau (IV.6).

L'écart énergétique entre HOMO et LUMO peut être calculé en utilisant l'expression suivante : $\Delta E_{gap} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$, sa valeur est (6.775 eV) .

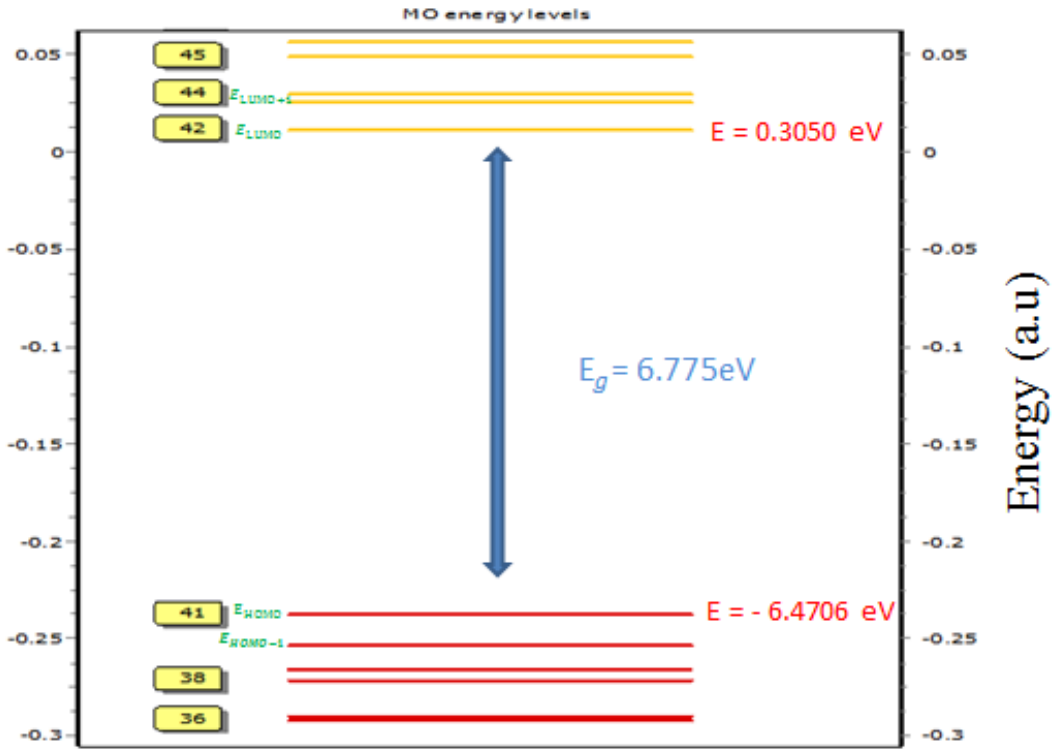


Figure IV.5 - Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires : 1a.u =27.21 eV

Cet écart est un paramètre essentiel pour estimer la réactivité des produits chimiques car une large valeur du gap énergétique indique une très grande stabilité chimique. On observe que la valeur de ΔE_{gap} est relativement élevé à ($\Delta E_{gap} = 6.775$ eV).

Tableau IV.6 - Les énegies de quelques orbitales moléculaires .

N	E	E(eV)
45	E_{LUMO+3}	1.3352
44	E_{LUMO+2}	0.8073
43	E_{LUMO+1}	0.6900
42	E_{LUMO}	0.3050
41	E_{HOMO}	-6.4706
40	E_{HOMO-1}	-6.9043
39	E_{HOMO-2}	-7.2282
38	E_{HOMO-3}	-7.3914

HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que LUMO représente la capacité d'accepter un électron, la figure (IV.6) montre des représentations 3D des orbitales moléculaires. Les calculs indiquent que la molécule DL-histidine contient 41 orbitales moléculaires occupées et 354 orbitales moléculaires inoccupées.

