



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences de la Matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Pharmaceutique

Réf. : Mémoire de fin d'étude en Master Intitulé :

Présenté et soutenu par :
Badri Mostefa

Étude expérimentale et par modélisation moléculaire de l'effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique de certains composés carbonylés.

Jury :

Mr.	Daoud Ismail	M.C.A	Université Mohamed Khider de Biskra	<i>Président</i>
Mr.	Melkemi Nadjib	M.C.A	Université Mohamed Khider de Biskra	<i>Rapporteur</i>
Mr.	Lehraki Faiza	M.A.A	Université Mohamed Khider de Biskra	<i>Examineur</i>

Année universitaire : 2019 / 2020

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

*La mémoire de ma chère grand-mère de la mère puisse ils
reposer en paix*

*Me cher Oncle Kamal, que nulle dédicace ne puisse
exprimer mes sincères sentiments, pour sa patience
illimitée, et Oncle Youssef leur encouragement
continu, leur aide, en témoignage de mon profond
respect pour leurs grands sacrifices*

Mes chers parents

*Mes chers frères et sœurs : Toufik, Rayhana et Hafsa pour
leur aide leur encouragement leur disponibilité grand
merci.*

*À mes amis : Affaissa DJalal, Bouti Redouane, Zeghini
Alaeddine et Angar Walid pour leur soutien et leur
motivation pour moi*

Remerciement

Ce mémoire a été dirigé par Mr. Melkemi Nadjib Maître de conférences A au Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences exactes et Sciences de la nature et de la vie, Université Mohamed Khider Biskra.

*Je tiens à exprimer mon profond respect et mes remerciements les plus sincères à mon encadreur, Monsieur **Melkemi Nadjib**. Je le remercie pour m'avoir orienté encadré avec efficacité et avec une disponibilité permanente et de m'avoir fait bénéficiaire de ses connaissances. Je le remercie également pour sa gentillesse, sa patience, sa confiance, ses encouragements et ses précieux conseils.*

Je remercie également les membres de jury Monsieur DAOUD Ismail et LEHRAKI Faiza pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger notre travail.

toute ma gratitude s'adresse à mes professeurs et mes collègues de la spécialité chimie pharmaceutique de Biskra, promotion 2020 qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Liste des tableaux.....	1
Liste des figures	2
Liste des principales abréviations.....	4
Introduction générale.....	5
I. Méthodes de la chimie quantique.....	10
I.1. L'équation de Schrödinger.....	10
I.1.1. Formulation générale.....	10
I.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	11
I.1.3. L'approximation orbitale.....	13
I.1.4. La méthode de Hartree-Fock.....	15
I.1.5. L'approximation LCAO-MO et les équations de HF-Roothaan.....	18
I.1.6. Les fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO.....	21
I.1.6.1. Les pseudopotentiels de cœur.....	23
I.1.7. Les méthodes de calculs utilisant l'approche Hartree-Fock.....	24
I.1.8. Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post-Hartree-Fock.....	24
I.1.8.1 Les méthodes à référence unique : l'approche perturbative Møller-Plesset.....	25
I.2. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....	26
I.2.1. Fondements de la théorie.....	26
I.2.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	28
I.2.3. La méthodologie de Kohn-Sham.....	31
I.2.4. Les principales méthodes de la DFT.....	34
I.2.4.1. L'approximation locale LDA.....	34
I.2.4.2. L'approximation des gradients généralisés GGA.....	35
I.2.4.3. Fonctionnelles hybrides.....	35
I.2.4.3.1. Fonctionnelle hybride B3LYP.....	36
I.2.4.4. Base 6-31G et 6-311G.....	36
I.2.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT.....	36
I.2.5.1. le théorème de Runge-Gross	37
I.2.5.2. Approche Kohn-Sham	37
I.3. Les modèles de solvatation	38

