REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE MEDEA

FACULTÉ DES SCIENCE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En physique

Spécialité : physique des matériaux

Par :

OULDKOBSI MOHAMED

AMRANI ASMAA

Propriétés spectroscopiques et optiques de l'acide salicylique : Étude expérimentale et théorique

Soutenue publiquement le : 14 /07/2021, Devant le jury composé de :

Dehbaoui Mourad	Grade : MCA	Univ-Médéa	Président
Lachenani Hanane	Grade : MCB	Univ-Médéa	Examinateur
Sebbar Djamel	Grade : MCB	Univ-Médéa	Examinateur
Abdelali Boukaoud	Grade : MCA	Univ-Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2020/2021

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 à 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 examiné et juger notre travail.

Un merci spécial a l'ingénieur du laboratoire informatique pour nous

Avoir aidés a téléchargé les programmes.

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

Dédicace

Merci Allah ; mon Dieu de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve.

Je dédie ce modeste travail :

À ma très chère mère

À mon très cher père

À mes frères et mes sœurs

À tous les membres de ma famille

À celle qui m'a accompagné au chemin universitaire "Asmaa"

À tous mes amis et à tous ceux que j'aime.

La promotion Master physique de matériaux et physique de théorique

Dédicace "Mohamed"

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À ma très chère mère

À mon très cher père

À mes frères et mes sœurs « doaa,sohaib »

À tous les membres de ma famille

À celle qui m'a accompagné au chemin universitaire "Mohamed"

À tous mes amis et à tous ceux que j'aime

La promotion Master physique de matériaux et physique de théorique

Dédicace "Asmaa"

Résumé

Dans cette étude, les résultats obtenus par calculs DFT et deux techniques spectroscopiques (IR et UV-visible) ont été utilisés pour étudier les propriétés structurales, spectroscopiques et optiques de l'acide salicylique ($C_6H_7O_3$).

Les calculs DFT ont été effectués en utilisant l'approximation GGA et la fonctionnelle PBE. Les résultats calculés ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement en utilisant la spectroscopie IR afin d'attribuer les bandes IR expérimentaux.

Le spectre UV-visible expérimental a aussi été enregistré dans la région 200-350 nm et certaines propriétés optiques ont également été étudiées.

Abstract

In this study, the results of DFT calculations and two spectroscopic techniques (IR and UV-visible) have been used to study the structural, spectroscopic and optical properties of salicylic acid ($C_6H_7O_3$).

The DFT calculations have been performed using GGA approximation and PBE functional. The calculated results have been compared with the experimental ones obtained by using the IR spectroscopy in order to assign the experimental bands.

The experimental UV-visible spectrum has been recorded in the region 200-300 nm and some optical properties have also been investigated.

ملـــــــخص

في هذه الدراسة ، تم استخدام نتائج حسابات DFT وتقنيتين طيفيتين(IR UV-visible) لدراسة الخصائص التركيبية والطيفية والبصرية لحمض الساليسيليك ($C_6H_7O_3$)

تم إجراء حساباتDFT باستخدام تقريب GGA ووظيفةPBE و مقارنة النتائج المحسوبة مع النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء من أجل تخصيص النطاقات التجريبية.

سجلنا طيف UV-visibleالتجريبي في المنطقة 200-350 nmكما تم دراسة بعض الخصائص البصرية

Table de matière

Remerciement.	
Dédicace	
Résumé.	
Table de matière	
Listes des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	
Référence	
Chapitre I : spectroscopie UV visible	
I.1.Introduction	**04**
I.2.Définition	**04**
I.3.Domaine UV visible	**05**
I.4.Principe de la Loi Beer-Lambert	**05**
I.5.Principe du spectrophotomètre UV-VISIBLE	**06**
I.6.Spectre UV-Visible	**07**
I.7.Transitions électronique	**08**
I.8.Conclusion	**09**
Référence	**10**
Chapitre II : théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	
II.1.Introduction	**12**
II.2.L équations de Schrödinger	**12**
II.3.Approximation de Born-Oppenheimer	**13**
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	**14**
II.5.Théorèmes de Hohenberg et Kohn:	**15**
II.6.Les équations de Kohn-Sham	**15**
II.7.Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation	**17**
II.8.Approximations de la densité locale (LDA)	**17**
II.9.Approximations de la densité de rotation locale (LSDA)	**17**
II.10.Approximations de gradient généralisé (GGA)	**18**
II.11.Logiciel de simulation	**18**
II.12.Logiciel utilisé (Dmol3)	**18**
II.13.Conclusion	**19**
Référence	**20**
Chapitre III: Technique expérimentale	
III.1.Introduction	**22**
III.2.Spectroscopie UV- Visible	**22**
III.3.Spectrophotomètres UV Visible	**23**
III.4.Matériels et produits Utilisés	**24**

III.5.Préparation de l'échantillon et protocole expérimental	**24**
III.6.Spectroscopie IR	**25**
III.6.1.Définition	**25**
III.6.2.Absorption infrarouge	**26**
III.6.3.Appareillage	**26**
III.6.4.Présentation de l'échantillon	**27**
III.7.Conclusion	**28**
Référence	**29**
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1.Introduction	**31**
IV.2.Optimisation géométrique	**31**
IV.3.Calcule dans l'Etat solide	**32**
IV.4.Comparaison entre les résultats des calculs DFT et les résultats expérimentaux	**33**
IV.5.Comparaison entre les structures moléculaires calculé et observée	**33**
IV.6.Propriétés vibrationnelles de l'acide salicylique	**35**
IV.6.1.Spectre IR expérimental de l'acide salicylique	**35**
IV.6.2Attribution des modes de vibration	**35**
IV.6.2.1.Vibration O-H de la molécule de l'acide salicylique	**36**
IV.6.2.2.Vibration C-H de la molécule de l'acide salicylique	**37**
IV.6.2.3Vibration C-H hors du plan	**37**
IV.7 .Spectre UV visible de l'acide salicylique à l'état solide	**38**
IV.8.Détermination de l »énergie de gap à partir du spectre d »absorption	**40**
IV.9.Propriétés optiques	**43**
IV.10.Conclusion	**45**
Conclusion général	**47**

Liste des figures

Chapitre I : spectroscopie UV visible	
Figure I.1 : Lien entre l'absorption ou l'émission d'un rayonnement électronique et les niveaux d'énergie atomiques	**04**
Figure I.2: région UV-visible	**05**
Figure I. 3 :Instrumentation pour le spectroscopie UV-visible	**06**
Figure I.4 :Spectre UV Visible expérimental de l'acide salicylique à L'état solide	**07**
Figure I.5 : transitions électroniques	**08**
Chapitre III : Technique expérimentale	
FigureIII.1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre a double faisceaux.	**22**
Figure III.2 : Spectrophotomètre UV-Visible de type UV mini-1	**23**
Figure III.3 : Etapes de préparation un échantillon solide de l'acide salicylique	**25**
Figure III.4: Schéma du principe du spectromètre IRTF	**27**
Figure III. 5 : Spectromètre FTIR-8400.	**28**
Chapitre IV : Résultats et discussion	
Figure IV. 1 : La structure moléculaire de l'acide salicylique	**32**
Figure IV. 2 : Maille cristalline de l'acide salicylique optimisée a l'état solide par Dmol3	**32**
Figure IV.3 : Spectre IR d'acide salicylique	**35**
Figure IV.4 : mode d'élongation O-H (4a . 4b)	**37**
FigureIV.5 : mode C-H déformation dans plan(5a .5b)	**38**
Figure IV.6 :mode C-H déformation hors plan (6a .6b)	**39**
Figure IV.7 : Spectre UV-Visible expérimental de l'acide salicylique (l'état solide) (7a .7b).	**40**
Figure IV.8 : Détermination du gap Eg	**42**
Figure IV.9 : Spectre UV-Visible expérimental de l'acide salicylique (l'état solide).	**42**
Figure IV .10 : Spectre UV- visible de l'acide salicylique	**43**
Figure IV.11: Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie	**44**

Liste des tableaux :

Chapitre III : Technique expérimentale	
Tableau III.1 : Caractéristiques du spectrophotomètre UV-Visible Modèle : UV mini-1240	**23**
Chapitre IV : Résultats et discussion	
Tableau IV.1 : Données cristallographiques d'acide salicylique	**31**
Tableau IV.2 : Paramètres cristallographiques calcules et observes	**33**
Tableau IV.3: Les distances interatomiques calculées et obtenues expérimentalement	**33**
Tableau IV.4: Comparaison entre les angles de liaison calculée expérimentaux	**34**
Tableau IV. 5: Comparaison entre les angles de torsion calculée expérimentaux	**34**
Tableau IV.6: Fréquences des vibrations expérimentales d'acide salicylique avec leur attribution	**36**
Tableau IV.7 : Représentation de coefficient d'absorption et les résulta de calcule de l'énergie	**41**

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

L'acide salicylique appelé aussi **acide o-hydrox benzoïque** est un produit organique appartient à la famille des produits phénoliques. C'est un produit naturel présent en abondance dans l'écorce et les feuilles de saule (Salix alba). L'acide salicylique est connu par ses propriétés analgésiques depuis l'antiquité. En 1838, il a été isolé à partir de son conjugué (salicine) et ensuite synthétisé en 1874. L'aide salicylique est utilisé principalement comme constituent de l'aspirine (acide acétylsalicylique) [1].

Vu l'importance de cette molécule, il est important de connaitre ses propriétés, structurales et spectroscopiques en utilisant des techniques expérimentales ainsi que les approches théoriques comme les calculs DFT [2].
Dans ce travail, nous allons centrer notre étude expérimentale sur la spectroscopie IR et UV-Visible afin d'étudier les propriétés vibrationnelles et optiques de l'acide salicylique à l'état solide. Cette partie expérimentale sera combinée avec les calculs théoriques effectués par le programme DMol3 [3] en utilisant la fonctionnelle PBE [4]
Notre manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le premierchapitre, nous présenterons les notions théoriques de base concernant la spectroscopie UV-Visible.

Dans le deuxième chapitre**,** nous présenterons les approximations utilisées dans les calculs DFT et le code de calcul utilisé dans notre travail afin de déterminer les différentes propriétés de la molécule de l'acide salicylique.

Dans le troisième chapitre**,** nous présenterons les différents appareils, instruments et produits utilisés dans notre travail. Lesétapes et les méthodes expérimentales utilisées Pourl'enregistrement des spectres UV et IR de l'acide salicylique sont aussi présentées.

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

A la fin de ce mémoire, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus.

Reference

[1]. http://archives.univ-biskra.dz/bitstream/123456789/13396/1/hayat_ben_hamza.pdf

[2]. Grimme, Stefan, et al. "A consistentAnd accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu." The Journal of chemical physics 132.15 (2010): 154104.

[3]. DMol3 USER GUIDE For use with releases 3.00 and 95.0 October 1995

[4]. Mattsson, A. E., Armiento, R., Schultz, P. A., & Mattsson, T. R. (2006). Nonequivalence of the generalized gradient approximations PBE and PW91. Physica Review, 73(19)195123.

CHAPITRE I

UV visible

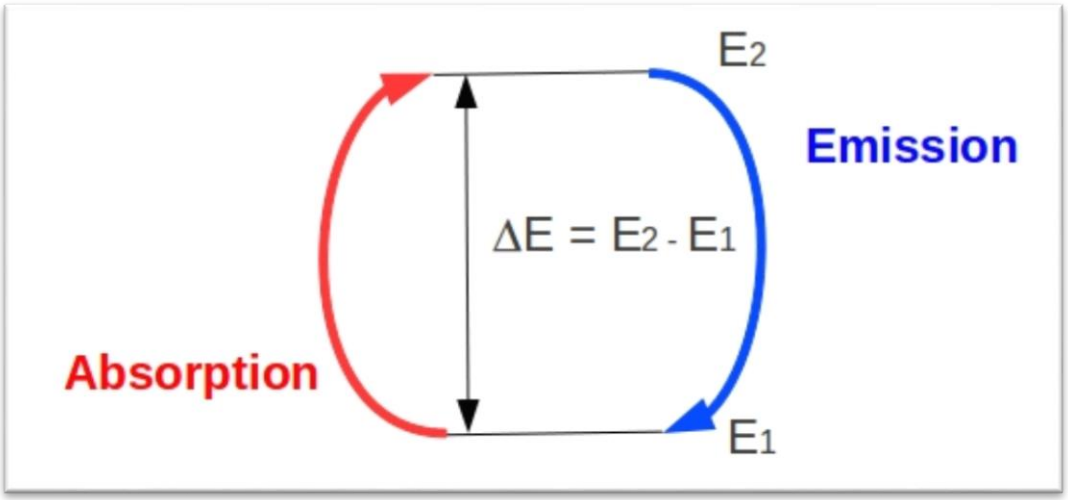
I.1. Introduction

La spectrométrie Ultra-violet-Visible est unetechnique instrumentalequi est considérée comme la plus vieille pour l'analyse physico-chimique. Cette technique peut être utilisée pour la détermination des concentrations des échantillons.
[1][2]

Le spectre UV visible résulte de l'interaction des radiations électromagnétiquesavec des ions, de molécules ou des complexesdans la région UV visible.