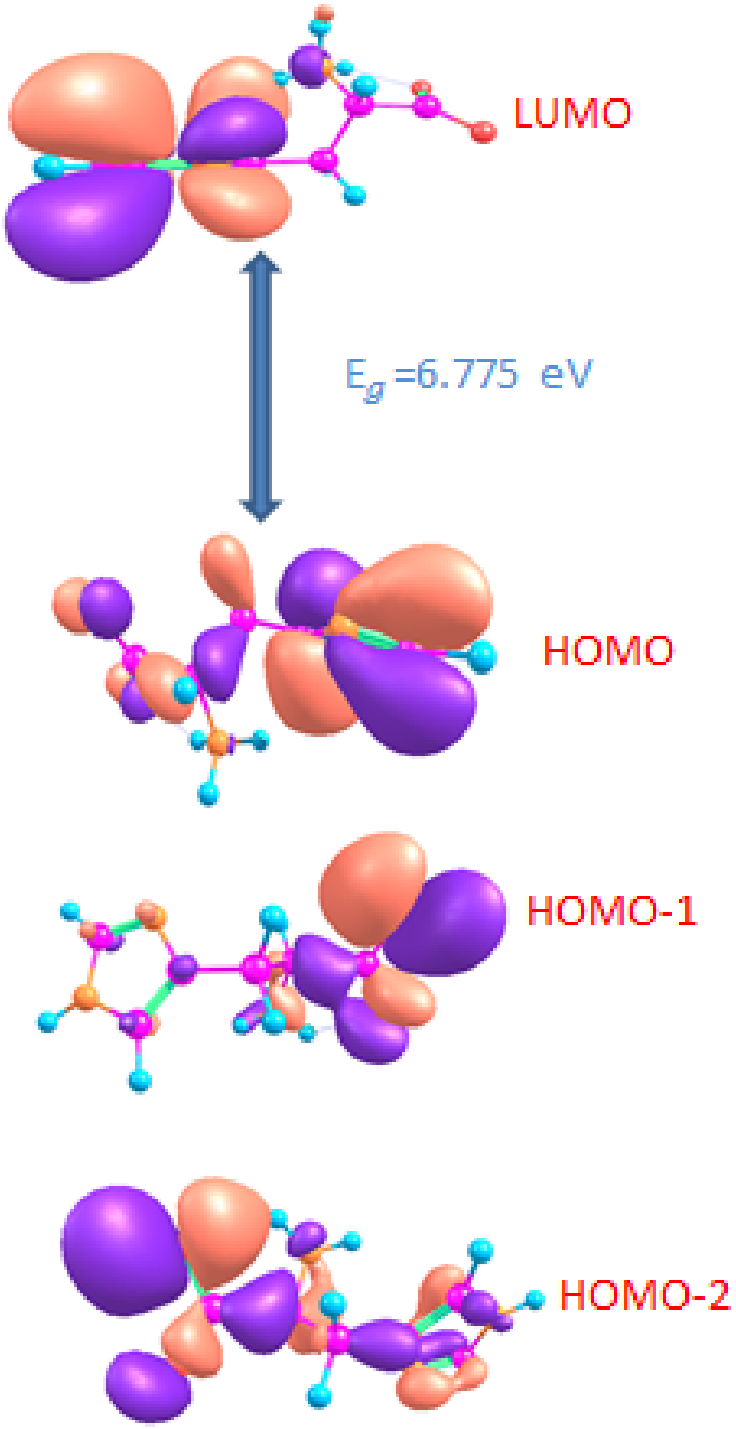


Figure IV.6 - Orbitales moléculaires du DL-histidine obtenu par les méthodes DFT/B3LYP/ def 2-TZVP.

IV.6 Propriétés vibrationnelles du DL-histidine

IV.6.1 Spectre IR expérimental du DL-histidine

Le spectre IR du DL- histidine enregistré à 298.15 K dans la région 400-4000 cm^{-1} est représenté dans la figure(IV.7).

