RÉPUBLIQUE AlGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE MÉDÉA

FACULTÉ DES SCIENCES

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master

En physique

Spécialité : Physique des matériaux

Par

BAHA Khaoula

MADADI Kaouthar

Thème :

Étude expérimentale et théorique des propriétés électroniques et vibrationnelles du DL-tyrosine et du DL-tryptophane

Soutenue publiquement le 11 juin 2017. Devant le jury composé de :

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

Année universitaire 2016/2017

Dédicaces

Je dédie ce travail

À mes parents

Aucun mot ne saurait témoigner de l'étendue,
des sentiments que j'éprouve à leur égard,
Je souhaite que dieu leur octroie une longue vie.

À ma famille

En l'honneur de la continuité de la vie,
souvenirs du passé, joies du présent,
et espoir d'avenir.

À tous mes collègues et mes amies

Pour leur encouragement et leur affection.
À eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur et de succès.

Kaouthar & Khaoula

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **DIEU** de nous avoir donné la force d'aller jusqu'au bout de ce travail, et de nous avoir entouré de nombreuses personnes qui nous ont aidé tout au long de notre parcours.*

*Nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur Dr. **BOUKAOUD Abdelali** pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les très précieux conseils et les encouragements qu'il n'a cesse de nous prodiguer tout au long de ce travail.*

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

*Nos remerciements vont également au responsable de laboratoire du hall technologique de l'université de Médéa Dr. **CHIBA Younes**, et à Mlle **TIFOURA Amina** l'ingénieure du laboratoire de faculté des sciences, pour nous avoir accueillis chaleureusement dans le laboratoire.*

Nos remerciements vont aussi à touts les enseignants et les personnes qui nous ont aidés de prés ou de loin à réaliser ce mémoire.

Enfin, nous tenons à exprimer nos reconnaissances à tous nos amis pour leur soutien moral.

الملخـص

يهدف هذا العمل إلى إجراء دراسة تجريبية ونظرية للخصائص الإلكترونية والإهتزازية للحمضين الأمينيين : $DL-tyrosine$ $(C_9H_{11}NO_3)$ و $DL-tryptophane$ $(C_{11}H_{12}N_2O_2)$.
أجريت حسابات الإمتثال الجزيئي لهذين الجزيئين إعتمادا على نظرية وظيفية الكثافة (DFT) باستخدام برنامج $(GAUSSIAN\ 03)$ وبواسطة التوابع $B3LYB$ و القاعدة $6-311G(d,p)$.
قمنا باجراء دراسة نظرية وتطبيقية لكلا المركبين. تم تسجيل أطياف الإمتصاص في المجال فوق البنفسجي في درجة حرارة مرتفعة ومقارنتها مع الأطياف الأخرى المحسوبة نظريا باستعمال طريقة $ZANDO$ إعتمادا على برنامج $ORCA$.
سمحت حسابات نظرية وظيفية الكثافة (DFT) باستنتاج 66 نمط من الإهتزازات الداخلية بالنسبة لمركب $DL-tyrosine$.

الكلمات المفتاحية : وظيفية الكثافة DFT ، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية و المرئية $UV-Visible$ ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR ، $DL-tyrosine$ ، $DL-tryptophane$.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des propriétés électroniques et vibrationnelles des acides aminés : DL-tyrosine $(C_9H_{11}NO_3)$ et DL-tryptophane $(C_{11}H_{12}N_2O_2)$.
Les deux molécules ont été optimisées grâce au programme GAUSSIAN 03, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT /B3LYP/6-311G(d,p).
Nous avons réalisé une étude expérimentale et théorique pour chacune des molécules. Les spectres d'absorption UV ont été enregistrés à la température ambiante et comparés avec ceux calculés par la méthode ZANDO en utilisant le programme ORCA.
Les calculs de la DFT ont permis l'attribution des 66 modes internes de vibration de la molécule du DL-tyrosine.

Mots clés : Calculs DFT, spectroscopie UV-Visible, spectroscopie IR, DL-tyrosine, DL-tryptophane.

Abstract

The aim of this work is to study the electronic and vibrational properties of the amino acids : DL-tyrosine ($C_9H_{11}NO_3$) and DL-tryptophane ($C_{11}H_{12}N_2O_2$).
Both molecules were optimized with GAUSSIAN 03 program, using density functional theory calculations DFT /B3LYP/6-311G(d,p).
We carried out an experimental and theoretical study for each of the molecules. The UV absorption spectra were recorded at room temperature and compared with those calculated by the ZANDO method using the ORCA program.
The DFT calculations gave the assignment of all internal modes (66 modes) of DL-tyrosine molecule.

Key words : DFT Calculations, UV-Visible and IR Spectroscopy, DL-tyrosine, DL-tryptophane.

TABLE DES MATIÈRES

Dédicaces **i**

Remerciements **ii**

Résumé **iii**

Table des figures **vii**

Liste des tableaux **ix**

Introduction générale **1**

I Spectroscopie UV-Visible **4**
I.1 Introduction 5
I.2 Quelque aspects de la théorie des orbitales moléculaires 5
I.2.1 Définition 5
I.2.2 Types des orbitales moléculaires 6
I.2.3 Orbitales des molécules diatomiques homonucléaires (type A-A) 6
I.2.4 Orbitales des molécules diatomiques hétéronucléaires (type A-B) 7
I.2.5 Orbitales des molécules polyatomiques 8
I.3 Domaines d'absorption dans la spectroscopie UV-Visible 9
I.4 Principe de la spectroscopie UV-Visible 9
I.4.1 Notion de l'absorbance et transmittance 10
I.5 Nature des transitions électroniques en spectroscopie UV-Visible 10

I.5.1 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . . . 11
I.5.2 Transition $n \rightarrow \sigma^*$ . . . 12
I.5.3 Transition $n \rightarrow \pi^*$ . . . 12
I.5.4 Transition $\pi \rightarrow \pi^*$ . . . 12
I.6 Spectres UV-Visible et structures moléculaires . . . 12
I.7 Groupements chromophores . . . 13
I.7.1 Paramètres influant sur l'absorbance . . . 14
I.8 Conclusion . . . 16

II Techniques expérimentales **17**
II.1 Introduction . . . 18
II.2 Dispositif spectroscopique UV-Visible . . . 18
II.2.1 Spectrophotomètre UV-Visible . . . 18
II.2.2 Description de l'appareil spectrophotomètre . . . 19
II.2.3 Matériels utilisés . . . 21
II.2.4 Echantillonnage et protocole expérimentale de préparation . . . 22
II.3 Dispositif spectroscopique infrarouge . . . 23
II.3.1 Appareillage . . . 23
II.3.2 Préparation de l'échantillon . . . 25
II.4 Conclusion . . . 26

III Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **27**
III.1 Introduction . . . 28
III.2 Équation de Schrödinger . . . 28
III.3 Approximation de Born-Oppenheimer . . . 29
III.4 Approximation Hartree-Fock (HF) . . . 29
III.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) . . . 30
III.5.1 Densité Électronique . . . 30
III.5.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn . . . 30
III.5.3 Approche de Kohn et Sham . . . 31
III.5.4 Approximations en DFT . . . 32
III.6 Méthodes semi-empiriques . . . 35
III.7 Logicielles utilisés . . . 35
III.7.1 GAUSSIAN 03 . . . 35
III.7.2 GAUSSVIEW 3.0 . . . 36
III.7.3 ORCA . . . 36
III.8 Conclusion . . . 37

IV Résultats et discussions **38**
IV.1 Introduction . . . 39
IV.2 Optimisation géométrique . . . 39
IV.2.1 DL-tyrosine . . . 39
IV.2.2 DL-tryptophane . . . 45
IV.3 Propriétés électroniques du DL-tyrosine et du DL-tryptophane . . . 50
IV.3.1 DL-tyrosine . . . 50

IV.3.2 DL-tryptophane 51
IV.4 Propriétés vibrationnelles du DL-tyrosine 52
IV.4.1 Spectre IR expérimental du DL-tyrosine 52
IV.4.2 Spectre IR calculé du DL-tyrosine 53
IV.4.3 Quelques modes de vibration du DL-tyrosine 57
IV.5 Conclusion 58

Conclusion générale **60**

Bibliographie **61**

TABLE DES FIGURES

1 Structure chimique d'un acide aminé. 2
2 Énantiomères D et L d'un acide aminé. 2
3 Structures chimiques : (a) DL-tyrosine ($C_9H_{11}NO_3$), (b) DL-tryptophane ($C_{11}H_{12}N_2O_2$). 3

I.1 Formation d'orbitales σ à partir de deux orbitales **s** ce qui donne une molécule stable de H_2. 6
I.2 Formation d'orbitales σ à partir de deux orbitales atomiques **p** par recouvrement axiale [9]. 7
I.3 Formation d'orbitales π à partir de deux orbitales atomiques **p** par recouvrement latérale [9]. 7
I.4 Diagramme énergétique des OM de HF. 8
I.5 Représentation des liaisons du méthane CH_4 [10]. 9
I.6 Domaine spectrale des rayonnement électromagnétique dans l'ultraviolet et le visible. 9
I.7 Niveaux d'énergie électronique d'une molécule. 11
I.8 Spectre d'absorption optique de l'acétone dans l'eau. 13
I.9 Spectre d'absorption optique de l'acétone dans l'hexane et dans l'eau. 15

II.1 Spectrophotomètre UV-Visible (SP série 3000 nano optima). 20
II.2 Formule chimique développée du DL-tryptophane. 22
II.3 Formule chimique développée du DL-tyrosine. 22
II.4 Image des produits utilisés (DL-tyrosine et DL-tryptophane). 22
II.5 Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif. 24
II.6 Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier. 25

IV.1 Structure moléculaire du DL-tyrosine optimisée par DFT/B3LYP/6-311G(d,p). 40
IV.2 Structures moléculaires du DL-tyrosine : (a) théorique calculée par la DFT, (b) expérimentale établie par DRX [45], les longueurs de liaison sont données en (Å), et les angles de liaison sont en (°). 43

IV.3 Représentation par couleurs des charges atomiques de Mulliken du DL-tyrosine calculées par DFT/B3LYP/6-311G(d,p). 44
IV.4 Optimisation géométrique du DL-tryptophane calculée par DFT/B3LYP/6-311G(d,p). 46
IV.5 Structures moléculaires du DL-tryptophane : (a) théorique calculée par la DFT, (b) expérimentale établie par DRX [48], les longueurs de liaison sont données en (Å), et les angles sont en (°). 48
IV.6 Représentation par couleurs des charges atomiques de Mulliken du DL-tryptophane. 49
IV.7 Spectres d'absorption, (a) expérimental et (b) calculé du DL-tyrosine. 51
IV.8 Spectres d'absorption, (a) expérimental et (b) calculé du DL-tryptophane. 51
IV.9 Spectre IR expérimental du DL-tyrosine. 52
IV.10 Spectre IR du DL-tyrosine obtenu à partir des calculs DFT/B3LYP/6-311G (d,p)). . . 53
IV.11 Mode de déformation de cycle DL-tyrosine et vibration C-H et C-C dans le plan par cisaillement (à 1436 cm^{-1}). 57
IV.12 Mode d'élongation antisymétrique C-H (à 3019 cm^{-1}). 57
IV.13 Mode de déformation DL-tyrosine et vibration C- H hors du plan par torsion (à 974 cm^{-1}). 58

LISTE DES TABLEAUX

I.1 Caractéristiques d'absorption de quelques groupements chromophores. 14
I.2 Quelques solvants et leurs limites inférieures d'absorption utilisés pour l'ultraviolet et le visible [15]. 15

II.1 Caractéristiques du spectrophotomètre UV-Visible Modèle : SP série 3000 nano optima. 20

IV.1 Longueurs de liaison (Å) calculés par DFT/B3LYP/6-311G(d,p). 41
IV.2 Angles de liaison (°) calculés par DFT/B3LYP/6-311G(d,p). 41
IV.3 Charges de Mulliken (e) du DL-tyrosine calculées par DFT/B3LYP/6-311G(d,p). . . . 44
IV.4 Longueurs de liaison (Å) du DL-tryptophane calculées par DFT/B3LYP/6-311G(d,p). 46
IV.5 Angles de liaison (°) du DL-tryptophane calculés par DFT/B3LYP/6-311G(d,p). . . . 47
IV.6 Charges de Mulliken (e) des 27 atomes du DL-tryptophane (DFT/B3LYP/6-311G (d,p)). 49
IV.7 Fréquences de vibration théoriques et expérimentales du DL-tyrosine (Fréquences, intensités IR). 54

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les protéines sont des macromolécules biologiques jouant un rôle important dans la structure cellulaire de la matière vivante, dans le fonctionnement des muscles et dans les réactions biologiques sous forme d'enzymes. D'un point du vue biologique, les protéines sont elles-mêmes constituées d'acides aminés reliés les uns aux autres et placés dans un ordre parfaitement régulé.
Un acide aminé est une molécule qui a la forme suivante :

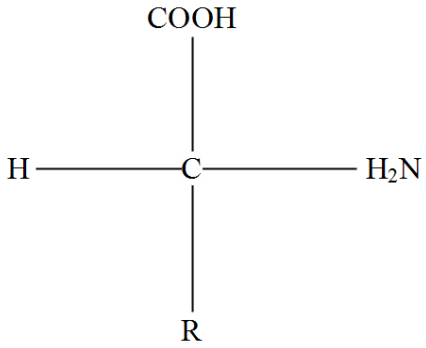


Figure 1 – Structure chimique d'un acide aminé.

Où, R est un radical. Les acides aminés se différencient les uns des autres par leur radical R.
L'atome de carbone sur lequel est fixé le groupement amine -NH2 et le groupement acide carboxylique -COOH est appelé par convention carbone alpha [1], et comme ce carbone est attaché à quatre groupes différents. Nous distinguons deux énantiomères possibles "D" et "L" (figure 2) [2].

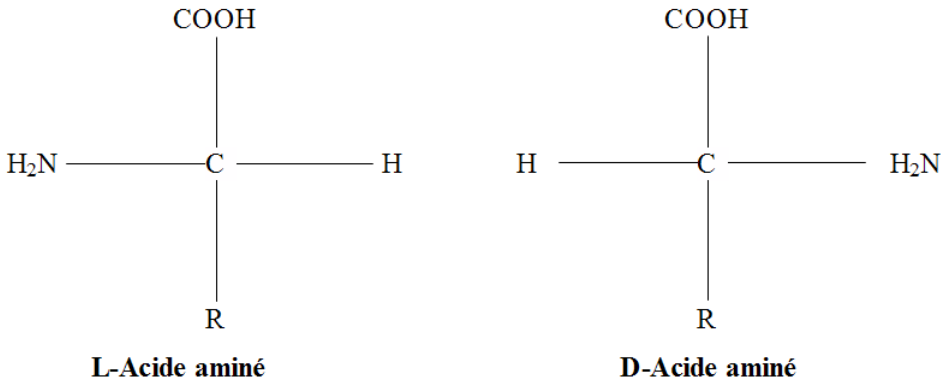


Figure 2 – Énantiomères D et L d'un acide aminé.

Les acides aminés de forme DL (DL-Acides aminés) sont composés de 50% de (L-Acides aminés) et 50% (D- Acides aminés) [3].

Dans ce mémoire, nous intéresserons à l'étude spectroscopique de deux acides aminés aromatiques, le DL-tyrosine (acide 2-amino-3-(1H-indol-3-yl)propanoïque) et le DL-tryptophane (acide (S)-2-amino-3-(4 hydroxyphényl)propanoïque), leurs structures chimiques sont représentées dans la figure 3.

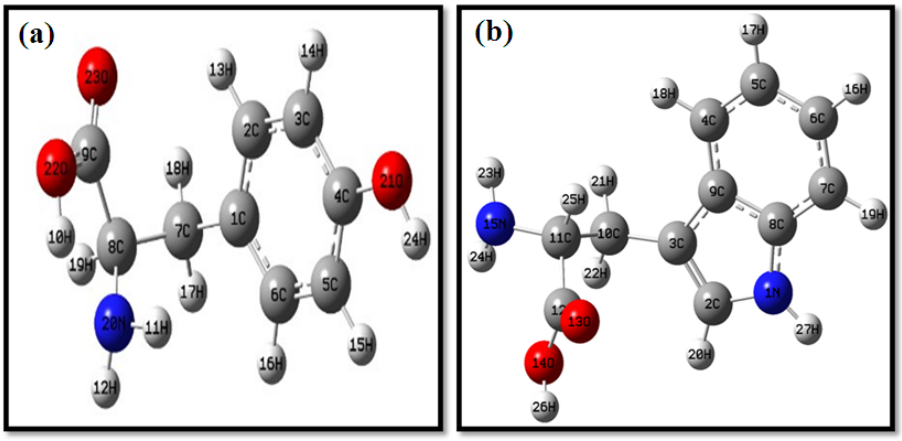


Figure 3 – Structures chimiques : (a) DL-tyrosine ($C_9H_{11}NO_3$), (b) DL-tryptophane ($C_{11}H_{12}N_2O_2$).

Vu l'importance du sujet, l'objectif fondamental de notre travail était d'enrichir les résultats expérimentaux et théoriques reportés dans la littérature, en effectuant une étude expérimentale et théorique des propriétés électroniques et vibrationnelles du DL-tyrosine et du DL-tryptophane.

Les propriétés électroniques ont été étudiées expérimentalement en utilisant la spectroscopie d'absorption UV dans la gamme spectrale (270-330 nm), cette étude a ensuite été suivie d'une étude théorique en utilisant la méthode semi-empirique ZANDO implantée dans le programme de calcul ORCA [4].

Les propriétés vibrationnelles du DL-tyrosine ont été révélées en utilisant d'une part, la spectroscopie IR à la température ambiante et d'autre part, les calculs théoriques de la chimie quantique basé sur la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant le programmes GAUSSIAN 03 [5].

