REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par :

BENALI Amel

YKHELEF Karima

Thème :

Spectroscopie vibrationnelle et propriétés optiques du D-fructose

Soutenu le : **25/09/2020** devant le jury composé de :

Dr. Dehbaoui Mourad	**MCB**	**Université de Médéa**	**Président**
Dr. Sebbar Djamel	**MCB**	**Université de Médéa**	**Examinateur**
Dr. Kheroubi Boumediene	**MCB**	**Université de Médéa**	**Examinateur**
Dr. Boukaoud Abdelali	**MCB**	**Université de Médéa**	**Encadreur**

Année universitaire : 2019 \ 2020

Abstract

DFT calculations were used to study the structural, vibrational and optical properties of D-fructose($C_6H_{12}O_6$) . The calculations were carried out with the GGA approximation and the PBE functional. All of these properties have been studied using the solid state model. The vibrational and optical properties have also been studied experimentally using IR and UV-Visible spectroscopic techniques.

Keywords : D-fructos, UV-Vis spectroscopy, IR spectroscopy, DFT calculations.

Résumé

Des calculs DFT ont été utilisés pour étudier les propriétés structurales, vibrationnelles et optiques du D-fructose ($C_6H_{12}O_6$). Les calculs ont été réalisés avec l'approximation GGA et la fonctionnelle PBE. Toutes ces propriétés ont été étudiées en utilisant le modèle de l'état solide. Les propriétés vibrationnelles et optiques ont également été étudiées expérimentalement en utilisant les techniques spectroscopiques IR et UV-visible.

mots clés : D-fructose, spectroscopie UV-Visible, spectroscopie IR, Calculs DFT.

ملخص

تم استخدام حسابات DFT لدراسة الخصائص الهيكلية والاهتزازية والبصرية للفركتوز ($C_6H_{12}O_6$). تم إجراء الحسابات بتقريب GGA ووظيفة PBE. تمت دراسة كل هذه الخصائص باستخدام نموذج الحالة الصلبة. كماتمت دراسة الخصائص الاهتزازية والبصرية تجريبياً باستخدام تقنيات الأشعة تحت الحمراء والطيفية المرئية للأشعة فوق البنفسجية.

كلمات مفتاحية $D-fructose$ ،حسابات نظرية وظيفة الكثافة (DFT) التحليل الطيفي للاشعة فوق البنفسجية المرئية ، التحليل الطيفي للاشعة تحت الحمراء.

Dédicace

Karima

Je dédie ce modeste travail

A mon cher père, que dieu ait pitié de lui, et je demande à dieu à cette occasion de le couvrir de sa vaste miséricorde l'accueillir en son vaste paradis

A ma mère fatma qui m'a aidé toute ma vie, en particulier dans ma carrière scolaire, et je prie dieu pour elle pour une longue vie et une santé durable.

A mes sœurs (hakima et hayat) .

A tous mes amis.

la promotion Master physique de matériaux.

Dédicace

Amel

Je dédie ce modeste travail

A mon père.

Ma très chère mère.

A toute ma famille.

A tous mes amis.

A tous ceux que j'aime.

Remerciement

D'abord , je remercie dieu tout-puissant pour mon succès pour atteindre ce stade.

Prends ça de cette occasion pour adresser mes remerciements à tous mes professeurs de la première année de mon école primaire a la deuxième année de master

Un merci spécial au ***Dr.Boukaoud*** *, d'avoir accepté encadrer ce travail et pour toutes les explications et la disponibilité .*

Nos remerciements vont également au responsable de laboratoire du hall technologique de l'université de Médéa ***DR Chiba Younes***

je remercie les membres du ***jury*** *d'avoir accepté examiner et juger notre travail.*

Un merci spécial à l'ingénieur du laboratoire informatique pour nous avoir aidés à télécharger les programmes.

Enfin, un merci spécial à tous ceux qui ont aidé de loin ou de près Pour faire ce travail.

Table des matières

Introduction **1**
Introduction générale . . . 1

Bibliographie . . . 2

I Généralités sur les propriétés optiques, électroniques et vibrationnelles des matériaux **3**

I.1 Introduction . . . 3

I.2 Propriétés optiques d'un matériau . . . 3
I.2.1 Polarisation, indice de réfraction d'un milieu . . . 3
I.2.2 Interaction matériau-lumière . . . 5

I.3 Techniques d'analyses spectroscopiques . . . 6
I.3.1 Le rayonnement électromagnétique . . . 6
I.3.1.1 Caractéristique d'un rayonnement électromagnétique . . . 6
I.3.1.2 Le spectre électromagnétique . . . 6
I.3.2 Notion absorption et transmission . . . 7
I.3.3 Loi de Beer-Lambert . . . 7

I.4 Spectroscopie UV-Visible . . . 8
I.4.1 Principe de spectroscopie UV-Visible . . . 8
I.4.1.1 Transitions électroniques . . . 8
I.4.1.2 Le spectre UV-Visible . . . 9

I.5 Spectroscopie IR . . . 9
I.5.1 Principe de spectroscopie IR . . . 9
I.5.1.1 Modes de vibrations moléculaires . . . 10
I.5.1.2 Spectres IR . . . 10

I.6 Conclusion . . . 11
Bibliographie . . . 11

II Techniques expérimentale **14**

II.1 Introduction . . . 14

II.2 Spectroscopie IR . . . 14
II.2.1 Composition du spectromètre . . . 14
II.2.2 Préparation de l'échantillon . . . 14

II.2.3 Le principe de fonctionnement de FTIR : . . . 15
II.2.4 Avantage . . . 15
II.2.5 Inconvénient . . . 16
II.2.6 Appareillage . . . 16
II.2.6.1 Produits chimiques . . . 16
II.2.6.2 Matériels utilisés . . . 17
II.2.6.3 Protocole expérimental . . . 17

II.3 Spectroscopie UV-Visible . . . 18
II.3.1 spectrophotomètre . . . 18
II.3.2 Description du spectrophotomètre . . . 19
II.3.2.1 Les conditions expérimentales . . . 20
II.3.2.2 Matériels utilisés . . . 20
II.3.2.3 Méthodes de préparation de la solution . . . 21

II.4 Conclusion . . . 21
Bibliographie . . . 21

III Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 23

III.1 Introduction . . . 23

III.2 Équation de Schrödinger . . . 23

III.3 Approximation de Born-Oppenheimer . . . 24

III.4 L'approche de Hartree . . . 25

III.5 Approximation de Hartree-Fock . . . 25

III.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . 26
III.6.1 La densité électronique . . . 26
III.6.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . 26
III.6.2.1 Premier Théorème . . . 26
III.6.2.2 Second Théorème . . . 26
III.6.3 Les équations de Khon et Sham . . . 27
III.6.4 Approximation de la densité locale (LDA) . . . 27
III.6.5 Approximation de la densité locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation) . . . 28
III.6.6 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) : Generalized Gradient Approximation . . . 28
III.6.7 Logicielle utilisé . . . 28

III.7 Conclusion . . . 29
Bibliographie . . . 29

IV Résultats et discussion 31

IV.1 Introduction . . . 31

IV.2 Optimisation géométrique . . . 31

IV.3 Calcul dans l'état solid . . . 32

IV.4 Comparaison entre les résultats des calculs DFT et les résultats obtenus par diffraction des neutrons . . . 33

IV.5 Propriétés vibrationnelles de D-fructose . . . 35
IV.5.1 Spectre IR expérimental de D-fructose . . . 35
IV.5.2 Attribution des modes de vibration . . . 36

IV.6 Propriétés électroniques du D-fructose . . . 37

IV.7 Propriétés optiques . . . 37
IV.7.1 Constante diélectrique . . . 37

IV.8 Conclusion . . . 38

Bibliographie . . . 40

Conclusion **41**
Conclusion générale . . . 41

Table des figures

I.1 Schéma de phénomène de réfraction . . . 5
I.2 Spectre électromagnétique . . . 6
I.3 Faisceau incident I_0 et faisceau transmis I . . . 7
I.4 Transition électronique . . . 8
I.5 Spectre UV Visible . . . 9
I.6 Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations . . . 10
I.7 Modes de vibrations moléculaires des molécules H_2O et CH2 . . . 10
I.8 Spectre IR de Pentan-2-ol . . . 11

II.1 Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF. . . . 14
II.2 Schéma représentant le principe de FTIR . . . 15
II.3 Schéma montrant les étapes de l'obtention d'un spectre IRTF. . . . 15
II.4 Spectromètre FTIR de type SHIMADZU -8400 . . . 16
II.5 Produits utilisés : (1) Fructose(2) Bromure de potassium . . . 16
II.6 Matériels utilisés . . . 17
II.7 Pesée des produits . . . 17
II.8 Préparation de pastille . . . 18
II.9 Les étapes suivies pour la mesure du spectre IR . . . 18
II.10 Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible . . . 19
II.11 Spectrophotomètre UV-Visible (UV mini-1240) . . . 19
II.12 Matériels utilisés . . . 20

IV.1 Structure moléculaire de fructose obtenue par la diffraction des neutrons . . . 32
IV.2 Maille cristalline de D-fructose optimisée à l'état solide par CASTEP . . . 32
IV.3 Spectre IR du D-fructose . . . 35
IV.4 Mode d'élongation O-H . . . 36
IV.5 Mode d'élongation C-H . . . 37
IV.6 Spectre UV-Visible expérimental du D-fructose . . . 37
IV.7 Variation de ε_1 . . . 38
IV.8 Variation de ε_2 . . . 38

Liste des tableaux

II.1 Les caractéristiques de Spectrophotomètre UV-Visible de type UV mini-1240 20

IV.1 Données cristallographiques de fructose 31
IV.2 Paramètres cristallographiques calculés et observés 33
IV.3 Les distances interatomiques calculées et obtenues expérimentalement 33
IV.4 Les angle de liaison calculées expérimentalement 34
IV.5 Angles de torsion calculés et obtenus expérimentalement 35
IV.6 Fréquences des vibrations expérimentales de D-fructose avec leur attribution 36

Introduction *i.*

Introduction générale

Les glucides sont les molécules organiques les plus abondantes dans la nature [1]. Ces molécules sont considérées comme les éléments de base pour la consommation et le stockage d'énergie pour l'homme [2].

Le fructose ou sucre de fruit est un membre de la famille des glucides, il est composé de six atomes de carbones. La formule chimique de la molécule de fructose est $C_6H_{12}O_6$, elle possède un groupement cétone en position 2 de la molécule[3].

Le fructose peut être trouvé dans les fruits comme dans les légumes avec différentes concentrations : fruits frais(pomme 29g/l, orange 3g/l), légumes (carotte 1g/l,courgette 1g/l) [4].

Le fructose possède de nombreux avantages qui l'ont rendu utilisable par l'homme.Il est plus soluble que le glucose, ce qui rend le fructose très utile dans l'élaboration des sucreries et des pâtisseries industrielles [5].

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, optiques et vibrationnelles de cette importante molécule en utilisant deux techniques de caractérisation l'UV-Visible et l'IR d'une part, et les calculs DFT de l'autre part.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons les notions théoriques de base concernant la spectroscopie IR, la spectroscopie UV-Visible et les propriétés optique des matériaux.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les approximations utilisées dans les calculs DFT afin de déterminer les différentes propriétés de la molécule du D-fructose.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des protocoles expérimentaux, les produits utilisés et les méthodes de caractérisation.

Dans le quatrième chapitre nous exposerons nos résultats théoriques et expérimentaux ainsi que leurs analyses.

Bibliographie

[1] R .Tester, J Karkalas . Carbohydrates : Classification and properties , Encyclopédieaof Food Sciences and Nutrition, 2, (2003), 862-875.

[2] C. Stylianopoulos . Carbohydrates : Chemistry of classification, Encyclopedia of Human Nutrition 2, (2005) , 303-309 .

[3] A. Gninou , La Consommation du Fructose vers le Syndrome Métabolique : Bénéfique ou Délétère , Thèse de doctorat, Université de Aix Marseille , 2017.

[4] Food intolérance diagnostic. [en line] disponible sur http ://foodintolerances.org/fr/teneur-des-aliments-en-fructose .

[5] Hallfrisch J. Metaboliceffects of dietary fructose. FASEB Journal, 4, (1990), 2652-2620.

Chapitre I

Généralités sur les propriétés optiques, électroniques et vibrationnelles des matériaux

I.1 Introduction

Ce chapitre sera consacré à donner les notions théoriques de base afin de comprendre les propriétés optiques, électroniques et vibrationnelles des matériaux. Ces propriétés seront étudiées dans le cas d'un matériau moléculaire qui est le Fructose (voir chapitre 4).