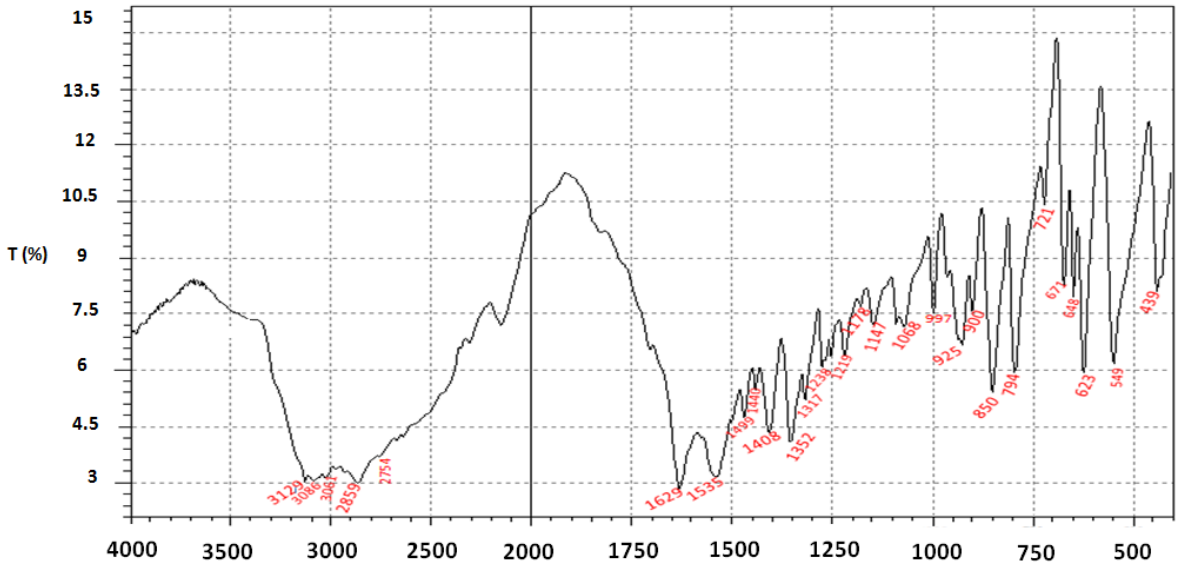


Figure IV.7 - Spectre IR expérimental du DL-histidine.

Les bandes observées dans la région 2754-3394 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation des liaisons : C-H et N-H. La gamme spectrale inférieure à 1700 cm^{-1} est complexe, et pour l'interpréter il faut recourir aux calculs DFT.

IV.6.2 Spectre IR calculé du DL-histidine

Généralement, le calcul des fréquences de vibration s'effectue après le calcul d'optimisation. Le nombre de degrés de liberté de la molécule est égal au nombre de modes de vibration. Le nombre d'atomes N = 20 dans le cas de la molécule du DL-histidine, Nous obtenons alors : Nombre de modes = 3 x N - 6 = 54

En utilisant la même fonctionnelle et la même base que celles utilisées dans le calcul d'optimisation, nous avons calculé le spectre IR du DL-histidine. Ce spectre est représenté dans la figure (IV.8).