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Dans le premier chapitre de ce mémoire nous présenterons les notions théoriques de la spectroscopie UV-Visible, tout en parlant des notions de base de la théorie des orbitales moléculaires.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons en détail les différentes démarches expérimentales, et nous consacrerons une partie de ce chapitre à la description des appareils de mesure utilisés tout au long de ce travail.

Le troisième chapitre sera consacré à la partie théorique qui concerne, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les différentes approximations utilisées, les différentes méthodes employées, et enfin, les programmes utilisés au cours de ce travail.

Le quatrième chapitre présentera successivement les résultats expérimentaux et théoriques obtenues, ainsi que les interprétations nécessaires.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus.

CHAPITRE

I

SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE

I.1 Introduction

Les techniques d'analyses et la spectroscopie d'une manière générale utilisent l'interaction matière rayonnement électromagnétique pour étudier la structure des molécules, chaque technique utilise une gamme de fréquence (longueur d'onde) particulière, ces techniques ce sont développées au $XX^{ième}$ siècle grâce à découverte de la mécanique quantique.

La spectrométrie moléculaire d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible connue également sous le nom de spectroscopie électronique constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'un grand nombre d'espèces inorganique et organiques par l'application de la loi de Beer- Lambert, et elle est basées sur l'absorption moléculaire dons l'ultraviolet et le visible, elle permet d'obtenir des informations sur la structure électroniques des molécules composés cristallisés par l'étude des phénomènes d'excitation électronique.

Ce premier chapitre exposeras les notions théoriques principales de cette technique, tout d'abord, nous commencerons par donner les notions qui nous permettent de traiter et comprendre la théorie des orbitales moléculaires, puis on passera à l'étude de cadre théorique de la spectroscopie UV-Visible qui nous permettra par la suite d'analyser et interpréter nous spectres expérimentaux présentés dans le chapitre IV.

I.2 Quelque aspects de la théorie des orbitales moléculaires

I.2.1 Définition

La théorie des orbitales moléculaires considère qu'un électron dans un molécule est soumis au champ produit par tous les noyaux et les électrons de la molécule, et qu'il est décrit par une fonction d'onde appelée orbitale moléculaire, associée à tous les noyaux [6], l'orbitale moléculaire (OM) représente un volume dans l'espace où la probabilité de présence de l'électron dans cet espace est très grande. L'OM peut être utilisée pour calculer et déterminer les propriétés physiques et chimiques d'une molécule
La théorie des orbitales moléculaires s'appuie sur l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \tag{I.1}$$

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

- leurs énergies sont voisins ;
- elles peuvent se recouvrir de façon appréciable ;
- elles ont même symétrie par rapport à l'axe A-B de la molécule.

I.2.2 Types des orbitales moléculaires

Une orbitale moléculaire est obtenue par recouvrement de deux orbitales atomiques (OA) et selon la nature de ce recouvrement on distingue les types des orbitales moléculaires, on peut citer :

- **Orbitales moléculaires** σ : le recouvrement de deux orbitales atomiques est axial, elle définie la symétrie cylindrique de révolution autour de l'axe de la molécule.
- **Orbitales moléculaires** π : le recouvrement de deux orbitales atomique est latéral, elle ne définie plus la symétrie cylindrique de révolution, Elles possèdent un plan nodal qui contient l'axe de la molécule (un plan nodal est un plan ou ψ et $|\psi|^2$ sont nuls) [7].

I.2.3 Orbitales des molécules diatomiques homonucléaires (type A-A)

Tous d'abord pour la simplification on prend la molécule neutre la plus simple est l'hydrogène diatomique H_2, cette molécule ne contient que deux électrons :

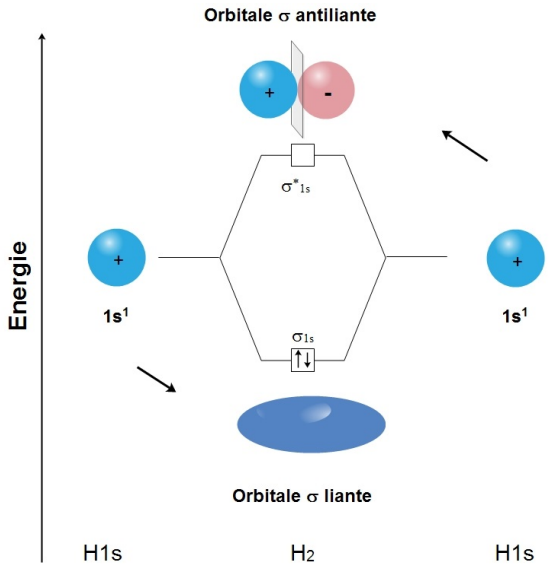


Figure I.1 – Formation d'orbitales σ à partir de deux orbitales **s** ce qui donne une molécule stable de H_2.

On voit dans (figure I.1) la molécule H_2, où le recouvrement de deux orbitales atomiques $1s$ de chaque atome permet de former deux orbitales moléculaires σ_{1s} l'orbitale liante et σ^*_{1s} l'orbitale anti-liante, les signes + et - indiques le signe de l'orbitale dans la région de l'espace considérée et les astérisques désignent les orbitales moléculaires anti-liantes σ^*.

- **Une orbitale liante** assure la cohésion entre les deux noyaux, elle contient des électrons liants, et elle est de base énergie et les électrons étant surtout situés entre les deux noyaux ;
- **Une orbitale anti-liante** contient des électrons anti-liants, et elle est de haute énergie et les électrons situés à l'extérieure de noyaux [7].
- **Une orbitale non liante** s'obtient si le recouvrement entre deux orbitales atomiques est nul, a la même énergie que celle des OA qui la constitue.

Les deux électrons d'une molécule H_2 occupe l'orbitale moléculaire la plus faible énergie ce qui donne une molécule stable, et deux électrons dans une orbitale σ forment une liaison σ.

Pour connaitre le nombre de liaison entre les atomes dans une molécule il est important de déterminer l'ordre de liaison (O.L) qui est égale à la moitié de la différence entre le nombre d'électrons présente dans les orbitales moléculaires liantes et le nombre d'électron présents dans les orbitales moléculaires anti-liantes :

$$O.L = \frac{1}{2}(\text{nombre d'électrons des OM.liantes} - \text{nombre d'électrons des OM.anti-liantes})$$

Plus l'ordre de liaison est élevé, la liaison devient être forte et plus la molécule formée sera stable, dans l'exemple précédant de la molécule H_2 l'ordre de liaison est égale à 1, ce nombre indique que la liaison est équivalent à une simple liaison (une paire d'électrons).
Le cas des entités diatomiques formées des deux premiers éléments de la deuxième période, soit le lithium et le béryllium, on place les électrons en remplissant d'abord totalement les orbitales moléculaires σ_{1s} et σ^*_{1s} puis on considère les orbitales moléculaires $2s$ et on obtient un autre doublet d'orbitales moléculaires σ_{2s} et σ^*_{2s} dont les niveaux d'énergie supérieur à celui des orbitales moléculaire de la première couche [8].

Les deux orbitales $2p$ dirigées l'une vers l'autre le long de l'axe internucléaire forment une orbitale σ liante (σ_{2p}) et une orbitale (σ^*_{2p}) anti-liante par leur recouvrement axiale (figure I.2).
Les liaisons π forment a partir des électrons occupent une orbitale liante π.
Les deux orbitales $2p$ de chaque atome qui sont perpendiculaires à l'axe internucléaire se recouvrent latéralement pour former des orbitales π_{2p} liantes et π^*_{2p} antiliantes (figure I.3).

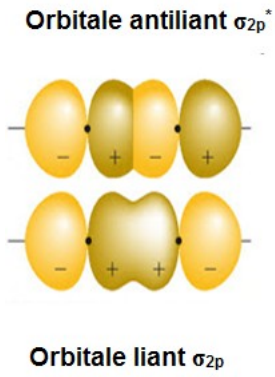


Figure I.2 – Formation d'orbitales σ à partir de deux orbitales atomiques **p** par recouvrement axiale [9].

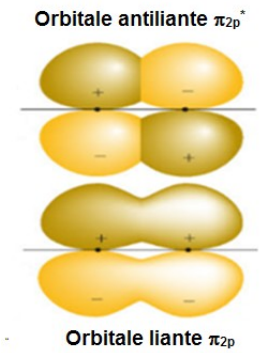


Figure I.3 – Formation d'orbitales π à partir de deux orbitales atomiques **p** par recouvrement latérale [9].

I.2.4 Orbitales des molécules diatomiques hétéronucléaires (type A-B)

Concernons maintenant le cas d'une molécule diatomique hétéro-nucléaire composée de deux atomes A et B différents, la répartition des charges électronique n'est pas symétrique par rapport au

plan médiateur de l'axe AB.

Prenons l'exemple de molécule du fluorure d'hydrogène, le fluor est plus électronégatif que le l'hydrogène. Les OA des éléments plus électronégatifs sont placées à une énergie inférieure sur le diagramme des OM que les éléments moins électronégatifs. La très forte différence d'électronégativité permet de ne considérer que le mélange des orbitales $1s$ de H et $2p_z$ de F (figure I.4)

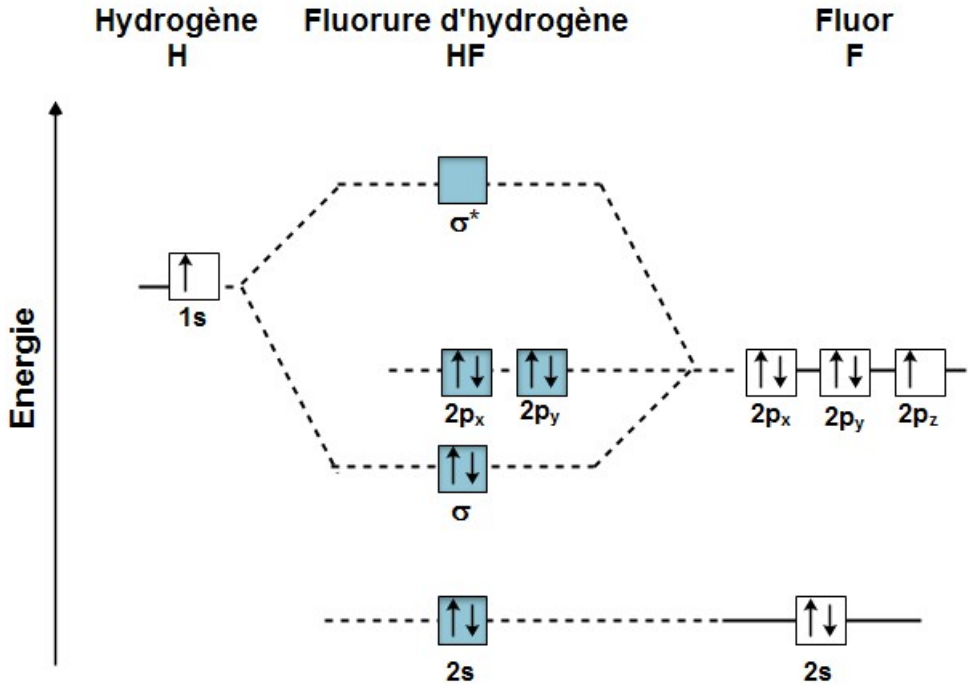


Figure I.4 – Diagramme énergétique des OM de HF.

I.2.5 Orbitales des molécules polyatomiques

Dans le cas des molécules polyatomiques le principe de la théorie des orbitales moléculaires reste le même que celui des molécules diatomiques mais plus le nombre d'atome est élevé plus le calcul des énergies est difficile à connaitre, et c'est pour cette raison que l'étude des ces orbitales moléculaires nécessite des programmes de calcul.

La nature des liaisons des molécules polyatomiques est interprétés par la notion de l'hybridation pour rendre compte les angles des liaisons, à chaque orbitale hybride correspond une liaison, considérons par exemple la molécule de méthane CH_4. L'hybridation sp3 permet d'expliquer la géométrie tétraédrique autour du carbone (figure I.5) :

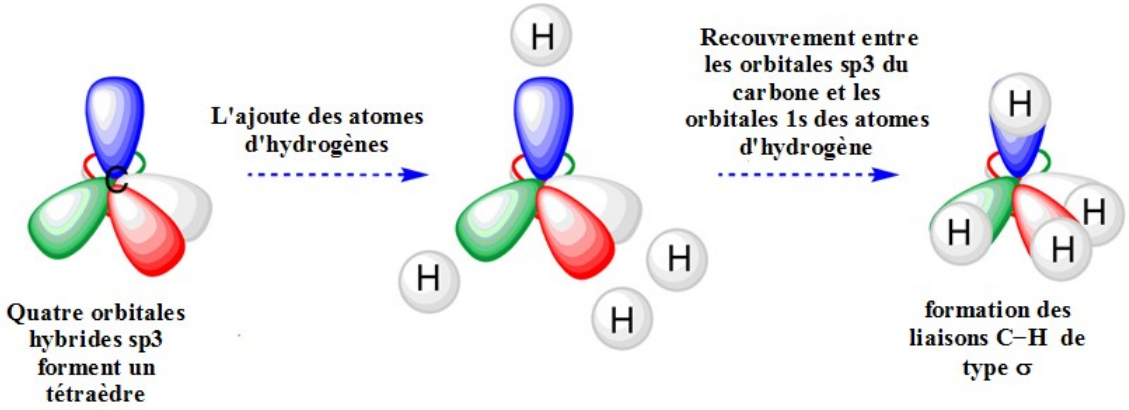


Figure I.5 – Représentation des liaisons du méthane CH_4 [10].

I.3 Domaines d'absorption dans la spectroscopie UV-Visible

Ce domaine spectral est divisé en trois plages de longueurs d'onde appelées :

- Visible : 700 nm (rouge) - 400 nm
- UV-Proche : 400 nm- 185 nm
- UV-Lointain : 185 nm - 10 nm.



Figure I.6 – Domaine spectrale des rayonnement électromagnétique dans l'ultraviolet et le visible.

La plupart des spectromètres vont de 185 à 900 nm. La limite inférieure des appareils dépend à la fois de la nature des matériaux optiques utilisés et de la présence ou non sur le trajet optique de l'air ambiant, sachant que le dioxygène et la vapeur d'eau absorbent de manière intense en dessous de 190 nm. Quelques instruments, à condition d'opérer sous vide, peuvent atteindre 150 nm avec des échantillons pris à l'état gazeux. C'est le domaine de l'ultraviolet du vide [11].

I.4 Principe de la spectroscopie UV-Visible

Le principe fondamental de la spectroscopie UV-Visible est basé sur l'étude de l'absorption des radiations électromagnétiques par les électrons de la couche externe des espèces de l'échantillon à

analyser par la mesure des intensités ou plus le nombre de molécules absorbant la lumière d'une longueur d'onde donnée est important, plus l'intensité de l'absorption lumineuse est élevée et plus l'intensité du pic du spectre d'absorption est élevée. Cela fait la base de la loi de Beer-Lambert, cette loi dit que si un faisceau de photon d'intensité initiale I_o traverse une cuve de longueur l contenant une solution de concentration c (mol.L^{-1}), l'intensité I une fois la cuve traversée aura comme valeur :

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon.l.c) \tag{I.2}$$

Avec :
l : est l'épaisseur (en cm) de la solution traversée ;
c : la concentration molaire (mol.L^{-1}) ;
ε : le coefficient molaire d'absorption (L.mol^{-1}.cm^{-1}), ce coefficient (également appelé coefficient d'absorbance) propre au composé analysé, dépend en outre de la température et du solvant.
Cette loi est vérifiée dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique ;
- Les concentrations devient être faibles (de l'ordre de 10^{-4}mol.L^{-1}) ;
- La solution ne doit pas être ni fluorescente ni hétérogène.

I.4.1 Notion de l'absorbance et transmittance

Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie transmise et en partie absorbé. En optique, la transmittance T est une mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique basée sur la comparaison entre l'intensité lumineuse transmise (I) et l'intensité incidente (I_0) selon que l'échantillon est placé ou non sur le trajet optique entre la source et le détecteur. T est exprimée par un nombre fractionnaire ou sous forme de pourcentage :

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad \text{ou} \qquad T(\%) = \frac{I}{I_0}100$$

L'absorbance A solution est une grandeur positive sans unité, elle caractérise l'aptitude des espèces chimiques présentes dans la solution à absorber une radiation lumineuse de longueur d'onde donnée, elle est nulle pour un corps totalement transparent, la lumière n'est pas absorbée et elle est d'autant plus grande que la radiation est absorbée. On définit également l'absorbance A par :

$$A = -\log T \qquad \text{ou} \qquad A = -\log(\frac{I}{I_0})$$

Donc, l'absorbace A devient :

$$A = \varepsilon.l.c \tag{I.3}$$

I.5 Nature des transitions électroniques en spectroscopie UV-Visible

L'énergie totale d'une molécule est la somme de son énergie électronique, son énergie vibratoire et son énergie de rotation :

$$\Delta E_{tot} = \Delta E_{éle} + \Delta E_{rot} + \Delta E_{vib} \tag{I.4}$$

L'énergie absorbée dans la région UV-Visible produit des changements dans l'énergie électronique de la molécule, Lorsque une molécule absorbe l'énergie, un électron peut passer d'une orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie HO (habituellement un orbital σ ou π liantes ou n non liantes) à une orbitale moléculaire excitée vacante inoccupée de plus basse énergie BV (orbital σ^* ou π^* anti-liante). Ce sont les orbitales frontières.La notation anglaise des orbitales frontières s'écrit :

- **HOMO :** Highest Occupied Molecular Orbital.
- **LUMO :** Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

Pour la plupart des molécules, les orbitales moléculaires occupant la plus basse énergie sont des orbitales σ, qui correspondent à des liaisons σ. Les orbitales π se situent à des niveaux d'énergie relativement plus élevés que les orbitales σ et les orbitales non liantes qui détiennent des paires d'électrons non partagées se trouvent même à des énergies plus élevées [12].
Le diagramme suivant (figure I.7) illustre ceci pour des orbitales de type σ, π et n :
Les énergies des divers types d'orbitales moléculaires sont très différentes. D'une manière tout à fait générale, les niveaux d'énergies des électrons non liantes sont compris entre ceux des orbitales liantes et anti-liantes. Des transitions électroniques entre certains niveaux d'énergie peuvent être induites par l'absorption de rayonnement.