I.2. Définition

Dans La spectroscopie ultraviolet-visible les longueurs d'onde utilisées sontdans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) oudu proche infrarouge (750 nm -1400 nm). Lorsque les molécules sont bombardées par des rayonnements dans cesGammes de longueurs d'onde, elles sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques (absorption ou émission voir la figure1). Les échantillons analysées sont souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plusrarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensitélumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde[3].



FigureI.1 : Lien entre l'absorption ou l'émission d'un rayonnement électronique et les niveaux d'énergie

$\Delta E = h\upsilon = hc/\lambda$……..(I.1)

υ: lafréquence

λ : La longueur d'onde [4]

I.3. Domaine UV-Visible :

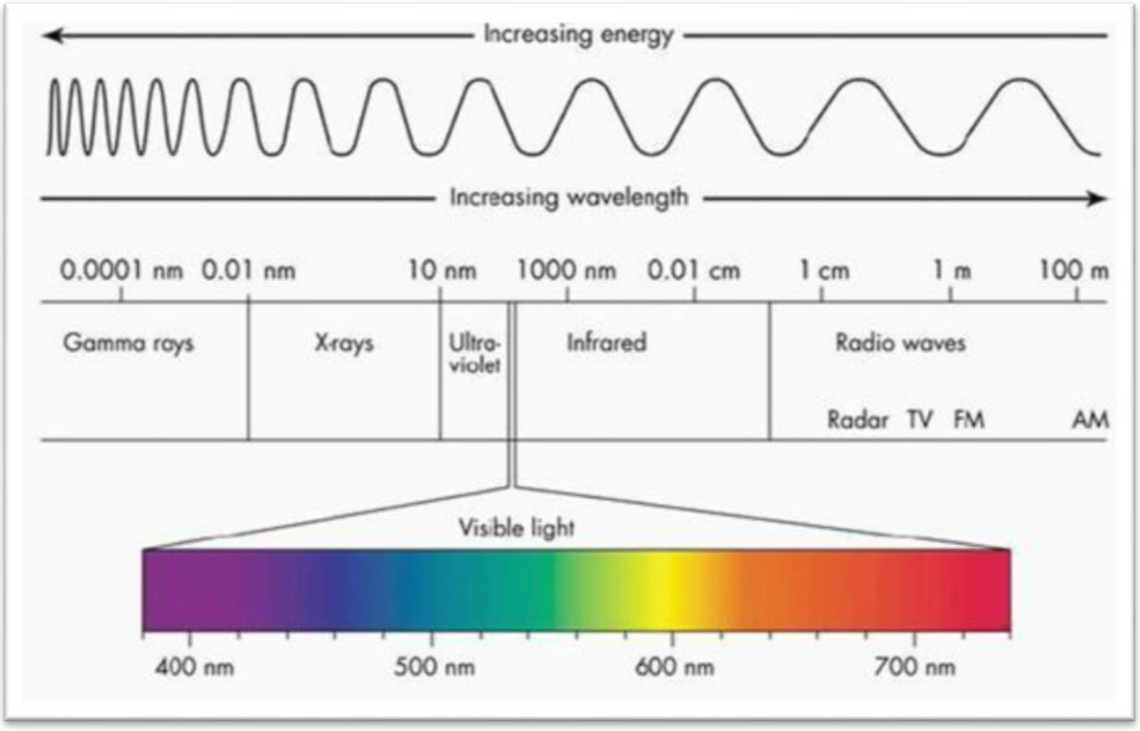


Figure I.2: région UV-VISIBLE

UV-lointain:(10 nm - 200nm)

-UV-proche:(200 nm - 400 nm)

-Visible:(400 nm - 800 nm)[5]

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 180 à 400 nm.

Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

Généralement, le principe d'analyse quantitative est basé sur la loi de Beer-Lambert

I.4. Principe de la Loi Beer-Lambert :

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration (C) contenue dans une cuve de face parallèle avec une longueur (L) (trajet optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée (absorbance A) est une fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu [6][7] :

$A = \log (I_0/I) = \varepsilon.L.C$…….(I.2)

$\mathbf{I_0}$: Intensité de faisceau incident.

I: Intensité de faisceau émergent de la solution.

ε: coefficient d'extinction molaire ($L.cm^{-1}$).

L : longueur du trajet optique = épaisseur de la cuve (cm).

C : concentration de la solution analysé ($molL^{-1}$).

La Transmutante**T est** exprimé comme suit :

$T = I/I_0 = 10^{-\varepsilon.l.c}$……..(I.3)

I.5. Principe du spectrophotomètre UV-VISIBLE :

Pour réaliser le spectre d'absorption, on place une solution de l'échantillon dans une cuve. Dans une autre cuve appelée témoin, on place le solvant utilisé. Les deux cuves sont posées dans un spectrophotomètre UV visible et traversées par un rayonnement monochromatique. L'intensitéI issue de la cuve échantillon et celle issue de la cuve référence I_0 sont comparées. En balayant plusieurs longueurs d'onde situées dans le domaine 10-800nm, il affiche le spectre d'absorption de l 'échantillon. Ce spectre représente en ordonnée l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ (lambda).

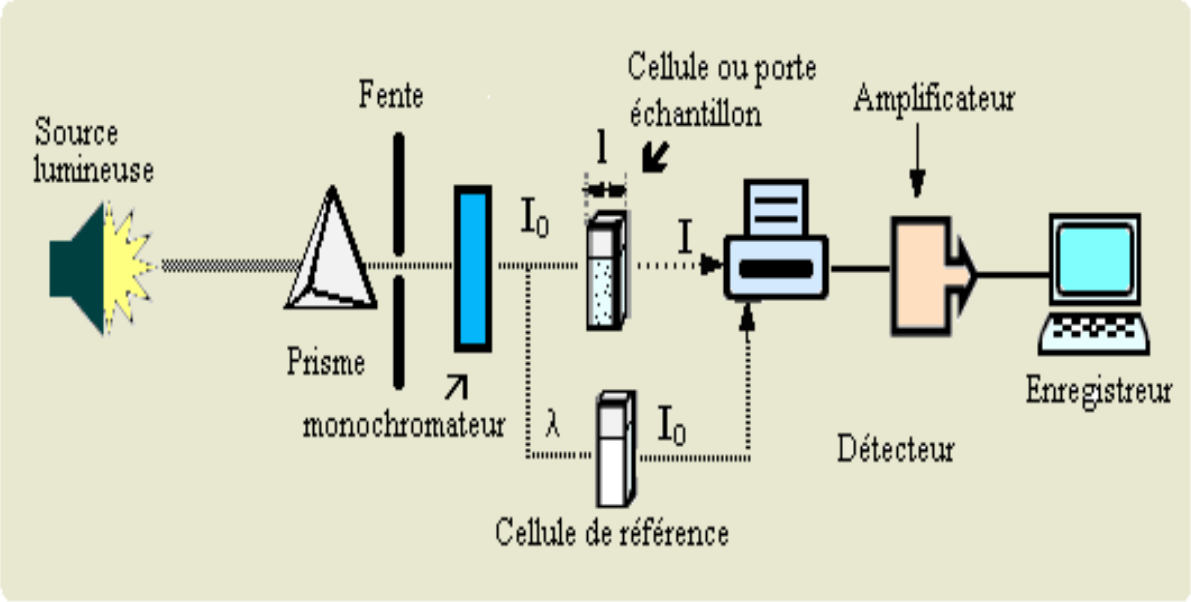


Figure I.3 : Instrumentation pour le spectroscopie UV-visible

Un spectrophotomètre est composé de :

1. source polychromatique
2. monochromateur
3. cuve (échantillon)
4. cellule photoélectrique
5. amplificateur
6. afficheur [8]

I.6. Spectre UV-Visible :

Dans une étude spectrophotométrie UV-Visible, il est nécessaire de tracer le graphe de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ. Par exemple,le spectre suivant représente l'absorbance de l'acide salicylique en fonction de la longueur d'onde.

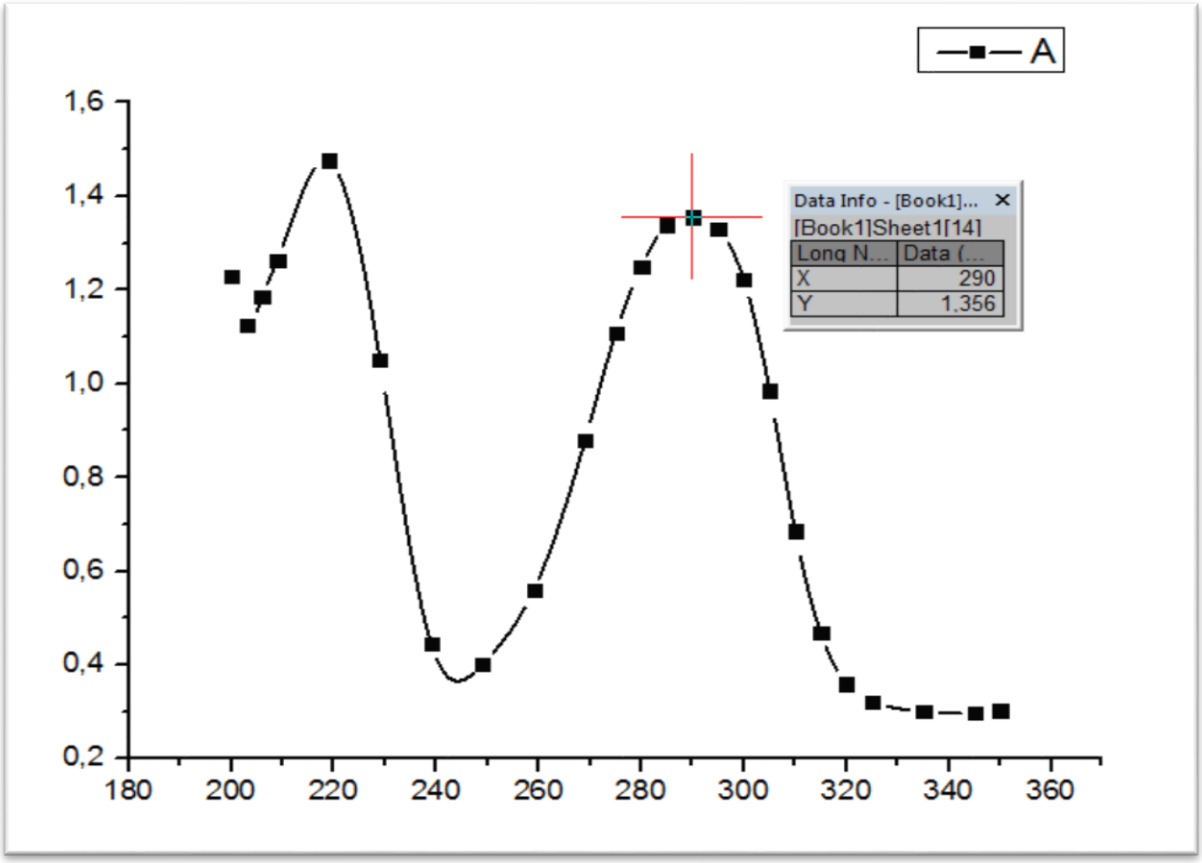
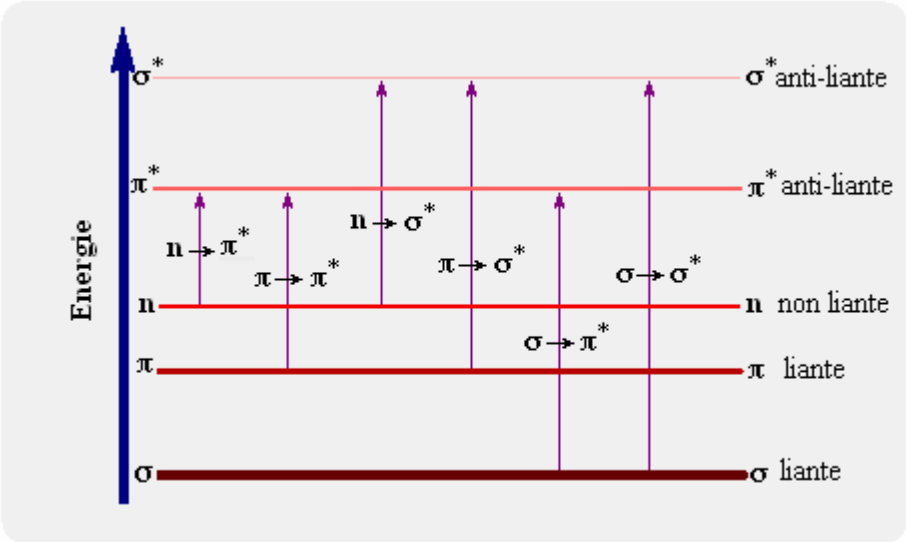


Figure I.4 : Spectre UV Visible expérimental de l'acide salicylique L'état solide

On remarque que le spectre est constitué de deux bands larges, ce qui montre qu' il y a des transitions électroniques entres les orbitales moléculaires. L'analyse d'un tel spectre mène à la détermination de la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max}. Dans l'exemple précédent, celle-ci est de 290 nm.