I.3.1. La solvataion explicite.....	38
I.3.2. La solvataion implicite.....	38
I.3.2.1. Modèle SCRF.....	39
I.3.2.2. Modèle PCM.....	40
I.3.2.3. Modèle SMD.....	40
I.4. Les logiciels utilisés	41
I.4.1. Gaussian 09.....	41
I.4.2. GaussView	41
Références	42
II. Spectroscopie d'absorption UV-Visible	45
II.1. Définition.....	45
II.2. Principe.....	45
II.2.1. Loi d'absorption du rayonnement.....	46
II.2.2. Choix de la longueur d'onde.....	47
II.2.3. Mesure de la transmittance et de l'absorbance.....	47
II.2.4. Niveaux d'énergie d'une molécule.....	48
II.3. Les transitions électroniques.....	50
II.3.1. l'énergie de transition.....	50
II.3.2. Types de transition	51
II.3.2.1. Transitions Electroniques Des Composés Organiques.....	51
II.3.2.2. Transitions Electroniques Des Composés Inorganiques.....	52
II.3.2.3. Transitions Electroniques Dans les complexes de transfert de charge.....	53
II.4. Les chromophores.....	53
II.5. Effet de la conjugaison.....	54
II.6. Effet des substituant sur l'absorption	55
II.7. Effet de la conformation.....	55
II.8. Techniques et appareillages utilisé.....	56
II.8.1. Les différents types de spectromètres UV-visible.....	56
II.8.1.1. Structure de principe d'un spectrophotomètre mono faisceau.....	56
II.8.1.2. Structure de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.....	56

II.9.	Application de la spectroscopie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible.....	58
II.9.1.	Les applications qualitatives de la spectroscopie UV-Visible.....	58
❖	Effet de solvants	58
❖	Effet de la largeur de fente.....	59
❖	Détection des groupements fonctionnels.....	59
II.9.2.	Les applications quantitatives de la spectroscopie UV-Visible.....	59
❖	Un vaste champ d'application.....	59
❖	Une bonne exactitude.....	60
❖	La facilité de mise en œuvre.....	60
II.10.	Les équilibres tautomères.....	60
II.10.1.	Généralités sur les équilibres tautomères.....	60
II.10.2.	Types des équilibres tautomères.....	60
II.10.2.1.	Tautomérie prototropique.....	61
II.10.3.	Mesures physicochimiques des tautomères.....	61
II.10.4.	Estimation des grandeurs thermochimiques.....	62
II.10.5.	Les facteurs influençant sur la tautomérie céto-énol chez les méthyléthylcétone (MEC).....	63
❖	La liaison hydrogène.....	63
❖	Effet de solvant.....	63
❖	Effet de substituant.....	63
❖	Effet de la température.....	63
❖	Effet du pH.....	64
Références.	65
III.	Résultats et discussion	68
III.1.	Introduction.....	68
III.2.	Méthodologie de calculs.....	68
III.3.	Etude théorique de l'effet de solvant sur méthyléthylcétone (MEC).....	69
III.3.1.	Effet de solvant sur la molécule de 2-Butanone	69
III.3.1.1.	Effet de solvant sur les paramètres électroniques.....	69
III.3.1.1.1.	Effet de solvant sur les charges atomiques.....	69
III.3.1.1.2.	Effet de solvant sur le moment dipolaire.....	70

III.3.1.2. Effet de solvant sur les paramètres énergétiques.....	71
III.3.1.2.1. Effet de solvant sur l'énergie total.....	72
III.3.1.2.2. Effet de solvant sur le gap énergétique.....	73
III.3.1.3. Effet de solvant sur le spectre électronique d'absorption.....	73
III.3.2. Effet de solvant sur la molécule de Butan-2,2-énol	75
III.3.2.1. Effet de solvant sur les paramètres électroniques.....	75
III.3.2.1.1. Effet de solvant sur les charges atomiques.....	75
III.3.2.1.2. Effet de solvant sur le moment dipolaire.....	75
III.3.2.2. Effet de solvant sur les paramètres énergétiques.....	76
III.3.2.2.1. Effet de solvant sur l'énergie total.....	77
III.3.2.2.2. Effet de solvant sur le gap énergétique.....	78
III.3.2.3. Effet de solvant sur le spectre électronique d'absorption.....	78
III.4. Etude expérimentale de l'effet de solvant sur l'équilibre céto-énoliques de méthyléthylcétone (MEC).80	
III.4.1. Détails expérimentale.....	80
III.4.2. Etude des équilibres tautomères céto-énoliques de méthyléthylcétone (MEC).....	80
III.4.2.1. Etude structurale de méthyléthylcétone (MEC).....	80
III.4.2.2. Etude de l'effet de solvants sur le déplacement de l'équilibre céto-énol de méthyléthylcétone (MEC).....	81
III.4.3. Effet de solvant sur le spectre électronique d'absorption de méthyléthylcétone.....	83
Références	85
Conclusion générale	87
Annexes	89