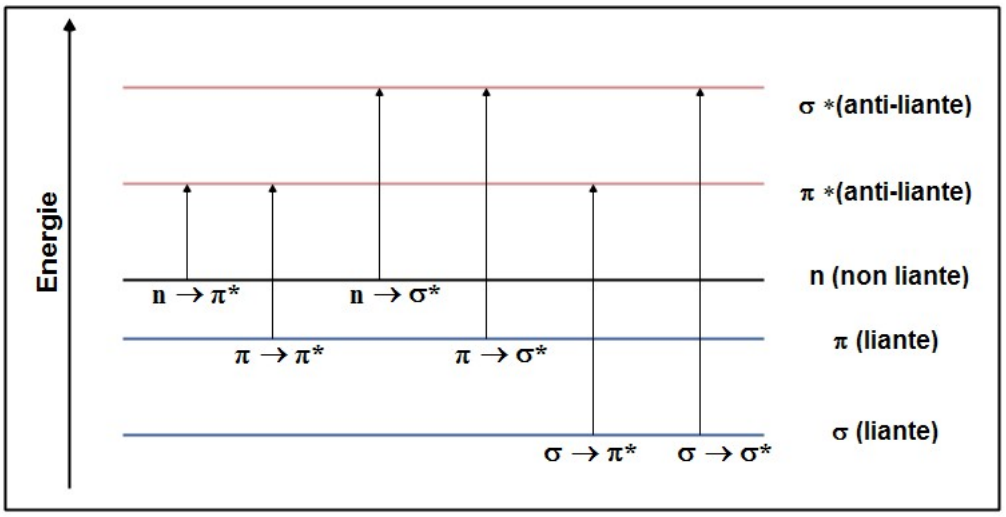


Figure I.7 – Niveaux d'énergie électronique d'une molécule.

I.5.1 Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Dans ce cas, un électron saut d'une OM liante σ vers une OM anti-liante σ^*. L'énergie requise pour induire une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ demande beaucoup d'énergie et elle correspond à des longueurs d'ondes situées dans l'UV lointain. C'est pourquoi les hydrocarbures saturés qui ne présentent que des liaisons de ce type, sont transparents dans le UV-proche.
Exemple : Ethane : $\lambda_{max} = 135$ nm ($\varepsilon = 10\,000$ L.mol^{-1}.cm^{-1}).

I.5.2 Transition $n \rightarrow \sigma^*$

Le saut d'un électron d'un doublet n des atomes O, N, S, Cl... dans une OM σ^* conduit à une transition d'intensité moyenne qui se situe vers 180 nm pour les alcools, vers 190 nm pour les éthers ou les dérivés halogénés et vers 220 nm pour les amines
Exemples : Méthanol : $\lambda_{max} = 183$ nm ($\varepsilon = 50$ L.mol^{-1}.cm^{-1}) ; Éther : $\lambda_{max} = 190$ nm ($\varepsilon = 2\,000$ L.mol^{-1}.cm^{-1}) ; Éthylamine : $\lambda_{max} = 210$ nm ($\varepsilon = 800$ L.mol^{-1}.cm^{-1}) ; chloro-1-butane : $\lambda_{max} = 179$ nm.

I.5.3 Transition $n \rightarrow \pi^*$

Cette transition peu intense résulte du passage d'un électron d'une OM non liante de type n à une OM anti-liante π^*. On la rencontre pour les molécules comportant un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres et appartenant à un système insaturé. La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle, facilement observable, située entre 270 et 295 nm. Le coefficient d'absorption molaire est faible.
Exemple : Éthanal : $\lambda_{max} = 293$ nm ($\varepsilon = 12$ L.mol^{-1}.cm^{-1}, dans l'éthanol comme solvant).

I.5.4 Transition $\pi \rightarrow \pi^*$

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170nm, dont la position dépend de la présence de substituants hétéroatomiques.
Exemple : éthylène : $\lambda_{max} = 165$ nm ($\varepsilon = 16\,000$ L.mol^{-1}.cm^{-1}).

Remarque : La plupart des applications de spectroscopie d'absorption sont basées sur des transitions des électrons n ou π vers l'état excité π^* parce que l'énergie absorbée ou transmise correspond à un domaine spectrale facilement accessible expérimentalement (200 à 700 nm).

Ces données sont tirées des références suivantes [11, 13].

I.6 Spectres UV-Visible et structures moléculaires

La spectroscopie dans le domaine de l'ultraviolet et visible permet d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la l'absorbance ou de transmittance en fonction des longueurs d'onde de la radiation repérées en abscisses. Plusieurs paramètre permettent de chiffrer l'absorbance d'une radiation. Ce sont l'absorbance, la transmittance, le coefficient d'extinction molaire ect.., ces spectres comporte toujours une longueur d'onde (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale (A_{max}).
λ_{max} est une grandeur caractéristique propre à chaque espèces chimique. Elle permet donc d'identifier l'espèce chimique en solution.

Nous donnons dans la figure (I.8) à titre d'exemple, le spectre UV-Visible typique du l'acétone, ou l'acétone présente un pic d'absorption maximale situés à ($\lambda_{max} = 232$ nm), qui correspondant à

une transition électronique de type $n \rightarrow \pi^*$.

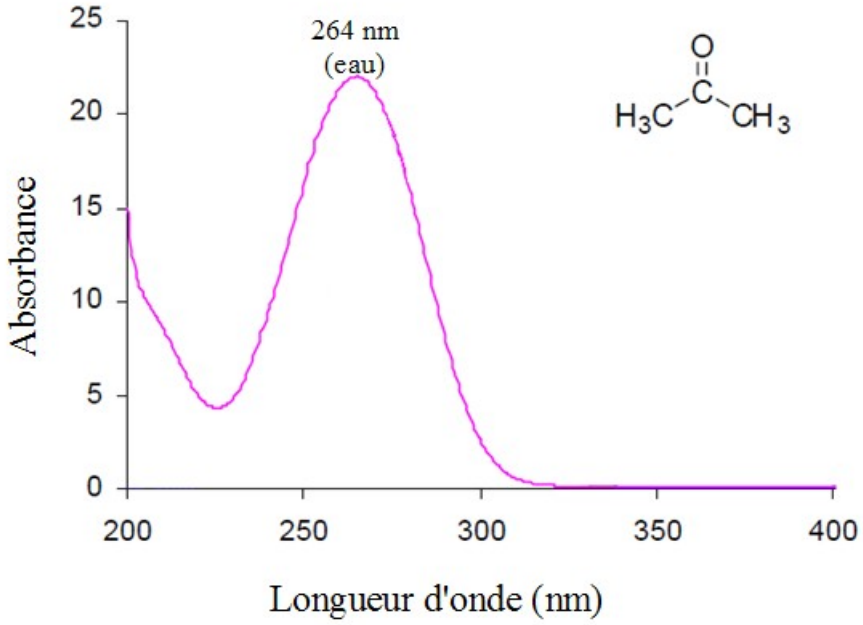


Figure I.8 – Spectre d'absorption optique de l'acétone dans l'eau.
[12]

I.7 Groupements chromophores

L'allure des spectres d'absorption électronique en UV-Visible est dépend de la présence de certaines groupements caractéristique dans la molécule à étudié appelés les chromophores qui signifient des fonctionnels des composées organiques (alcène, acide, amide, cétone, amines..) par exemple C=C, C=O, NO_2, en terme grec «porteurs de couleurs», donc les spectres UV-Visible ne permet pas l'identification des produit mais celle du groupement chromophore fonctionnels qu'il contient et alors l'identification qualitative d'espèces dont les caractéristique spectrales, le tableau I.1 présente les caractéristiques de quelque groupement chromophores, leurs λ_{max}, leur coefficient molaire d'absorption et les solvants utilisés pour la mesure de ces paramètres [14].

Tableau I.1 – Caractéristiques d'absorption de quelques groupements chromophores.

Chromophores	Exemple	λ_{max}(nm)	ε(l.mol^{-1}.cm^{-1})	Solvant
C=O aldéhyde	acétaldéhyde	290	17	hexane
C=O cétone	acétone	279	15	hexane
COOH	acide acétique	208	32	éthanol
CO_2R	acétate d'éthyle	279	57	éthanol
$CONH_2$	acétamide	178	9 500	hexane
Éthylénique	oct-1-ène	177	12 600	heptane
Alcyne	oct-2-yne	178	10 000	heptane
Aromatique	benzène	255	215	hexane

I.7.1 Paramètres influant sur l'absorbance

Il y a plusieurs paramètres qui influent sur le spectre d'absorption d'une substance, ce sont la nature de solvant, le PH de la solution, la température, la concentration en électrolyte et la présence de substance qui interfèrent. Les effets de ces paramètres doivent être connus et les conditions de l'analyse choisies pour que des petites variations incontrôlées de ces paramètres n'aient pas l'influence sur l'absorbance [15].

Par exemple, la figure I.9 représente le même exemple précédant de l'acétone mais cette fois on présente dans la même courbe les spectres d'absorptions dans les deux solvants l'hexane et l'eau, on voit que le maximum d'absorption de l'acétone dans l'hexane apparaît à 279 nm qui dans l'eau est décalé à 264 nm, avec un décalage de 15 nm, ce qui montre que dans les solvants polaires, les énergies des transitions électroniques sont augmentées.
Le tableau I.2 présente quelques solvants communs avec leurs limites inferieures de longueur d'onde. En dessous de ces limites, les solvants présentent une absorbance excessive et ne doivent pas être utilisés pour déterminer le spectre UV-Visible d'un échantillon.

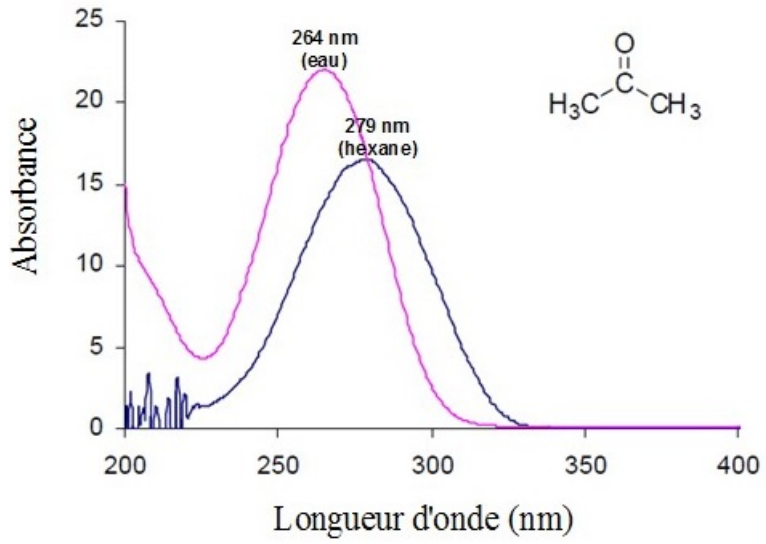


Figure I.9 – Spectre d'absorption optique de l'acétone dans l'hexane et dans l'eau. [12]

Tableau I.2 – Quelques solvants et leurs limites inférieures d'absorption utilisés pour l'ultraviolet et le visible [15].

Solvant	**Limite inferieure de longueur d'onde (nm)**
Eau	190
Éthanol	210
Hexane	195
Cyclohexane	210
Benzène	280
Éther éthylique	210
Acétone	330
Dioxane-1,4	220

I.8 Conclusion

Ce chapitre a porté sur une méthode d'identification des composés moléculaires basée sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les espèces moléculaire.La technique spectroscopique de l'UV-Visible c'est une méthode simple, rapide, précise parmi les techniques d'analyses les plus anciens, elle qui permet également d'extraire à la fois des informations qualitatives et quantitatives pour mettre en évidence la présence de certains groupements fonctionnels.

Cette technique donnant lieu à d'innombrables applications dans l'industrie pharmaceutique et pharmaceutique, mais la spectroscopie UV-Visible n'est pas la seule méthode pour analyser les molécules. Dans le chapitre suivant, nous explorons une autre technique d'analyse spectroscopique qui porte le nom spectroscopie IR.

CHAPITRE

II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons en détail les deux techniques spectroscopiques que nous avons utilisées au cours de notre travail : la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge.

La spectroscopie UV-Visible nous renseigne sur les transitions électroniques dans les échantillons étudiés. Dans notre cas, une description précise des méthodes de préparation des échantillons est également présentée.

La spectroscopie IR est utilisée pour accéder aux informations vibrationnelles des molécules étudiées.

II.2 Dispositif spectroscopique UV-Visible

II.2.1 Spectrophotomètre UV-Visible

II.2.1.1 Définition de besoin

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil systématique de mesure son objective est étant la détermination du rapport « intensité reçue I sur intensité transmise (ou réfléchie) I_0» ($\frac{I}{I_0}$) et de la justesse de la longueur d'onde (λ) à la quelle ce rapport est mesuré.

II.2.1.2 Composants d'une spectrophotométrie UV –Visible

Le spectrophotomètre est composé des éléments fondamentaux suivants :

- **Source lumineuse** : elle fournit le rayonnement dans tout le domaine spectrale d'analyse, on utilise en général deux lampes :
  - une lampe de filament de tungstène dans les longueurs d'ondes d'émissions sont comprises entre $2500 < \lambda < 350$ nm. Elles sont utilisées dans le domaine du visible et de proche IR. Les lampes à **tungstène/halogène** (iode) dont le domaine de longueur d'onde est plus étendu (240-250 nm), fournissent une intensité plus fort. Elles sont de plus utilisées en raison de leur longue durée de vie.
  - une lampe à hydrogène ou au deutérium qui émit des rayonnements de longueurs d'onde comprise entre $373 < \lambda < 160$ nm c'est-à-dire dans le domaine de l'ultra violet. La lampe à deutérium fournit un rayonnement d'intensité plus importante. L'association de ces deux lampes avec un changement de source lumineuse à 350 nm permet de couvrir tout le spectre.
- **Monochromateur :** il est composé de prismes ou de réseaux plans ou concaves permettant d'isoler la radiation monochromatique sélectionné.
- **Récepteur :** il reçoit le flux d'énergie transporté par la radiation monochromatique et le transforme en courant électrique (tube photoélectrique ou cellule photoémissive).
- **Appareille de mesure :** galvanomètre et millivoltmètre.
- **Cuve :** est situé avant ou après le monochromateur.

- **Système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur photoélectrique**
  un détecteur photoélectrique convertit un signal lumineux en signal électrique. Les rayonnements frappent la photocathode pour extraire des électrons qui sont alors attirés par l'anode qui détecte l'intensité transmise et ainsi déduire l'intensité absorbée par la solution.
- **Système d'affichage :** permettant de suivre l'évolution de l'absorbance A d'une solution donnée en fonction des longueurs d'onde.
  L'affichage se présente :
  - Sous forme digitale.
  - Sous forme d'échelles pour la transmittance et l'absorbance.
  - Sous écran d'ordinateur [14].

Remarque : en UV-Visible, le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non après la source, afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source.

II.2.1.3 Utilisation du spectrophotomètre

L'utilisation du spectrophotomètre se fait par l'ordre suivant :

1. Alimentation électrique du spectrophotomètre.
2. Sélection de la gamme de la longueur d'onde.
3. Enregistrement du spectre de référence (solvant pur).
4. Enregistrement du spectre final (solvant + échantillon).
5. Manipulation des données en utilisant le mode absorbance.

II.2.2 Description de l'appareil spectrophotomètre

Les spectres d'absorption dans l'UV-Visible au cours de ce travail ont été enregistrés à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible **SP série 3000 nano optima** (figure II.1), ses principales caractéristiques sont indiquées dans le tableau II.1.



Figure II.1 – Spectrophotomètre UV-Visible (SP série 3000 nano optima).

Tableau II.1 – Caractéristiques du spectrophotomètre UV-Visible Modèle : SP série 3000 nano optima.

Système photométrique	Type monochromatique
Largeur spectrale de bande passante	< 1.8 nm
Gamme des longueurs d'ondes	190 nm $\sim$ 1100 nm
Précision des longueurs d'ondes	± 0.5 nm (à D, pic 656.1 nm 486.0 nm)
Gamme photométrique	Absorbance : $00.3 \sim 3.0$ Abs
Précision photométrique	± 0.5 ABS (à 1,0 ABS)
Correction de base	Automatique
Source de lumière	6V et 10W pour les lampes en Tungstène et en Deutérium
Affichage graphique	LCD 6, touches tactile
Détecteur	Photodiode en silicium
Compartiment échantillon	6 à 8 positions
Ports d'interface	RS-232C

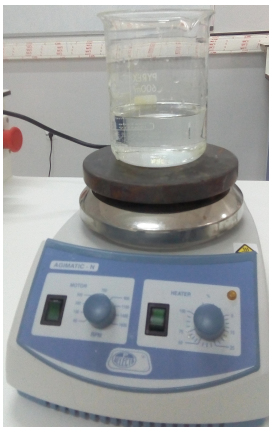
II.2.3 Matériels utilisés

Les instruments utilisés dans le cadre de notre travail sont les suivants :

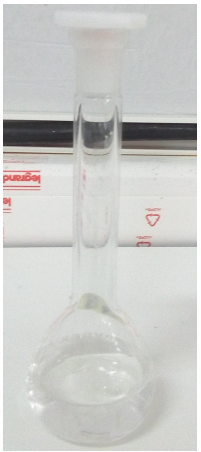
- Balance électronique pour peser les masses.



- Agitateur magnétique qui permet l'homogénéisation des solutions.



- Fioles jaugées de 100 mL pour préparer les solutions à partir des produits.



- Des spatules
- Pipette jaugée de 10 mL et 20 mL
- Entonnoir
- Pissette d'eau distillée.

II.2.4 Echantillonnage et protocole expérimentale de préparation

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été préparés à partir de deux produits DL-tyrosine et DL-tryptophane (figures II.2, II.3).