I.7. Les transitions électroniques :



FigureI.5 : transitions électroniques

On distingue quatre types de bandes d'absorption pour les molécules organiques R, K, E et B (Radicalaire Conjugué, Ethylénique et Benzénoide).Qui sont représentés dans la figure3.

- Transition σ → σ*

La transition**σ → σ* se traduit par une transition** d'un électron d'une orbitale molécularité liante (σ) vers une orbitale moléculaire anti-liante (σ*). Cette transition est intense etnécessite une grande énergie(vers 130 nm), elle est située dans l'UV lointain,.

-Transition n → σ*

La Transition n → σ* se traduit par une transition d'un électron d'une orbitale molécularité (doublet libre) des hétéroatomes tel que O, N, S, F, Cl, Br., Ivers un état excité σ* .**La Transition n → σ* est caractérisée par** une bande d'intensité moyenne située à l'extrême limite du proche UV. Généralement, elle est observé pour les composés saturés tel que les alcools, les amines, les éthers ainsi que les dérivés halogénés.

-Transition n → π*

La transition **n → π *** est observée généralement sur le carbonyle, elle est le résultat du passage d'un électron d'une orbitale moléculaire (OM) non-liante **n** à une orbitale moléculaire anti-liante π*****. Cette transition électronique est souvent rencontré pour les molécules comportent de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé. Par exemple, la bande carbonyle est observée entre 270 et 280 nm.

- Transition π → π*

Transition π → π*généralement conduit à une forte bande d'absorption vers 170 nm Pour les composés insaturés qui possèdent une double liaison éthylénique.

Remarque

Les quatre types de transitions mentionnées ci-dessus peuvent être réunis sur un seul spectre[9].

I.8. Conclusion

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements sur la nature des liaisons au sein de l'échantillon (à partir des bandes d'absorptions) et également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Cette technique est non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement utilisée dans les travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique.

Reference:

[1]. Chin, Y.-P., W.J. Weber, and T.C. Voice, Determination of partition coefficients and aqueous solubility by reverse phase chromatography—II: evaluation of partitioning and solubility models. Water Research, 1986.**20**(11): p. 1443-1450.

[2]. Boussac.F, « Analyse Chimique » 3eme édition Masson Ed ,1997.

[3]. https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible.

[4]. S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, J. Cryst, Growth, 289, 2006 ,102.

[5]. Skoog, A., et al. Chimie analytique, 7éme édition. Bruxelles, De boek, 1997.].

[6]. Barnes, J., et al. Analyse chimique quantitative de Vogel, 2005. p. 889].

[7]. [www.lyceedadultes.fr/sitepedagogique/documents/PC/PCTermS/04_cours_spectres_absorption_mellisso.pdf].

[8]. [PRADYT and Patnaik, Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks), 2004. p. 1114.].

[9]. file:///C:/Users/INFO/Downloads/P20143303.pdf.

CHAPITRE II

DFT

II.1. Introduction

Il est reconnu depuis longtemps que de nombreuses propriétés des matériaux sont liées à leur structure cristalline. Mais ce n'est que relativement récemment qu'il est devenu possible de simuler le comportement de la matière avec précision. Le succès sans précédent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour expliquer les phénomènes physiques observés dans les matériaux nous a conduit à utiliser cette théorie dans ce travail car il est possible de prédire la stabilité structurale, non seulement dans des conditions ambiantes, mais couvrant également une vaste plage de pression. Dans ce chapitre, on va montrer les concepts théoriques de cette théorie [1].

II.2. L équations de Schrödinger

L'étude des propriétés physiques des matériaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger sans tenir compte du facteur temps. Cette équation est donnée par la relation suivante :

$H\psi=E\ \psi$……(II.1)

Où :

H : c'est l'Hamiltonien total du système.

ψ : La fonction d'onde.

E : c'est l'énergie.

Pour cette équation, le problème général consiste à étudié le mouvement de toutes les particules (électrons et noyaux). Si le système est constitué de "N électrons" et de "M noyaux", L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) contribue à trouver les énergies d'interaction, soit de répulsion, soit d'attraction, selon la charge des particules (ions, électrons).

H=T+V……(II.2).

$T=T_e+T_n$……. (II.3).

$V=V_{ee}+V_{en}+V_{nn}$…… (II.4).

H=T_e +T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}……(II.5).

Si on remplace la relation (II.5) donnant l'Hamiltonien dans l'équation de Schrödinger, on trouve:

(T_e+T_n+V_{ee}+V_{en}+V_{nn}) ψ=E ψ……..(II.6).

T_e=-$\frac{h^2}{2m}\sum_i \Delta_i$: terme d'énergie des cinétique électrons

V_{ee}=$\frac{ke^2}{2}\sum_{i,j\neq i}\frac{1}{|\vec{r}_i-\vec{r}_j|}$:terme d'interaction électrons -électrons.

V_{en} =k$e^2\sum_{i,k}\frac{z_k}{|\vec{R}_K-\vec{R}_L|}$:terme d'interaction électron-noyaux.

V_{nn}=$\frac{ke^2}{2}\sum_{K,L\neq K}\frac{Z_K Z_L}{|\vec{R}_K-\vec{R}_L|}$:terme d'interaction noyaux-noyaux.

Où les indices i, j et K, L sont liés respectivement aux électrons et aux noyaux

M_K: représente la masse du $K^{éme}$ noyau

Z^K: représente la charge du $K^{éme}$ noyau

m : la masse d'un électron

k=$\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$:constante de Coulomb.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Approximation de Born-Oppenheimer [2], divisant le système en deux parties en séparant le mouvement des électrons de celui des noyaux, donc il y a une partie électronique et une autre partie nucléaire.

Et la déférence de masse entre les noyaux et les électrons est la cause principale de cette approximation (énergie cinétique des noyaux est négligeable)

H=T_e+V_{ee}+V_{en}…….. (II.7).

L'équation de Schrödinger relative aux électrons s'écrit sous la forme:

(T_e+V_{ee}+V_{en})ψ=E ψ……. (II.8).

La fonction d'onde du système, dans ce cas est le produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$\psi(\vec{r};\vec{R})= \psi_n(\vec{R})\ \psi_e(\vec{r})$…….(II.9).

Après la résolution de l'équation (II.6), l'énergie totale du système est obtenue en ajoutant aE_e le terme d'interaction des noyaux : $E_{sys}= E_e$+cst

La résolution de l'équation de Schrödinger reste impossible malgré l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer et d'autres approximations sont nécessaires.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La DFT est une théorie qui utilise la densité électronique comme proxy(responsable) de la fonction d'onde. LePremier a exprimé l'énergie en fonction de la densité étaient L.H. Thomas [5] et E. Fermi [6] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont classiquement traitées par des calculs d'énergie cinétique. Cette théorie a été développéepar P.A. Dirac [7] en ajoutant le terme d'échange. Par la suite, Hohenberg et Kohn en 1964 [8] ontProposée une théorie plus détaillée montrant la densité électronique comme une quantité décrivant le système électronique. En 1965, Kohn et Al-Sham [9], ont déterminé la version moderne de cette théorie.

La densité électronique est définie comme une intégration multiple dans les coordonnées de tous les spins électroniques et variables spatiales.

$\rho(\vec{r})$=n$\int|\psi(\vec{r},\vec{r}_2,\vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2$…… $d\vec{r}_n$…….. (II.10).

Les propriétés de la densité électronique :

ρest une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace.

$\rho(\vec{r}\to\infty)$=0……(II.11).

$\int \rho(\vec{r})\ d\vec{r}$=N……(II.12).

La densité électronique en un point de l'espace r = (x, y, z) est noté

ρ(r)est égale a $|\Psi_e|^2$

II.5. Théorèmes de Hohenberg et Kohn:

La DFT est centrée sur deux théories de base, publiées par Hohenberg et Kohn [8]

II.5.1. Théorème 1:

« Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $\overrightarrow{V_{ext}}$(r) est déterminé d'une façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$»

↓ V_{ext}(r)← ρ_0(r)H⟶ Ψ_0(r)⟶N……(II.13).

En particulier, l'énergie électronique du système E est une fonctionnelle de la densité : E=E|$\rho(r)$|

II.5.2. Théorème 2:

« Le minimum de la fonctionnelle d'énergie totale $E(\rho)$ du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe vibrationnel. »

E_0=$E(\rho_0)$ =min E (ρ)……(II.14).

II.6. Les équations de Kohn-Sham :

Kohn – Sham [9]ont facilité l'étude en remplaçant le système réel d'électrons par un autre.

L'approche de Kohn-Sham repose sur les deux hypothèses suivantes :

II.6.1. Hypothèse 1 :

Représentation de la densité exacte de l'état fondamental du système en interaction à travers les particules du système sans interaction.

II.6.2. Hypothèse 2 : Le cofacteur Hamiltonien est choisi tel qu'il possède un facteur cinétique usuel et un potentiel local effectif V_{eff}(r) agissant sur un électron au point r.

La densité du nouveau système est donnée par :

$\rho(\vec{r})=\sum_{i=1}^{N}|\Psi_i(\vec{r})|^2$……..(II.15).

Et l'énergie totale du système est donnée par :

E $[\rho]= T_0[\rho] +\frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}'+\int \rho(\vec{r})v(\vec{r})\, d\vec{r}+ E_{xc}[\rho]$……(II.16).

Ou :

E_{xc} =T $[\rho]- T_0[\rho] + V_{ee}[\rho]-\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}d\vec{r}$'……. (II.17).

Donc on peut définir un Hamiltonien auxiliaire qu'est donnée par :

$H_{ks}=\frac{-h^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^{\,2}+V_{eff}(\vec{r})$…….(II.18).

Ou:

$V_{eff}=V_H+V_{xc}+V_{ext}$……(II.19).

Et le terme d'échange-corrélation est donné par la dérivée de la fonctionnelle :

$V_{xc}=\frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial\rho(r)}$……..(II.20).

Le potentiel de Hartree :

$V_H(\vec{r})=\frac{\partial E_H[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})}$=k$e^2\int\frac{\rho(\vec{r'})}{|\vec{r}-\vec{r}\prime|}d^3r'$……(II.21).

Le potentiel extérieur :

$V_{ext}(\vec{r})=\frac{\partial E_{ext}[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})}$=-k$e^2\sum_k\frac{Z_K}{|\vec{r}-\overrightarrow{R_k}|}$……..(II.22).

Si on remplace H_{KS} dans l'équation de Schrödinger on obtient les équations de Kohn-Sham $(H_{KS}(r)-\epsilon_i)\,\Psi_i(r)=0$…… (II.23).

II.7.Approximations de la fonctionnelle d'échange et corrélation :

Dans la vision Hamiltonien de l'univers Sham, la seule inconnue estV_{ext}.

Afin d'arriver à l'énergie proche de l'énergie de la minute, il doit y avoir une expression précise, et à partir de celle-ci une approximation estimée a été développée, comprenant : l'approximation de la densité locale (LDA) etgradient généralisé (GGA) sur approximation de la densité de spin locale (LSDA).

II.8. Approximation de la densité locale (LDA) :

Cette approximation suppose que la densité fluctue très lentement[10].

II.9. Approximation de la densité de rotation locale (LSDA) :

Kohn et Sham ont utilisé l'approximation LSDA [11]pour des systèmes caractérisés par les propriétés magnétiques, où cette approximation est considérée comme un passage pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation

L'équation de la LSDA s'écrit sous la forme :

$E_{XC}{}^{LSDA}[(\vec{r})]=\int \rho(\vec{r})\, \varepsilon_{xc}{}^{hom}[\rho\downarrow(\vec{r}),\rho\uparrow(\vec{r})]\, d^3\vec{r}$……(II.24).