I.2 Propriétés optiques d'un matériau

L'étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission...) a été prouvée pour être un outil puissant pour la compréhension de la structure électronique et atomique des matériaux [1]. L'échange d'énergie entre la matière et l'onde électromagnétique peut être donné par la relation :

$$h\nu = \frac{hc_0}{\lambda} \tag{I.1}$$

E : l'énergie du photon (en joule).
h : la constante de Planck.
ν : la fréquence (en hertz) de l'onde électromagnétique associée au photon considéré.
c_0 : la célérité de la lumière dans le vide.
λ : la longueur d'onde

I.2.1 Polarisation, indice de réfraction d'un milieu

La matière se polarise sous l'excitation d'un champ électrique, la polarisation induite p par le champ s'exprime par la formule :

$$\vec{P} = \alpha\vec{E} \tag{I.2}$$

$\vec{P}$: polarisation induite.
α : polarisabilité microscopique.
$\vec{E}$: champ électrique.
- La relation (I.2) traduit le déplacement en sens inverse des charges positives et négatives d'un atome ou d'une molécule de symétrie sphérique sous l'action d'un champ électrique [1] [2].

- Un milieu condensé contient un grand nombre de molécules est décrit comme une distribution volumique d'entités microscopiques tel que :

$$\vec{P} = \sum_i \vec{P}_i \tag{I.3}$$

Ainsi, à l'échelle macroscopique, la polarisation induite dans un milieu traversé par une onde est définie comme :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{[1]} \vec{E} \tag{I.4}$$

Avec :
ε_0 : permittivité du vide.
$\chi^{[1]}$: susceptibilité diélectrique d'ordre 1.
$\vec{E}$: champ électrique.
L'induction électrique $\vec{D}$ d'un milieu , également appelée vecteur déplacement électrique, est reliée au champ électrique par la relation :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \tag{I.5}$$

Soit :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{[1]} \vec{E} \tag{I.6}$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi^{[1]}) \vec{E} \tag{I.7}$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + \varepsilon \vec{E} \tag{I.8}$$

Avec :

$$\varepsilon_r = 1 + \chi^{[1])} \tag{I.9}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r \tag{I.10}$$

Cette relation révèle la relation implicite entre le battement temporel de l'onde et sa propagation dans l'espace

.

ε_r : la permittivité diélectrique relative
ε : la permittivité absolue du milieu.
L'indice de réfraction n d'un milieu est relié à la vitesse de la propagation de l'onde lumineuse dans ce milieu par rapport à la célérité de la lumière dans le vide. D'après les équations de Maxwell [1-2] et pour un milieu transparent, l'indice de réfraction peut être relié aux paramètres précédents avec la relation suivante :

$$\varepsilon_r = 1 + \chi^{[1]} = n^2 \rightarrow n = \sqrt{\varepsilon_r} \tag{I.11}$$

I.2.2 Interaction matériau-lumière

L'interaction des photons avec la structure électronique ou cristalline d'un matériau entraîne un certain nombre de phénomènes :

- Réfraction : c'est la déviation de l'onde en fonction de l'indice de réfraction des milieux (Figure I.1) [3].

$$\frac{n}{n'} = \frac{\sin i_2}{\sin i_1} \tag{I.12}$$

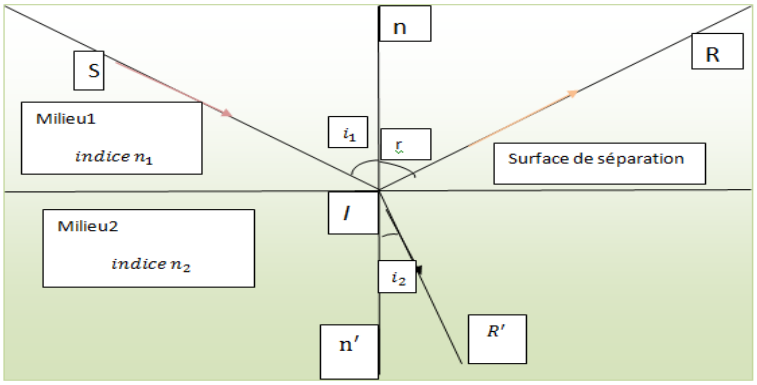


FIGURE I.1: Schéma de phénomène de réfraction

- L'absorption : (Loi de Bouguer) la fraction du faisceau absorbé est liée à l'épaisseur des matériaux et à la manière dont les photons interagissent avec la structure du matériau.

$$I = I_0 \exp -\alpha x \tag{I.13}$$

- Réflexion : la réflectivité est définie comme une fraction de la lumière réfléchie sur une interface alors il y'a des photons d'énergie identique sont immédiatement émis par le matériau.

$$R = \frac{I_r}{I_0} \tag{I.14}$$

- Transmission : les photons ne peuvent pas interagir avec la structure du matériau .

L'intensité totale de la lumière incidente frappant une surface est égale à la somme des intensités absorbées, réfléchies et transmises, dans tout moment d'interaction de la lumière avec un matériau, c'est-à-dire :

$$I_0 = I_A + I_R + I_T \tag{I.15}$$

I_0 : l'intensité totale.
I_A : l'intensité absorbée
I_R : l'intensité réfléchie
I_T : l'intensité transmise
Les matériaux non métalliques se composent de diverses bandes d'énergie structures. Ainsi, les quatre phénomènes optiques sont importants .

I.3 Techniques d'analyses spectroscopiques

I.3.1 Le rayonnement électromagnétique

Un rayonnement électromagnétique est une forme d'énergie constituée d'un champ magnétique et d'un champ électrique [4].

I.3.1.1 Caractéristique d'un rayonnement électromagnétique

Les caractéristiques d'un rayonnement sont [5] :

- La longueur d'onde (λ) **:** la longueur d'onde λ correspond à la distance parcourue pendant un cycle en (nm) Où ($A°$) [5] [6].

- Le nombre d'onde $\overline{\nu}$ **:** le nombre d'onde par unité de longueur en cm^{-1}.

- La fréquence(ν) **:** le nombre de vibrations par unité de temps. Hertz (HZ)

.

Ces caractéristiques sont liées entre eux par les relations suivantes :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{1}{\overline{\nu}} \tag{I.16}$$

ν : nombre de vibrations par unité de temps Hertz (HZ).

$\hat{\nu}$: nombre d'onde.

La fréquence est liée à son énergie par la formule :

$$E = h\nu \tag{I.17}$$

h : constante de Planck : $= 6,62410^{-34} j.s^{-1}$ [7]

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \tag{I.18}$$

I.3.1.2 Le spectre électromagnétique

Le spectre électromagnétique est un classement des ondes électromagnétiques en fonction de leurs fréquences ou de leurs longueurs d'onde. Dans le schéma présenté dans la figure (I.2) [8], on remarque que chaque spectroscopie est caractérisé par une gamme de fréquences [9]

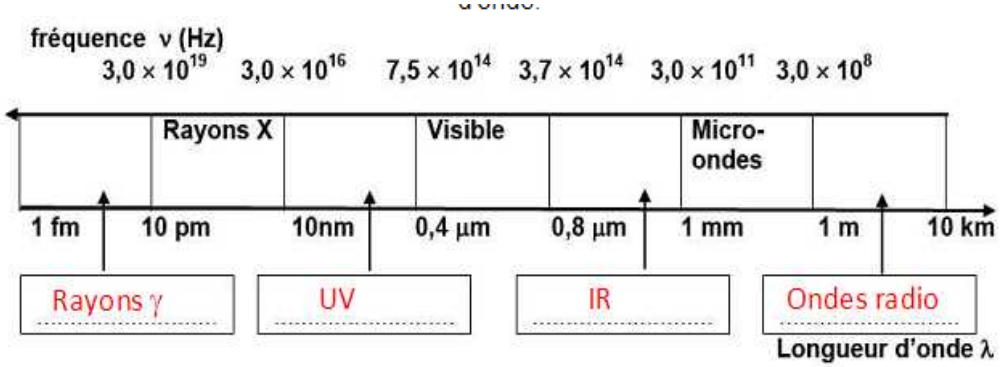


FIGURE I.2: Spectre électromagnétique

I.3.2 Notion absorption et transmission

Lorsque un faisceau d'intensité I travers une cuve contenant une solution une partie de ce faisceau est absorbée, tandis que le reste est transmis [5] (voir la figure I.3).

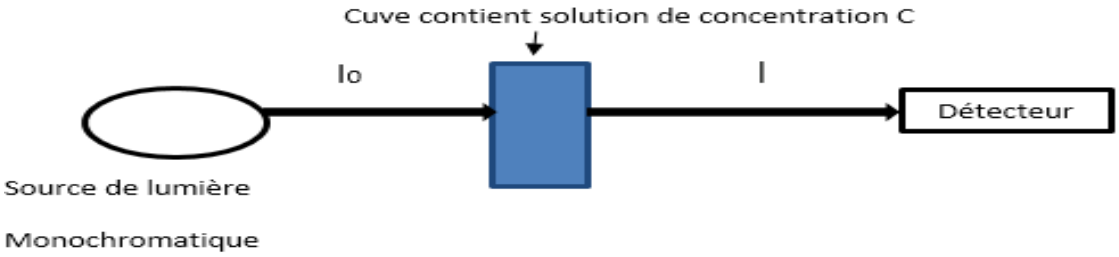


FIGURE I.3: Faisceau incident I_0 et faisceau transmis I

- Absorbance (A) : est la mesure quantitative de l'absorption d'une radiation UV-visible à une longeure d'onde est éxprimée par :

$$(A) = \log \frac{I}{I_0} \tag{I.19}$$

- Transmittance (T) : est la mesure quantitative de le transmittance d'une radiation UV visible à une longueur d'onde donnée par un composé

$$T = \frac{I}{I_0} 100 \tag{I.20}$$

I_0 : est l'intensité incidente de la lumière sur l'échantillon.
I : est l'intensité sortante de l'échantillon [10].

I.3.3 Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer–Lambert est une loi qui donne une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espaces absorbantes [11] :

$$A(\lambda) = -\log(\frac{I}{I_0}) = \varepsilon(\lambda).l.c \tag{I.21}$$

$(\frac{I}{I_0})$: la transmittance de la solution.
A : l'absorbance à une longueur d'onde λ en unité arbitraire.
$\varepsilon(\lambda)$: le coefficient d'extinction molaire. Exprimé en L.mol^{-1}.cm^{-1}. Il est dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température.
l : la longueur du trajet optique en cm. [12]
La loi de Beer –Lambert ne s'applique que dans les cas suivants :
- Lumière monochromatique
- Faible concentration.
- Absence de fluorescence .
- La substance ne doit pas donner lieu à des réactions chimiques sous l'effet du rayonnement incident.
- La substance ne doit pas donner lieu à des associations variables avec le solvant [13].

I.4 Spectroscopie UV-Visible

La spectrométrie UV-Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière dans gamme 10-800 nm [4] [7]. Dans ce domaine , les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir à une ou plusieurs transitions électroniques. L'échantillon analysé est souvent en solution, mais il peut également être en phase gazeuse et à l'état solide [14].

- La région de UV-Visible est devise on trois région comme suit :

- Visible : 800 nm (rouge) - 400 nm.
- UV-porches : 400 nm - 200 nm.
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm. [15]

I.4.1 Principe de spectroscopie UV-Visible

Les photons de ce domaine mettent en jeu des énergies de l'ordre de centaine de kJ . Ces énergies sont susceptibles de provoquer des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires (OM) (le passage d'un électron d'une orbitale d'énergie E_1 à une orbitale d'énergie E_2 plus élevée[10] [16].

I.4.1.1 Transitions électroniques

Lorsqu'un électron absorbe un photon dans le domaine d'UV-Visible, il va faire une transition d'une orbitales moléculaires liantes et non liantes remplies, vers des orbitales moléculaires antis liantes non remplies à condition que ces transitions provoquent une variation du moment dipolaire électrique [4] .

- Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$: On observe ce type de transition dans UV lointain quand $\lambda_{max} < 150nm$.

- Transition $n \rightarrow \sigma^*$: On observe ce type de transition dans l'intervalle de longeur d'onde λ_{max} [150-250] et dans intensite moyenne $50 < \varepsilon < 200$ L.$mol^{-1}.cm^{-1}$.

- Transition $\pi \rightarrow \pi*$ Cette transition appartient quand$\lambda_{max} > 190nm$ ($> 400nm$ pour système très conjugués), et dans forte intensité $1000 < \varepsilon < 10000$ L.$mol^{-1}.cm^{-1}$.

- Transition $n \rightarrow \pi^*$ Cette transition appartient quand $\lambda_{max} > 190nm$ et dans faible intensité $10 < \varepsilon < 100$ [17]

- Transition $d \rightarrow d$ Elles sont rencontrées dans nombreux sels inorganiques et elle sont responsable à la coloration (Figure I.4) [17] [18].