- DL-tyrosine : ($C_9H_{11}NO_3$) : acide (S)-2-amino-3-(4-hydroxyphényl)propanoïque
- DL-tryptophane : ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) : acide 2-amino-3-(1H-indol-3-yl)propanoïque

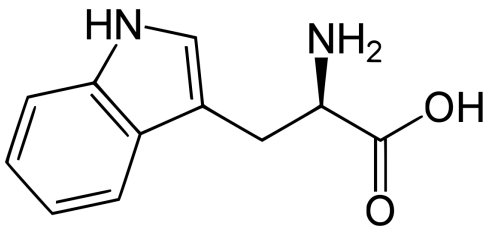


Figure II.2 – Formule chimique développée du DL-tryptophane.

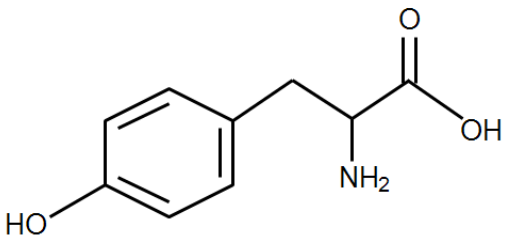


Figure II.3 – Formule chimique développée du DL-tyrosine.

A la température ambiante le DL-tyrosine se présente sous forme de poudre blanche, sa masse molaire vaut 181,189 g.mol^{-1}. Notre deuxième échantillon (DL-tryptophane) se présente sous forme de poudre beige avec une masse molaire de 204,225 g.mol^{-1} (figure II.4).



Figure II.4 – Image des produits utilisés (DL-tyrosine et DL-tryptophane).

Deux solutions sont préparées pour les deux produits DL-tyrosine et DL-tryptophane. Nous avons dissous une masse de 0.24 g du DL-tyrosine dans un volume de 100 mL d'eau distillée, et une masse de 0.15 g de DL-tryptophane dans un volume de 100 mL du même solvant. Tandis que

les autres conditions expérimentales comme la température et la pression ont été gardées les mêmes pour les deux produits.
Les solutions préparés ont été par la suit mélangées en utilisant un agitateur magnétique afin de les homogénéiser.
Les concentrations molaires finales sont :

- $1,324 \times 10^{-2}$ mol.L^{-1} pour DL-tyrosine,
- $7,344 \times 10^{-3}$ mol.L^{-1} pour DL-tryptophane.

II.3 Dispositif spectroscopique infrarouge

II.3.1 Appareillage

Il existe deux types de spectromètres IR, Le premier est le plus ancienne, est dit spectromètre à dispersifs, et le seconde est dit spectromètre à transformée de Fourier. Ce dernier est le plus utilisés dans la recherche et l'industrie.
La différence entre les deux spectromètres se résume essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.
Globalement, pour les deux types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes [16].

II.3.1.1 Fonctionnement des spectromètres dispersifs

Ces spectromètres se présentent la plupart du temps sous la forme d'un double faisceau. Le premier est destiné à traverser l'échantillon et le second est utilisé comme référence. Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm^{-1} ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm^{-1}).
Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde $I = f(\nu)$.
Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples). Cette technique, nécessite un temps important puisque chaque longueur d'onde doit être traitée séparément. Elle est de plus en plus abandonnée au bénéfice des appareils à transformée de Fourier [17].
Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la figure (II.5).

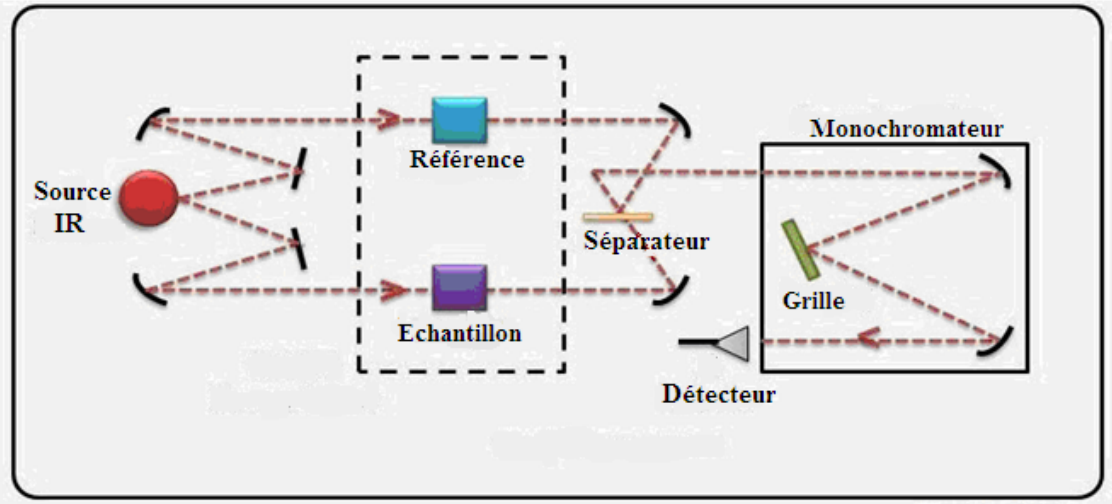


Figure II.5 – Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.

II.3.1.2 Fonctionnement des spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)

Le spectromètre à transformée de Fourier est basé sur un interféromètre de Michelson. Lors de l'acquisition du spectre, un miroir mobile coulisse régulièrement conduisant à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche δ (figure II.6).
Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Donc le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en résultat spectral réel. La mesure d'un spectre est plus rapide en (FT-IR) car l'information à toutes les fréquences est collectée simultanément. Le schéma dans la figure II.6 montre le principe d'un spectromètre à transformée de Fourier [17].

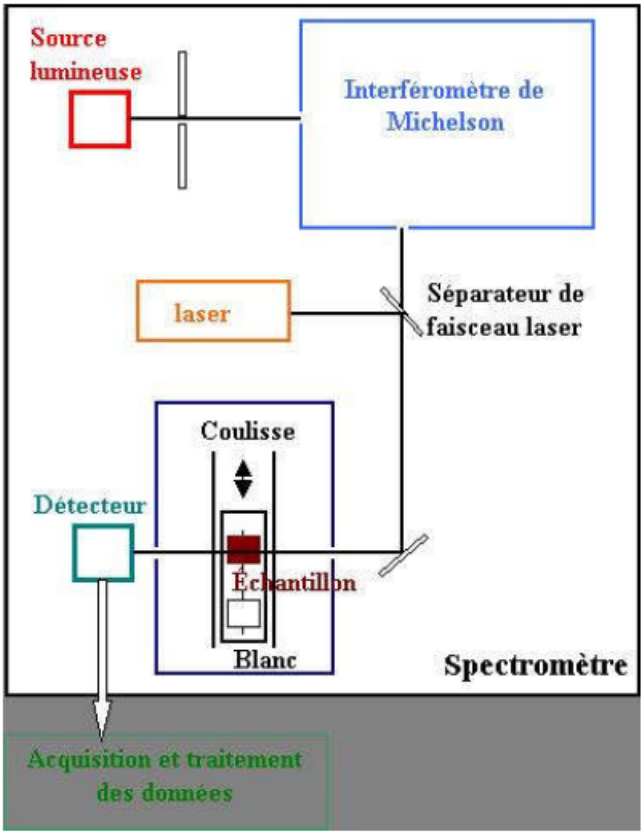


Figure II.6 – Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

II.3.2 Préparation de l'échantillon

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

- **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 (KBr) qui est transparent aux rayonnements IR dans la zone 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}, le tout finement broyé et mélangé dans un mortier de manière à être homogène. Le mélange est pressé à environ 10 tonnes dans une pastilleuse.
  Dans notre cas, pour chaque échantillon : un mélange de 990 mg de KBr et 10 mg de DL-tyrosine a été préparé pour fabriquer des pastilles utilisables dans le spectromètre.
- **Cas des liquides :**
  Les liquides peu visqueux et volatils sont introduits dans une cuve fermée d'épaisseur déterminée. Les liquides visqueux et peu volatils sont déposés entre deux lames de KBr.
- **Cas des gaz :**
  Les gaz sont introduits dans une cuve de plus grand volume que celle utilisée pour les liquides [16].

II.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents appareils, instruments et produits utilisés dans notre travail. Les protocoles expérimentaux ont également été illustrés aussi bien pour la spectroscopie UV-Visible que pour la spectroscopie IR.

Le chapitre IV traitera les différentes mesures réalisées sur ces dispositifs et les résultats obtenus par les deux techniques.

CHAPITRE

III

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT)

III.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en anglais Density Fonctional Theory, est une méthode variationnelle, basée sur le théorème de Hohenberg et Kohn [18] qui montre que la densité de l'état fondamentale détermine (à une constante additive près) le potentiel externe dans l'hamiltonien d'un système électronique. La DFT est en réalité le plus souvent appliquée dans le cadre de la méthode de Kohn-Sham [19]. Cette méthode se fonde sur l'hypothèse de l'existence d'un système fictif d'électron non interagissant, qui possède la même densité électronique que le système physique. Dans l'approche de Kohn-Sham de la DFT, toute la difficulté du problème à **n** électrons est concentrée à la recherche d'une expression pour la fonctionnelle dite d'échange-corrélation [20].

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes polyélectroniques corrélés, en générale, et des solides cristallins, en particulier.

III.2 Équation de Schrödinger

Les fondements de la chimie quantique peuvent être datés à 1926 lorsque le physicien Erwin Schrödinger proposa dans le cadre de la théorie quantique une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom d'équation de Schrödinger, sa résolution permet en principe de décrire toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique.
Dans sa forme la plus courante (indépendante du temps), l'équation de Schrödinger s'écrit :

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

Où, $\hat{H}$ représente l'opérateur hamiltonien du système considéré (atome, molécule, solide), il est connu et contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes décrivant l'interaction coulombienne électron-noyau, électron-électron, et noyau-noyau. Les inconnues à déterminer sont la fonction d'onde ψ et l'énergie E associée [21].
Soit :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \tag{III.2}$$

Avec :

$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_K}\sum_{K}^{N}\Delta_K$: est l'énergie cinétique des **N** noyaux de masse M_K.

$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_{i}^{n}\Delta_i$:est l'énergie cinétique des **n** électrons de masse m_e.

$\hat{V}_{n-e} = -\sum_{K=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\frac{Z_K e^2}{R_{Ki}}$: est l'énergie potentielle attractive noyau-électron.

$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i>j}^{n}\frac{e^2}{r_{ij}}$: est l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

$\hat{V}_{n-n} = \sum_{K>L}^{N}\frac{Z_K Z_L e^2}{r_{KL}}$: est l'énergie potentielle répulsive noyau-noyau.

Pour un système possédant **N** noyaux et **n** électrons, le problème à traiter est un problème à (**N+n**) particules en interaction électromagnétique. Dans ce cas, la résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger est impossible, et il est donc nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation [22].

III.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Max Born (1882-1970) [23] et Robert Oppenheimer (1904-1967) [24] ont introduit une approximation qui permet de traiter les électrons et les noyaux d'un système d'une façon séparée, il s'agit de l'approximation de Born-Oppenheimer.
Cette approximation est basée sur la décomposition du mouvement des électrons (partie électronique) de celui des noyaux (partie nucléaire), en estimant que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. Dans cette approximation, appelée également l'approximation adiabatique, on admet que les noyaux sont immobiles, et on traire alors les distances internucléaires comme des paramètres [25].
Dans cette approche la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'un produit :

$$\psi\left(\vec{r},\vec{R}\right) = \psi_{nucl}\left(\vec{R}\right)\ \psi_{elec}\left(\vec{r},\vec{R}\right) \tag{III.3}$$

Où :
$\psi_{nucl}\left(\vec{R}\right)$: est la fonction d'onde associée aux noyaux.
$\psi_{elec}\left(\vec{r},\vec{R}\right)$: est la fonction d'onde associée aux électrons avec noyaux fixés dans la position.
$\vec{r}$ et $\vec{R}$ étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.
L'hamiltonien électronique pour des noyaux supposés fixes ($\hat{T}_n = 0\ et\ \hat{V}_{nn} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}$) s'écrit :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \tag{III.4}$$

$\hat{V}_{ext}$: est l'information spécifique au système (nature des noyaux et des positions atomiques).
L'équation de Schrödinger électronique est :

$$\hat{H}_{elec}\ \psi_{elec}\left(\vec{r},\vec{R}\right) = E_{elec}\left(\vec{R}\right)\ \psi_{elec}\left(\vec{r},\vec{R}\right) \tag{III.5}$$

Cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité, mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de **n** électrons et dans ce cas, d'autres approximations supplémentaires sont aussi indispensables pour pouvoir résoudre cette équation. Nous parlons ici de l'approximation de Hartree-Fock (HF) et de la théorie de fonctionnelle de la densité (DFT).

III.4 Approximation Hartree-Fock (HF)

L'approximation de Hartree en 1928 [26] considère les électrons comme des fonctions d'ondes où chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, la fonction d'onde électronique du système s'écrit comme le produit de spin-orbitales des solutions mono-électroniques supposées normalisées :

$$\psi_{elec}(1,2,....,n) = \varphi_1(1)\,\varphi_2(2).....\varphi_n(n) \tag{III.6}$$

Puisque cette fonction d'onde ψ_{elec} ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli [27], parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock [28]. Où la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater (1929) [29] construit à partir de **n** spin-orbitales :

$$\psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix} \tag{III.7}$$

Où

$\frac{1}{\sqrt{n!}}$: est un facteur de normalisation valable si les spin-orbitales sont elles-mêmes normées ;
χ_i : est une spin-orbitale, produit d'une orbitale d'espace φ_i par sa fonction de spin associée η_i ($\chi_i = \varphi_i \eta_i$ avec $\eta_i = \alpha$ ou β), α pour le spin $\left(\frac{1}{2}\right)$, β pour le spin $\left(-\frac{1}{2}\right)$.

III.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme son nom l'indique, la DFT est basée sur la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et non sur la fonction d'onde pour d'écrire l'état fondamental du système, Avant d'aborder la théorie de la fonctionnelle de la densité, il paraît évident de définir son élément central : la densité électronique.

III.5.1 Densité Électronique

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut n - nombre total d'électrons - lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \mapsto \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \end{cases} \tag{III.8}$$

$\rho(\vec{r})$ représente, la probabilité de trouver un électron dans un volume $d\tau$ unitaire défini par $\vec{r}$.
Ainsi, la densité électronique à la différence de la fonction d'onde est une observable (peut être mesurée par la diffraction des rayons X).

Finalement, on peut remarquer que $\rho(\vec{r})$ semble contenir assez d'informations pour pouvoir donner des descriptions de la liaison chimique.
L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique, et c'est pour cette raison que plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme quantique basé sur cette quantité ont été proposées [30].

III.5.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964 [18]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe.

III.5.2.1 Première théorème

Ce théorème de Hohenberg et Kohn montre que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Ce théorème démontre qu'il y a une correspondance entre la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ à l'état fondamental du système polyélectronique et le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$.
L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles : celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$E[\rho(\vec{r})] = V_{ne}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \tag{III.9}$$

En posant :

$$V_{ne}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})] V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{III.10}$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \tag{III.11}$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \tag{III.12}$$

Où $F\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et qui regroupe tout les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

III.5.2.2 Deuxième théorème

Ce second théorème stipule que la fonctionnelle de la densité qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental donne la plus basse énergie si la densité est celle de l'état fondamental.

$$\left[\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}\right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \tag{III.13}$$

L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental [22].

III.5.3 Approche de Kohn et Sham

À l'image de la méthode de Hartree-Fock, l'approche de Kohn-Sham [19], utilisant le théorème de Hohenberg et Kohn, se base sur une résolution de problèmes monoélectroniques afin de traiter les électrons d'un système non homogène. On considère un système fictif d'électrons indépendants sous un champ effectif moyen. Le potentiel V_{eff} est choisi pour que la densité électronique du système fictif soit identique à celle du système réel. La résolution de l'équation de Schrödinger dans cette théorie, fait intervenir des fonctions d'espace monoélectroniques orthonormales, appelées orbitales de Kohn-Sham. La densité du système fictif est alors construite à partir d'une somme de probabilités monoélectroniques. Cette méthode permet une première évaluation de l'énergie cinétique électronique. La différence avec l'énergie cinétique électronique réelle est alors placée dans le terme qui

reste inconnu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$ qui se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$$V_{eff}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = V_{ext}\left(\vec{r}\right) + V_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] + \int \frac{\rho\left(\vec{r}'\right)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \tag{III.14}$$

$V_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$ est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$ par rapport à la densité $\rho\left(\vec{r}\right)$ et au potentiel électron-électron classique $\int \frac{\rho\left(\vec{r}'\right)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$. La correction de l'énergie cinétique doit être intégrée au trou d'échange corrélation, en connectant le système d'électrons sans interactions avec le système réel ; ce qu'on appelle la connexion adiabatique [31]. Ce processus tient compte de la diminution de la densité électronique dans tout l'espace entraînée par la présence d'un électron en un point particulier. Ceci permet d'inclure avec précision les effets d'échange-corrélation dans l'énergie totale.
Ce potentiel effectif est utilisé dans les **n** équations de Schrödinger mono électroniques du système dont la résolution conduit à **n** fonctions d'ondes mono électroniques. Elles permettent d'accéder à la densité par sommation de leur carré.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\left(\vec{r}\right)\right)\varphi_i\left(\vec{r}\right) = \varepsilon_i \varphi_i\left(\vec{r}\right) \tag{III.15}$$

$$\rho\left(\vec{r}\right) = \sum_{i=1}^{n} \left|\varphi_i\left(\vec{r}\right)\right|^2 \tag{III.16}$$

En pratique, on choisit une densité d'essai relative au système à étudier à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif qui sera injecté dans l'équation (III.15) qui conduit à une nouvelle densité électronique. Ainsi, selon un processus itératif, la convergence est atteinte quand le potentiel effectif ne varie plus.
La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. En effet, la partie inconnue dans la fonctionnelle d'énergie $E\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle, puis à une énergie d'échange et corrélation, $E_{xc}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]$ dont l'expression doit être approchée de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système [32].