$\rho=\rho\downarrow(\vec{r})+\rho\uparrow(\vec{r})$……(II.25).

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

II.10. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation GGA [12]permet de présenter une combinaison entre des termes locaux et des termes dépendant de la chromaticité. Il donne des résultats bons et améliore les énergies de cohésion et les paramètres du réseau.

L'énergie issue de la l'approximation d'échange-corrélation (GGA) peut être écrite sous la forme

$E_{XC}{}^{GGA}[\rho(\vec{r})]= \int(\rho\,(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}).|\triangle\,\rho(\vec{r})|]d^3\vec{r})$……(II.26)

Ou : $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}).|\triangle\,\rho(\vec{r})|]$.

Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Les méthodes plus utilisées sont celles proposées par Perdew, Becke, Perdew et Wang, et par Perdew, Burke et Ernzerhof sous sa forme initiale (PBE) ainsi que sous sa forme modifiée.

II.11.Logiciel de simulation :

L'utilisation généralisée de la DFT pour les simulations à l'état solide n'a été rendue possible que par le développement de programmes informatiques. Pour obtenir des bons résultats concernant les matériaux, les logiciels de simulation doivent être suffisamment maitrisés. Lorsque le système modélisé est dans des conditions extrêmes ou inhabituelles, les calculs par les logiciels de simulation donnent des informations importantes dans un temps relativement raisonnable. Par exemple, avec une puissance de calcul raisonnable (environ 500 cœurs de calcul), on peut réaliser des simulations pourdes systèmes comportant de centaines jusqu'au des milliers d'atomes. [14]

II.12.Logiciel utilisé (Dmol3) :

DMoL3 est un programme de calculs DFT commercial. Comme tous les programmes de la mécanique quantique, DMol3 utilise une approche pour la résolution des équations de la mécanique quantique. Ce programme a longtemps été les plus utilisés dans le domaine de la DFT surtout pour les grands systèmes, ceux avec plus de 500 atomes. [13]

II.13.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principaux concepts théoriques utilisés dans les calculs DFT. Grâce au programme de calcul DMol3 qui a été utilisé dans notre travail, de nombreuses propriétés physiques, notamment optiques et spectroscopiques ont été calculées. Ces résultats théoriques seront présentés et interprétés dans le chapitre résultats et discussion.

Reference:

[1]. BOUABCA. A, "Half-metallic completely compensated ferrimagnetisms Cr doped

[2]. BaP", Thèse de doctorat, Université Sidi Bel Abbès (2018).

[3]. Born, Max and Oppenheimer, J Robert, on the quantum theory of molecules, Ann Physik84, 458, 1927.

[4]. Thomas, Llewellyn H, The calculation of atomic fields, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 23, 5, 542{548, Cambridge University Press 1927.

[5]. Lieb, Elliott H, 2000 A brief review of Thomas-Fermi theory.

[6]. Dirac, Paul AM, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26, 3, 376{385, 1930, Cambridge University Press.

[7]. Hohenberg, Pierre and Kohn, Walter, Inhomogeneous electron gas, Physical review, 136, 3B, B864, 1964, APS.

[8]. Kohn, Walter and Sham, Lu Jeu, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Physical review, 140, 4A, A1133, 1965, APS.

[9]. Jones, Robert O and Gunnarsson, Olle, The density functional formalism, its applications and prospects, Reviews of Modern Physics, 61, 3, 689, 1989, APS.

[10]. von Barth, Ulf and Hedin, Lars, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i, Journal of Physics C : Solid State Physics, 5, 13, 1629, 1972, IOP Publishing.

[11]. Perdew, John P and Burke, Kieron and Ernzerhof, Matthias, Generalized gradient approximation made simple, Physical review letters, 77, 18, 3865, 1996, APS.

[12]. DMol3 USER GUIDE For use with releases 3.00 and 95.0 October 1995

[13]. (Http: //www.esi.umontreal.ca/accelrys/pdf/dmol2K.pdf).

[14]. Hasnip PJ, Refson K, ProbertMIJ, Yates JR, Clark SJ, Pickard CJ. 2014 Density functional theory in the solid state. Phil. Trans.R. Soc. A **372**: 20130270.http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2013.0270.

CHAPITRE III

Techniques expérimentale

III.1. Introduction :

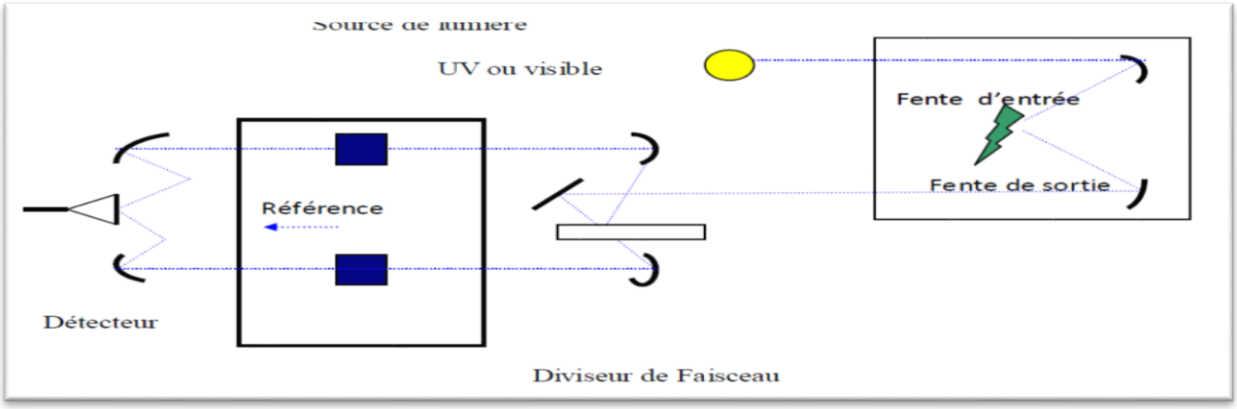
Dans ce chapitre, nous allons présenter les détails expérimentaux des deux techniques spectroscopiques utilisées dans notre travail. Ces techniques sont la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-Visible.

La spectroscopie IR est utilisée pour accéder aux informations vibrationnelles des molécules étudiées, alors que la spectroscopie UV-visible est utilisée pour comprendre les propriétés optique du cristal de l'acide salicylique.

III.2.Spectroscopie UV- Visible :

La spectroscopie estl'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière, elle permet dedéterminer la nature et la concentration des espèces chimiques.

Le spectrophotomètre UV Visible est utilisé pour mesurer l'absorbance d'un échantillon pour chaque longueur d'onde. Cette opération nous permit dans certains cas d'identifier un composé par l'analyse de son spectre d'absorption[1].Le spectre d'absorption est généralement mesuré par un appareil appelé spectrophotomètre (voir la Figure1)



FigureIII.1 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre a double faisceaux.

- Le spectrophotomètre est un appareil qui comporte :
-Une source de radiation poly chromatique
- Un monochromateur
- Un détecteur

Lorsque des molécules absorbent des photons de l'UV-Visible dans le domaine 190 nm – 800 nm, l'énergie des électrons de valence augmentent. Ce phénomène est lié à l'absorption, c'est-à-dire aux transitions électroniques entre les orbitales moléculaires [3].

Le principe de fonctionnement du spectrophotomètre est basé sur l'interaction ondes électromagnétiques avec la matière.

III.3.Spectrophotomètres UV Visible :

Le spectrophotomètre utilisé de notre travail est un spectrophotomètre à mono faisceau de type UV mini-1240 (UV-Vis Spectrophotomètre. Shimadzu), il est représenté sur la figureIII.2.



FigureIII.2: Spectrophotomètre UV-Visible de type UV mini-1240

Tableau III.1 : Caractéristiques du spectrophotomètre UV-Visible Modèle : UV mini-1240

Système photométrique	Type-monochromatique
Bande passante	5nm
Gamme des longueurs d'onde	190nm ~1100 nm
Précision de longueur d'onde	$\pm 1nm$
Répétabilité en longueur d'onde	$\pm 0.3nm$
Vitesse de balayage	24 à 1400 nm / min
Gammes photométriques	0,0 à 200 % de T (Transmission) et -0,3 à 3,0 A (L'absorbance)
Bruit	< 0,002 A, pic à pic
Dérive	<0,001 A/heure (après l'échauffement)

Lumière parasite	<0,05 % à 220 et 340 nm
Source de lumière	Tungstène halogène et deutérium
Affichage	Ecran ACL _a contraste élève de 15,2 cm (6") (320 x 240 points)
Détecteur	Photodiode de silicone
Puissance	100-120 VCA, 50/60 Hz

III.4.Matériel et produits utilisés :

1. spatules
2. papier Aluminium
3. l'acide salicylique
4. la bande transparente (scotch)

III.5.Préparation de l'échantillon et protocole expérimental :

Dans cette partie, nous avons préparé une couche fine de l'acide salicylique. Premièrement, nous avons mis un peu de la poudre de l'acide salicylique sur une portion du scotch (Voir figure III.3). Après avoir corrige la ligne de base en utilisant une portion du scotch sans échantillon (vide), nous avons mis l'échantillon (scotch+ poudre de l'acide salicylique dans le spectrophotomètre (voir figure III.3).

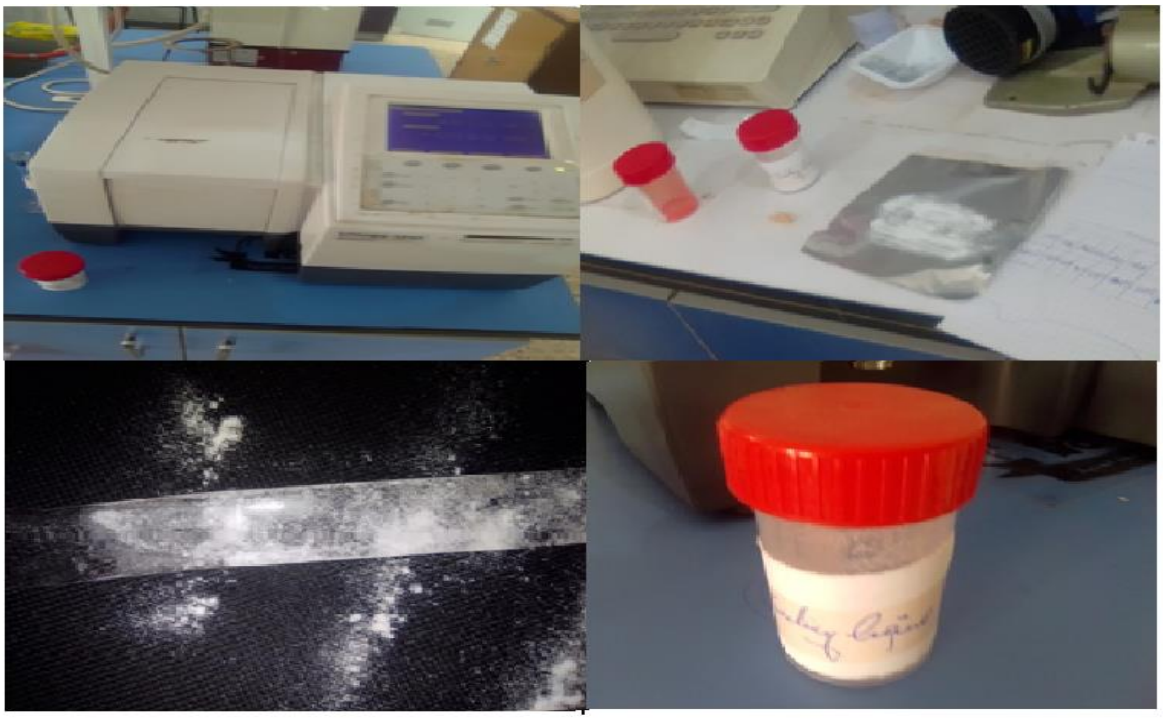


Figure III.3 : Etapes de préparation de l'échantillon solide de l'acide salicylique

III.6.Spectroscopie IR

III.6.1.Définition

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectroscopique très utiliséepour la caractérisation des matériaux. Le succès de la spectroscopie IR repose sur sa rapidité de caractérisation ainsi que sur son utilité pour l'identification des molécules. Les principes théoriques de base de la spectroscopie infrarouge sont similaires auxprincipes de la spectroscopie UV-visible. La région du spectre IR s'étend de 0,75 à 300 μm, mais la majorité des applications se situe entre 2,5 et 15 μm soit en nombre d'onde de 4000 cm^{-1} à 400cm^{-1} ce qui correspond à des énergies variant de 2 kJ.mol^{-1} À 40 kJ .mol^{-1}[4]

III.6.2.Absorption infrarouge

L'IR se situe entre $2,5\mu$ m et 15μm en longueur d'onde, mais on utilise généralement les nombres d'ondes (exprimés en cm^{-1}) pour les spectres mesurés. C'est en fait une simplification car cette grandeur est directement reliée à la différence entre deux niveaux d'énergie. $\Delta E = h\upsilon$

III.6.3.Appareillage :

Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier.