Liste des Tableaux

Tableau II.1 : Les ordres de grandeurs de nombreux chromophores caractéristiques.....	53
Tableau.III.1 : Charges atomiques (Mulliken) de 2-Butanone.....	69
Tableau.III.2 : Moment dipolaire de 2-Butanone (Debye).....	70
Tableau III.3 : Les paramètres énergétiques de 2-Butanone en (ev).....	71
Tableau III.4 : Longueur d'onde d'absorption (λ), énergie d'excitation (E) et la force d'oscillation (f), de Butan-2-one dans la phase gazeuse et dans les solvants.....	73
Tableau III.5: Charges atomiques (Mulliken) de butan-2,2-énol.....	75
Tableau III.6 : Moment dipolaire de butan-2,2-énol (Debye).....	75
Tableau III.7 : Les paramètres énergétique de butan-2,2-énol en (ev).....	76
Tableau III.8 : Longueur d'onde d'absorption (λ), énergie d'excitation (E) et la force d'oscillation (f), de butan-2,2-énol dans la phase gazeuse et dans les solvants :.....	78
Tableau III.9 : Variation des constantes d'équilibre expérimentales K_T de en fonction du solvant.....	82
Tableau III.10 : Les grandeurs thermodynamiques ΔS_T (cal/mol. K ⁻¹), $T\Delta S^\circ_T$ (kcal/mol), ΔH°_T (kcal/mol), ΔG°_T (kcal/mol) et la constante K_T de l'équilibre céto-enol de butan-2-one calculées par la méthode B3LYP/6-311++G (d, p) et MP2/6-31+G(d, p) (entre parenthèses) dans divers solvants.....	82
Tableau. III.11: Les longueurs d'onde d'absorption maximale expérimentale de méthyléthylcétone dans les solvants.....	83

Liste des figures

Figure I.1: modèle de solvation explicite implicite	38
Figure I.2 : modèle de solvation.....	38
Figure I.3: (a) un soluté intégré dans un milieu diélectrique avec une cavité sphérique, (b) une cavité formé en unissant des sphères atomiques de rayon égal au rayon de van der Waals, (c) une surface accessible au solvant.....	39
Figure I.4 : Découpage de la surface d'une cavité en un ensemble de tesserae. Le modèle C-PCM est une extension du modèle PCM, ce modèle permet de simplifier le calcul des densités de charge à la surface de la cavité.....	40
Figure II.1 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible.....	45
Figure II.2 : Les transitions énergétiques.....	46
Figure II.3 : perte par réflexion et par diffusion.....	48
Figure II.4 : Valeurs relatives des diverses énergies moléculaires.....	49
Figure II.5 : Diagramme énergétique.....	50
Figure II.6 : transition électroniques rencontrées en chimie organique.....	52
Figure II.7 : exemple d'une transition d-d. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique.....	52
Figure II.8 : Mécanisme de transfert donneur-accepteur.....	53
Figure II.9 : Le rapprochement des niveaux énergétique en fonction de l'augmentation de conjugaison dans la molécule.....	54
Figure II.10 : Effet sur le coefficient d'absorption.....	55
Figure II.11 : Un spectromètre mono faisceau.....	56
Figure II.12 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible à double faisceau. ...	57
Figure II.13 : Tautomérie céto-énolique.....	63
Figure.III.1 : Cycle thermodynamique utilise pour le calcul de ΔG°_T	69
Figure.III.2: Diagramme d'évolution de moment dipolaire de 2-butanone avec la polarité de solvant.....	71
Figure. III.3: Diagramme d'évolution de l'énergie totale de 2-butanone avec la polarité des solvants.....	72
Figure. III.4: Etude de l'effet de solvant sur le gap énergétique de 2-butanone.....	73

Figure.III.5: Orbitales moléculaire frontières de 2-butanone, (a) HOMO et (b) LUMO.....	74
Figure.III.6 : Diagramme d'évolution de moment dipolaire de butan-2,2-énol avec la polarité de solvant...	76
Figure.III.7: Diagramme d'évolution de l'énergie totale de butan-2,2-énol avec la polarité des solvants.....	77
Figure.III.8 : Etude de l'effet de solvant sur le gap énergétique de butan-2,2-énol.....	78
Figure.III.9 : Orbitales moléculaire frontières de butan-2,2-énol, (a) HOMO et (b) LUMO.....	80
Figure.III.10 : le tautomère énol de méthyléthylcétone.....	80
Figure III.11: Les géométries B3LYP/6-311++G (d, p) optimisées des tautomères énol et céto de méthyléthylcétone.....	81
Figure.III.12: Spectres d'absorption rassemblés de méthyléthylcétone dans sept solvants de polarités différentes.....	84