III.5.4 Approximations en DFT

III.5.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale, il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

1. les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point $\vec{r}$;
2. la densité $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de $\vec{r}$.

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à

partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme.
La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamentale du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]\rho(\vec{r})d\vec{r} \tag{III.17}$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.
La fonctionnelle d'échange et de corrélation peut être divisée en un terme relatif à l'échange et un terme relatif à la corrélation

$$E_{xc}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = E_{x}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] + E_{c}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] \tag{III.18}$$

Avec $E_{x}^{LDA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho\left(\vec{r}\right)\right)^{\frac{1}{3}}$ d'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [33].

On ne connait pas de solution exacte pour l'énergie de corrélation du gaz uniforme mais on connait des approximations pour les faibles et les hautes densités électroniques. A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}\rho(\vec{r})$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}\rho(\vec{r}) = \frac{\partial\left(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]\right)}{\partial\rho(\vec{r})} \tag{III.19}$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) et l'implémentation de cette méthode à la DFT est souvent appelée Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à Spin Local (LSDFT) [34, 35].

III.5.4.2 Approximation de la densité de spin locale (LSDA)

Pour tenir compte de l'échange et corrélation pour un système avec des électrons non appariés, il faut alors distinguer les deux électrons de même énergie, mais de spin différons dans la formulation de la densité. Cette méthode est connue sous le nom de Local Spin Density Approximation (LSDA). L'introduction de spin consiste à considérer deux densités $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (up et down) pour l'échange et corrélation $V_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right]$.
Le terme d'échange et corrélation dans cette formule prend alors la forme :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{\mathrm{hom}}\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})\right]d^{3}(\vec{r}) \tag{III.20}$$

Où $\varepsilon_{xc}^{\mathrm{hom}}\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\downarrow}(\vec{r})\right]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. La majorité des paramétrisations de ces fonctionnelle LSDA ont été obtenues on calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [36].

III.5.4.3 Approximation du gradient généralisé GGA

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très

différents d'un gaz d'électrons homogènes et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont homogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (Generalized gradient approximation). De manière générale d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme [37] :

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho\left(\vec{r}\right)\right]=\int\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}\left[\rho,\nabla_{\rho}\right]d\rho(\vec{r}) \tag{III.21}$$

Et le potentiel d'échange corrélation est calculé à partir de :

$$V_{xc}^{LDA}(x)=\frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho(\vec{r})}=\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow})+\frac{\delta\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow})}{\delta\rho_{0}(\vec{r})}\rho(\vec{r}) \tag{III.22}$$

De manière générale, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. Les unes sont de nature empirique, elles consistent en une interpolation numérique de résultats expérimentaux obtenus sur un grand exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88), PW (Perdew-Wang) ou bien encore mPW (modified Perdew-Wang). Les autres ont été construites sur la base des principes de la mécanique quantique. Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88), P (Perdew86) ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) sont construites de cette manière [38].

III.5.4.4 Fonctionnelles hybrides

En 1993, Becke [39] a montré que si une fraction d'énergie d'échange de Hartree Fock (HF) exacte était réintroduite, il y avait une amélioration significative de la précision des résultats DFT, en particulier la prévision des énergies de dissociation était améliorée. Becke a employé la théorie la connection adiabatique pour appuyer son approche.
Dans ce cadre il a montré que la fonctionnelle d'échange corrélation peut être corrigée par une combinaison linaire d'un système de référence Kohm-sham purement non interagissant avec un système réel totalement interagissant.
Becke a donc choisi d'utiliser différemment l'échange exact en incluant seulement une partie de celui-ci dans l'énergie d'échange-corrélation. Il a proposé à cet effet une expression à trois paramètres qui sera désignée par B3.

$$E_{xc}=E_{xc}^{LDA}+a_{0}\left(E_{x}^{exact}-E_{x}^{LDA}\right)+a_{x}\,\Delta E_{x}^{B88}+a_{c}\,\Delta E_{c}^{\;PW91} \tag{III.23}$$

Où les coefficients a_0, a_x, et a_c, sont déterminés de manière semi-empirique par ajustement sur les données expérimentales.
E_x^{exact} : représente ici l'énergie d'échange exact obtenue à partir d'un calcul Hartree-Fock.
Dans le premier terme correctif, la valeur du coefficient a_0 peut être reliée au caractère « particules indépendantes » du système. Les deux termes suivantes permettent d'optimiser des corrections de gradient, à la fois pour l'échange et pour la corrélation. A ce titre, l'équation ci-dessus représente la manière la plus simple de prendre en compte l'échange exact et de trouver la limite du gaz d'électrons uniforme.
Grâce à cette approximation, la précision sur l'énergie est encore meilleure que lorsque l'on utilise les corrections de gradient généralisées [22].

La fonctionnelle hybride la plus utilisée est connue sous le nom de B3LYP et a été proposée par Stephens en 1994 :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1-a)\,E_x^{LSDA} + a\,E_{xc}^{\lambda=0} + b\,E_x^{B88} + c\,E_c^{LYP} + (1-c)\,E_c^{LSDA} \quad \text{(III.24)}$$

Avec a = 0.20, b = 0.72, et c = 0.81, le paramètre représente la « force du couplage » entre les électrons pour un système sans interaction et pour le système réel. Les paramètres a,b et c sont des quantités semi-empiriques déterminées par un lissage des chaleurs de formation d'un ensemble standard de molécules [40].
Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins contraignantes que pour les calculs de type post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grande taille.

L'aspect mono déterminant permet une interprétation « chimique» de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme [41].

III.6 Méthodes semi-empiriques

Ces méthodes vont se différencier suivant le type d'approximations utilisées.

- Seuls les électrons de valence sont traités de manière explicite dans les calculs (cette approximation est basée sur le fait que ce sont les électrons de valence qui interviennent dans les liaisons chimiques et définissent donc les propriétés du système).
- Un grand nombre d'intégrales biélectroniques sont négligés (celle à 3 et 4 centres dont la valeur est souvent voisine de zéro).
- Les intégrales restantes sont remplacées par des paramètres empiriques [42].

III.7 Logicielles utilisés

III.7.1 GAUSSIAN 03

Le programme **GAUSSIAN 03** [5], est un programme pour la chimie numérique initialement publié en 1970 par John Pople et son groupe de recherche à l'université Carnegie-Mellon. Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer les calculs par rapport à ceux qui utilisent des orbitales de type Slater.

III.7.1.1 Fonctionnalités

GAUSSIAN 03 peut prédit les énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration des systèmes moléculaires, en même temps que de nombreuses propriétés moléculaires. Il peut être utilisé pour étudier molécules et réactions dans une large gamme de conditions, incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition [43].

III.7.2 GAUSSVIEW 3.0

Le programme **GAUSSVIEW 3.0** [44] est un programme rend l'utilisation GAUSSIAN 03 simple et directe, il peut visualiser une variété de résultats :

- Structures et symétries optimisées.
- Orbitales moléculaires, avec la possibilité de les manipuler.
- Densités électroniques, potentiels électrostatiques et autres surfaces.
- Spectres IR et Raman, avec des modes normaux associés et type de symétrie.
- Optimisation de géométrie animée, et résultats de trajectoire [44].

III.7.3 ORCA

Le programme **ORCA** [4] est également un programme de calcul de la chimie quantique, rédigé par F. Neese et ses collaborateurs.
ORCA est un programme polyvalent, efficace et facile à utiliser, sa particularité se concentre sur sa puissance de donner une très grande variété des propriétés spectroscopiques des molécules.
Il offre une grande variété de méthodes tels que : les méthodes semi-empiriques, DFT et les méthodes ab-initio corrélées à une ou à plusieurs références. Il peut également traiter les effets environnementaux et relativistes.
ORCA est capable de calculer les optimisations géométriques des molécules et de prédire un grand nombre d'informations spectroscopiques.

III.8 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté d'une part, les méthodes de calcul les plus utilisés dans le domaine de la chimie quantique et de l'autre part, les programmes de calcul utilisés tout au long de notre travail.

La DFT a été utilisée pour les calculs d'optimisation et la prédiction des spectres IR, alors que les méthodes semi-empiriques ont été utilisées pour simuler les spectres UV-Visible. Tous les résultats des calculs seront présentés et interprétés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE

IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction

Ce chapitre rassemble l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux que nous avons réalisés tout au long de notre travail. Nous présentons dans un premier temps les résultats des calculs obtenus par la DFT, et la première tâche à effectuer dans ce contexte est appelée l'optimisation géométrique.

Les structures moléculaires du DL-tyrosine et DL-tryptophane sont optimisées (molécules isolées) grâce au programme GAUSSIAN 03 [5], en utilisant la fonctionnelle d'échange corrélation B3LYP et la base 6-311G(d,p).

Une étude spectroscopique des deux échantillons est également présentée. Les spectres l'UV-Visible ont été calculés à l'aide du programme ORCA [4] en utilisant la méthode semi-empirique ZINDO et comparés par la suite avec les spectres enregistrés expérimentalement à 298.150 K.

Par ailleurs, nous comparons le spectre IR du DL-tyrosine enregistré expérimentalement avec celui calculé par la DFT/B3LYP/6-311G(d,p), tout en donnant une attribution des différents modes normaux de vibration de la molécule.

IV.2 Optimisation géométrique

C'est la première étape des calculs de DFT, elle consiste à trouver la géométrie qui correspond à l'énergie minimale de la molécule.

IV.2.1 DL-tyrosine

IV.2.1.1 Préparation du fichier de données (input file)

Le programme GAUSSIAN 03 utilise dans son fichier de données (input file) les coordonnées cartésiennes, et pour pouvoir générer notre fichier, il est indispensable de convertir les coordonnées de la molécule dans la maille cristalline en coordonnées cartésiennes.

La structure cristalline de la molécule de DL-tyrosine ($C_9H_{11}NO_3$) a été résolue expérimentalement par la diffraction des rayons X en 1973 par MOSTAD et al [45]. Cette étude montre que le DL-tyrosine cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pna2_1$. Les paramètres cristallographiques de la maille sont les suivants :

$$a = 20,836(0,0008)\ \text{Å} \qquad b = 6,810(0,002)\ \text{Å} \qquad c = 5,905(0,002)\ \text{Å}$$
$$\alpha = \beta = \gamma = 90\ \text{et} \qquad V = 837,9,\ Z = 4$$

La matrice de transformation des coordonnées a été obtenue en utilisant le programme AVOGADRO [46].

$$A = \begin{pmatrix} 20.83000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 6.81000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 5.90000 \end{pmatrix}$$

Les coordonnées atomiques du DL-tyrosine utilisées dans le fichier de données pour les calculs DFT ont été obtenues par l'utilisation de produit matriciel suivante :

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = A^t \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 20.83000 & 0.00000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 6.81000 & 0.00000 \\ 0.00000 & 0.00000 & 5.90000 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad \text{(IV.1)}$$

IV.2.1.2 Structure moléculaire optimisée du DL-tyrosine

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

- Température : $T = 298.150$ K
- Pression : $P = 1.00000$ Atm

Ces conditions sont appliquées par défaut dans le programme GAUSSIAN03 [5].
L'optimisation géométrique est exécutée après le choix de la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311G(d,p). La géométrie optimisée a été visualisée à l'aide du programme GaussView 03 [44] (figure IV.1).
L'énergie minimale correspondante à la géométrie la plus stable est :

$$E_{min} = -630.19472847 \text{ Hartree} = -1.6545710^6 \text{ kJ/mol}$$

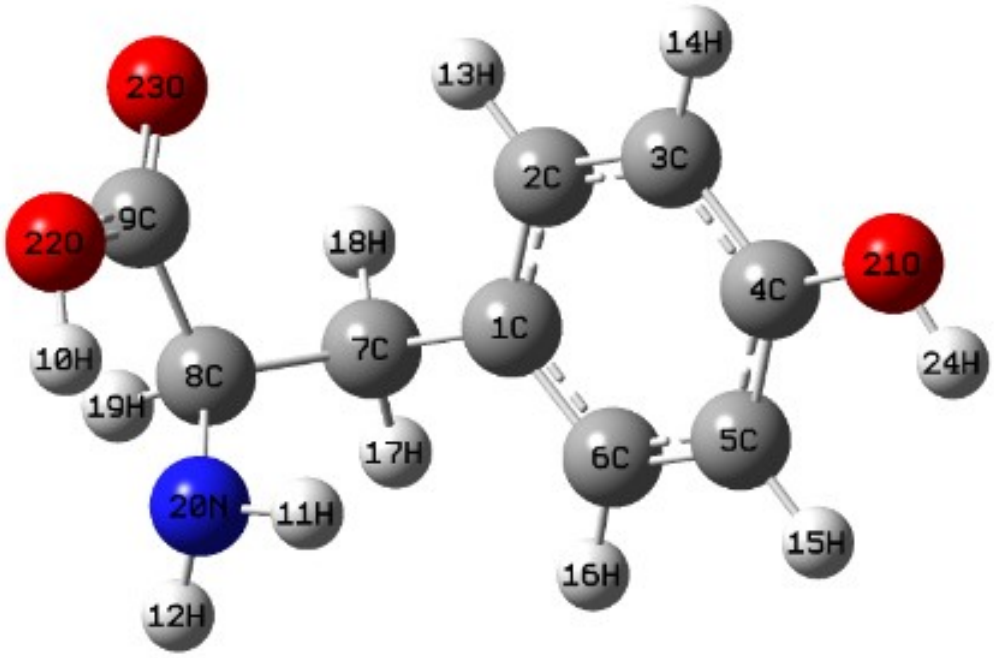


Figure IV.1 – Structure moléculaire du DL-tyrosine optimisée par DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

Les tableaux (IV.1, IV.2) regroupent les résultats de notre calcul DFT concernant les longueurs de liaison et les angles de liaison respectivement. Les paramètres géométriques calculés sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) [45].

Tableau IV.1: Longueurs de liaison (Å) calculés par DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

N	Distance	EXP [45]	Calculs DFT	Écart (%)
1	C1-C2	1.395	1.403	0,57
2	C2-C3	1.393	1.387	0,43
3	C3-C4	1.386	1.397	0,78
4	C4-C5	1.396	1.394	0,14
5	C5-C6	1.397	1.394	0,21
6	C1-C6	1.394	1.397	0,21
7	C1-C7	1.513	1.513	0,00
8	C7-C8	1.540	1.547	0,45
9	C8-C9	1.530	1.547	1,09
10	C8-N	1.485	1.471	0,95
11	C9-O2	1.251	1.336	6,36
12	C9-O3	1.262	1.203	4,90
13	C4-O1	1.371	1.365	0,43
Écart moyen= 1,27%				

Tableau IV.2: Angles de liaison (°) calculés par DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

N	Angle de liaison	EXP [45]	Clculs DFT	Écart (%)
1	C1-C2-C3	121.0	121.3	0,24
2	C2-C3-C4	119.6	120.0	0,33
3	C3-C4-C5	120.6	119.5	0,92
4	C4-C5-C6	119.0	119.7	0,58
5	C1-C6-C5	121.2	121.5	0,24
6	C2-C1-C6	118.6	117.7	0,76
7	C7-C1-C2	120.4	121.2	0,66
8	C7-C1-C6	121.0	120.9	0,08
9	O1-C4-C5	121.9	122.9	0,81
10	O1-C4-C3	117.5	117.5	0,00
11	C1-C7-C8	114.4	114.1	0,26
12	C7-C8-C9	112.0	111.8	0,17
13	C7-C8-N	110.3	116.0	4,91
14	N-C8-C9	109.5	109.0	0,45

15	C8-C9-O2	117.6	113.5	3,61
16	C8-C9-O3	116.3	123.1	5,52
17	O2-C9-O3	126.1	123.2	2,35
Écart moyen= 0,74%				

On peut constater que l'accord entre les longueurs de liaison obtenues expérimentalement et celles calculées par la DFT est bon (écart moyen de 1.27%, ce qui donne un accord de 98.73%). Le pourcentage de l'écart maximal est constaté pour la longueur de liaison C9-O2 (6%).
On observe un accord parfait avec l'expérience pour la liaison C1-C7 (écart 0%).
Pour les angles de liaison, l'accord est meilleur que celui obtenu pour les langueurs de liaison. On a estimé un accord moyen de 99.26% (écart 0,74%), ce résultat prouve le bon choix de la fonctionnelle et la base utilisées dans notre calcul.

Les structures moléculaires optimisées et celles établies par les DRX sont représentées dans la figure (IV.2).