* Un spectromètre IR à balayage est le modèle le plus classique, il est semblable au spectrophotomètre utilisé en spectroscopie UV-visible.

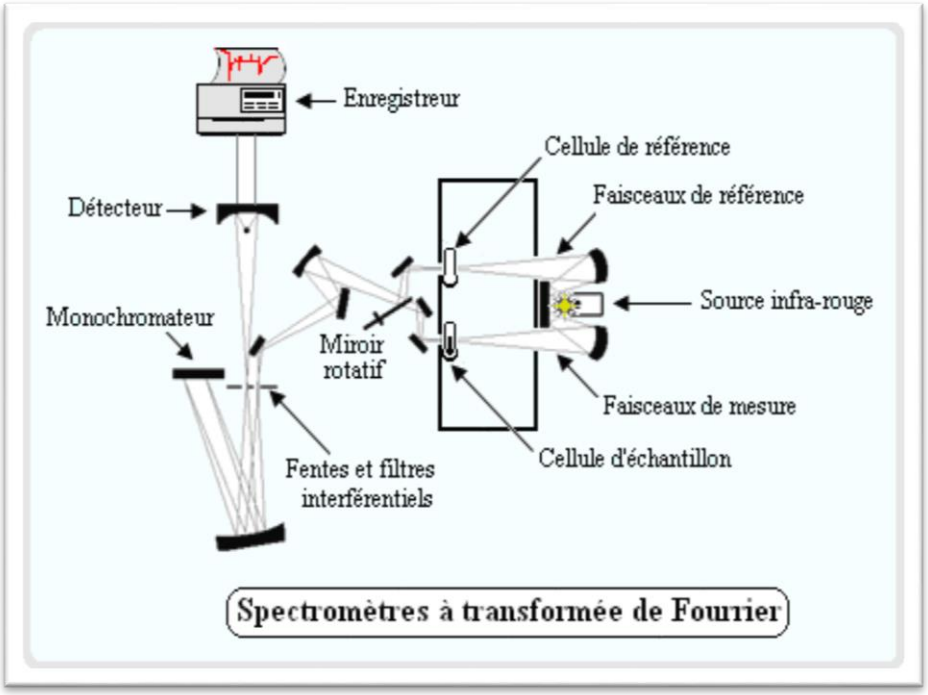
* Un spectromètre IR **à** transformée de Fourier **(IRTF)** est identique à un spectromètre à balayage. Le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser.

Le spectromètre IRFTest composé des éléments suivants :

-Source

- Échantillon
- Système dispersif
- Détecteur

Globalement, pour les deux types de spectromètres(le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier), les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes. Schématiquement, cet appareil se présente ainsi:



FigureIII. 4: Schéma du principe du spectromètre IRTF

Un interféromètre de Michelson est l'élément de base du spectromètre IR à transformée de Fourier. Dans cet interféromètre un miroir mobile conduise à une figure d'interférence.

En fonction de la différence de marche, (une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir est enregistrée grâce à l'interférogrammefigure 4).Le signal final apparaît comme un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

III.6.4.Présentation de l'échantillon :

Il est possible de faire des spectres de solides, liquides ou des spectres dans l'état de gaz. Suivant l'état de l'échantillon, on utilise soit des pastilles à base de KB_r pour l'état solide, soit on dépose une goutte de liquide entre deux lames de KB_r.

-Cas des solides :

Les pastilles sont généralement faites d'un mélange de l'échantillon (de 0,1 à 1%) sous forme de poudre mélangée à du Bromure de Potassium (KB_r.) 99%. qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 400 cm^{-1}à 4000cm^{-1} , Le mélange préparé est ensuitebroyé et mélangé. Le mélange est pressé afin d'obtenir une pastille.

Dans notre cas: un mélange de 990 mg de (KB_r) et 10 mg de l'acide salicylique a été préparé pour fabriquer des pastilles utilisables pour la mesure. Les mesures ont été effectuées grâce au spectromètre IR FTIR-8400.



Figure III.5 : Spectromètre FTIR-8400.

III.7.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux méthodes expérimentalesqui sont la spectroscopie UV-visible et IR. Les informations concernant les appareils de mesures (spectrophotomètre UV-vis et spectromètre IR) sont également discutées en détail. Les méthodes de préparation des échantillons sont illustrées par des figures avec les descriptions nécessaires.

Référence :

[1]. NICOLAS. C, MICHAEL. H, "La microchimie : Techniques et expériences", ISBN2-8041-2332-4, 1999.

[2]. Ben Aissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photo catalytique d'un colorant iSynthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, **2011.**.

[3]. Lamia Boukemara, mémoire magister « étude de l'adsorption des ions phosphate sur des oxyde-hydroxydes cas de l'hydroxyde de fer, Université Mentouri de Constantine, **2009..**

[4]. R.M.silversion.G.C.Basler, T.C.Morill.identification spectrométrique des composés organiques, De Boeck université.98(1998).

[5]. L. Mouni. Support de cours de spectroscopie infrarouge. Université AMO de Bouira, Algérie,Page 28.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1.Introduction :

Dans ce chapitre, on va présenter tous les résultats théoriques et expérimentaux obtenus dans ce travail. Premièrement, nous présentons les résultats de l'optimisationgéométrique de l'acidesalicyliquetrouvés par les calculs DFT, ces calculs ont été réalisés par le programme Dmol3.

Ensuite, nous présentons les propriétés électroniques et optiquesde notre molécule obtenus expérimentalement en utilisant la spectroscopieUV-Visible. Cette partie sera suivie par une étude expérimentale (spectroscopie IR). Finalement, on fait descomparaisons entre les résultats théoriques obtenus par la DFT et ceux trouvés expérimentalement.

IV.2. Optimisation géométrie

Pour les calculs de la DFT, il faut commencer par l'étapede l'optimisation géométriqueafin de trouver la géométrie qui correspond à l'énergie minimale de la structure [1].

Les principales donnés cristallographiques et structurales de l'acide salicylique sont résumes dans le tableau suivante [2].

Tableau IV.1 : Données cristallographiques de l'acide salicylique

Molécule	Acide salicylique
Formule chimique	$C_6H_7O_3$
Masse molaire (g/mol)	138,1207 ± 0,0069 g/mol
Système	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/a$
a($A°$)	4.9020
b($A°$)	11.227
c($A°$)	11.363
$\alpha(°)$	90.00
$\beta(°)$	91.93
$\gamma(°)$	90.00
Z	4
V $(A°)^3$	635,30 $Å^3$

La structure moléculaire de l'acide salicylique est représentée dans la figure (IV.1) suivante:

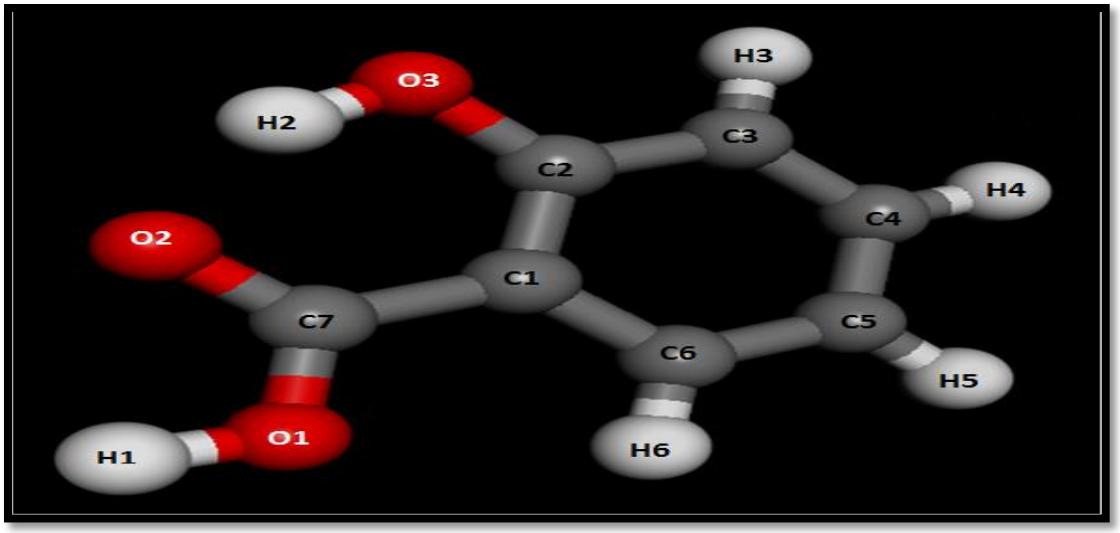


Figure IV.1 : La structure moléculaire de l'acide salicylique

IV.3. Calculs dans l'état solide : pour commencer les calculs à l'état solide, nous avons utilisé le fichier CIF dans le programme DMol3 [3].Nous avons utilisé l'approximation GGA [4]et fonctionnelle PBE (Perdew Burke Ernzerhof) [5] la et les critères convergence utilisés dans ce calcul sont :

Une énergie de coupure de 2.10^{-5}Ha, un échantillonnage de la zone de Brillouin à étéréalisé avec 4x4x4 points-k. Les critères de convergence ont été fixés aux valeurs suivantes : une force maximale de 0.004(H/A) et un maximum de déplacement de 0.005(A^{O}). Tous les calculs ont été e effectues pour une cellule primitive unitaire.

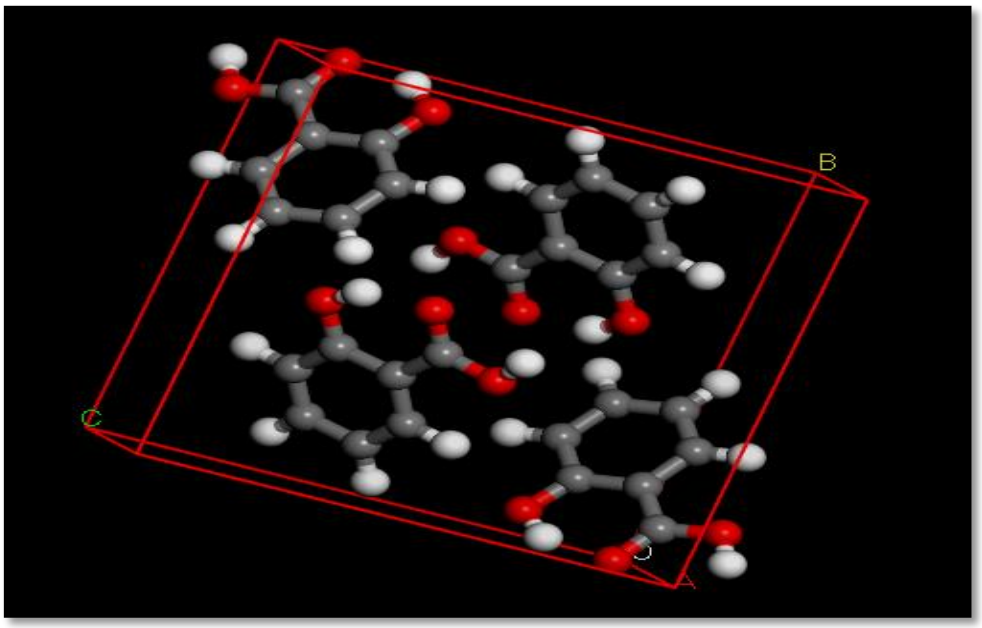


Figure IV. 2 : Maille cristalline de l'acide salicylique optimisée a l'état solide par Dmol3

IV.4.Comparaison entre les paramètres cristallographiques calculés et expérimentaux

Les paramètres cristallographiques obtenus après l'optimisation sont comparés aux résultatsexpérimentauxdans le tableau IV.2 [6] .

TableauIV. 2 :Paramètres cristallographiques calcules et observes.

Paramètre de maile	Valeurs expérimentales [6]	Valeurs théorique	Erreur relative
a (A°)	4.902 ± 0.1	4.868	0.698 %
b (A°)	11.227 ± 0.1	11.105	1.09 %%
c (A°)	11.363 ± 0.1	11.3334	0.246 %
α (°)	90.00	89.9685	0.035 %
β (°)	91.9350’ (± 2’)	92.0511	0.131 %
γ(°)	90.00	89.966	0.037 %
Erreur relative moyenne =		0.372 %	

Dans ce tableau, on remarque que les résultats calculés et expérimentaux sont très proches (Erreur relative moyenne est de l’ordre 0.372 %).