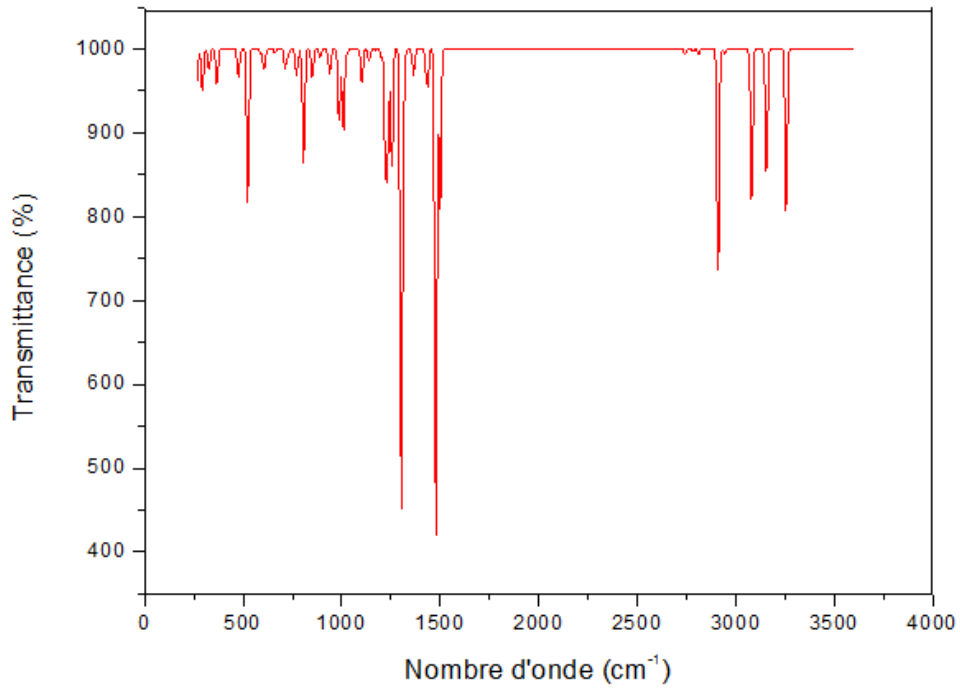


Figure IV.8 - Spectre IR du DL-histidine corrigé obtenu par calculs DFT/B3LYP/ def 2-TZVP.

Les fréquences calculées obtenues à partir de la fonctionnelle B3LYP et la base (def 2-TZVP) ainsi que les fréquences obtenues expérimentalement sont regroupés dans le tableau (IV.7). Dans le même tableau, les fréquences expérimentales sont comparées avec celles observées pour L-histidine [56].

Afin de compenser l'effet de l'anharmonicité dans les calculs, toutes les fréquences calculées sont multipliés par un facteur d'échelle en utilisant cette relation :

$$\nu_{Corrigé} = 0.9\nu_{calculé} \tag{IV.1}$$

Tableau IV.7 - Fréquences des vibrations théoriques et expérimentales du DL-histidine et L-histidine.

N	DL-histidine			L-histidine[56]
	Fréquence EXP	Fréquence calculée par DFT	Fréquence corrigé	Fréquence EXP
1	-	34	31	-
2	-	52	47	-
3	-	59	53	-
4	-	97	87	-
5	-	189	170	-
6	-	211	190	-
7	-	295	265	-
8	-	325	292	-
9	-	361	325	-
10	439	406	365	430
11	-	529	476	-
12	549	581	523	528
13	623	658	592	631
14	-	673	606	-
15	648	678	610	-
16	671	734	661	696
17	721	792	713	-
18	-	810	729	-
19	-	852	757	-
20	794	861	775	822
21	850	896	806	868
22	900	945	850	916
23	925	953	858	-
24	962	990	891	959
25	997	1043	939	-
26	1068	1094	985	1065
27	1089	1097	987	1123
28	1147	1120	1008	1144

N	DL-histidine			L-histidine[56]
	Fréquence EXP	Fréquence calculée par DFT	Fréquence corrigé	Fréquence EXP
29	1178	1138	1024	1169
30	1219	1225	1102	-
31	1238	1259	1133	-
32	1267	1269	1142	-
33	1273	1303	1173	1287
34	1317	1334	1200	-
35	-	1358	1222	-
36	-	1370	1233	-
37	1352	1393	1254	1337
38	-	1447	1302	-
39	1408	1455	1309	1416
40	1440	1471	1324	-
41	1499	1516	1364	1503
42	1535	1586	1427	1579
43	-	1597	1437	-
44	-	1643	1479	-
45	1629	1667	1500	1607
46	2754	3049	2744	2615
47	2859	3092	2783	-
48	2974	3125	2812	2992
49	3024	3233	2910	-
50	-	3247	2922	-
51	-	3270	2943	-
52	3061	3423	3081	-
53	3086	3506	3155	3090
54	3129	3618	3256	3109

IV.6.3 Quelques modes de vibration du DL-histidine.