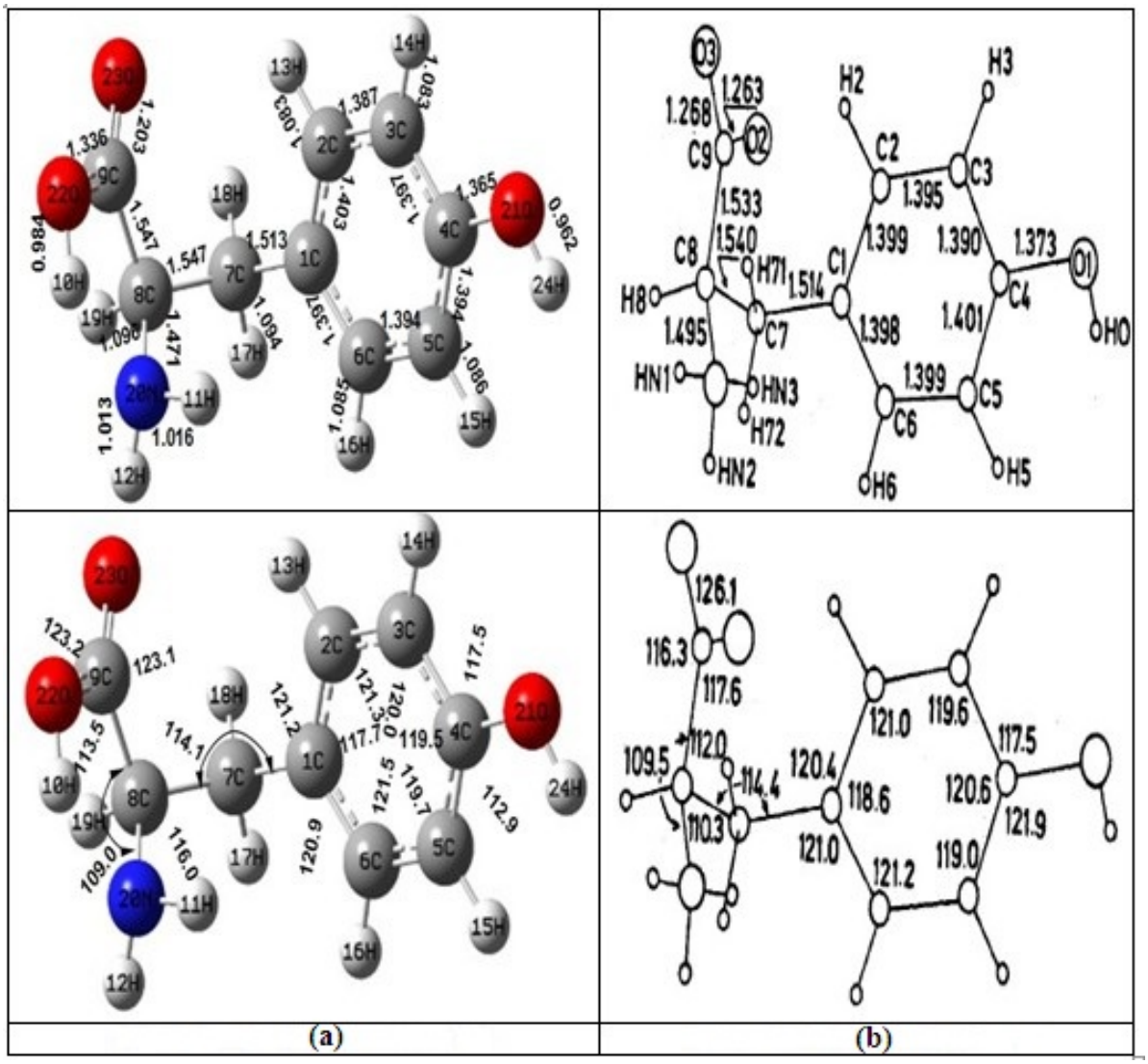


Figure IV.2 – Structures moléculaires du DL-tyrosine : (a) théorique calculée par la DFT, (b) expérimentale établie par DRX [45], les longueurs de liaison sont données en (Å), et les angles de liaison sont en (°).

IV.2.1.3 Charges atomiques de Mulliken du DL-tyrosine

Les charges atomiques de Mulliken du DL-tyrosine calculées par la DFT en fonction du code des couleurs correspondant sont illustrées dans la figure IV.3. Cependant, les valeurs numériques des charges sont regroupées dans le tableau IV.3.

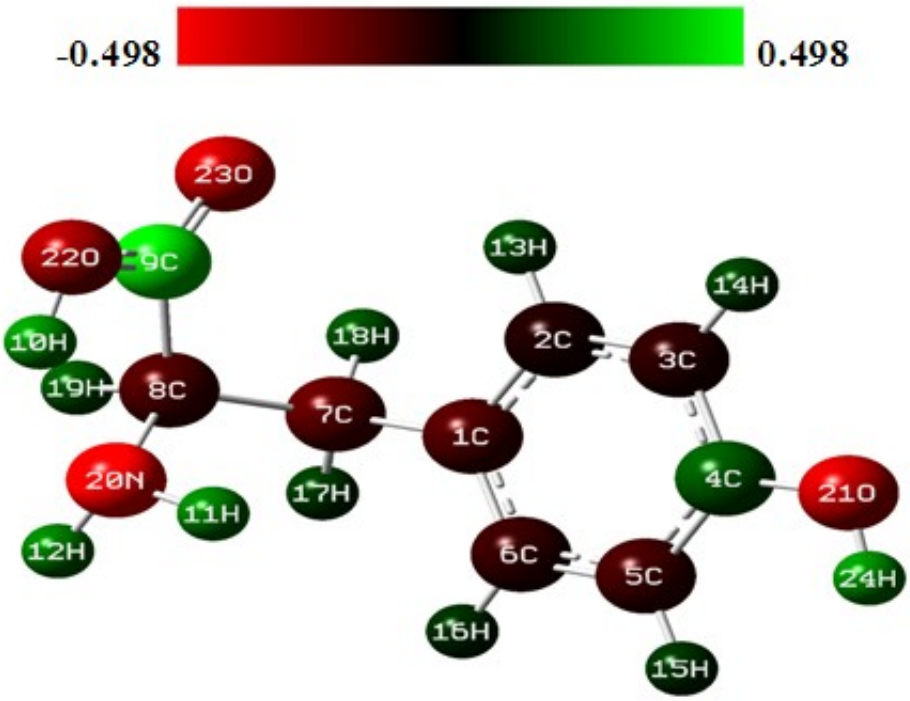


Figure IV.3 – Représentation par couleurs des charges atomiques de Mulliken du DL-tyrosine calculées par DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

La couleur rouge nous informe sur le signe négatif de la charge atomique, on observe que l'atome N20 est le plus électronégatif. Alors que, la couleur verte nous renseigne sur la répartition des atomes portant des signes positifs.

Tableau IV.3: Charges de Mulliken (e) du DL-tyrosine calculées par DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

N	Symbole	Charge
1	C	-0.142
2	C	-0.060
3	C	-0.083
4	C	0.157
5	C	-0.120
6	C	-0.100
7	C	-0.166
8	C	-0.141
9	C	0.404
10	H	0.255
11	H	0.225
12	H	0.216
13	H	0.120

14	H	0.111
15	H	0.090
16	H	0.082
17	H	0.104
18	H	0.142
19	H	0.152
20	N	-0.498
21	O	-0.357
22	O	-0.293
23	O	-0.346
24	H	0.248

Les charges atomiques de Mulliken de tous les atomes d'hydrogène dans la molécule du DL-tyrosine sont positives, mais elles ont des valeurs différentes. L'atome de carbone C9 possède la charge positive la plus élevée (+0.404e), l'atome C4 possède une charge (0.157e), tandis que les autres atomes de carbone, azote et oxygène possèdent tous des charges négatives.

IV.2.2 DL-tryptophane

IV.2.2.1 Préparation du fichier de données (input file)

La structure cristalline de la molécule de DL-tryptophane ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) a été résolue expérimentalement par la diffraction des rayons X en 1980 par Bakke et al [47], cette structure a été reprise en 2004 par HÜBSCHLE et al [48]. Les deux études montrent que le DL-tyrosine cristallise dans le système monoclinique, le groupe d'espace $P\ 2_1/c$ avec les paramètres cristallographiques suivants :

$$a = 18,899 \text{ Å} \quad b = 5,7445 \text{ Å} \quad c = 9,309 \text{ Å}$$
$$\alpha = \gamma = 90 \quad \text{et} \quad \beta = 101,77$$
$$V = 989,4(4),\ Z = 4$$

Nous avons utilisé le programme Avogadro [46] pour calculer la matrice de transformation des coordonnées B :

$$\mathrm{B} = \begin{pmatrix} 18.89900 & 0.00000 & 0.00000 \\ 00.00000 & 5.74450 & 00.00000 \\ -1.89888 & 00.00000 & 9.11327 \end{pmatrix}$$

Ensuite, nous avons effectué un changement de base en utilisant le produit matriciel suivant :

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = B^t \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 18.89900 & 0.00000 & -1.89888 \\ 00.00000 & 5.74450 & 00.00000 \\ 00.00000 & 00.00000 & 9.11327 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \tag{IV.2}$$

IV.2.2.2 Structure moléculaire optimisée du DL-tryptophane

Dans le calcul d'optimisation du DL-tryptophane nous avons utilisé la même fonctionnelle et la même base que celles utilisés pour la molécule du DL-tyrosine.
l'énergie minimale correspondante à la géométrie la plus stable est :

$$E_{min} = -686.55882690 \text{ Hartree} = -1.80256\ 10^6 \text{ kJ/mol}$$

La structure moléculaire optimisée du DL-tryptophane est représentée dans la figure IV.4.

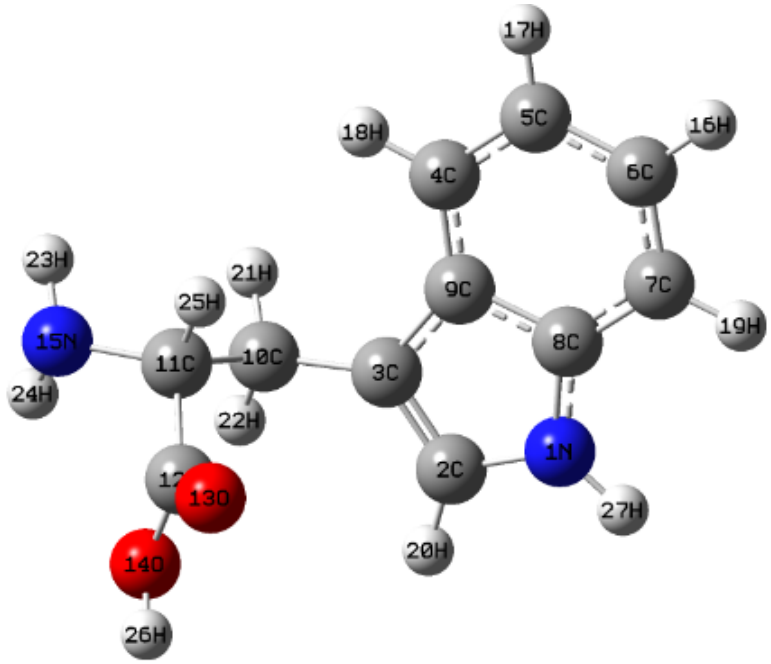


Figure IV.4 – Optimisation géométrique du DL-tryptophane calculée par DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

Les tableaux IV.4, IV.5 rassemblent les valeurs des longueurs et angles de liaison calculées par DFT/B3LYP/6-311G(d,p). Les résultats obtenus expérimentalement [47,48] sont également listés dans les mêmes tableaux.

Tableau IV.4: Longueurs de liaison (Å) du DL-tryptophane calculées par DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

N	Distance	Calculs DFT	Exp [48]	Écart (%)	Exp [47]	Écart (%)
1	N1-C2	1.38210	1.370(2)	0,87	1.37	0,87
2	N1 -C8	1.37925	1.373(2)	0,45	1.38	0,05
3	C2 -C3	1.37128	1.359(2)	0,89	1.31	4,46
4	C3 -C9	1.44331	1.435(2)	0,57	1.51	4,62
5	C3 -C10	1.49952	1.490(1)	0,63	1.51	0,69
6	C4 -C5	1.38711	1.375(2)	0,87	1.36	1,95
7	C4 -C9	1.40455	1.393(2)	0,82	1.40	0,32
8	C5 -C6	1.40838	1.397(2)	0,81	1.38	2,01
9	C6 -C7	1.38808	1.374(2)	1,01	1.38	0,58
10	C7 -C8	1.39675	1.391(2)	0,41	1.43	2,38
11	C8 -C9	1.42016	1.414(1)	0,43	1.41	0,71

12	C10 -C11	1.55591	1.537(1)	1,21	1.56	0,26
13	C11 -N15	1.46596	1.486(1)	1,36	1.49	1,63
14	C11- C12	1.46596	1.522(1)	3,82	1.59	8,46
15	C12- O14	1.36172	1.238(1)	9,08	1.24	8,93
16	C12 -O13	1.20204	1.263(1)	5,07	1.26	4,82
Écart moyen (%)			1,77		2,67	

Tableau IV.5: Angles de liaison (°) du DL-tryptophane calculés par DFT/B3LYP/6-311G(d,p).

N	Angle de liaison	Calculs DFT	Exp [48]	Écart (%)	Exp [47]	Écart (%)
1	N1-C2-C3	110.0526			115	4,49
2	N1-C8-C9	107.1363			112	4,53
3	C2-N1-C8	105.32503			105	0,3
4	C2-C3-C9	106.32044			106	0,3
5	C3-C9-C8	107.28390			102	4,92
6	C3-C9-C4	133.96889			133	0,72
7	C9-C4-C5	119.16069			115	3,49
8	C4-C5-C6	121.05409			124	2,43
9	C5-C6-C7	121.17954			120	0,97
10	C6-C7-C8	117.55456			119	1,22
11	C7-C8-C9	122.30815			118	3,52
12	C8-C9-C4	118.74231			125	5,26
13	C7-C8-N1	130.55365			131	0,34
14	C2-C3-C10	126.79026			130	2,53
15	C9-C3-C10	126.88119			124	2,27
16	C3-C10-C11	114.93928	113.71	1,06	114	0,81
17	C10-C11-C12	111.29683	112.16	0,77	111	0,26
18	C10-C11-N15	114.58503	109.61	4,34	109	4,87
19	C12-C11-N15	107.85034	109.50	1,52	112	3,84
20	C11-C12-O13	126.29255	116.45	7,79	115	8,94
21	C11-C12-O14	111.29085	117.60	5,66	117	5,12
22	O13-C12-O14	122.41657	125.95	2,88	128	4,56
Écart moyen (%)			3,43		2.99	

La comparaison des longueurs des liaisons obtenues expérimentaux [47, 48] et celles calculées par la méthode de B3LYP /6-311G(d,p) montre un écart moyen de l'ordre de 2.67% (accord 97.33%) (comparaison avec ref [47]) et de 1.77% (accord 98.23%)(comparaison avec ref [48]). Ce résultat peut être expliqué par le fait que la structure cristalline résolue en 2004 par HÜBSCHLE et al [48] est meilleur que celle résolue en 1980 par Bakke et al [47].

Cette observation est valable également pour les angles de liaison, où l'écart moyen est de l'ordre de 3.43% (accord 96.57%) (comparaison avec ref [47]) et de 2.99% (accord 97.01%) (comparaison avec ref [48]).
Le plus grand écart est constaté pour l'angle de liaison C11-C12-O13, il est de l'ordre de 7% (comparaison avec ref [47]) et de 8% (comparaison avec ref [48]).

Les structures moléculaires optimisées du DL-tryptophane et celles établies par DRX sont représentées dans la figure (IV.5).

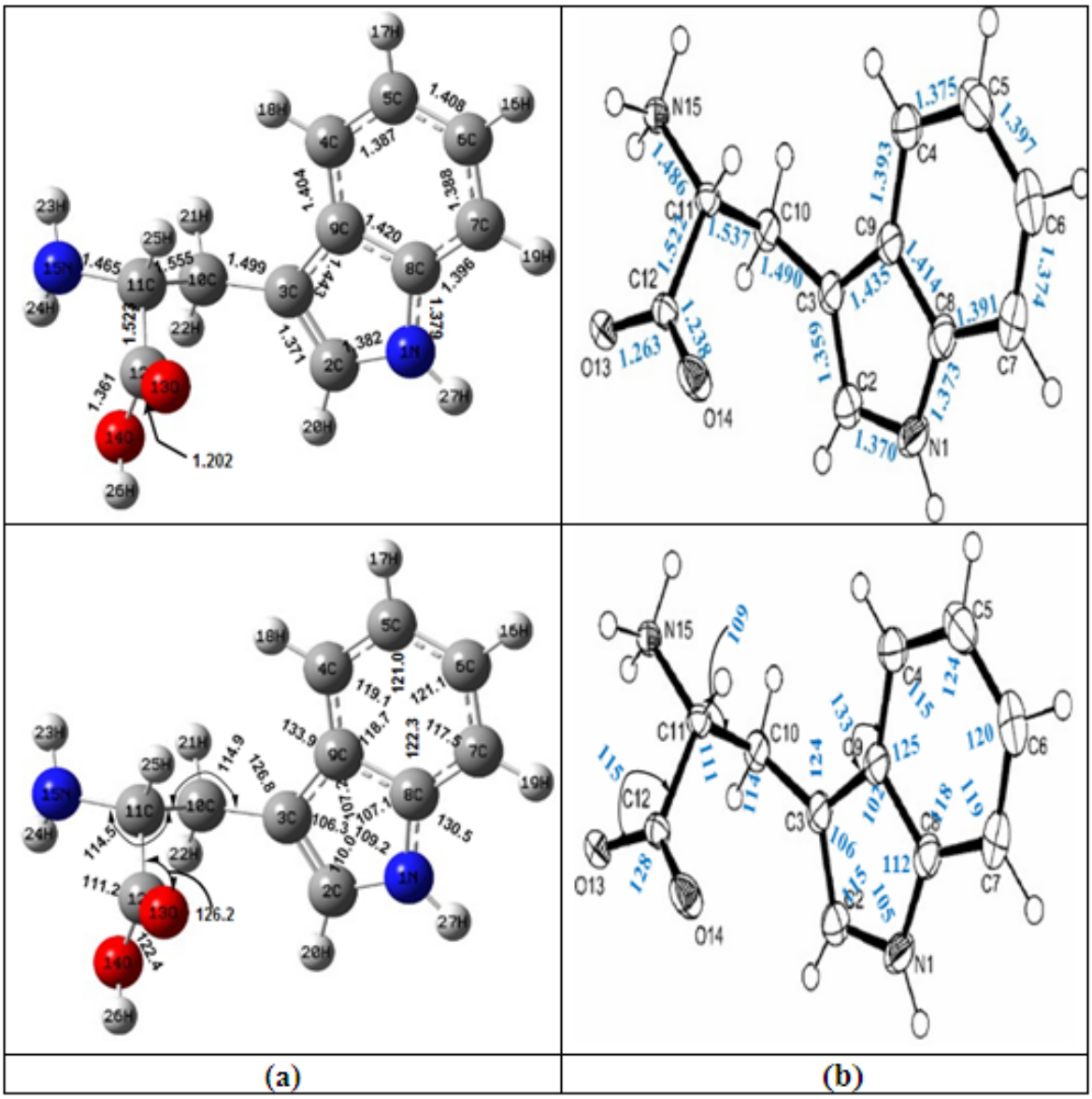


Figure IV.5 – Structures moléculaires du DL-tryptophane : (a) théorique calculée par la DFT, (b) expérimentale établie par DRX [48], les longueurs de liaison sont données en (Å), et les angles sont en (°).