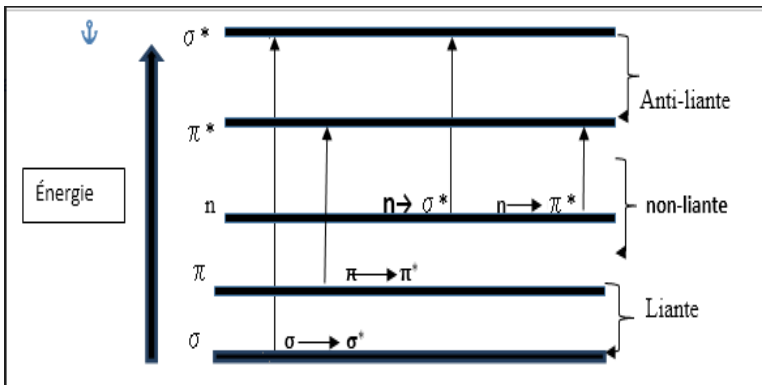


FIGURE I.4: Transition électronique

I.4.1.2 Le spectre UV-Visible

Le spectre UV -Visible d'une molécule se définit comme la variation de l'absorbance en fonction des différentes longueurs d'onde (Figure I.5) [5] [19].

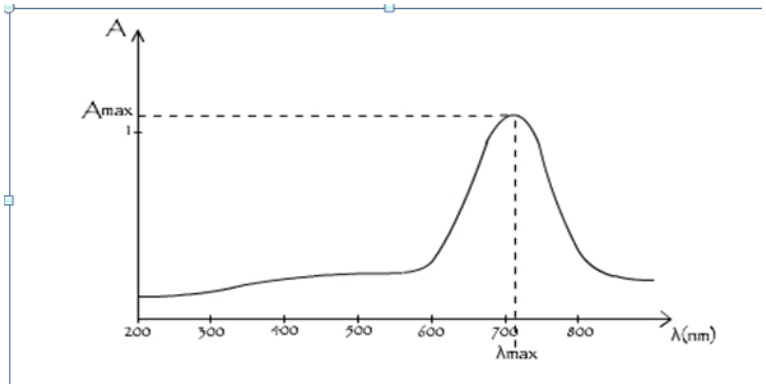


FIGURE I.5: Spectre UV Visible

Dans ce spectre, nous nous intéressons à la longueur d'onde qui correspond la plus grande absorption. Cette longueur d'onde possède une énergie identique à celle qui provoque la transition [4].

I.5 Spectroscopie IR

La spectroscopie IR est une technique d'analyse utilisée pour la caractérisation des groupements fonctionnels dans les molécules , pour connaitre les structures de certaines molécules simples [20]. La détermination de la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon est principalement basée sur cette spectroscopie.

La région de IR est devise en trois région :

- IR Proche 0.8-2.5 μm, [13300-4000] cm^{-1}.
- IR-moyen 2,5-25 μm,[4000-400]cm^{-1}.
- IR-lointain 25-1000 μm ,[400-10] cm^{-1}.

La gamme de nombres d'onde généralement utilisée en IR est de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}(soit des longueurs d'onde de 2.5 μm à 25 μm) [4].

I.5.1 Principe de spectroscopie IR

Comme mentionné ci-dessus, la majorité des applications d'IR se situe entre 2,5 et 25 μm soit en nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ce qui correspond à des énergies situées autour de $30 kj.mol^{-1}$. Une telle énergie reste insuffisante pour provoquer des transitions électroniques comme en UV-Visible. Cette énergie va agir plutôt sur la vibration et la rotation des molécules (Figure I.6) [7] [21].

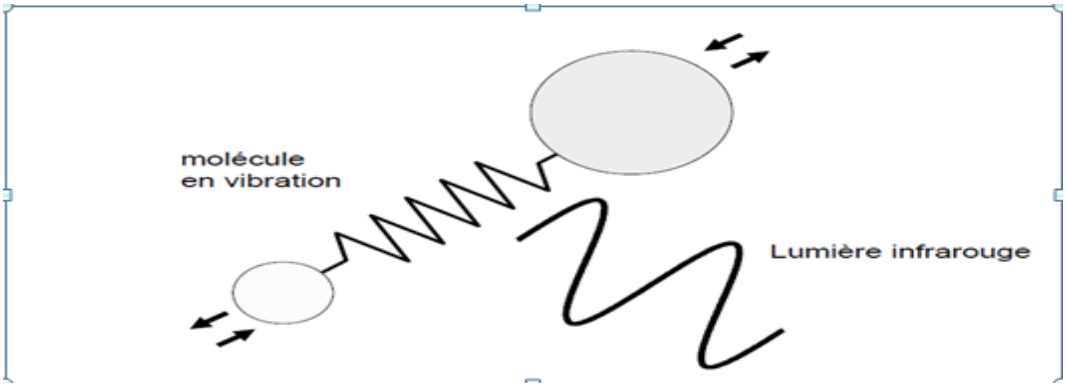


FIGURE I.6: Vibration d'une molécule sous l'effet des radiations

I.5.1.1 Modes de vibrations moléculaires

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types Principaux de vibrations atomiques : vibration de valence ou d'élongation ou vibration de déformation angulaire [22].

- Vibration de valence ou "stretching" : Vibrations au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de liaison [22]. Ce mode de vibration peut être symétrique ou asymétrique :

a. Vibration symétrique : C'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.

b. Vibration asymétrique : C'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule [12]

- Vibrations de déformation angulaire : Vibrations au cours des quelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie (Figure I.7). On distingue [23] [12].

- Vibration dans le plan.
- Vibration hors du plan

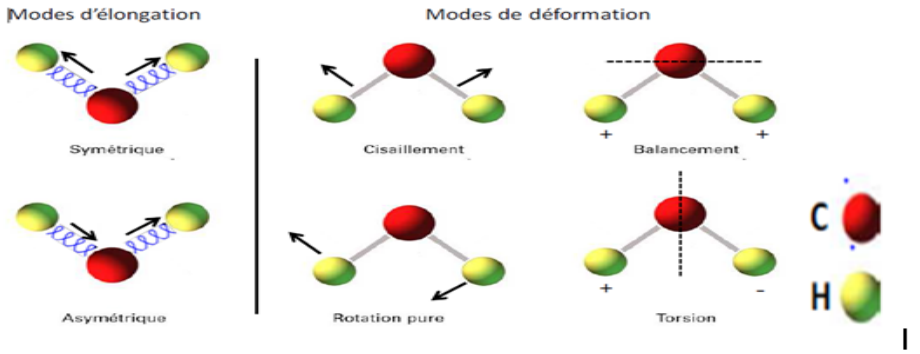


FIGURE I.7: Modes de vibrations moléculaires des molécules H_2O et CH2

Remarque :

- Les vibrations d'élongation se produisent à des nombres d'onde élevés.
- Les vibrations de déformation sont observées vers les faibles nombre d'onde [7].

I.5.1.2 Spectres IR

Généralement, le spectre infrarouge d'une molécule est défini comme un changement de la transmittance (%T) en fonction de différents nombre d'ondes en cm^{-1}[3]. Mais on peut aussi le convertir en utilisant l'absorbance A (Figure I.8) [24].

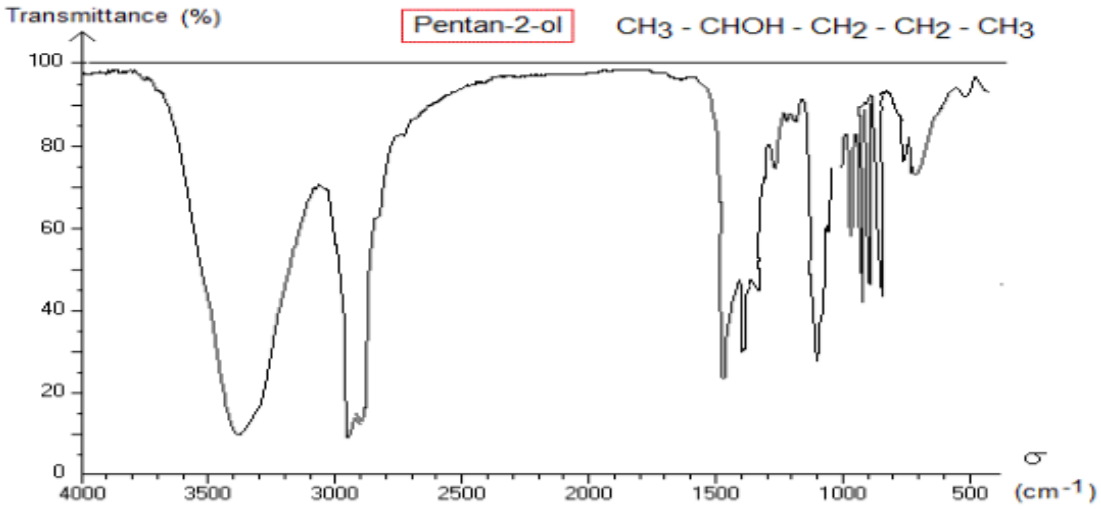


FIGURE I.8: Spectre IR de Pentan-2-ol

Un spectre IR est constitué de deux grandes régions :

- La région 4000-1300 cm^{-1} : Cette région appelée région des groupes fonctionnels, les bandes d'élongations caractéristiques des groupes fonctionnels se situent dans ce domaine : O-H (3500 cm^{-1}), C=O(1700cm^{-1}).

- La région 900-650 cm^{-1} : Cette région caractérise le squelette de la molécule, les composés aromatiques montrent des bandes intenses dans cette région.

- La région intermédiaire 1300-900 cm^{-1} : Cette région appelée région de l'empreinte digitale : L'absorption dans cette zone est très complexe avec des bandes issues d'interactions vibratoires. Cette zone est unique pour chaque espèce moléculaire [7].

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions de base concernant les propriétés optiques, électroniques et vibrationnelles des matériaux moléculaires. Cette partie théorique nous sera utile pour étudier les propriétés pour la molécule du D-fructose.

Bibliographie

[1] F. Refice . Étude théorique des propriétés électroniques optiques et diélectriques des alliage semiconducteurs . Mémoire de master .Université Mohamed Boudiaf de M'Sila, 2017.

[2] N. Normen. Axelerod. Optical properties of dielectric films.The electrochemical society, 1968.

[3] Cours chapitre $N°17$.Optical properties module-17.URL :
https ://nptel.ac.in/content/storage2/courses/112108150/pdf/PPTs/MTS-17.

[4] A. El Hajji. Coure techniques spectroscopiques d'Analyse.

[5] A.Gandon. Dévloppement de méthode d'analyses permettent de screening de molécules Pharmaceutique à l'aide du Sirius $T3^R$ détermination de constante d'acidité de molécules ionisables par spectrométrie UV-Visible et par l'analyse des composantes principales. thése de doctorat. Université de Limoges, 2014.

[6] A . Traore. Mise au point de méthodes d'identification et de dosage des medicaments antirètroviraux utilises au mali. Thèse de doctorat. Université de Bamako, 2004.

[7] S. Belaid , Coure méthodes spectroscopiques d'analyse physico-chimiques.

[8] Forces centrales,satellite, filtres,lunette de Galilée ,[en line] disponible sur URL :
http ://www.chimix.com/an17/concours17/itpe1.html.

[9] Spectre électromagnétique, [en line] disponible sur :
https ://fr.wikipedia.org/wiki/Spectre électromagnétique

[10] P. Jean Nicoud . Coure chimie organique avancée. Principes de spectroscopie UV-Visible ,Université de Strasbourg.

[11] H. Ibrahim , Y.Ouzine. Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym, Mémoire de master . Université A.Mira de Bejaia, 2014.

[12] 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. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne-Ardenne , 2013.

[13] R. Lafont . Coure techniques spectroscopiques.Méthodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules, Universite Pierre et Marie Curie - UFR de Biologie.

[14] R.Messadia . Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co-précipitation. Application à la photo dégradation de méthyle oorange . Mémoire de master. Université Badji Mokhtar-de Annaba, 2018.

[15] K. Baha, K. Madadi. Etude expérimentale et théorique des propriétés électroniques et vibrationnelles du DL-tyrosine et du DL-tryptophane. Université de Médéa, 2017.

[16] P.Chaquin. Transitions électroniques spectroscopie UV-Visible. Laboratoire de chimie théorique.

[17] P.Franck Denat, Coure spectroscopie UV-Visible.

[18] F. Rouessac, A. Rouessac. Analyse chimique 6^e ed. Paris, 2004.

[19] Yann. Tout savoir sur le spectre ultraviolet-visible, [en line] disponible sur : https ://www.superprof.fr/ ressources/scolaire/physique-chimie/terminale-s/ la-spectroscopie/ spectrometrie-ultraviolet-visible.html.