Liste des principales abréviations

B3LYP	Becke 3- Lee-Yang-Parr
CGTO	Contracted Gaussian Type Orbital
CPCM	Conductor-like Polarizable Continuum Model
DFT	Density Functional Theory
GTO	Gaussian Type Orbital
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital.
KS	Kohn et Sham
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation.
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LYP	Lee-Yang-Parr
MEC	Methyl Ethyl Cétone
MM	Molecular Mechanics
MPn	Moller- Plesset order n
MP2	Möller –Plesset d'ordre 2
OA	Orbitale Atomique
PCM	Polarisable continuum model
PGTO	Primitive Gaussian Type Orbital
SCF	Self-Consistent-Field
SCRF	Self-Consistent Reaction Field
SMD	Solvation Model based on Density
STO	Slater Type Orbital
TD-DFT	Time-Dependent Density Functional Theory
UV-VIS	Ultraviolet visible

Introduction générale:

La chimie assistée par ordinateur (« Computational Chemistry » en anglais) est le domaine de la chimie qui fait intervenir l'ordinateur ; ses applications peuvent être de différente nature, telles que l'élucidation et l'analyse de structures chimiques, le traitement d'informations chimiques ou encore la chimie théorique [1]. Les domaines de la chimie théorique sont, de même, très nombreux : chimie quantique, mécanique moléculaire, dynamique moléculaire ou encore représentation moléculaire.

L'utilisation des méthodes théoriques pour l'obtention de modèles qui puissent prédire et comprendre les structures, les propriétés et les interactions moléculaires est connue sous le nom de « modélisation moléculaire ». Celle-ci permet de fournir des informations qui ne sont pas disponibles par l'expérience et joue donc un rôle complémentaire à celui de la chimie expérimentale. Des algorithmes de calculs très précis sont utilisés pour minimiser l'énergie totale en fonction des paramètres structuraux et pour trouver la structure la plus stable des composés étudiés. Les fonctions d'onde ainsi obtenues permettent de calculer des propriétés électroniques, ainsi que des paramètres structuraux tels que les distances interatomiques [2].

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT), est devenu dans de nombreux domaines de La chimie, une norme évidente en tant que méthode de calcul pour les systèmes moléculaires de moyenne à grande taille dans les deux états électroniques fondamental et excité, En raison de sa précision raisonnable au détriment de la mise à l'échelle modérée du coût de calcul avec une taille moléculaire croissante. Suite au succès de la DFT dans le calcul des propriétés de l'état fondamental des molécules, la TD-DFT dans son régime de réponse linéaire a récemment bénéficié d'une popularité accrue pour sa capacité à estimer raisonnablement les propriétés de l'état excité des molécules [3].

L'étude des effets du solvant sur la structure et le comportement spectroscopique d'un soluté est essentielle pour le développement de la chimie des solutions [4-8]. La présence d'une interaction spécifique et non spécifique entre le solvant et les molécules de soluté est responsable de la modification de la géométrie moléculaire, de la structure électronique et du moment dipolaire du soluté. Ces interactions soluté-solvant affectent le spectre d'absorption électronique du soluté et ce phénomène est appelé solvatochromisme [9].

Les effets du solvant sur les propriétés physico-chimiques et sur la réactivité chimique des composés carbonyles ont longtemps été connus et rationalisés sur la base de modèles empiriques et théoriques. L'état de la technique pour le traitement théorique des interactions soluté-solvant peut être divisé en

deux approches principales. Le premier utilise des méthodes basées sur la mécanique statistique et conduit à des valeurs assez précises des propriétés thermodynamiques à l'état liquide, mais présente l'inconvénient de décrire les systèmes moléculaires d'une manière quelque peu simplifiée, en négligeant en particulier les détails de la structure électronique. Dans la deuxième approche, l'analyse des effets des solvants sur la structure nucléaire et électronique de la molécule du soluté est réalisée à l'aide d'un modèle continu. Dans lequel les interactions moyennes solubles-solvants sont explicitement considérées dans le hamiltonien du soluté. Ceci consiste essentiellement en la description du solvant en tant que continuum polarisable et diélectrique entourant une cavité dans laquelle le soluté est placé [10].