IV.2.2.3 Charges atomiques de Mulliken du DL-tryptophane

Les charges atomiques de Mulliken calculées par la DFT avec la fonctionnelle B3LYP du DL-tryptophane en fonction du code des couleurs correspondant sont illustrées dans la figure IV.6. Cependant, les valeurs numériques des charges sont regroupées dans le tableau IV.6.

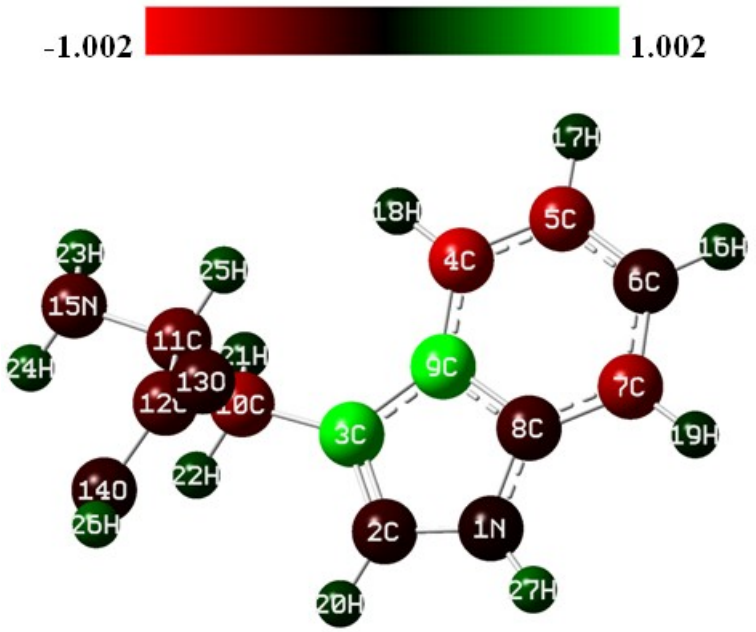


Figure IV.6 – Représentation par couleurs des charges atomiques de Mulliken du DL-tryptophane.

Tableau IV.6: Charges de Mulliken (e) des 27 atomes du DL-tryptophane (DFT/B3LYP/6-311G (d,p)).

N	Symbole	Charge
1	N	-0.098
2	C	-0.177
3	C	0.857
4	C	-0.684
5	C	-0.576
6	C	-0.159
7	C	-0.566
8	C	-0.217
9	C	1.002
10	C	-0.541
11	C	-0.333
12	C	-0.316
13	O	-0.213

14	O	-0.153
15	N	-0.266
16	H	0.163
17	H	0.164
18	H	0.123
19	H	0.142
20	H	0.174
21	H	0.153
22	H	0.203
23	H	0.244
24	H	0.240
25	H	0.235
26	H	0.292
27	H	0.307

La molécule DL-tryptophane présente des charges négatives sur les atomes N1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, O13, alors que touts les autres atomes possèdent des charges positives. L'atome C9 possède la charge positive la plus élevée (maximale).

IV.3 Propriétés électroniques du DL-tyrosine et du DL-tryptophane

Dans cette partie de travail, nous nous intéressons aux propriétés électroniques de nos échantillons. Dans la partie expérimentale, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible appelée également spectroscopie électronique, elle nous renseigne sur les transitions électroniques dans les molécules. Les spectres expérimentaux ont été enregistrés à l'aide de spectrophotomètre UV-Visible (SP série 3000 nano optima). Tous les résultats expérimentaux seront interprétés et ensuite, comparés avec les spectres calculés grâce au programme **ORCA** [4], en utilisant la méthode semi-empirique ZINDO.

IV.3.1 DL-tyrosine

Les spectres expérimental et calculé d'absorption UV du DL-tyrosine sont présentés dans la figure (IV.7). Nous avons choisi la gamme des longueurs d'ondes allant de 270 nm à 310 nm, situé dans le domaine UV, Cette gamme est généralement utilisable dans le cas des acides aminés. Les longueurs d'onde λ_{max} expérimentale et λ_{max} calculée sont respectivement 290 nm et 278 nm, il s'agit d'une transition électronique de type $\pi \rightarrow \pi^*$. Ce résultat est comparables à ce qui a été rapporté dans la littérature [49].
L'écart moyen entre les longueurs d'onde λ_{max} calculée et observée est inférieur à 4%, cette erreur peut être expliquée par les approximations utilisées dans les calculs DFT.

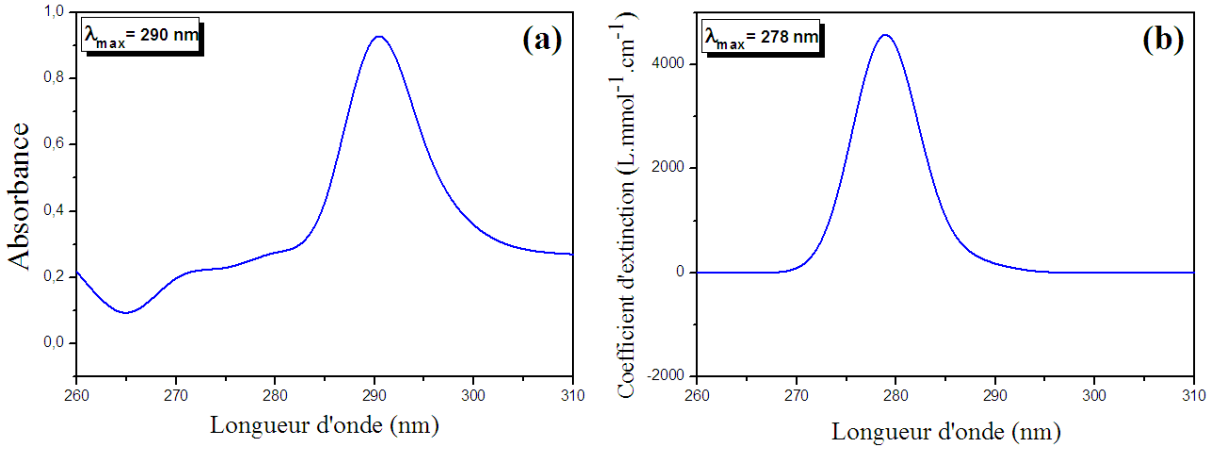


Figure IV.7 – Spectres d'absorption, (a) expérimental et (b) calculé du DL-tyrosine.

IV.3.2 DL-tryptophane

Nous concentrons maintenant nos études sur la molécule du DL-tryptophane, on présente sur la figure IV.8 les deux spectres d'absorptions expérimental et calculé dans la gamme des longueurs d'ondes (270-330 nm). DL-tryptophane présente une bande d'absorption intense située à $\lambda_{max} = 299$ nm sur le spectre expérimental figure IV.8 (a) et à $\lambda_{max} = 286$ nm sur le spectre calculé figure IV.8 (b), ces longueurs d'ondes d'absorption correspondent à une transition électronique de même type que celle de la molécule du DL-tyrosine, c'est-à-dire une transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$. Ces résultats sont comparables avec ceux reportés dans la littérature [49, 50].
On peut noter que, la molécule du DL-tryptophane est transparente dans toute la gamme de visible, on voit aussi que la bande mesurée est plus large que celle calculée (IV.8), l'écart moyen estimé entre les longueurs d'onde λ_{max} observé et calculé est moins de 5%.
Globalement, la forme du spectre expérimental est en bon accord avec le spectre calculé.

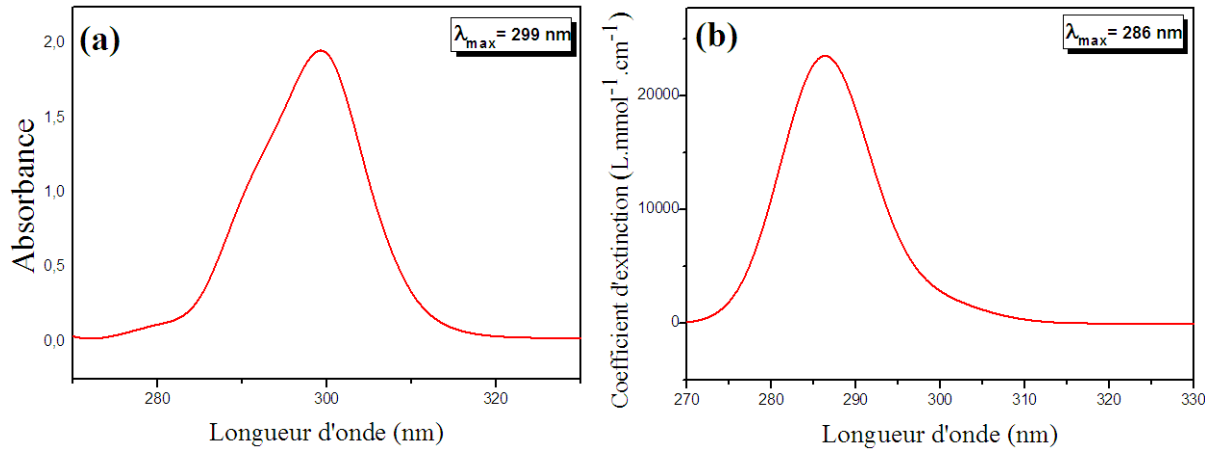


Figure IV.8 – Spectres d'absorption, (a) expérimental et (b) calculé du DL-tryptophane.

En générale, les deux molécules du DL-tyrosine et DL-tryptophane sont caractérisées par des propriétés électroniques semblables dans la région des longueurs d'ondes UV proche, car les deux molécules appartiennent à la famille des acides aminés.

IV.4 Propriétés vibrationnelles du DL-tyrosine

IV.4.1 Spectre IR expérimental du DL-tyrosine

Le spectre IR du DL-tyrosine enregistré à 293K dans la région 600-4000 cm^{-1} est représenté dans la figure IV.9.

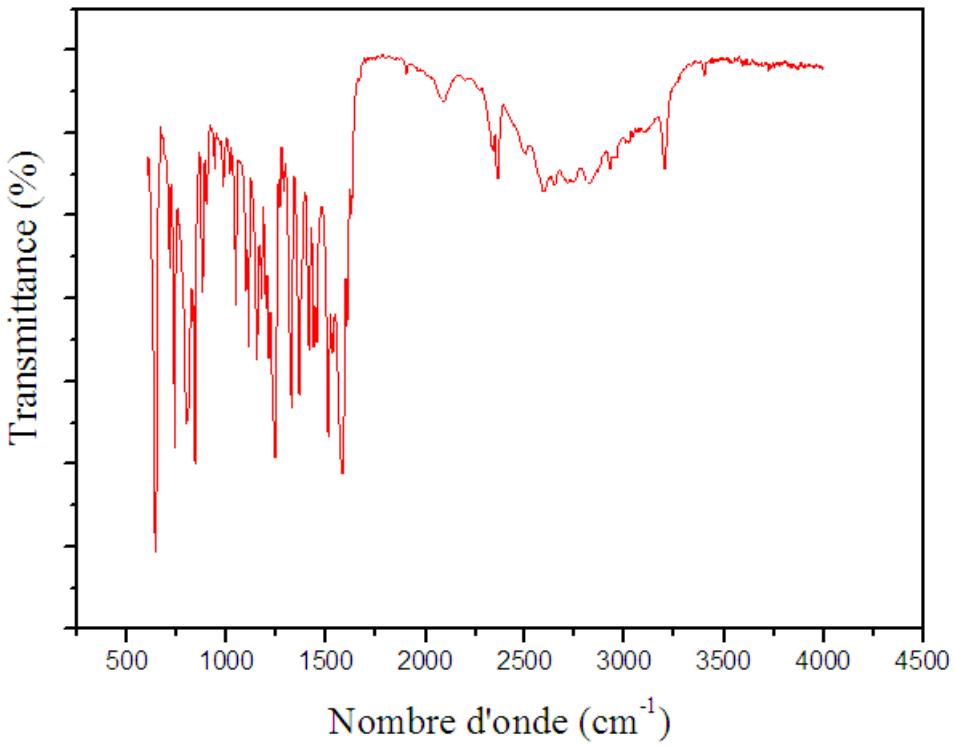


Figure IV.9 – Spectre IR expérimental du DL-tyrosine.

Les bandes observées dans la région 2800-3600 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation des liaisons : C-H, O-H, et N-H. La gamme spectrale inférieure à 1600 cm^{-1} est complexe, et pour l'interpréter il faut recourir aux calculs DFT.

IV.4.2 Spectre IR calculé du DL-tyrosine

Le calcul des fréquences de vibration s'effectue généralement après le calcul d'optimisation. Le nombre de modes normaux est égal au nombre de degrés de liberté de la molécule. Dans le cas la molécule du DL-tyrosine, où le nombre d'atomes $N = 24$. Nous obtenons alors :

Nombre de modes = 3 x N - 6 = 66

Le spectre IR du DL-tyrosine a été calculé en utilisant la même fonctionnelle et la même base que celles utilisées dans le calcul d'optimisation.
Le spectre IR calculé du DL-tyrosine est représenté dans la figure IV.10.

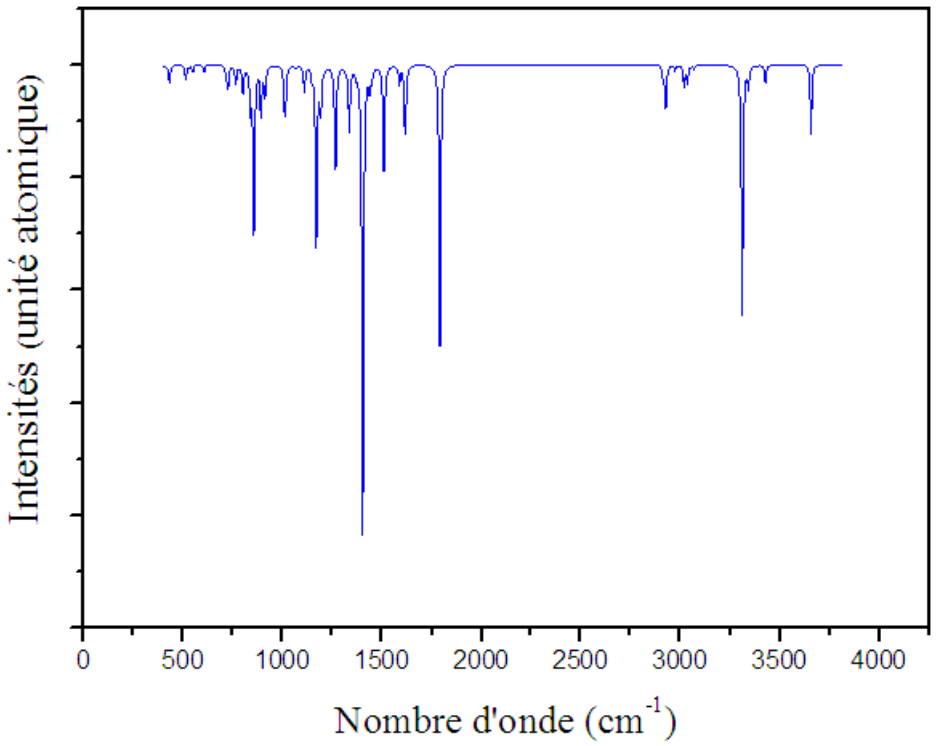


Figure IV.10 – Spectre IR du DL-tyrosine obtenu à partir des calculs DFT/B3LYP/6-311G (d,p)).

Les résultats des calculs DFT montrent que la molécule du DL-tyrosine possède 66 modes de vibrations. Les fréquences calculées et les intensités IR correspondant à chaque mode obtenues à partir de la fonctionnelle B3LYP et et la base 6-311(d,p) ainsi que les fréquences obtenus expérimentalement sont regroupés dans le tableau IV.7.

Afin de compenser l'effet de l'anharmonicité dans les calculs, toutes les fréquences calculées sont multipliés par le facteur d'échelle en utilisant cette relation [51] :

$$\nu_{\text{Corrigé}} = -0.0000070\ \nu^2_{\text{calc}} + 0.9783\ \nu_{\text{calc}} + 12.68 \qquad \text{(IV.3)}$$

Tableau IV.7: Fréquences de vibration théoriques et expérimentales du DL-tyrosine (Fréquences, intensités IR).