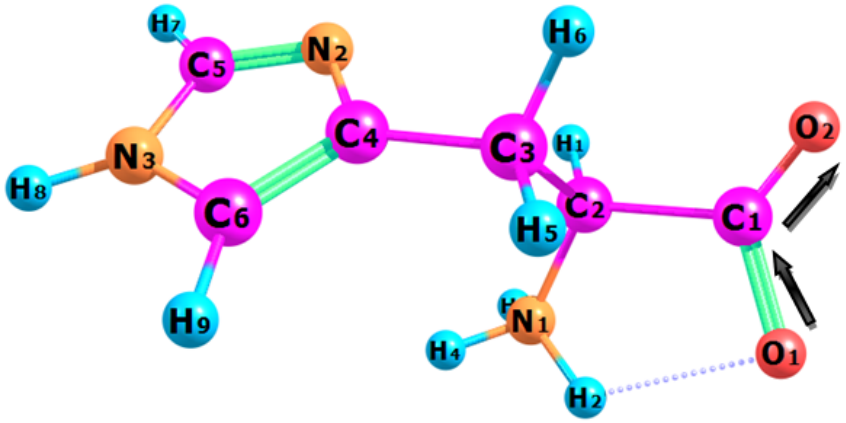


Figure IV.9 - Mode d'élongation antisymétrique du DL-histidine C-O (à 1643 cm^{-1}).

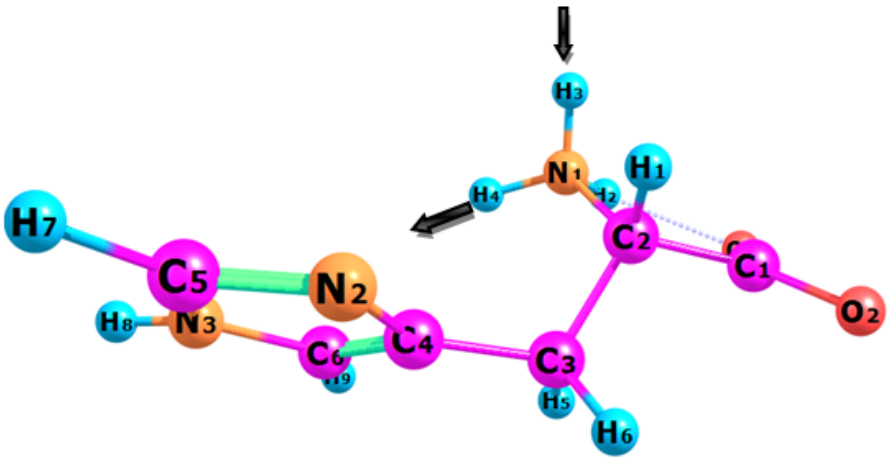


Figure IV.10 - Mode d'élongation antisymétrique N-H (à 3506 cm^{-1}).

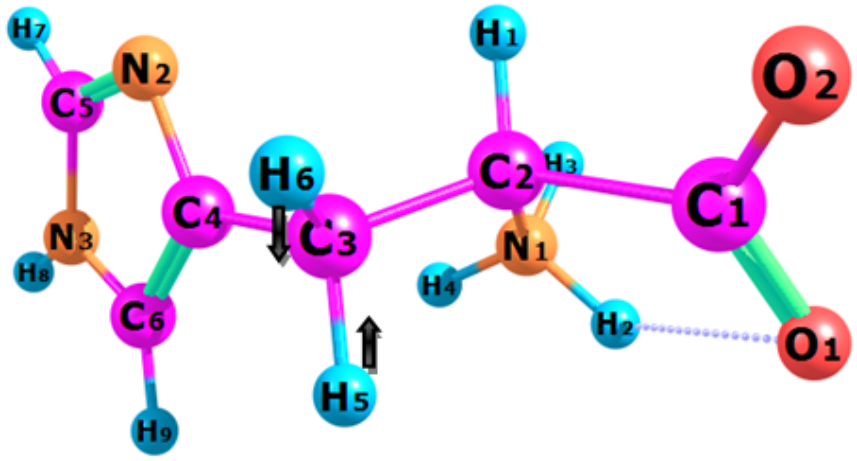


Figure IV.11 - Mode de déformation du DL-histidine et vibration C- H (à 945 cm^{-1}).