[20] K. Nakamoto . Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A : Theory and Applications in Inorganic Chemistry , 6^e ed , USA, (2009). p 5.

[21] D. Bertrand. Chimiomètrie, Bioinformatique : la spectroscopie infrarouge. INRA, Nantes , (2008), p 7.

[22] J.Bonardet, J. Fraissard . L'indispensable en liaisons chimiques, 2003.

[23] M. Skrabal, Spectroscopy : An interdisciplinary integral description of spectroscopy from UV to NMRVdf Hochschulverlag AG an der ETH ZürichAG .

[24] Cours Spectre infrarouge [en lien] disponible sur URL : http ://physique.chimie.pagesperso-orange.fr/TS 2012/T S 7D EXERCICES.htm

Chapitre II

Techniques expérimentale

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de toutes les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de notre échantillon. Une partie importante est réservée à la présentation des instruments ainsi que les produits que nous avons utilisés le long de ce travail.

II.2 Spectroscopie IR

Cette technique est utilisée après la préparation des échantillons. Son principe est basé sur l'interféromètre élaboré par Albert Abraham Michelson [1] [2].

II.2.1 Composition du spectromètre

Le spectromètre à transformée de Fourier est composé des éléments suivants (voir figure II.1) [3] :
- Une source lumineuse poly-chromatique.
- Un interféromètre (interféromètre de Michelson).
- Un détecteur ou capteur photosensible.
- Un convertisseur analogique numérique.

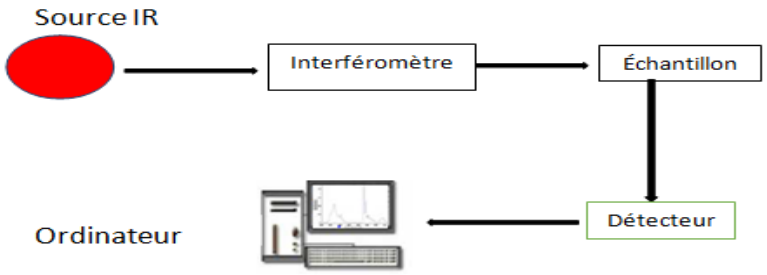


FIGURE II.1: Schéma représentant les principaux éléments d'un spectromètre IRTF.

II.2.2 Préparation de l'échantillon

On peut enregistrer le spectre d'un échantillon à l'état gazeux, liquide ou solide.
- Si l'échantillon est à l'état gazeux, on utilise des cellules spéciales, mais n'est pas en verre car le verre n'est pas transparent aux radiations infrarouges.

- Si l'échantillon est à l'état liquide, un film peut être déposé entre deux pastilles de KBr ou de NaCl. On peut utiliser une faible quantité de l'échantillon diluée dans des solvants comme l'acétone.
- Si l'échantillon est solide comme dans notre cas, il est broyé avec du bromure de potassium KBr et comprimé en pastille par une pression hydraulique[4].

Remarques :

- On utilise le KBr car il n'absorbe pas dans le domaine infrarouge [5]
- Il faut que l'échantillon étudié soit bien sec, car les molécules d'eau absorbent beaucoup[4].

II.2.3 Le principe de fonctionnement de FTIR :

Le principe de fonctionnement du spectromètre IR est schématisé dans la figure (II.2)[3].

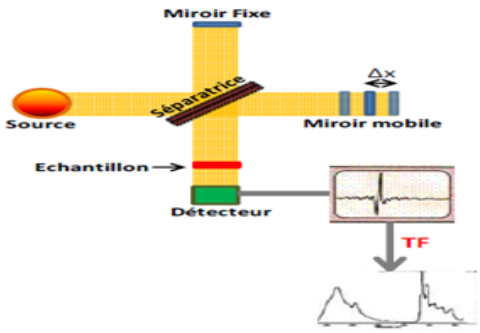


FIGURE II.2: Schéma représentant le principe de FTIR

Le rayon infrarouge est envoyé de la source infrarouge poly chromatique à l'interféromètre de Michelson (séparatrice). Ce dernier divisera le faisceau en deux parties (idéalement équivalentes [5]), une partie sera envoyée au miroir fixe et l'autre sera envoyée au miroir mobile. Les deux faisceaux seront ensuite regroupés et passent à travers l'échantillon qui absorbe dans différente longueurs d'ondes. Les intensités détectées par le détecteur sont ensuite converties par une transformation mathématique appelée transformée de Fourier (TF), à un spectre infrarouge, donnant l'absorbance (A) ou la transmittance (T) en fonction de nombre d'onde [3]. Un spectre infrarouge est obtenu selon les étapes illustrées dans la figure(II.3) suivante :

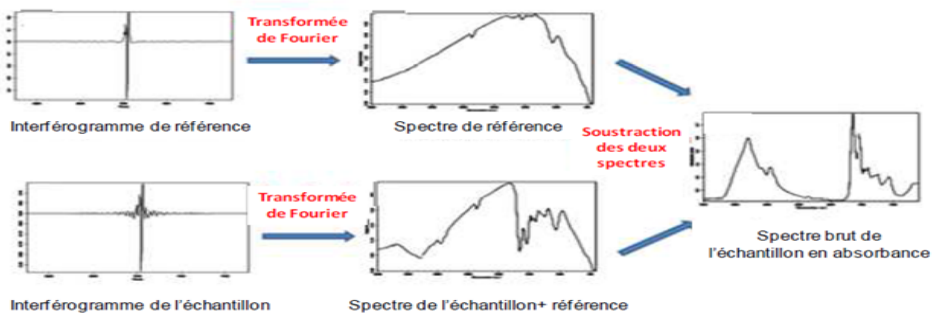


FIGURE II.3: Schéma montrant les étapes de l'obtention d'un spectre IRTF.

II.2.4 Avantage

— Rapidité de l'analyse : 30 secondes par échantillon.
— la préparation de l'échantillon n'est pas compliquée.
— Toutes les fréquences de la source infrarouge sont traitées ensemble sans sélection préalable.

II.2.5 Inconvénient

— La taille des particules ainsi que l'orientation influent sur les spectres
— Manque de bibliothèques de spectres diversifiés.
— Généralement, cette technique est une technique d'analyse destructive (on ne peut pas récupérer l'échantillon)[7].

II.2.6 Appareillage

Pour l'étude des propriétés optiques et vibrationnelle du fructose, nous avons fait une analyse de spectre enregistré dans un spectromètre infrarouge à transforme de Fourier de type SHIMADZU-8400 (Figure II.4) à la température ambiante. La résolution spectrale *est de l'ordre de* 2 cm^{-1} et la gamme d'étude est 4000 à 400 cm^{-1} [8]

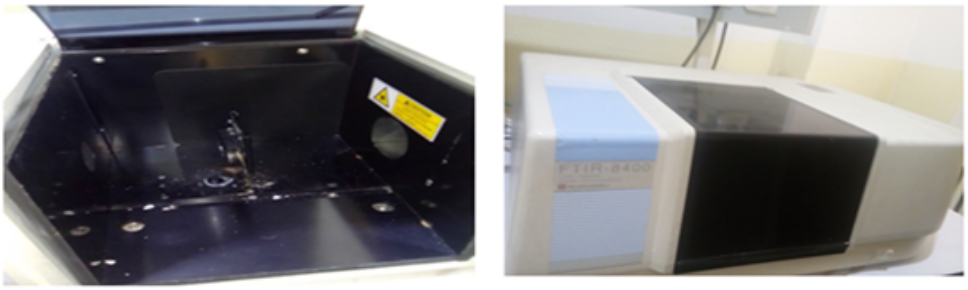


FIGURE II.4: Spectromètre FTIR de type SHIMADZU -8400

II.2.6.1 Produits chimiques

Dans cette partie, nous avons utilisé les produits suivants (Figure II.5) :
- le fructose$C_6H_{12}O_6$, sa masse molaire est 180.1559 ± 0.0074 g/mol [C 40%, H 6.71%, O 53.29%).
- le bromure de potassium(KBr), sa masse molaire est 119.002± 0.001 g/mol [Br 67.14%, K 32.86%].[9]

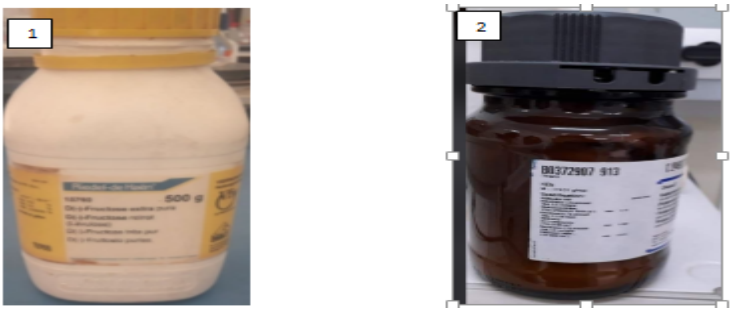


FIGURE II.5: Produits utilisés : (1) Fructose(2) Bromure de potassium

II.2.6.2 Matériels utilisés

- Les équipements utilisés dans notre étude sont représentés dans la figure (II.6)

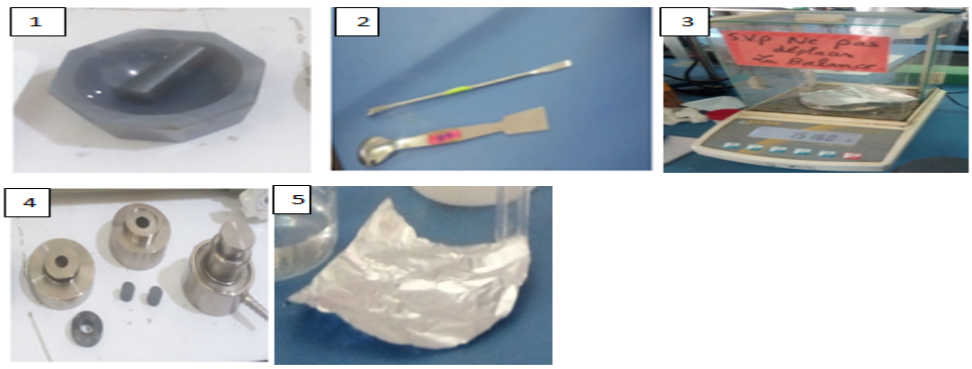


FIGURE II.6: Matériels utilisés

1. mortier
2. spatule
3. Balance électronique
4. moules de pastillage
5. papier aluminium

II.2.6.3 Protocole expérimental

Le protocole expérimental suivi dans notre travail peut être résumé comme suit :

- Premier étapes (la pesée) : nous avons pesé 1.5 g de fine poudre de bromure de potassium (KBr) (Figure II.7) et 0.02 g du fructose à l'aide d'une balance électronique caractérisée par une résolution de 0.0001 g [10].



FIGURE II.7: Pesée des produits

- Deuxième étapes (préparation de la pastille :) Les deux quantités ont ensuite été mélangées et broyées pour assurer l'homogénéité du mélange final. Le produit résultant a ensuite été introduit dans une mole de pastillage. Puis, une pression a été appliquées pour former une pastille pour les mesures (Figure II.8).



FIGURE II.8: Préparation de pastille

-Troisième étapes (la mesure) : Après avoir enregistré le spectre de référence (l'aire)[2]. nous avons mis la pastille dans un port échantillon , celle-ci a été placé dans le spectrophotomètre pour réaliser la mesure (FigureII.9).

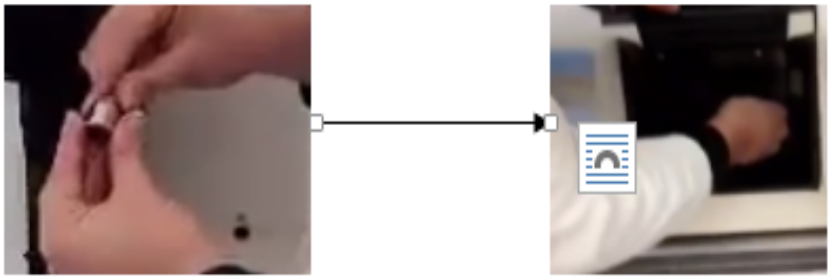


FIGURE II.9: Les étapes suivies pour la mesure du spectre IR

II.3 Spectroscopie UV-Visible

Le spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique souvent utilisée dans les laboratoires d'analyses. Elle est basée sur l'échange de l'énergie entre la matière et les radiations lumineuses de longueur d'onde située dans la gamme UV-Vis.