IV.5.Comparaison entre les structures moléculaires calculée et observée

Dans, le tableau IV.3, nous avons montré une comparaison détaillée entre les longueurs de liaison calculées et expérimentales.

Tableau IV. 3: Les distances interatomiques calculées et obtenues expérimentalement [7].

N	Distance	Expérimental (A^O)	Calcule DFT5 (A^O)	l’erreur relative (%)
1	C1-C2	1.407	1.419	0.8 5 %
2	C2-C3	1.397	1.403	0.42 %
3	C3-C4	1.377	1.391	1.01 %
4	C4-C5	1.391	1.404	0.93 %
5	C5-C6	1.378	1.385	0.50 %
6	C6-C1	1.401	1.408	0.49 %
7	C1-C7	1.468	1.456	0.81 %
8	C7-O2	1.241	1.265	1.93 %
9	C7-O1	1.313	1.318	0.38 %
10	C2-O3	1.356	1.353	0.22 %
11	Erreur moyenne =		0.754 %	

Il est remarquable que la géométrie moléculaire calculée théoriquement est en bon accord avec les résultats expérimentaux. On remarque que l'erreur relative moyenne est inférieure à 0.754 %.

De la même manière, nous avons fait une comparaison entre les angles et les angles de torsion obtenus théoriquement et ceux trouvés expérimentalement. Les Tableaux 4 et 5 montrent le détail de cette comparaison.

Tableau IV.4: Comparaison entre les angles de liaison calculés et expérimentales.

N	Angles de liaisons	Expérimental	Calcule DFT	l'erreur relative (%)
1	C2-C1-C6	119.210	119.386	0.147 %
2	C1-C2-C3	119.240	119.365	0.10 %
3	C2-C3-C4	120.423	120.170	0.210 %
4	C3-C4-C5	120.757	120.733	0.019 %
5	C4-C5-C6	119.504	119.559	0.046 %
6	C5-C6-C1	120.862	120.779	0.06 %
7	C2-C1-C7	120.187	119.386	0.67 %
8	C6-C1-C7	120.597	120.629	0.02 %
9	O1-C7-O2	121.905	122.054	0.12 %
10	O2-C7-C1	122.356	121.330	0.83 %
11	O3-C2-C3	117.672	118.011	0.28 %
12	Moyenne = 0.227 %			

A partir du tableauIV. 5, on remarque que les valeurs des angles de liaison théoriques sont très prochesaux valeurs expérimentales, une erreur relative de 0.227 % a été estimée.

Tableau IV.5: Comparaison entre les angles de torsion calculés expérimentales.

N	Angle de tersions	Expérimental (∘)	Calcule DFT (∘)
1	O2-C7-C1-C6	178 .941	179.349
2	C6-C1-C2-O3	179.952	179.279
3	C6-C5-C4-C3	-0.555	0.799
4	C1-C6-C5-C4	0.295	-0.412
5	C2-C1-C6-C5	-0.160	-0.392
6	C1-C2-C3-C4	0.109	-0.444
7	C2-C3-C4-C5	0.355	-0.366

On peut remarquer que les valeurs expérimentales des angles de torsion sont très proches de celles obtenues théoriquement, ce qui montre la validité de nos calculs.

IV.6.Propriétés vibrationnelles de l'acide salicylique :

IV.6.1.Spectre IR expérimental l'acide salicylique

Le spectre infrarouge a été enregistré à la température ambiante dans la région spectrale 400 et 4000 cm^{-1}. Ce spectre estreprésenté dans la figure IV.3

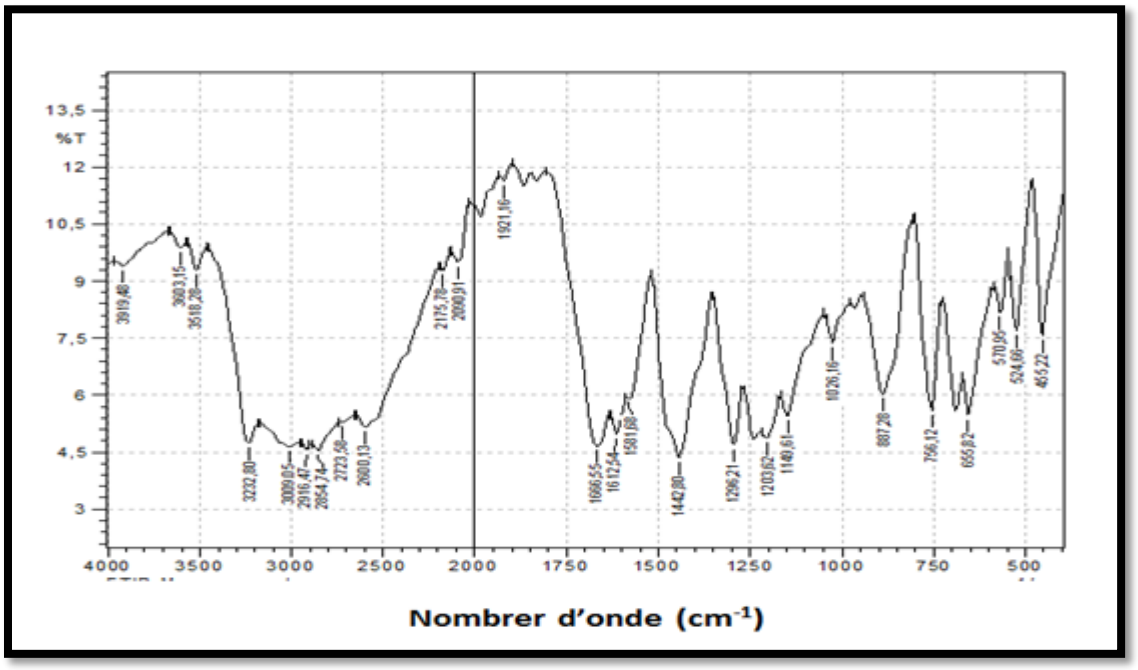


Figure IV.3 : Spectre IR d'acide salicylique

À l'aide des calculs DFT et du logiciel d'affichage des modes de vibration. Les caractéristiques des bandes d'absorption indiquées sur le spectre expérimental seront interprétées dans la section suivante :

IV.6.2.Attribution des modes de vibration

La moléculede l'acide salicylique possède 16 atomes,le tableau 6montre les fréquences observées expérimentalement avec l'attributionde chaque fréquence à un mode de vibration. Cette attribution est basée sur les calculs DFT réalisés à l'état solide en utilisant la fonctionnellePBE.

Tableau IV. 6: Fréquences des vibrations expérimentales d'acide salicylique avec leur attribution.

N	Fréquences expérimentales (cm^{-1})	Attribution des modes de vibration
1	3232	υ O3 - H2
2	3009	υC4-H4
3	2916	υ O1-H1
4	2850	υ O1-H1
5	1666	βC2-O3-H2,β C7-O1-H1,υ C7=O2
6	1612	β C2-O3-H2
7	1581	βC2-O3-H2,βC4-H4
8	1442	βC3-H3, β C4-CH4, β C5-H5
9	1296	βC4-H4
10	1203	β C3-H3,βC6-H6,β C2-O3-H2
11	1149	β C6H6-C5H6 β C3H3-C4H4
12	887	γ C2- O3- H2
13	756	γC2-O3-H2 γC3-H3 ,γC4-H4 ,γC5-H5

υ : mode de vibration d'élongation

β : mode de vibration de déformation dans le plan

(Déformation dans les angles)

γ : mode de vibration déformation hors du plan

(Déformation des angleshors plans)

IV.6.2.1.Vibrations O-H de la molécule de l'acide salicylique :

Les modes de vibration ded'élongation O-H de l'acide salicylique sont liés à la gammespectrale 2854-3232 cm-1. La bande observée à 3232 cm^{-1}, qui appartient à cette gamme spectrale, est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison O3- H2 comme indiquédans les figures4a et 4b. Alors que pour la vibration d'élongation O1-H1, ce mode est observé à 2850 cm^{-1}.

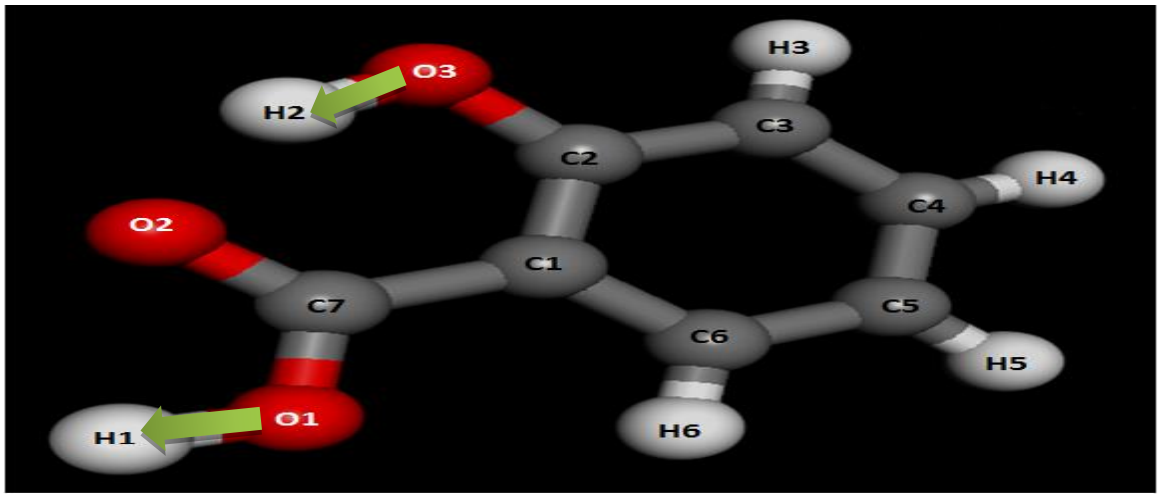


Figure IV.4a

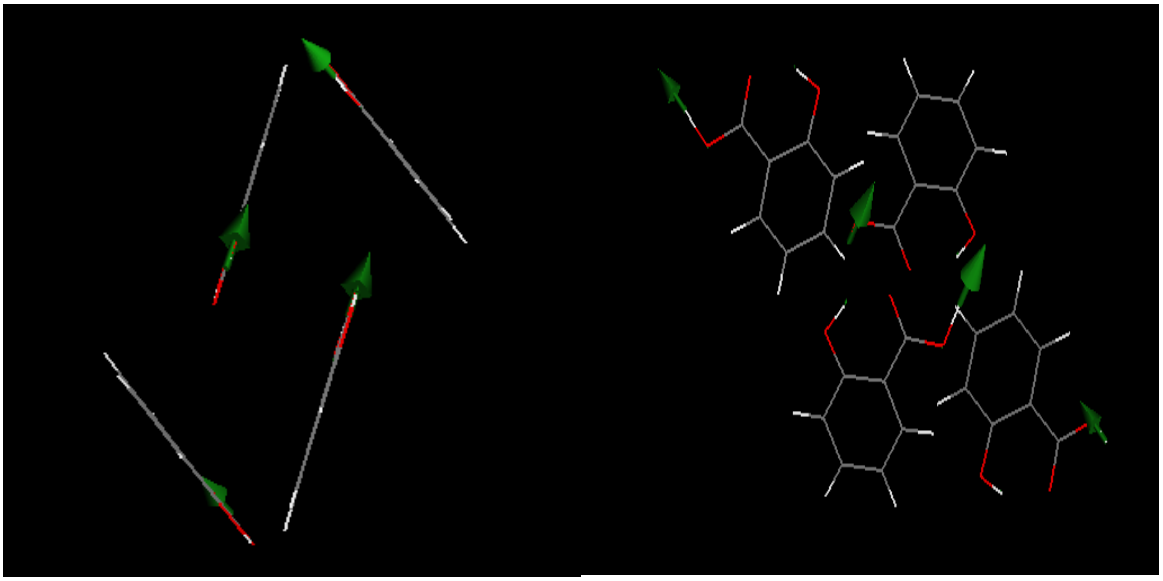


Figure IV. 4b

Figure IV.4 : mode d'élongation O-H (4a. 4b)

IV.6.2.2.Vibrations C-H de la molécule de l'acide salicylique:

Dans la molécule de l'acide salicylique, les vibrations d'élongation et de déformation C-H sont situées dans les gammes spectrales entre 3000 et 3100 cm^{-1} respectivement.

Par exemple, la bande observée à 3009 est attribuée à la vibration d'élongationde la liaison C4-H4. Pour la déformation C-H, les bandes observées à 1666 et 1203 cm^{-1}sont attribuées aux vibrations βC-H.