IV.7 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté le résultat de l'optimisation géométrique du DL-histidine. Les paramètres géométriques calculés ont été comparés avec les résultats expérimentaux. Un bon accord entre la structure moléculaire obtenue expérimentalement et celle calculée par la DFT est achevé.

Une étude spectroscopique par UV-Visible et IR a été réalisé. Les calculs de DFT ont permis de prédire les énergies des orbitales moléculaires telle que les orbitales : HOMO et LUMO, l'écart énergétique entre HOMO et LUMO représente l'énergie de gap $\Delta E_{gap} = 6.775$ eV.

Les propriétés vibrationnelles du DL-histidine ont été étudiées expérimentalement et théoriquement, le spectre IR théorique a été comparé avec celui observé à la température ambiante.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles du DL-histidine.

Nous avons utilisé une combinaison entre deux méthodes spectroscopiques IR et UV-Visible avec les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/B3LYP/ def 2-TZVP). Les résultats obtenus théoriquement sont comparés avec les résultats expérimentaux. Le calcul de l'optimisation géométrique montre que l'accord entre les longueurs de liaison obtenues expérimentalement et celles calculées par la DFT est bon (99.47 %), et il est de 99.14 % pour les angles de liaison.

Les fréquences de vibration observées expérimentalement par la spectroscopie IR ont été comparées avec celles calculées par DFT. Les calculs ont permis l'attribution des 54 modes internes de vibration de notre molécule. Le spectre UV-Visible du DL-histidine a été présenté dans la gamme 240-300 nm. La bande observée à 281 nm a été attribué à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.

Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO ont été calculées et leur représentation 3D a été présentée. L'énergie de gap $\Delta E_{gap} = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ est estimée (ΔE_{gap}= 6.775 eV).

Dans le but de prendre en considération les interactions intermoléculaires dans le cristal du DL-histidine, nous pouvons citer deux fitures perspectives :

• La réalisation d'un calcul d'optimisation géométrique dans l'état solide.

• Le calcul des fréquences de vibration dans le cristal.

BIBLIOGRAPHIE

[1] V S. Lamzin, Z. Dauter and K S. Wilso.How nature deals with stereoisomers. European molecular biology laboratory ,hamburg ,germany and university of york, york, UK. Current opinion in structural biology. 5 :830-836, 1995.

[2] D. Deamer and Jack W. Szostak. The origin of biological homochirality. Cold spring harb perspect Biol. 2 :a002147, 2010.

[3] A. Rajan. How did protein amino acids get left-handed while sugars got right-handed ?. Term Paper for Physics, 2006.

[4] S. Zeroulal. Cours de spectroscopie moléculaire. Université d'El-Oued, faculté des sciences exactes, algérie, 2016.

[5] L. Fatela. Utilisation de la spectroscopie proche infrarouge comme un outil PAT pour la quantification de substances en solution, 2012. URL : https : //dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-00764264/document(consulté le :07 /03 /2018).

[6] D. Harkati. Étude de la structure et des propriétés physico-chimiques associées, de quelques molécules bioactives à intérêt pharmaceutique.Université de Mohammed Kheder Biskra, thèse de doctorat.

[7] D. Bertrand, E. Dufour. La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. 2e éd. Paris : Lavoisier, 2006.