II.3.1 spectrophotomètre

Le principe de spectrophotomètre UV-Vis consiste à mesurer l'absarbance fonction de la longueur d'onde. Le spectrophotomètre est constitué d'une source de lumière monochromatique. Le faisceau incident se divise en deux, l'un traverse la cuve et l'autre sert de référence (passe à travers une cuve de solvant).Un photo-multiplicateur enregistre le spectre de transmission $T = \frac{I}{I_0}$ puis traite l'information de façon à donner l'absorption. Le spectre est ensuite affiché et traité grâce à un ordinateur qui montre l'absorbance en fonction de la langueur d'onde [11]. La solution étudiée doit être placée dans une cellule convenable et transparente à la lumière.

- Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceaux est schématisé dans la figure suivante [12] :

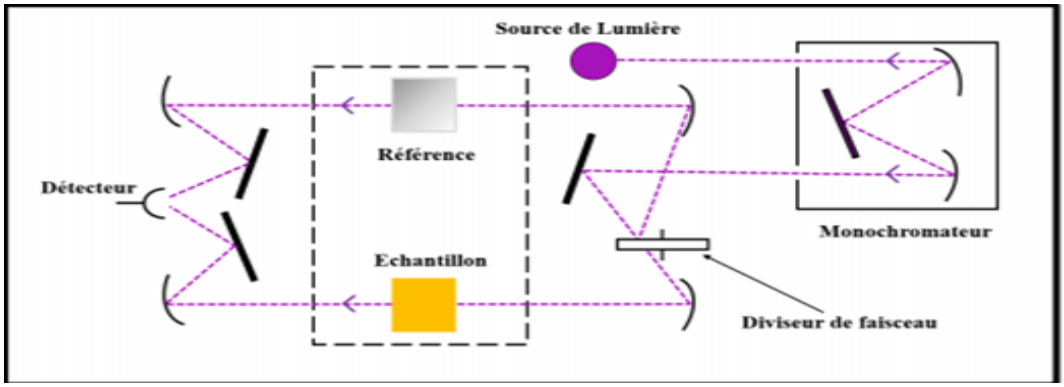


FIGURE II.10: Principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible

- Un spectrophotomètre est un appareil qui comporte [13] :
— une source de radiation poly chromatique
— un monochromateur
— un détecteur

II.3.2 Description du spectrophotomètre

Nous avons utilisé dans nos mesures le spectrophotomètre UV mini-1240 (Figure II.11). Ses caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.1

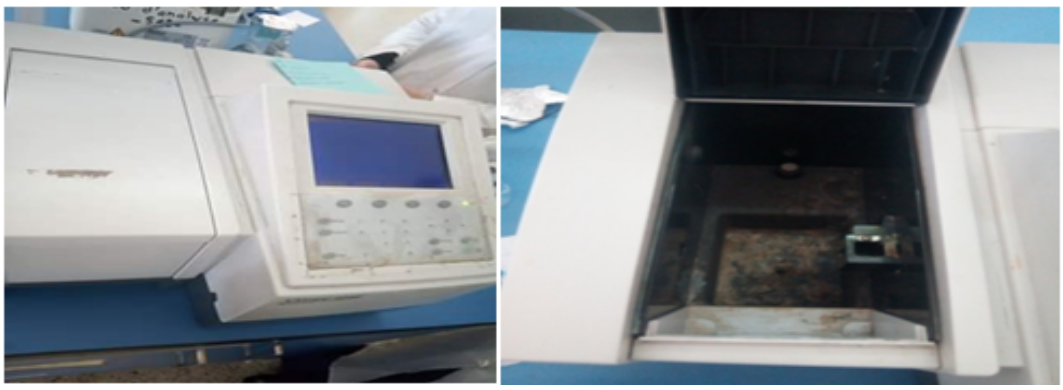


FIGURE II.11: Spectrophotomètre UV-Visible (UV mini-1240)

Les caractéristiques d'UV-Visible [14] :

Tableau II.1: Les caractéristiques de Spectrophotomètre UV-Visible de type UV mini-1240

poids	11kg
Vitesse de numérisation	changement de longueur d'onde : environ 3800 nm / min.1400 nm / min-Numérisation : environ 24
Lumière parasite	moins de 0,05%(220.0 nm NaI, 340.0nm NaNO2 et UV-39)
Plage photométrique	Absorbance : [-0.3∼ 3.0] Abs Transmittance : [0.0∼200]%
Source de lumière	lampe halogène 20W (longue durée de vie 2000 heures) Lampe au deutérium (type à douille) Réglage automatique pour une sensibilité maximale.
Bande passante spectrale	5nm
Détecteur	Photodiode de silicone
Température ambiante	$15\sim35C\circ$
Dimensions	W416 $D379H274mm$

II.3.2.1 Les conditions expérimentales

- La substance à analyser doit être dissoute dans un solvant convenablement choisi.
- La solution doit être placée dans une cellule convenable et transparente à la lumière dans la bande de fréquences choisie.

II.3.2.2 Matériels utilisés

Les équipements utilisés dans cette partie expérimentale sont représentés dans la figure(II.12)

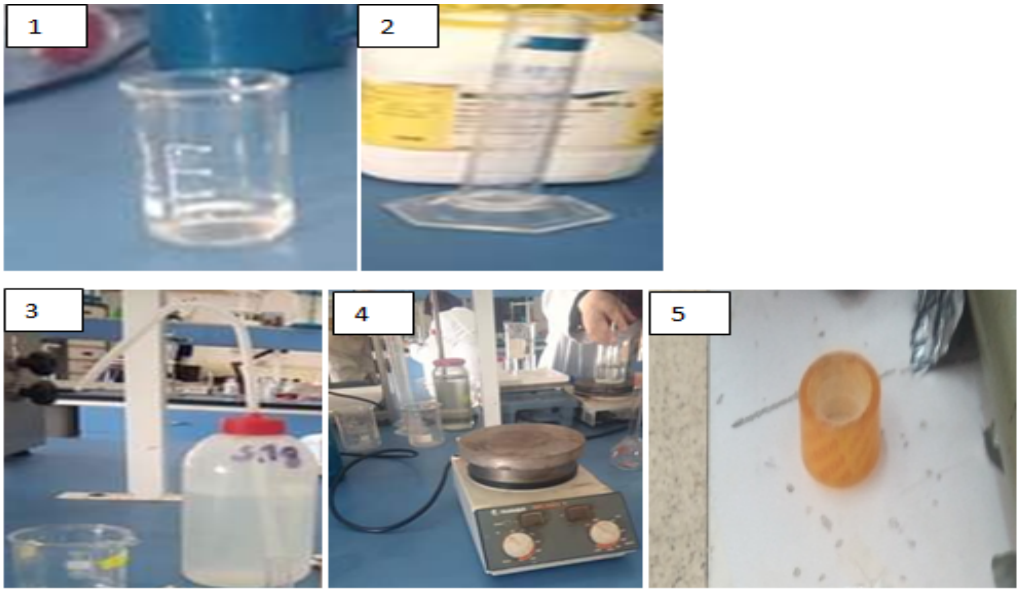


FIGURE II.12: Matériels utilisés

1. éprouvette .
2. fioles jaugées.
3. pissette d'eau distillée
4. plaque chauffant
5. la bande transparent (scotch)

II.3.2.3 Méthodes de préparation de la solution

Nous avons effectué trois mesures sur des solutions avec différentes concentrations afin d'obtenir un bon spectre d'absorption.

-Dans la première solution, nous avons mélangé 0.5 g de la poudre de D-fructose avec 10 ml d'eau distillée dans une fiole jaugée.

- Dans la deuxième solution, nous avons mélangé 1g de la poudre de D-fructose avec 10 ml d'eau distillé.

- Dans la troisième solution, nous avons mélangé 1.5 g de la poudre de fructose avec 25 ml d'eau distillé.

Les trois solutions ont été chauffées jusqu'à la température de $50C^{\circ}$ à l'aide d'une plaque chauffante.

-Avant de mesurer le spectre d'absorbance , nous avons corrigée la ligne de base en utilisant une cuve remplie de l'eau distillée.

II.4 Conclusion

Les techniques expérimentales (spectroscopies IR et UV-Vis) présentées dans ce chapitre vont permettre d'avoir des informations importantes sur les propriétés électroniques et vibrationnelles de la molécule de D-fructose. Ces techniques permettent dans un temps réduit d'avoir des information importantes comme le spectre d'absorption de D-fructose.

Bibliographie

[1] S .Houhou .Caractérisation spectroscopique et chimico-physique des ions de Nickel dans les verres de composition $Sb_2O_3-K_2O-MoO_3$. Mémoire de magistère . Université Mohamed Khider Biskra.

[2] Spectroscopie par transformée de Fourier. [en line] disponible sur : https ://www.polymtl.ca/phys/lsmn/phs3210/lab/stfprotocole.pdf

[3] 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. Thèse de doctorat. Université de Reims Champagne Ardenne ,2013.

[4] A. El hajji, S. Zaydoun. Cours de Spectroscopie Infrarouge. sciences. Université Mohammed V.

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

[6] D.Tioeophanides. ≪Fourier Transfonn Infrared Spectroscopy ≫. D. REIDEL Publishing Co,1984.

[7] T.Thomas .N.Madet . Compte-rendu de TP de spectrophotométrie infrarouge. Université de Créteil-Paris XII ,2003.

[8] J.khorami, R. Beaudoin, H . Ménard, Étude des mélanges eau-HF par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, Canadian journal of chemistry, 65.4 ,(1987), 817-820.

[9] K .Touati .Caractérisation par spectroscopie IR des complexes de cuivre II, de cérium III et de lanthane III.Mémoire de master. Université A. Mira de Béjaïa ,2017.

[10] E.joussine ,S. petit,A. Decarreau . Une nouvelle méthode de dosage des minéraux argileuxen mélange par spectroscopie IR, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science , 332.2, (2001) , 83-89.

[11] A. Ben Bouabdellah, M.Saidi . Validation du médicament venlafaxine par la méthode d'analyse UV visible par des calculs statistiques. Université d'Hamed bougera de boumerdes, 2017.

[12] A .yangui . Etude des proprietes optiques et structurales des materiaux hybrides organiquesà base de Plomb émission de lumière blanche. Thèse de doctorat. Universite de paris-Saclay,2016.

[13] D.Yahiatene . Mise au point et validation d'une méthode de dosage de la Méthylprédnisolone par spectrophotométrie UV/Visible.Thése de doctorat, Univérsite de A. M. Oulhadjde Bouira, 2016.

[14] Shimadzu.UV mini-1240 MEGA Performance in a Mini space.[en line]disponible sur : https ://2.imimg.com/.../uv-mini-1240-analytical-instrument.pdf

Chapitre III

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) est une théorie basée sur les notions de la mécanique quantique. Cette théorie permet de calculer les différentes propriétés physiques d'un système, telles que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, vibrationnelles, optiques. . . etc . La DFT est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système constitué de N atomes en utilisant des approximations, cette méthode repose sur la théorie la plus raffinée pour la description de la matière à l'échelle atomique [1]

III.2 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger permit de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné [2] :

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

Où :
E : est l'énergie totale d'un système.
ψ : est la fonction d'onde du système .
$\hat{H}$: est l'Hamiltonien du système sa forme est donnée comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T_e} + \hat{T_N} + \hat{V_e} + \hat{V_N} + \hat{V_{eN}} \tag{III.2}$$

L'opérateur d'énergie cinétique des électrons :

$$\hat{T_e} = \sum_{i=1}^{n} \hat{T_i} = \sum_{i=1}^{n} (\frac{-\hbar^2}{2m_e} \triangle_i) \tag{III.3}$$

$\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$: c'est la constante de Planck.
m_e : la masse de l'électron
L'opérateur d'énergie cinétique des noyaux :

$$\hat{T_N} = \sum_{A=1}^{N} \hat{T_A} = \sum_{A=1}^{N} (\frac{-\hbar^2}{2M_A} \triangle_A) \tag{III.4}$$

M_A : la masse des noyaux.
Δ : l'opérateur Laplace.
L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux) :

$$\hat{V}_e = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N}\frac{e^2}{|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_j}|} \tag{III.5}$$

e : la charge d'électron
$\overrightarrow{r_i}$: le vecteur de la position d'électron i.
$\overrightarrow{r_j}$: le vecteur de la position d'électron j.
L'énergie d'interaction entre les noyaux (deux par deux) :

$$\hat{V_N} = \frac{1}{2}\sum_{A\neq B}^{N}\frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R_A} - \vec{R_B}|} \tag{III.6}$$

Z_A, Z_B sont les nombres atomiques des noyaux A et B.
$\vec{R_A}$: le vecteur de la position du noyau A.
$\vec{R_B}$: le vecteur de la position du noyau B.