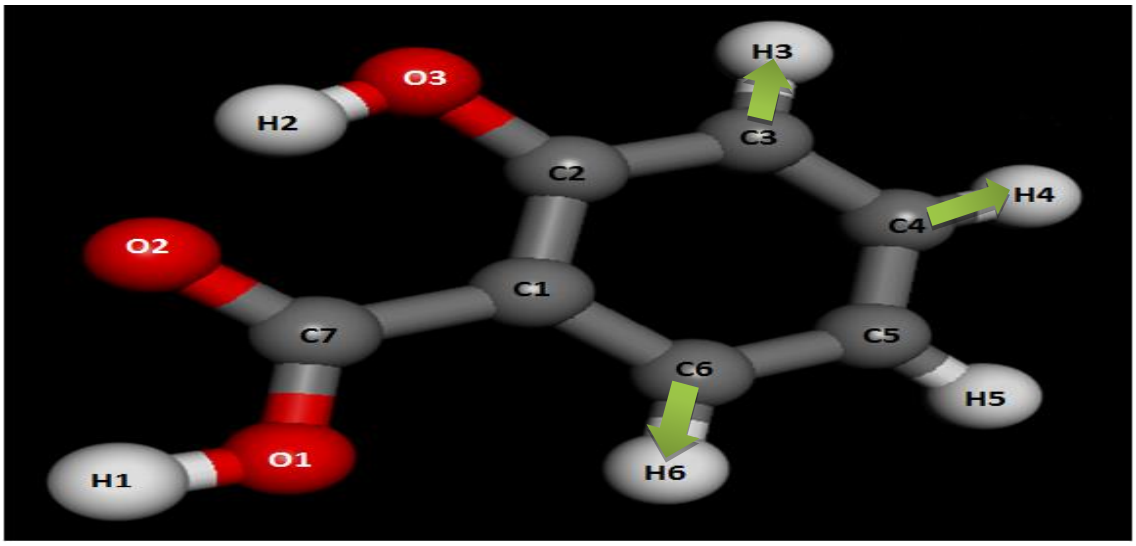


Figure IV.5a

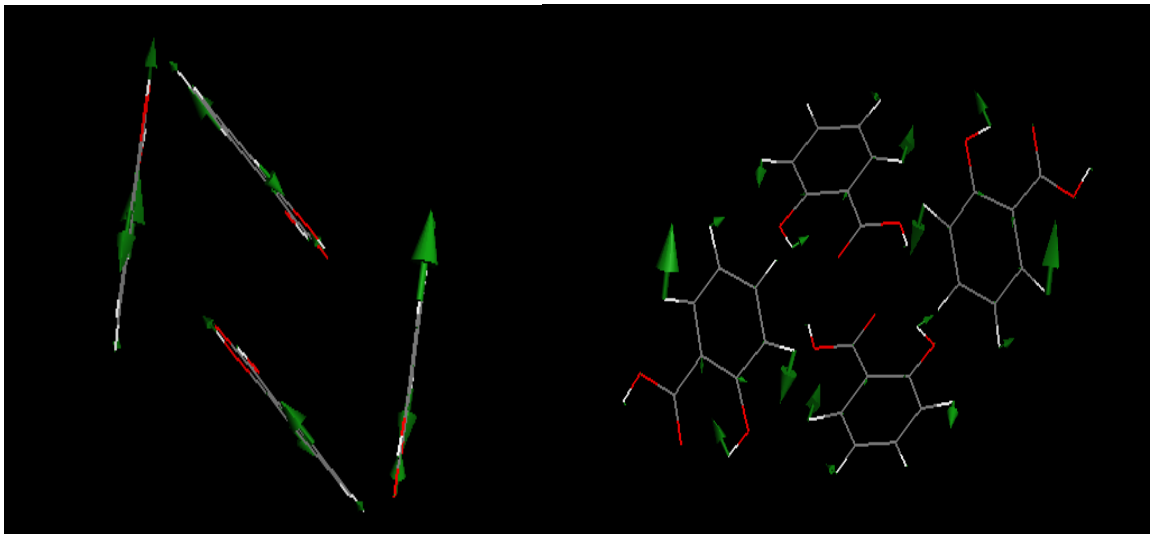


Figure IV. 5b

Figure IV.5 : Mode C-Hdéformation dans plan

IV.6.2.3.Vibrations C-H hors du plan :

Dans le molécule de l'acide salicylique, les vibrations de déformation hors du plan C-Hsont situées dans la gamme spectrale entre756 et 887cm^{-1}.

Par exemple, la bande observée à **756** est attribuée à la vibration de déformation hors du plan Des liaisonsC3-H3,C4-H4, C5-H5comme indiqué dans les figures (6a et6b).

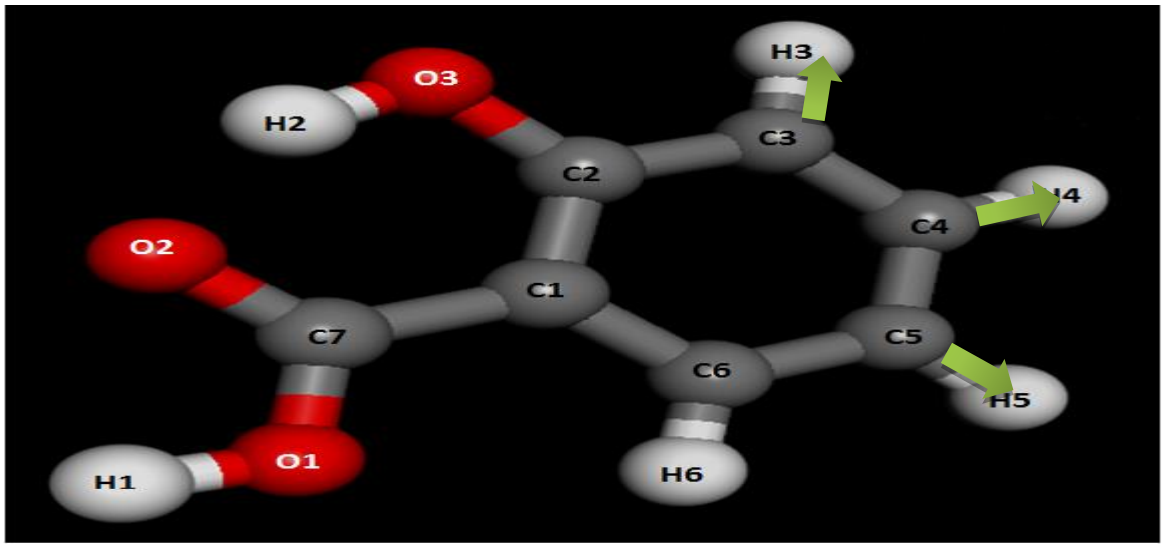


Figure IV.6a

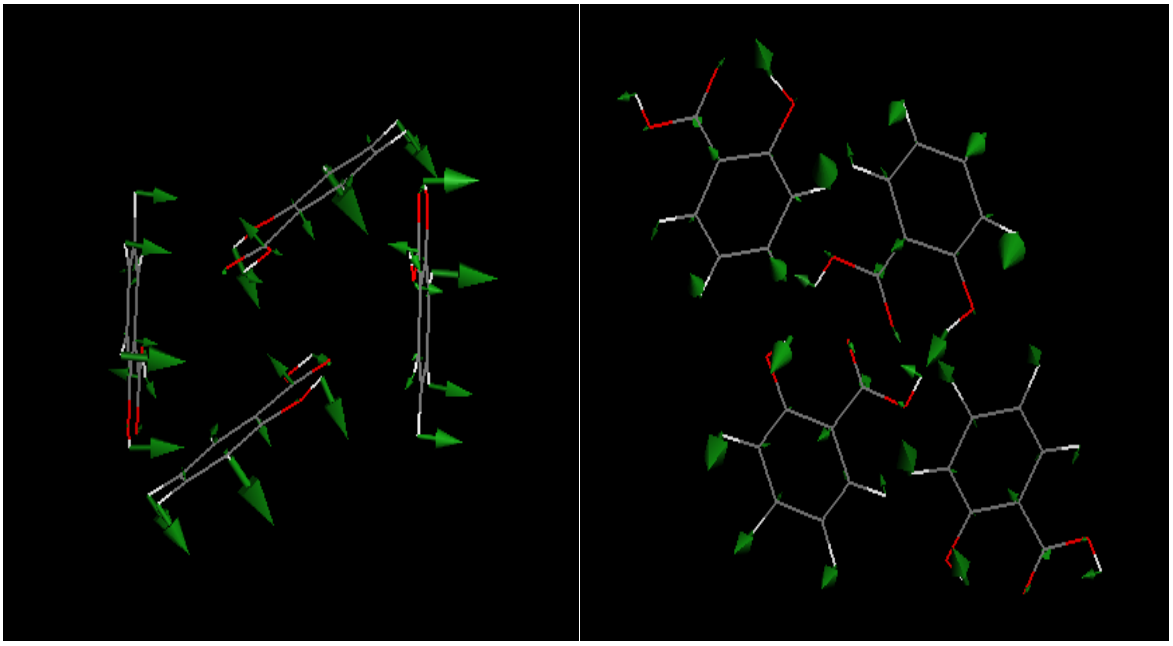


Figure IV .6b

Figure IV.6 : Mode C-Hdéformation hors du plan

IV.7.Spectre UV visible de l'acide salicylique à l'état solide :

Afin d'étudier les propriétés optiques de l'acide salicylique, nous avons enregistré
Son spectre UV-Visible à la température ambiante dans la région de la longueur d'onde allantde200-350 nm.

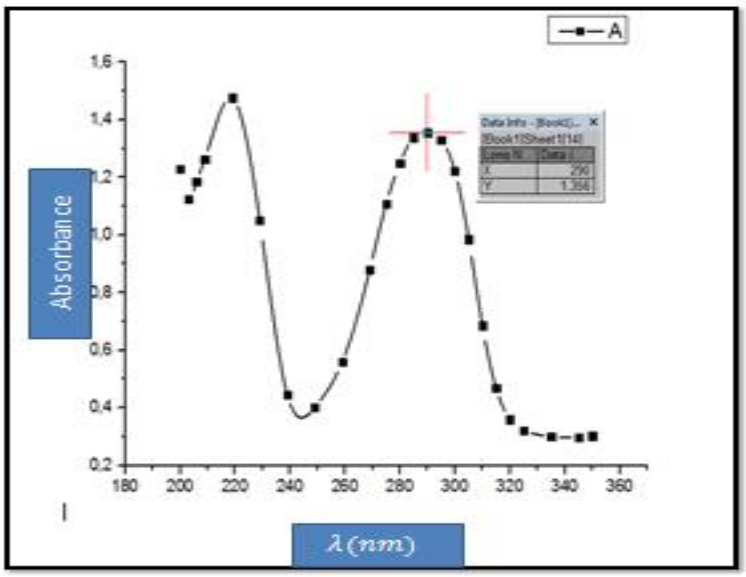


Figure IV.7 : Spectre UV-Visible expérimental de l'acide salicylique (à l'état solide).

On remarque à partir de figure IV.7 qu'il y a deux pics situés àλ_1=220nmet,λ_2=290nm Il est remarquable que la longueur d'onde maximale se trouve a $\boldsymbol{\lambda_2}$=290nm, où la transition électronique correspondante est $\pi \rightarrow \pi^*$

IV.8.Détermination de l'énergie de gap à partir du spectre d'absorption :

Pour déterminer la valeur de l'énergie de gap (Eg), nous avons tracé $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de (hυ).

α: C'est le coefficient d'absorption qui est variable en fonction de l'absorbance A, ses valeurs ont été déterminées à partir la relation suivante :

$\alpha = \frac{1}{x}A\ln 10$

x : l'épaisseur de la couche d'échantillon, 0.03 cm)

hυ est l'énergie photonique.

L'énergie (en eV) d'un photon UV de longueur d'onde λ(en nm) vaut :

E (e v)=$\frac{1240}{\lambda}$

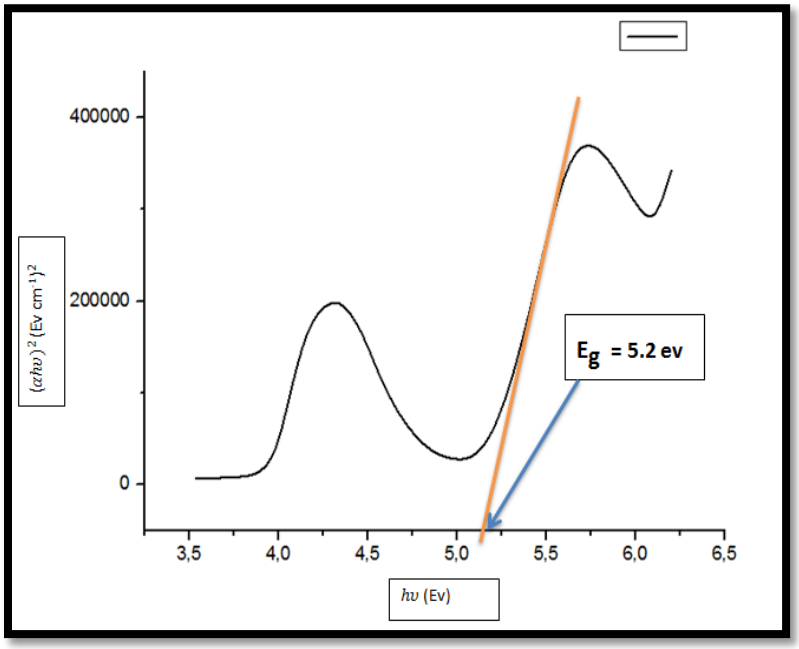
λ Est la longueur d'onde située dans la gamme 240 nm à350 nm)

Ce tableau représente le coefficient d'absorption et les résulta de calcule de l'énergie.