[8] R. Hadjadj, H. Baghdadi. Analyse vibrationnelle du difluoro-1,5 naphtalène $C_{10}H_6F_2$ basée sur la DFT. Université de Médéa, mémoire de master, 2016 .

[9] I. Hammidi, S. Djaalab. Description structurale et étude spectroscopique du1,3,5-trichloro-2,4,6-triméthylebenzene $C_9H_9C_{13}$. Université de Médéa,mémoire de master, 2015.

[10] R. Poilblanc, F.Crasnier. Spectroscopies infrarouge et Raman. France : Barnéoud ; octobre 2006.

[11] J. Keirsse. Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique, thèse de doctorat, 2003. URL : https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00006248/(consulté le : 23 /01 /2018).

[12] A. Boukaoud. Structure conformation moléculaire et spectroscopie de la theophylline monohydratee $C_7H_8N_4O_2$. Université de Constantine, mémoire de magister, 2005.

[13] I. Taleb. Apport de la spectroscopie vibrationnelle, infrarouge et Raman, appliquée au sérum pour le diagnostic du carcinome hépatocellulaire chez les patients atteints de cirrhose. Université de Reins Champagne-Ardenne, thèse de doctorat, 2013.

[14] S. Belaid. Cours méthodes spectroscopiques d'analyse physico-chimiques.

[15] E. Ziemons. Étude en temps réel du processus d'extraction de la tagitinine c en fonction des caractéristiques physico-chimiques du CO_2 supercritique à l'aide de fibre optiques couplant un spectrophotomètre IRTF a un extracteur a fluide supercritique. Université de Liège, thèse de doctorat, 2007.

[16] A. Issam. Étude du premier-principe des alliages d'heusler sous l'effet de la température. Université d'oran, mémoire de magister, 2015.

[17] I. Lakehal. Synthèse et étude théorique d'imines et de diamides. Université badji mokhtar annaba, thèse de doctorat, 2016.

[18] R. Terreux. Orbitales moléculaires. Tutorat santé lyon sud, 2016.

[19] K. Baha, K. Madadi. Étude expérimentale et théorique des propriétés électroniques et vibrationnelles du DL-tyrosine et du DL-tryptophane. Université de Médéa, mémoire de mastar 2017.

[20] Z. Rezallah. Ionisation de petites molécules par impact d'électrons : études dynamique et de structure. Université Ferhat Abbas setif, thèse de doctorat, 2011.

[21] P. Chaquin, F. Fuster. Bases de données d'orbitales moléculaires – section diatomiques. Université Paris06. URL : http ://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol.

[22] F. Guedira. Support de cours de spectroscopie ultraviolette. Université Mohammed V-Agdal,Maroc.

[23] A. Arroussi. Élaboration et caractérisation de sa base d'un biopolymere et leurs applications dans l'environnement. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, mémoire de magister, 2013.

[24] J. Ismaili. L'électronique organique et papier. Université de limoges, thèse de doctorat, 2016.

[25] A. Ouladine. Étude des propriétés structurales, électronique, élastique et optique de l'oxyde de magnésium(MgO). Université Mohamed Boudiaf Oran, mémoire de magister, 2010.

[26] FZ. Bouchareb. Étude ab-initio des propriétés électronique de ZnO/ MgO/CdO : effet de polarisation. Université Oran, mémoire de magister, 2014.

[27] M. Labadi. Étude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires. Université Badji Mokhtar, Annaba, thèse de doctorat, 2011.

[28] R. Bahmani. Analyse par diffraction X et calcule théorique des propriétés structurales des compose organique a transfert de charge. Université de Mostaganem, thèse de doctorat, 2017.

[29] A. M. Kherrouba. Étude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition. Université Mentouri de costantine, mémoire de magister, 2016.

[30] N. Zalfa. Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nano poreux en couplant des approches quantiques et classiques. Ecole nationale supérieure de chimie de Montpellier, thèse de doctorat, 2011.

[31]] K. Daoud. Propriétés électroniques et élastiques des semi-conducteurs anorganiques. Université Ferhat abbas setif, thèse de doctorat, 2012.