L'énergie d'attraction noyaux – électrons :

$$\hat{V}_{e-N}(\vec{r}) = -\sum_{i}^{N}\sum_{A}^{N_\alpha}\frac{Z_A e^2}{|\vec{r_i} - \vec{R_a}|} \tag{III.7}$$

$\vec{r_i}$: le vecteur de position d'électron i.
e : la charge d'électron.
Z_A : le nombre atomique de noyau A.
$\vec{R_A}$: le vecteur de la position de noyau A.

III.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Les électrons d'un système poly électroniques ont des masses beaucoup mois que celles des noyaux. Basé sur cette idée, Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904- 1967) [3] ont proposé de traiter ces deux parties (électroniques et nucléaires) d'une façon séparée. Comme le mouvement de noyaux est négligeable par rapport à celui des électrons, leurs énergies cinétiques peuvent être considérées nulles, et leurs énergies potentielles d'interaction entre les noyaux peuvent être considérées constantes [4]. Cette approche conduit à l'Hamiltonien électronique définit par relation (III.8) [3] :

$$\hat{H} = \hat{V}_e(\vec{r}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{ext} \tag{III.8}$$

$\hat{V}_{ext}$: $\hat{V}_{e-N}(\vec{r}, \vec{R})$ c'est le potentiel d'attraction noyaux-électrons .

La fonction d'onde devient comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\psi(\vec{r}; \vec{R}) = \psi_N(\vec{R})\psi_e(\vec{r}) \tag{III.9}$$

ψ_e : la fonction d'onde électronique.
$\vec{r}$: vecteurs positions des électrons .
$\vec{R}$: vecteurs positions des noyaux.
Cette simplification ne suffit pas à résoudre l'équation de Schrödinger (équation 1) et des approximations supplémentaires doivent être ajoutées.

III.4 L'approche de Hartree

En (1928), Hartree a proposé d'écrire la fonction d'onde à N électrons$\psi_H(r_1, r_2, r_1, ..., r_N)$ par un produit de N fonctions d'onde mono-électronique appelées spin orbitales. Dans cette approche , les mouvements des électrons sont supposés non corrélés, et chacun est décrit dans le champ moyen créé par les autres électrons [5].

$$\psi_H(r_1, r_2, r_1, ..., r_N) = \psi(r_1)\psi(r_2)...\psi(r_N) \tag{III.10}$$

$\psi_H(r_1)$: la fonction d'onde mono électronique.

Les équations de Schrödinger mono électronique s'écrivent :

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\triangle^2\psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \tag{III.11}$$

i : diesigne l'orbitale i.
ε_i : l'énergie de l'orbitale i.
$V_{eff}(\vec{r})$: le potontiel effectif que subit l'électron .

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{e-N}(\vec{r}) \tag{III.12}$$

V_H : est le potentiel de Hartree :

$$V_H(\vec{r}) = -e\int dr'^3\rho(r')\frac{1}{\mid r - r' \mid} \tag{III.13}$$

$V_{e-N}(\vec{r})$: l'énergie d'attraction noyaux – électrons (Equation III.7).

III.5 Approximation de Hartree-Fock

Après l'approximation Hatree, en (1930) Hartree-Fock ont remplacé la fonction d'onde par un déterminant appelé déterminant de Slater, qui permit d'exprimer les fonctions d'onde poly-électroniques par une combinaison linéaire des fonctions d'ondes mono-électroniques [5].

$$\phi(r_1, r_2, ..., r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\begin{bmatrix} \phi_1 r_1 & \dots & \phi_n r_1 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1 r_n & \dots & \phi_n r_n \end{bmatrix} \tag{III.14}$$

$\sqrt{n!}$: est un facteur s'assure que la condition de normalisation est réalisée, comme pour les spin-orbitales.
ϕ_1 : représente le spin orbitales orthonormées et r1 c'est le vecteur de position [7].
r_1 : vecteur position d'électron.

III.6 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Parmi les méthodes de calculs, la DFT joue un rôle très important pour le calcul et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes contenant plusieurs électrons. Cette théorie a été développée par hohenberg et khon en 1964, elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions, où ils ont énoncé que l'énergie d'un système à plusieurs électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique. Par conséquent, la DFT repose sur une approximation qui remplace la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique [5].

III.6.1 La densité électronique

la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver le nombre d'électrons par une unité de volume. Mathématiquement, elle représente l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [5].

$$\rho(\vec{r}) = n \int \backslash\psi(\vec{r}, \vec{r_2}, ..., \vec{r_n}\backslash^2 d\vec{r_2}..., d\vec{r_n} \tag{III.15}$$

n : le nombre des électrons
$\rho(\vec{r})$: la probabilité de trouver un électron.
$\vec{r}$: c'est le vecteur de position.

III.6.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité repose sur deux théorèmes

III.6.2.1 Premier Théorème

Le théorème établi par Hohenberg et Kohn constitue la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En utilisant ce théorème, Hohenberg et Kohn ont montré que : l'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électroniques de l'état fondamental [9] .

$$\rho_0(r) \longrightarrow V_{ext}(r) \longrightarrow H \longrightarrow \psi_0(r) \longrightarrow N$$

L'énergie électronique du système E est une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(\vec{r})] \tag{III.16}$$

III.6.2.2 Second Théorème

Ce théorème utilise le principe variationnel analogue à celui proposée dans l'approche de Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde [7].

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial(\rho\vec{r})} \tag{III.17}$$

$$E(\rho_0) = minE(\rho(\vec{r}) \tag{III.18}$$

La fonctionnelle $E(\rho_0)$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

III.6.3 Les équations de Khon et Sham

Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas , l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [10].

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \tag{III.19}$$

où :

$V_{ee} = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{\mid r - r' \mid} dr dr'$: est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{ext}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^{Nn} \int \frac{Z_i \rho(r)}{\mid r - R' \mid} dr$: est l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

L'énergie cinétique de l'état fondamentale T_0 de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{Ne} \int \phi_{ks}^i(r)(-\frac{1}{2}\bigtriangledown^2)\phi_{ks}^i(r)dr \tag{III.20}$$

Où ϕ_{ks}^isont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{Ne} \backslash\phi_{ks}^i(r)\backslash^2 \tag{III.21}$$

Par substitution du potentiel effectif, L'Hamiltonien peut récrire de la manière suivante :

$$H_{ks} = T_0 + \underbrace{V_H + V_{xc} + V_{ext}}_{V_{eff}} \tag{III.22}$$

V_{ext} : est le potentiel externe créé par les noyaux. V_{xc} : est le potentiel d'échange et corrélation. V_H : est le potentiel de Hartree.
Le terme d'échange-corrélation est donné par la dérivée de la fonctionnelle d'échange corrélation [9] :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \tag{III.23}$$

où :

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

Ce terme est très important et il doit être obtenu par des approximations. La plus simple est l'approximation de la densité locale (LDA).

III.6.4 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la Densité locale (LDA pour : Local Density Approximation) est basée sur le model du gaz uniforme d'électrons ou la densité fluctue assez lentement (négligeable). Cette approche remplace donc le potentiel d'échange-corrélation à chaque point de l'espace par celui d'un

gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation vaut donc [11] :

$$E_{LDA}^{xc} = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)]dr^3 \tag{III.24}$$

Où

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ correspond à l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène (uniforme) . Il peut ensuite être séparée en deux parties, comme la somme de l'énergie d'échange ex et de l'énergie de corrélation ec. Ainsi, chaque terme peut être calculé individuellement [12] :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \tag{III.25}$$

Malheureusement, ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes et des perfections doit être ajoutées.

III.6.5 Approximation de la densité locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation)

Khon et Sham ont utilisé LSDA pour les systèmes magnétiques ou le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA), où l'énergie d'échange- corrélation est une fonctionnelle des densités de spin (haut et bas) [13] :

$$E_{LDA}^{xc}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow]dr^3 \tag{III.26}$$

où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)\uparrow, \rho(r)\downarrow]$: est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes.

III.6.6 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) : Generalized Gradient Approximation

Cet approximation est une amélioration directe de la LSDA [14], elle considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient Les fonctionnelles semi-locales de la GGA disponibles sont : B88 (Becke88), PW86 (Perdew-Wang 86), PW91 (Perdew-Wang 91) Pour la partie échange, P86, PW91, LYP Pour la partie corrélation [15].

III.6.7 Logicielle utilisé

CASTEP Le code CASTEP est un programme utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger avec des bases d' ondes planes pour calculer les propriétés physique des matériaux [16].

III.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons résumé le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité en présentant les déférents types d'approximation. Les calculs élaborés par les calculs DFT seront utilisés pour nous aider à comprendre les propriétés géométriques, vibrationnelles et optiques de la molécule de D-fructose.

Bibliographie

[1] S.Reguieg . Étude et modélisation du composé CuInS2 pour son utilisation comme couche absorbante dans la cellule solaire. Mémoire de magister . Université Abou-bekr belkaid – TLEMCEN, 2012.

[2] D.Guendouz. Étude théorique des propriétés structurales, électroniques et mécaniques des hydrures complexes. Thése de doctorat Université Mohamed Boudiaf de M'sila, 2018.

[3] S. Aissou, N. Guessabi. Étude expérimentale et théorique des propriétés structurales, électronique et vibrationnelles du DL-Histidine.Mémoire de master. Université de Médéa, 2018.

[4] M. Benaouda. Étude théorique des complexes organométalliques à base de ruthénium par des calculs de chimie quantique. Thése de doctorat. Université D'Oran, 2012.

[5] A. Al Alam .Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électroniques et magnétiques et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques. [En line] disponible sur URL : http : //tel. Archives ouvertes.fr/tel-00403205 (consultée le : 9/07/2009).

[6] N.Bounefla.M,Hamoulili.Étude théorique des propriétés structurales et électroniques du MgX (X : S,Se et Te), .Thése de doctorat. Université d'ADRAR. 2017.

[7] A. kherrouba.Étude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition. Thése de doctorat . Université Mentouri de Constantine.

[8] A.Hamada . Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé binaire CsN. Université Dr. TAHAR MOULAY de daida, 2019.

[9] M. Rekiouk, M. Awatif. Étude théorique des réactions de diels-alder intramoléculaires (imda). .Mémoire de master . Université Abou-bekr Belkaidde Tlemcen, 2017.

[10] S. Benyettou. Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages.Thése de doctorat .Université Mohamed Khider de Biskra, 2016 .

[11] Y. Bouzidi. Approche théorique DFT à l'étude de systèmes moléculaires complexes et biomolécules comportant des métaux lourds chimiquement toxiques de lanthanides et d'actinides. Thése de doctorat .Université El-Hadj Lakhdar de Batna, 2017.

[12] Patrick Hermet CNRS Patrick.hermet@umontpellier.fr. Introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité et application aux matériaux thermoélectriques, 2017 .

[13] W. Kohn. And Sham. L.J., Phys. Rev. 140, 1133, 1965.

[14] T.Lantri.Structures électronique, optique et magnétique des composés de type pérovskite AMnO3 (A=Ca, Sr et Ba) : étude de première principe . Thése de doctorat. Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem ,2014.

[15] B.HOURI. Spectroscopie électronique et couplage spin orbitale de composes organométalliques. Université d'Oran , 2013.

[16] N.Zair.Calcul des propriétés physiques des nanoparticules de nitrate d'ammonium en utilisant les méthodes Ab initio dynamique moléculaire. Thése de doctorat. Université Hassiba benbouali Chlef , 2010.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons d'une part les résultats de notre calcul concernant les propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques de la molécule de fructose. Et d'autre part, les résultats expérimentaux obtenus toute au long de ce travail. Les calculs que nous avons effectués sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant la fonctionnelle PBE (Perdew Burke Ernzerhof) . Ces calculs théoriques sont ensuite comparés avec les résultats expérimentaux.