Tableau IV. 7 : représentation de coefficient d'absorption et les résultats de calcule de l'énergie.

$\lambda(nm)$	h$\upsilon(ev)$	A	$\alpha(cm^{-1})$
200	6.20	1.23	94.30
203	6.11	1.136	87.097
206	6.02	1.185	90.85
209	5.93	1.263	96.83
219	5.66	1.476	113.16
229	5.42	1.05	80.50
239	5.19	0.445	34.11
249	4.98	0.402	30.82
259	4.79	0.56	42.93
269	4.61	0.879	67.39
275	4.51	1.109	85.02
280	4.43	1.25	95.83
285	4.35	1.339	102.66
290	4.28	1.356	103.96
295	4.20	1.329	101.89
300	4.13	1.222	93.69
305	4.06	0.986	75.59
310	4.00	0.686	52.59
315	3.94	0.468	35.88
320	3.87	0.36	27.60
325	3.81	0.322	24.68
335	3.70	0.302	23.15
345	3.59	0.298	22.84
350	3.54	0.303	23.23

La courbe suivante (figure IV.8) montre la variation de (αhυ) en fonction de l'énergie (hυ) , et afin de déterminer la valeur de Eg à partir de la courbe, nous traçons la tangente dont l'intersection avec l'axe de l'énergie (hυ) nous donne la valeur de l'énergie de Eg.



FigureIV. 8 : Détermination du gap

La figure(IV.9) représente une comparaison entre le spectre UV obtenu dans ce travail à l'état solide (Figure (IV.9.a)) et celui obtenu à l'état liquide par S. Suresh (Figure IV.9.b) [8].

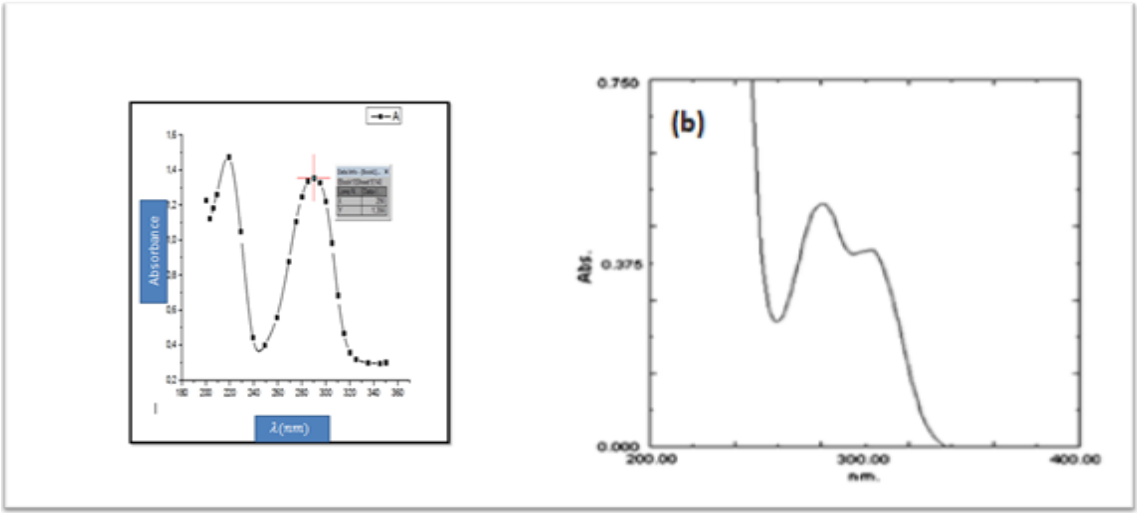


Figure IV.9 :comparaison entre les spectres UV : (a) spectre à l'état solide et (b) spectre à l'état liquide [9].

On remarque à partir de la figure 9 que les deux spectres UV, dans l'état solide et état liquide, possèdent une bande d'absorption remarquable située exactement à la même position (290

nm). En accord avec l'interprétation de l'origine de cette band publiée par S. Suresh cette bande est attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Une autre bande intense est observée expérimentalement dans les deux spectres à 220 nm pour l'état solide et à 283 nm pour l'état liquide.

IV.9.Propriétés optiques

La relation reliant le coefficient d'absorption et la vitesse de la lumière, la fréquence de la radiation électromagnétique (ω) etle coefficient d'extinction (k) est donnée sous la forme suivante.

$$\frac{1}{\alpha_{abs}}=\frac{c}{2\omega\check{k}(\omega)} \quad \text{.....(IV.1)}$$

La variation du coefficient d'absorptionαen fonction de l'énergie est représentée dans la Figure (IV.11).

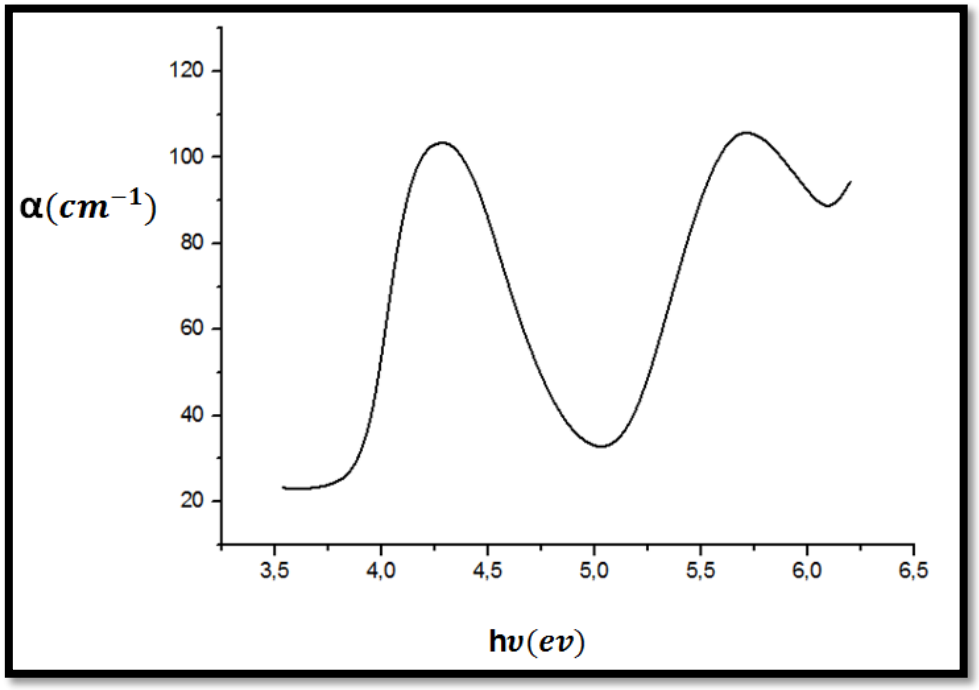


Figure IV .11 : Le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie

On remarque que le spectre montre deux pics d'absorption situés à 4,25nm et 5.75nm.

Il est connue que la relation reliant l'indice de réfraction $\tilde{N}(\omega)$ et le coefficient d'extinction$\tilde{k}(\omega)$ est donnée par la relation :

$\tilde{N}(\omega) = \tilde{n}(\omega) + i\tilde{k}(\omega)$ .....(IV.2)

$\widetilde{N}$: Indice de réfraction …..(IV.3)

$\widetilde{k}$:Le coefficient d'extinction …..(IV.4)

$\tilde{n}$: Indice de réflexion ……..(IV.5)

D'après la relation (IV.1) et comme le coefficient d'extinction est proportionnelle au coefficient d'absorption, donc l'indice de réfraction est aussi proportionnelle àau coefficient d'absorption

IV.10.Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié les propriétés structurales, optique et vibrationnelles de l'acide salicylique étude théorique et expérimentale Les résultats principaux obtenus dans cette étude sont les suivants :

Les paramètres cristallographiques calculés par la DFT sont en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement.

Le spectre IR expérimental a été interprète à l'aide des calculs DFT, ces calculs ont permis l'attribution des différents modes de vibration de la molécule de l'acide salicylique Aussi, la bande intense et large observée sur le spectre électronique de la molécule étudie est due à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.

Les résultats expérimentaux et théoriques obtenus à partir des spectres UV-visible ont permis d'estimer l'énergie de gap. Les calculs théoriques montrent que la valeur de l'énergie de gap (Eg) est proche de celle obtenue expérimentalement.

Reference

[1]. Grimme, S, et al. "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu." The Journal of chemical physics 132.15 (2010): 154104.

[2]. https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_salicylique.

[3]. DMol3 USER GUIDE For use with releases 3.00 and 95.0 October 1995

[4]. Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry*, *27*(15), 1787-1799.

[5]. Mattsson, A. E., Armiento, R., Schultz, P. A., & Mattsson, T. R. (2006). Nonequivalence of the generalized gradient approximations PBE and PW91. *Physica Review*, *73*(19)195123.

[6]. W Cochran · 1953 · Cité 196 fois — Br W. Coc~mAN Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England. (Received 29 October 1952)

[7]. Cambridge structural database: code ccdc 1254506

[8]. Suresh, S., S. Gunasekaran, and S. Srinivasan. "Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR and UV–Visible) and quantum chemical studies of molecular geometry, Frontier molecular orbital, NLO, NBO and thermodynamic properties of salicylic acid." Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 132 (2014): 130-141.

[9]. Suresh, S., Gunasekaran, S., & Srinivasan, S. (2014). Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR and UV–Visible) and quantum chemical studies of molecular geometry, Frontier molecular orbital, NLO, NBO and thermodynamic properties of salicylic acid. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 132, 130-141.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale :

Le but de ce travail était d'étudier les propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de l'acide salicylique par l'utilisation des deux méthodes spectroscopiques (UV-Visible et IR) et les calculs DFT [1] réalisés à l'état solide.Ces calculs théoriquessont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densitéen utilisant le programme DMOL3 [2], avec l'approximation GGA [3] et la fonctionnelle PBE [4]. Nos principales conclusions peuvent être résumées comme suit :

Pour les propriétés structurales, la maille cristalline optimisée dans l'état solide a pour paramètres cristallographiques a=4.868 A°, b=11.105 A°, c=11.3334 A°.

- Ces valeurs sont en bon accord avec la maille obtenue expérimentalement par la diffraction des Rayons X. La structure moléculaire calculée est aussi en bon accord avec celle observée expérimentalement. Les distances, angles et angles de torsion calculés sont proches aux valeurs expérimentales, une erreur relative < 1% est obtenue.

- Pour les propriétés vibrationnelles, Les modes de vibration de d'élongation O-H de l'acide salicylique sont liés à la gamme Spectral 2854-3232 cm^{-1}. Alors que les vibrations d'élongation et de déformation C-H sont dans situées dans les gammes spectrales entre 3000 et 3100 cm^{-1}, respectivement.

- Pour les propriétés optiques, le spectre UV de l'acide salicylique a été enregistré dans la gamme 200-350 nm. Deux pics ont été observés à λ_1=220 nm, λ_2=290 nm (Avec$\lambda_{max} = 290ev$).
- Le gap optique a été déterminé expérimentalement à 5.2 eV, et la variation de coefficient d'absorption est obtenue à partir du spectre UV.

Conclusion générale :

Référence

[1]. Jacobsen, E., & Lyons, R. (2003). The sliding DFT. IEEE Signal Processing Magazine, 20(2), 74-80.

[2]. Delley, B. (2010). Time dependent density functional theory with DMol3. Journal of Physics: Condensed Matter, 22(38), 384208.

[3]. Grimme, S. (2006). Semi empirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. Journal of computational chemistry, 27(15), 1787-1799.

[4]. Mattsson, A. E., Armiento, R., Schultz, P. A., & Mattsson, T. R. (2006). Nonequivalence of the generalized gradient approximations PBE and PW91. Physical Review B, 73(19), 195123.