N	Calculs DFT (B3LYP/6-311G (d,p))			Fréquences expérimentales (cm^{-1})
	Fréquences non multipliées par le facteur d'échelle (cm^{-1})	Fréquences multipliées par le facteur d'échelle (cm^{-1})	Intensités IR ($Km.mol^{-1}$)	
1	43	55	2.1233	
2	52	64	0.1235	
3	77	88	5.3400	
4	91	102	1.1476	
5	171	180	0.8225	
6	210	218	9.6337	
7	332	337	1.8411	
8	334	339	13.1026	
9	342	347	96.2307	
10	351	355	19.6229	
11	377	381	7.8347	
12	424	427	1.0043	
13	428	430	14.5126	
14	430	433	1.3355	
15	512	512	13.4508	
16	531	530	1.4670	
17	549	547	6.6083	
18	607	604	7.1873	
19	656	652	0.7862	643
20	722	715	7.6750	714
21	731	724	20.4409	733
22	772	764	16.6860	
23	809	800	24.7236	803
24	832	822	1.0606	828
25	848	838	35.8541	839
26	865	854	8.4049	
27	866	855	141.866	
28	903	890	44.1053	899
29	923	910	27.2488	
30	935	921	2.9330	
31	990	974	1.0979	965
32	1026	1009	33.3194	
33	1031	1014	25.6479	1016
34	1085	1066	3.0943	
35	1129	1109	22.5266	1112
36	1169	1147	9.191	1150

37	1192	1169	158.882	
38	1196	1173	2.5031	1175
39	1212	1188	28.0952	
40	1217	1193	18.4919	1196
41	1237	1212	2.461	1211
42	1286	1260	10.299	
43	1293	1265	89.4808	1268
44	1347	1318	3.3275	1325
45	1365	1335	54.0792	
46	1367	1337	4.4845	
47	1400	1369	6.2365	1364
48	1435	1402	419.849	1415
49	1471	1436	18.8891	1436
50	1484	1449	11.3614	1451
51	1546	1509	96.7173	1510
52	1628	1587	16.3434	1581
53	1656	1614	35.6444	1603
54	1660	1618	37.4733	1626
55	1842	1791	249.263	1791
56	3031	2914	12.5143	2927
57	3044	2926	38.835	
58	3095	2973	5.1979	
59	3143	3019	18.6804	3023
60	3161	3035	16.0962	3039
61	3182	3055	1.2793	
62	3196	3068	3.6065	3066
63	3456	3310	227.675	
64	3490	3342	18.3061	3340
65	3583	3428	15.7577	3430
66	3830	3657	62.7457	3656

Vibration C–H

Dans la molécule du DL-tyrosine, il est observé trois types de vibration C–H :

- Modes d'élongation (stretching vibrations) : sont des modes purs et hautement localisés, mais ils se produisent en association les uns avec les autres. Dans la molécule du DL-tyrosine isolée, le groupe C-H est associé aux 7 modes d'élongation, quatre modes sont des modes de vibrations symétriques associées aux fréquences (2914, 2926, 3035 et 3068 cm^{-1}) et les trois autres modes sont des modes de vibrations antisymétriques (2973, 3055, 3019 cm^{-1}). Ces modes sont également couplés à de nombreux autres modes.
- Vibrations de déformation dans le plan (bending vibrations in plane) : il n'est pas évident l'attribution de ces modes à cause de leurs interactions avec les vibrations d'élongation C–C, mais en générale. Dans notre cas, 20 modes de déformation planaire ont été trouvés située dans le domaine des fréquences 1009 à 1509 cm^{-1}. Sont également couplés à d'autres modes.
- Vibrations de déformation hors plan (bending vibrations out of plane) : ces vibrations sont mélangées avec la déformation hors du plan de cycle de la molécule, on peut les observer dans la gamme de fréquence 512-974 cm^{-1}.

Vibrations C–C

Les liaisons C–C forment le cycle de la molécule du DL-tyrosine, plusieurs modes de vibration d'élongation interagissent avec les vibrations de déformation hors du plan C–H dans l'intervalle 1009-1509 cm^{-1}, et on distingue aussi les vibrations C–C dans le plan et hors du plan au-dessous de 1000 cm^{-1}.

Vibration N–H

Dans notre cas on observe cinq modes de vibrations peut englober la liaison N-H :
Deux modes d'élongation symétriques à 3342, 3310 cm^{-1} et un seule mode d'élongation antisymétrique à 3428 cm^{-1}, et on observe deux modes de déformation dans le plan à 1614 et 1618 cm^{-1}.
Ces modes sont par fois couplés avec les modes de vibrations O-H.

Vibration O–H

8 mode sont attribuées à différents mouvements moléculaire se divisent en deux gammes de fréquence ; La première correspondant aux basses fréquences entre 346 cm^{-1} et 1335 cm^{-1} (vibrations d'élongation), et la deuxième gamme, située entre 3342 cm^{-1} et 3657 cm^{-1} (Vibrations de déformation).

IV.4.3 Quelques modes de vibration du DL-tyrosine

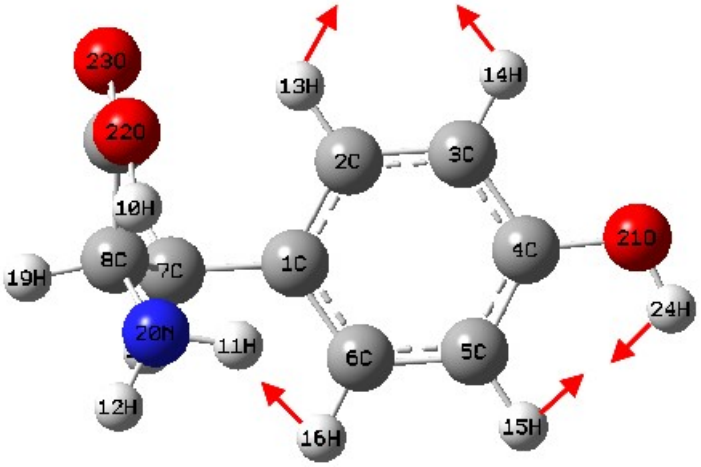


Figure IV.11 – Mode de déformation de cycle DL-tyrosine et vibration C-H et C-C dans le plan par cisaillement (à 1436 cm^{-1}).

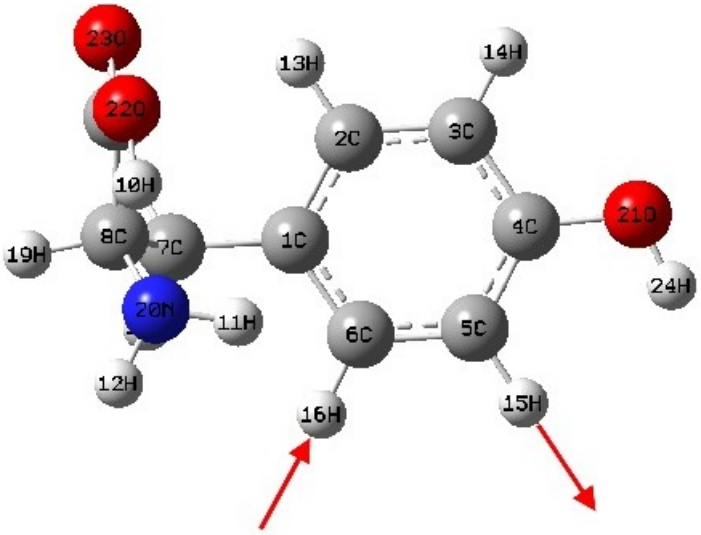


Figure IV.12 – Mode d'élongation antisymétrique C-H (à 3019 cm^{-1}).

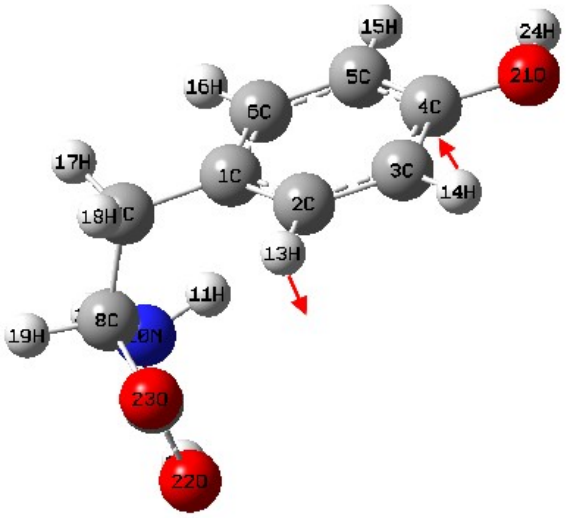


Figure IV.13 – Mode de déformation DL-tyrosine et vibration C- H hors du plan par torsion (à 974 cm^{-1}).

IV.5 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté les résultats d'optimisation géométrique des molécules DL-tyrosine et DL-tryptophane respectivement. Ces résultats ont été comparés avec ceux reportés expérimentalement dans la littérature, cette étude a montré que :
Pour la molécule du DL-tyrosine, l'accord entre les longueurs de liaison obtenues expérimentalement et celles calculées par la DFT est bon (98.8%). Pour les angles de liaison, l'accord est meilleur que celui obtenu pour les langueurs de liaison (99.26%).
Le même travail a été repris pour la molécule du DL-tryptophane, nous avons estimé des accords de (97.33% comparaison avec ref [47], 98.23% comparaison avec ref [48]) pour les longueurs de liaison, et de (96.57% comparaison avec ref [47], 97.01% comparaison avec ref [48]) pour les angles de liaison.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous avons analysé les spectres UV expérimentaux et calculés des molécules étudiés. Cette étude a révélé que les deux molécules DL-tyrosine et DL-tryptophane sont transparent dans le domaine visible, et que les deux molécules ont presque les mêmes propriétés électroniques, en particulier dans la gamme 270-300 nm.

Les écarts moyens estimés entre les longueurs d'onde λ_{max} observés et calculés sont moins de 4% et 5% pour les molécules DL-tyrosine et DL-tryptophane respectivement.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à la spectroscopie IR, les deux spectres théoriques et expérimentaux ont été comparés pour la molécule du DL-tyrosine.
Une attribution des différents modes de vibration du DL-tyrosine a également été proposée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de ce travail est centré sur l'étude des propriétés électroniques et vibrationnelles de deux acides aminés ; DL-tyrosine et DL-tryptophane. Ces propriétés ont été étudiées d'une parte, par les méthodes spectroscopiques UV-Visible et IR et d'autre part, par les méthodes actuelles de calcul de chimie quantique et particulièrement la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et les méthodes semi-empiriques.

Les deux molécules ont été optimisées grâce au programme GAUSSIAN 03, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT/B3LYP/6-311G(d,p). Les résultats de nos calculs ont ensuite été comparés avec celles reportés dans la littérature.

- Pour la molécule du DL-tyrosine, l'accord entre les longueurs de liaison obtenues expérimentalement et celles calculées par la DFT est bon (98.8%). Pour les angles de liaison, l'accord est meilleur que celui obtenu pour les langueurs de liaison (99.26%).
- Pour la molécule du DL-Tryptophane, nous avons estimé un accord de l'ordre de (96.79%) pour les longueurs de liaison, et de (97.78%) pour les angles de liaison.

L'analyse des spectres UV expérimentaux et calculés des molécules étudiés a révélé que les deux molécules DL-tyrosine et DL-tryptophane sont transparent dans le domaine visible, et que les deux molécules ont presque les mêmes propriétés électroniques, en particulier dans la gamme 270-300 nm.

- Les écarts moyens estimés entre les longueurs d'onde λ_{max} observés et calculés sont moins de 4% et 5% pour les molécules DL-tyrosine et DL-tryptophane respectivement.
- Les bandes d'absorption à ($\lambda_{\max}^{Exp} = 290$ nm, $\lambda_{\max}^{Théo} = 278$ nm) pour la molécule du DL-tyrosine et à ($\lambda_{\max}^{Exp} = 299$ nm, $\lambda_{\max}^{Théo} = 286$ nm) pour la molécule du DL-tryptophane sont attribuées à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi^*$.

Une analyse vibrationnelle a été réalisée sur la molécule du DL-tyrosine.

- Les fréquences de vibration observées expérimentalement par la spectroscopie IR ont été comparées avec celles calculées par DFT.
- Les calculs DFT ont permis l'attribution des 66 modes internes de cette molécule.

BIBLIOGRAPHIE

[1] M. Decaffmeyer, A. Thomas, and R. Brasseur. Les médicaments peptidiques : mythe ou réalité. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, 12(1) :88, 2008.

[2] A. Rajan. How did protein amino acids get left-handed while sugars got right-handed ? *PDF. Term Paper for Physics*, 569, 2006.

[3] F. M. Paiva, J. C. Batista, F. S. C. Rêgo, J. A. Lima, P. T. C. Freire, F. E. A. Melo, J. Mendes Filho, A. S. Menezes, and C. E. S. Nogueira. Infrared and Raman spectroscopy and DFT calculations of DL amino acids : Valine and lysine hydrochloride. *Journal of Molecular Structure*, 1127 :426, 2017.

[4] F. Neese. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews : Computational Molecular Science*, 2(1) :78, 2012.

[5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, et al. Gaussian 03, revision A. 1. *Gaussian Inc., Pittsburgh, P. A.*, 2003.

[6] J. C. Chottard, J.C. Depezay, and P. J. Jean. Chimie fondamentale : études biologiques et médicales. *Phys. Rev. B*, 1984.

[7] R. Ouahes and B. Devallez. Chimie générale ; chapitre 16. *OPU-ALGER et PUBLSUD-PARIS*, page 436, 1988.

[8] W. H. John and H. P. Ralph. *Chimie générale*. 2002.

[9] P. W. Atkins, L. Jones, and L. Laverman. *Principes de chimie*. 2014.

[10] A. Lawrenson, K. Barnes, and N. Greeves. Chemtube3d interactive 3D organic reaction mechanisms. *ChemTube3D*, 2008.

[11] F. Rouessac, A. Rouessac, and G. Ourisson. Analyse chimique(méthodes et techniques instrumentales modernes). *Enseignement de la chimie*, 1998.

[12] S. Kumar. Spectroscopy of organic compounds. *Cosmic rays*, 10 :4, 2006.

[13] F. Guedira. Support de cours de spectroscopie ultraviolette. *Université Mohammed V-Agdal, Maroc*, page 3, 2009.

[14] G. Burgot and J. L. Burgot. *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications : méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques*. Lavoisier, 2011.

[15] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman. *Principes d'analyse instrumentale*. De Boeck Supérieur, 2003.

[16] L. Mouni. Support de cours de spectroscopie infraroiuge. *Université AMO de Bouira, Algérie*, page 28.

[17] S. Zeroulal. Cours de spectroscopie moléculaire. *Université d'El-Oued, Faculté des Sciences Exactes, Algérie*, page 60, 2016.

[18] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.

[19] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.

[20] K. Sharkas. *Development of new hybrid methods in density functional theory by linear separation of the electron-electron interaction*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2013.

[21] Th. Leininger and J. Toulouse. Relever le défi de la résolution de l'équation de schrödinger. *L'Actualité Chimique*, 382 :21, 2014.

[22] A. M. Kherrouba. *Etude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition*. PhD thesis, Université Mentouri de costantine, 2016.

[23] J. Matthew. Max born 1882-1970. *Physics Education*, 13(4) :251, 1978.

[24] R. F. Bacher. Robert oppenheimer (1904-1967), 1972.

[25] A. Bahnes. *Étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers*. PhD thesis, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran, 2014.

[26] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, page 110. Cambridge Univ Press, 1928.

[27] F. D. M. Haldane. Fractional statistics in arbitrary dimensions : A generalization of the Pauli principle. *Physical review letters*, 67(8) :937, 1991.

[28] J. B. Mann. Atomic structure calculations. I. Hartree–Fock energy results for the elements hydrogen to lawrencium. Technical report, Los Alamos Scientific Lab., N. Mex., 1967.

[29] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1) :57, 1930.

[30] M. Orio. *Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systemes de types Catalase et Fer-Soufre*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.

[31] W. Yang. Generalized adiabatic connection in density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 109(23) :10110, 1998.

[32] N. Nebbache. *Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques*. PhD thesis, Université de Biskra, 2014.

[33] P. A. M. Dirac. Quantum mechanics of many-electron systems. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 123, page 714. The Royal Society, 1929.

[34] R. Beddiaf. *Etude de quelques problèmes quantiques dans le cadre de formalisme de la DFT et la TDFT*. PhD thesis, Université de Batna 2, 2015.

[35] S. Lardjane. *Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt*. PhD thesis, Université de Technologie de Belfort-Montbeliard ; Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, 2013.

[36] A. Jaafar. *Etude théorique du lien entre structure électronique locale et environnement structural et chimique dans les alliages et couches minces à base de métaux de transition : Application au système CoAu*. PhD thesis, Strasbourg, 2010.

[37] A. Gh. El Hachimi. Etude électronique et magnétique des oxydes semiconducteurs magnétiques dilués cas du : ZnO, SrO, $YCrO_3$ et CeO_2. 2015.

[38] D. Kandaskalov. *Etude théorique de défauts ponctuels et complexes dans les métaux : application au fer-cc et nickel-cfc*. PhD thesis, 2013.

[39] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7) :5648, 1993.

[40] H. Perron. *Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec des surfaces de TiO_2 et de $NiFe_2O_4$*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2007.

[41] S. Berkani. Application de la méthode de la fonctionnelle de la densité à la détermination des grandeurs de RMN pour des molécules à noyaux lourds. *Université Mentouri de costantine*, 2017.

[42] M. Belgour. Etude vibrationnelle de la Glycine. *Université Tlemcen*, 2012.

[43] K. Benhamed. Contribution a l'etude structurale par diffraction des RX et par modelisation moleculaire du complexe de Ni (II) derive de cinnamaldehyde thiosemicarbazone. page 56, 2010.

[44] A. Frisch, R. D. Dennington, T. A. Keith, A. B. Neilsen, and A. J. Holder. Gaussview version 3.0. *Gaussian Inc. : Pittsburgh, PA, USA*, 2003.

[45] A. Mostad and Ch. Romming. Crystal-structure of DL-tyrosine. *Acta Chem. Scand*, 27 :410, 1973.

[46] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison. Avogadro : an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, 4(1) :17, 2012.

[47] O. Bakke, A. Mostad, M. Grynfarb, T. Bartfai, and C. R. Enzell. The structure and conformation of tryptophan in the crystal of the pure racemic compound and the hydrogen oxalate. *Acta Chem Scand B*, 34 :570, 1980.

[48] Ch. B. Hübschle, M. Messerschmidt, and P. Luger. Crystal structure of DL-tryptophan at 173k. *Crystal Research and Technology*, 39(3) :278, 2004.

[49] T. W. Goodwin and R. A. Morton. The spectrophotometric determination of tyrosine and tryptophan in proteins. *Biochemical Journal*, 40(5-6) :628, 1946.

[50] S. Çakır and E. Biçer. Synthesis, spectroscopic and electrochemical characteristics of a novel schiff-base from saccharin and tryptophan. *J. Iran. Chem. Soc*, 7(2) :404, 2010.

[51] T. Osaki and E. Soejima. Quadratic scaling functions for obtaining normal vibrational wavenumbers from the B3LYP calculation. 42(2) :134, 2010.