IV.2 Optimisation géométrique

La structure cristalline de fructose été résolue par ShozoTaka Gi et G.A Jeffrey en 1997 en utilisant la diffraction des neutrons. [1]

Les principales données cristallographiques et structural du fructose sont résumes dans le tableau suivante :

Tableau IV.1: Données cristallographiques de fructose

Molécule	D fructose
Formule chimique	$C_6H_{12}O_6$
Masse molaire (g/l)	180.2
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
a (A°)	9.191
b (A°)	10.046
c (A°)	8.095
$\alpha = \beta = \gamma$	90°
Z	4
V $(A^\circ)^3$	747.4339

-La structure moléculaire de fructose obtenue par la diffraction des neutrons est représentée dans la figure suivante [1] :

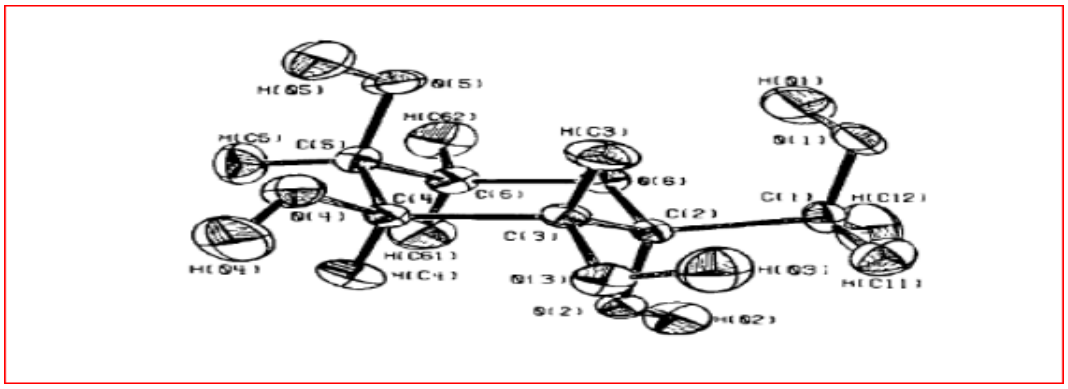


FIGURE IV.1: Structure moléculaire de fructose obtenue par la diffraction des neutrons

Avant d'étudier théoriquement les propriétés physico-chimiques et spectroscopiques d'une molécule ou d'un solide, il est nécessaire de faire une optimisation géométrique pour atteindre la structure la plus stable [2] [3]. Pour obtenir une telle structure, nous avons réalisé des calculs basés sur la DFT.

IV.3 Calcul dans l'état solid

Les calculs à l'état solide ont été effectués à l'aide de programme CASTEP . Nous avons utilisé l'approximation de la GGA avec la fonctionnelle PBE (Perdew Burke Ernzerhof) . Les critères de convergence utilisées dans ce calcul sont : la convergence de l'énergie est de l'ordre de 2.10^5eV /atome, la tolérance des forces maximales est 5.10^2eV $/A°$, la convergence du stress maximal est 10^1GPa, la convergence du déplacement maximal est $2.10^{-3}A°$, l'energie de coupure était fixé à 400 eV. L'échantillonnage de la ZB est maillage de $(2 * 2 * 2)$.

La figure(IV.2) représente la maille cristalline de D-fructose optimisé à l'état solide par CASTEP.

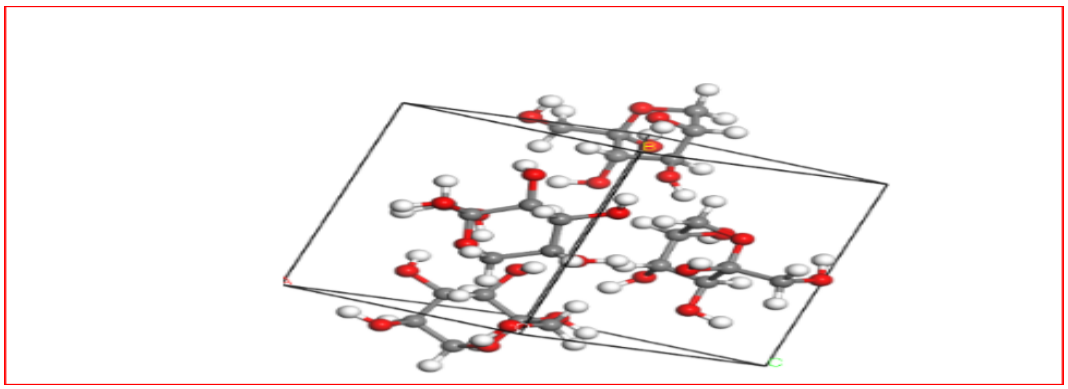


FIGURE IV.2: Maille cristalline de D-fructose optimisée à l'état solide par CASTEP

Les paramètres cristallographiques obtenus après l'optimisation sont comparés aux résultats expérimentaux comme représenté sur le tableau (IV.2) :

Tableau IV.2: Paramètres cristallographiques calculés et observés

Paramètre de maile	Exprementale	Théorique
a (A°)	9.191	8.039
b (A°)	10.046	9.1427
c (A°)	8.095	9.8009

Comme présenté dans le tableau, les paramètres de maille calculés par la DFT sont proche des paramètres expérimentaux.

IV.4 Comparaison entre les résultats des calculs DFT et les résultats obtenus par diffraction des neutrons

Comme nous avons mentionné, le calcul des distances interatomiques de la molécule de fructose, a été effectué à l'aide du logiciel CASTEP en utilisant la fonctionnelle PBE . Les résultats de ces calculs sont comparés avec l'expérience.

Les distances interatomiques calculées et obtenues expérimentalement sont résumées dans le tableau (IV.3) :

Tableau IV.3: Les distances interatomiques calculées et obtenues expérimentalement

N°	Distance	Expérimental (A°)	Calculs DFT (état solide)(A°)
1	C1-C2	1.525	1.519
2	C2-C3	1.543	1.529
3	C3-C4	1.523	1.515
4	C4-C5	1.529	1.095
5	C5-C6	1.511	1.507
6	C6-O6	1.430	1.453
7	O6-C2	1.413	1.423
8	C1-HC12	1.092	1.097
9	C1-HC11	1.092	1.091
10	C1-O1	1.414	1.446
11	O1-HO1	0.972	0.994
12	C2-O2	1.407	1.426
13	O2-HO2	0.979	1.006
14	C6-HC62	1.093	1.094
15	C6-HC61	1.095	1.097
16	C5-O5	1.426	1.448
17	O5-HO5	0.963	0.99
18	C5-HC5	1.101	1.095
19	C4-O4	1.418	1.44
20	O4-HO4	0.948	1.44
21	C4-HC4	1.097	1.093
22	C3-O3	1.420	1.443
23	O3-HO3	0.964	0.988
24	C3-HC3	1.094	1.091
Erreur relative moyenne			4.33 %

- Globalement, nous pouvons dire que nos résultats théoriques obtenus par la DFT sont proche de ceux trouvés à partir de la diffraction des neutrons. On remarque que l'erreur relative moyenne est inférieur à 4.33 % .

- De la même manière, nous avons effectué une comparaison entre les valeurs théoriques des angles de liaison et angle de torsion et celles trouvées par l'expérience [4]. Les angles calculées et obtenus expérimentalement sont résumés dans le tableau (IV.4)

Tableau IV.4: Les angle de liaison calculées expérimentalement

N°	Angle de liaison (°)	Expérimental (°)	Calculs DFT (état solide)(°)
1	C6-O6-C2	114.8	113.2
2	O6-C2-C3	110.8	111.3
3	O6-C6-HC61	110.4	109.5
4	HC61-C6-C5	111.4	111.4
5	O6-C6-HC62	105.1	105.1
6	HC62-C6-C5	109.0	109.8
7	C6-C5-O5	107.5	107.2
8	C6-C5-C4	110.2	110.5
9	HC5-C5-O5	110.1	109.3
10	HO5-O5-C5	109.5	109.2
11	O5-C5-C4	110.8	110.1
12	O5-C5-C6	107.5	107.2
13	HO4-O4-C4	108.7	107.8
14	O4-C4-HC4	109.8	109.4
15	HC4-C4-C3	109.7	110.3
16	C3-C4-C5	109.3	108.9
17	O4-C4-C5	109.1	108.7
18	O4-C4-C3	110.4	110.3
19	C5-C4-HC4	108.6	109.1
20	HO2-O2-C2	112.4	112.8
21	HO3-O3-C3	109.6	108.8
22	HO1-O1-C1	110.1	109.5
23	O1-C1-HC11	107.3	106.7
24	HC12-C1-HC11	107.8	110.7
25	HC12-C1-O1	111.7	110.7
26	O1-C1-C2	110.9	108.3
27	HC12-C1-C2	108.2	109.1
28	C2-C1-HC11	110.9	111
29	O6-C6-C5	110.0	109.6
30	HC62-C6-HC61	109.8	111
31	HC5-C5-C4	109.0	109.6
32	C5-C4-O4	109.1	108.7
33	O4-C4-HC4	109.8	109.4
34	C4-C3-O3	108.8	109.2
35	C2-C3-O3	110.7	109.8
36	C3-C2-O2	107.5	107.5
37	O2-C2-C1	111.1	111.3
38	HC3-C3-C2	107.7	107.7
39	HC3-C3-C4	108.5	108.9
40	O6-C2-C1	104.5	104.7
41	O6-C2-O2	111.2	111.2
42	C2-C3-C4	111.0	111.28
Erreur relative moyenne			0.54 %

D'après ce tableau, on remarque que les angles de liaison calculés sont en bon accord avec les données expérimentales. Une erreur relative moyenne de 0.54 %.

Le tableau (IV.5) regroupe les valeurs théoriques des angles de torsion ainsi que celle obtenues expérimentalement.

Tableau IV.5: Angles de torsion calculés et obtenus expérimentalement

$N°$	Angle de torsion(°)	Expérimental (°)	Calculs DFT (état solide) (°)
1	C6-O6-C2-C3	58.9	57.01
2	C5-C6-O6-C2	-56.7	-59.7
3	C4-C5-C6-O6	54.9	58.8
4	C3-C4-C5-C6	-53.2	-56.3
5	C2-C3-C4-C5	53.4	53.2
6	O6-C2-C3-C4	-56.5	-53.7
7	HC3-C3-C2-O2	173	172.2
8	HO4-O4-C4-HC4	11.9	16.0
9	HO5-O5-C5-HC5	50.3	47.5
10	HC5-C5-C6-HC61	68.2	58.6
Erreur relative moyenne			8.09 %

Nous constatons à partir de ce tableau que les angles de torsion calculés sont proches de ceux observés expérimentalement. la différence constatée (erreur relative de 8.09 %) peut être attribuées aux approximations de la DFT et aux erreurs expérimentales .

IV.5 Propriétés vibrationnelles de D-fructose

IV.5.1 Spectre IR expérimental de D-fructose

Les spectres infrarouges a été enregistré à la température ambiante, en utilisant un spectromètre de type (FTIR-8400). La région spectrale allant de 400 à 4000 cm^{-1} est représentée dans la figure (IV.3).

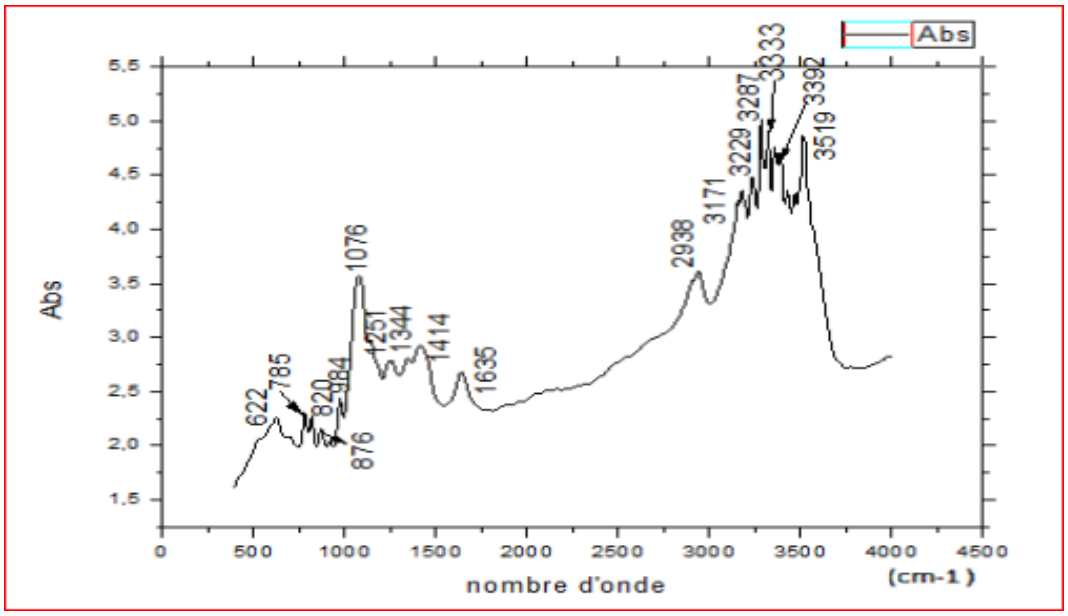


FIGURE IV.3: Spectre IR du D-fructose

Les attributions des bandes d'absorption illustrées dans le spectre expérimental seront effectuées, dans la partie suivante, à l'aide des calculs DFT et les programmes de visualisation des modes.

IV.5.2 Attribution des modes de vibration

La molécule de D-fructose possède 24 atomes, ce qui correspond à $3N-6=66$ degrés de liberté, et donc la molécule possède aussi 66 modes propres de vibration.

Le tableau (IV.6) regroupe les fréquences observées expérimentalement ainsi que l'attribution de chaque fréquence à un mouvement de la molécule.