[32] D. Ammi. Modélisation des propriétés structurales, électroniques et optiques des polymères conjugues PPP et PPV. Université de Tizi-Ouzou, thèse de doctorat, 2013.

[33] G. Allaire, M. Benaim. Mathématiques et applications. URL : http ://www.biblio-scientifique.net.

[34] Ch. Hajlaoui. Étude des propriétés structurales et électroniques des nano fils des semi-conducteurs III-V. Université de Tunis, thèse de doctorat, 2015.

[35] S. Chabbal. Formalisme et implémentation des gradients analytique pour les méthodes mixtes sr-DFT/ Ir-WFT et leurs applications à quelques cas critiques de la DFT. Université de toulouse, thèse de doctorat, 2010.

[36] K. Hamar. Étude «ab-initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10. Université Tizi-Ouzou, mémoire de master, 2014.

[37] M. Orio. Étude 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, thèse de doctorat, 2007. URL : https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00178652/documen (consulté le : 28 /02 /2018).

[38] I. Gerber. Description des forces de van der waals dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité par un traitement explicite des interactions de longue portée. Université Henri Poincaré, Nancy-I, thèse de doctorat, 2005.

[39] A. Bahnes. Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers. Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran, mémoire de magister, 2014.

[40] V. Trinite. Etude ab initio et simulation à l'echelle atomique des transitions de phase du titane, thèse de doctorat, 2010. URL : https ://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00002312 (consulté le : 11 /02 /2018).

[41] D. Berbouche. Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives. Université Med Khider Biskra, thèse de doctorat, 2014.

[42] E. Bremond, Ilaria ciofini and juan carlos sancho-garcía. Non-empirical double-hybrid functionals : an effective tool for chemists. Paris, France 49 (8), 2016.

[43] J. Toulouse. Introduction to density-functional theory. Université Pierre et Marie Curie et CNRS, 75005Paris, 2017. URL : http ://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/toulouse/enseignement/introduction-dft.pdf.

[44] A. Laurent. Étude de phénomènes électroniques de macromolécules à l'aide de méthodes hybrides QM-MM. Université Henri Poincaré, thèse de doctorat, 2010.

[45] H. Perron. Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO2 et de $NiFe_2O_4$, thèse de doctorat, 2007. URL : https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00179312 (consulté le : 29 /01 /2018).

[46] M. Chouchi. Promouvoir les logiciels utiles maîtrisés et economiques dans l'enseignement supérieur et la recherche. URL : https ://www.projet-plume.org/fiche/.

[47] A. Elhajji, S. Zaydoun. Cours de spectroscopie infrarouge, FSR/ Master sciences analytiques.

[48] L. Mouni. Support de cours de spectroscopie infrarouge. Université AMO de Bouira, Algérie.

[49] Chimadzu. Spectroscopie infrarouge, livre blanc, France, 2015.

[50] L. Segni. Spectromètre UV-Visible, Laboratoire de recherche génie des procédés. Université d'Ouargla, 2009.

[51] D. V. C. Youmssi. Eude du role des ions métalliques dans la formation et les propriétés mécaniques des fibres de byssus pour le développement de matériaux biomimétiques. Université du Québec à Montréal, 2016.

[52] D. Malka. Fiche technique expérimentale 6. URL : http ://www.mpsi-lycee-saint-exupery.fr.

[53] ORIGIN. URL : https ://www.originlab.com.

[54] P. Edington, Marjorfe M. Harding. The crystal structure of DL-histidine CRYSTAL. University of Edinburgh, B30 204, 1973.

[55] Chemcraft. URL : https ://www.chemcraftprog.com/download.html.

[56] S. Kumar, A. Kumar Rai, SB. Rai and Dk. Rai. Infrared and Raman spectra of Histidine : an ab initio DFT calculations of Histidine molecule and its different protonated forms. University of Banaras Hindu, 84 (5) 563-573, 2009.