Tableau IV.6: Fréquences des vibrations expérimentales de D-fructose avec leur attribution

$N°$	FréquencesExpérimentales (cm^{-1})	Attribution des modes de vibration
1	3519	ν O4-HO4
2	3392 ;3333	νO3-HO3
3	3287 ;3229	ν O5-HO5
4	3171	ν O1-HO1
5	2938	βC1-HCI2 O1-HO1
6	1414	β O5-HO5
7	1344	β O2-HO2
8	1251	β C3-HC3
9	1076	γ C1-HC12
10	984	γ O1-HO1 O2-HO2 ;
11	876	γ O3-HO3
12	820	γ O3-HO3
13	785	Déformation (cycle)
14	622	γ O5-HO5

-Vibrations O-H de la molécule de D-fructose

Les modes de vibration d'élongation O-H de la molécule de D-fructose sont lies à la gamme spectrale 3171-3519 cm^{-1}. Les bandes observées dans cette gamme sont attribuées aux vibrations d'élongation ν de liaison O1-H et O5H comme l'indique la figure (IV.4).



FIGURE IV.4: Mode d'élongation O-H

-Vibrations C-H de la molécule de D-fructose

Dans la molécule de D-fructose, les vibrations d'élongation et de déformation hors du plan γ des liaisons C-H se trouvent dans la gamme 1251-2938 cm^{-1}. Les vibrations de déformation des liaisons C-H dans le plan β apparaissent dans la gamme de fréquence 820-1076 cm^{-1}.

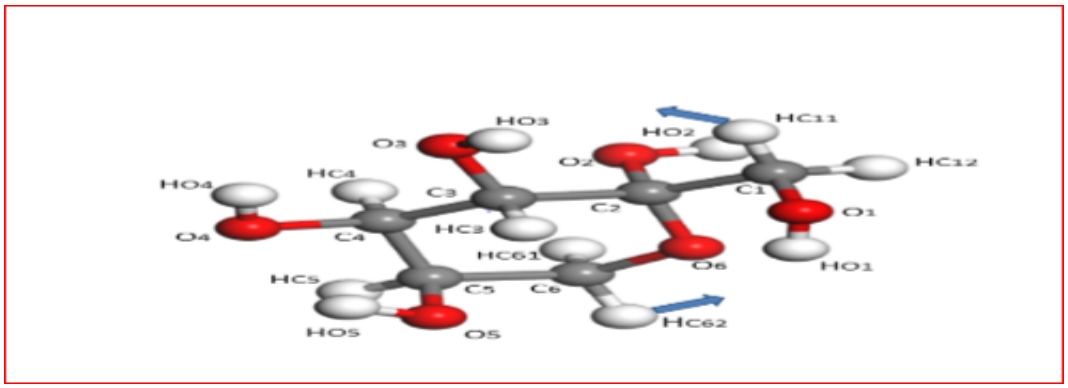


FIGURE IV.5: Mode d'élongation C-H

IV.6 Propriétés électroniques du D-fructose

Pour déterminer les propriétés électroniques du fructose, nous avons enregistré son spectre électronique dans le domaine UV (270-300 nm), avec différentes concentrations (Figure IV.6).

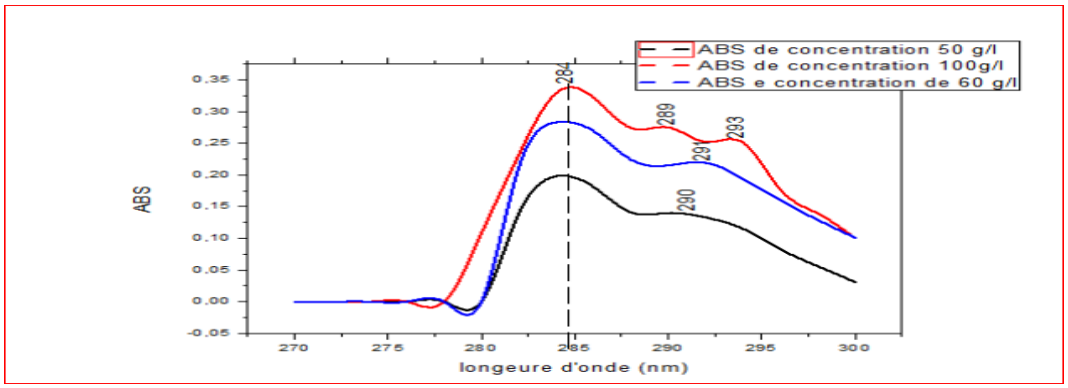


FIGURE IV.6: Spectre UV-Visible expérimental du D-fructose

Les remarques tirées de la figure (IV.6) sont les suivantes :

1-L'absorbance varie proportionnellement avec la concentration . Cette variation obéit à la loi de Beer-Lambert $A = \varepsilon lc$, où ϵ est la constante d'extinction molaire.

2-Le spectre électronique UV-visible du fructose montre une bande intense située à 284 nm pour les trois concentrations. Cette bande peut être attribuée à la transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$ de groupement insaturée.

IV.7 Propriétés optiques

IV.7.1 Fonction diélectrique

Nous savons que la fonction diélectrique est composée d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Les variations de ε_1 et ε_2 lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique est polarisée suivant trois directions cristallographiques : [100], [010] et [001] sont représentées dans les figures (IV.7,IV.8) :

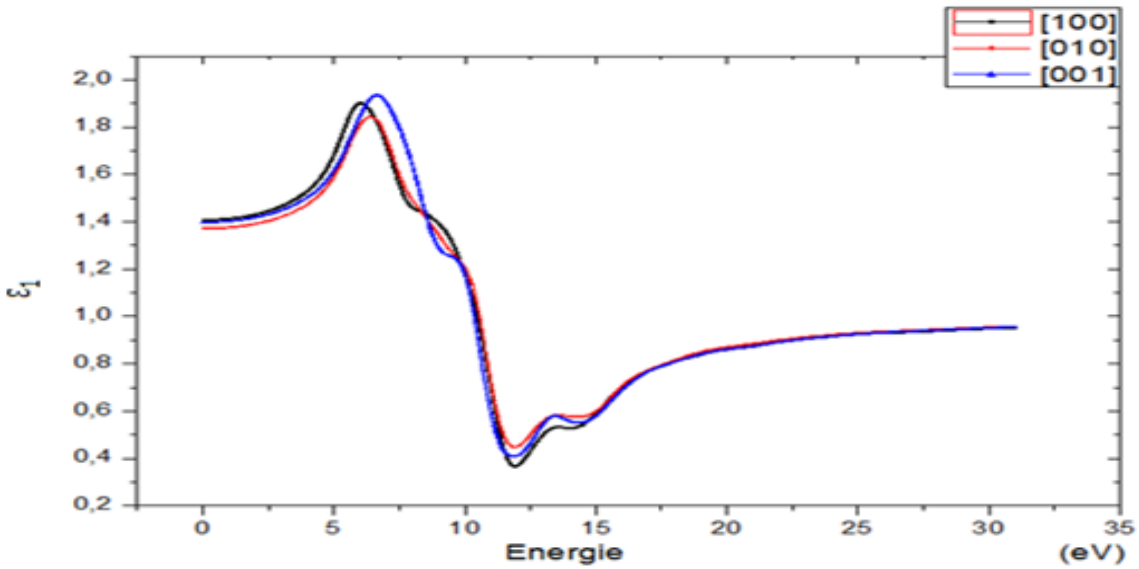


FIGURE IV.7: Variation de ε_1

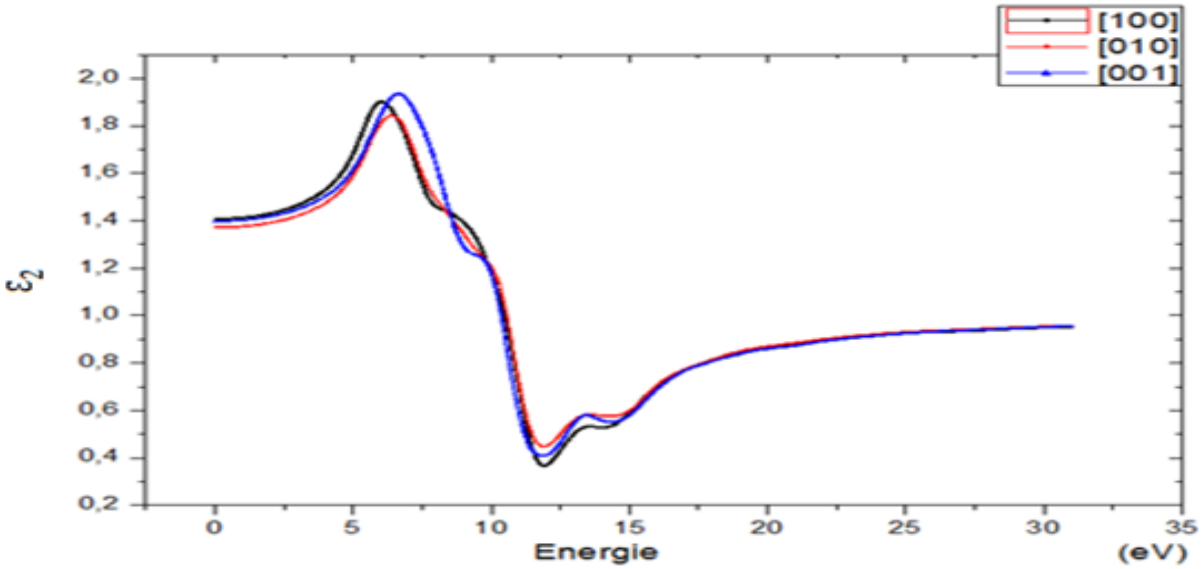


FIGURE IV.8: Variation de ε_2

Il remarquable d'après les deux figures que la variation des constantes diélectriques ne dépend pas de la direction de polarisation de l'onde électromagnétique. Ce résultat nous montre clairement la nature isotropique de cette propriétés dans le cristal du D-fructose.

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons effectué une étude théorique et expérimentale pour comprendre le comportement structural et spectroscopique du D-fructose. La structure optimisée du fructose a été comparée avec celle obtenue expérimentalement en utilisant la diffraction neutronique. Un bon accord a été constaté pour les longueurs de liaison et les angles.

Les bandes observées sur le spectre IR ont été attribuées à l'aide des calculs DFT. Les vibrations d'élongation et de déformation OH et CH ont été localisées en utilisant la spectroscopie IR, nous avons étudié la variation de l'absorbance en fonction de concentration du fructose dans l'eau, Les

bandes la plus intenses observées à 284 nm sur les spectres expérimentales ont été attribuées à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

La constante diélectrique à été étudie pour trois polarisations différentes de l'onde électromagnétiques incidentes. Cette étude nous a montré la nature isotropique de ε_1 et ε_2.

Bibliographie

[1] H. Yahi , Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués$Cd_{1-x}Co_xSetCd_{1-x}V_xS$ .Thése de doctorat , Université 8 mai 1945 de Guelma, 2016.

[2] S. Takagi, Ga . Jeffrey. A neutron diffraction Study of the Cristal Structur of β-D fructopyranose . Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry 33 , (1977) , 3510-3515.

[3] H.Hellann.Einführung in die Quantenchemie ,Franz Deuticke, Leipzig ,285,1937.

[4] L. Abbassi . Calculs théoriques de quelques acides aminés et étude de l'interaction entre un cation et ces biomolécules. Université Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbés, 2018.

[5] S. Kellou, Conformation moléculaire et calcul de potentiel intermoléculaire de la caféine (C8H10N4O2), Mémoire de Magister . Université Mentouri de Constantine ,2009.

Conclusion C.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés structurales,vibrationnelles et électroniques de la molécule de fructose. Les calculs théoriques sont réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), alors que les résultats expérimentaux sont obtenus en utilisant les techniques spectroscopiques UV-Visible et IR.

Les principales conclusions obtenues sont les suivantes :

- La maille cristalline optimisée dans l'état cristallin par la DFT est en bon accord avec la maille obtenue expérimentalement en utilisant la diffraction des neutrons.

- un bon accord a également observé entre la structure moléculaire calculée et celle observé expérimentalement.

- Les vibrations d'élongation et de déformation OH et CH ont été localisées par l'utilisation de la spectroscopie IR et les calculs DFT.

- la variation de l'absorbance en fonction de concentration du fructose dans l'eau a été étudiée en utilisant la spectroscopie UV-Vis. La bande la plus intense observée à 284 nm sur les spectres expérimentales a été attribuées à la transition $\pi \rightarrow \pi*$.

- La constante diélectrique à été étudie pour trois polarisations différentes de l'onde électromagnétiques incidentes. Cette étude nous a montré la nature isotropique de $\varepsilon_1 et \varepsilon_2$.