Étant donné que les interactions soluté-solvant sont en général beaucoup plus petites que les forces intramoléculaires, on s'attend à ce que la géométrie du soluté ne subisse pas de changements importants en passant de la phase gazeuse à la solution. Cependant, l'optimisation de la géométrie en solution est nécessaire, lorsque les propriétés doivent être calculées à l'équilibre. En outre, dans le cas des molécules polaires, pour lesquelles il existe des paramètres géométriques avec des constantes de force relative (telles que des angles de torsion), dont les variations peuvent provoquer des changements substantiels des moments électriques permanents, des effets importants sur le solvant peuvent apparaître sur les paramètres [11].

Les solvants jouent un rôle important dans les spectres UV. La direction des changements de solvants n'est pas toujours la même pour toutes les bandes d'absorption du même composé et il est donc nécessaire de classer ces bandes [12]. L'importance et la nature de l'effet solvatocromique sont encore étudiées de nos jours. Il est associé à la dépendance des spectres d'absorption sur la polarité du solvant.

L'objectif principal de notre travail est l'étude de l'effet de solvant sur l'équilibre céto-énolique. et sur les paramètres structuraux, électroniques des composés carbonyles (butan-2-one).

Le présent mémoire comporte trois chapitres, dans le premier chapitre nous présentons les méthodes de la chimie quantique (méthode de Hartree-Fock-Roothaan, méthode post-SCF, MP2, méthodes DFT). Le modèle de solvation PCM (Polarizable Continuum Model) [13].

Le deuxième chapitre est consacré à une étude bibliographique de la spectroscopie UV-VIS. Cette étude recouvre le principe de la spectroscopie UV-VIS et ses principales transitions dans des composés carbonyles, et une explication du fonctionnement de la spectrophotomètre utilisée, et les équilibres tautomères.

Le troisième chapitre montre les résultats obtenus, il est divisé en deux parties, la première partie présente une étude théorique de l'effet de solvant sur les paramètres électroniques, énergétiques et sur le spectre électronique d'absorption des molécules carbonyles de méthyléthylcétone. La deuxième partie est constituée par une étude expérimentale de l'effet de solvant sur l'équilibre céto-énoliques pour les mêmes composés carbonyles.

Références :

- [1] Doucet, J.P.; Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, **1996**.
- [2] S. Zighmi, thèse de Magister, Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2006), p1.
- [3] S. Yoo, F. Zahariev, S. Sok, M.S. Gordon, Solvent Effects on Optical Properties of Molecules: A Combined Time-Dependent Density Functional Theory/Effective Fragment Potential Approach. *J. Chem. Phys.* 129, 144112, (**1996**), p 266, (2008).
- [4] de Almeida, K.J.; Ramalho, T.C.; Rinkevicius, Z.; Vahtras, O.; Ågren, H.; Cesar, A. Theoretical study of specific solvent effects on the optical and magnetic properties of copper (II) acetylacetonate. *J. Phys. Chem. A* 115, 1331–1339, (2011).
- [5] Kosenkov, D.; Slipchenko, L.V. Solvent effects on the electronic transitions of p-nitroaniline: A QM/EFP study. *J. Phys. Chem. A* 115, 392–401, (2011).
- [6] Sidir, Y.G.; Sidir, I.; Taal, E.; Ermi, E. Studies on the electronic absorption spectra of some monoazo derivatives. *Spectrochim. Acta* 78, 640–647, (2011).
- [7] Adegoke, O.A.; Olakunle, S.I. Solvatochromic behaviours and structure–spectra relationships of 4-carboxyl-2,6-dinitrophenylazohydroxynaphthalenes. *Spectrochim. Acta* A75, 719–727, (2010).
- [8] Baughman, B.M.; Stennett, E.; Lipner, R.E.; Rudawsky, A.C.; Schmidtke, S.J. Structural and spectroscopic studies of the photophysical properties of benzophenone derivatives. *J. Phys. Chem. A* 113, 8011–8019, (2009).
- [9] Han, W.; Liu, T.; Himo, F.; Toutchkine, A.; Bashford, D.; Hahn, K.M.; Noodleman, L. A theoretical study of the UV/Visible absorption and emission solvatochromic properties of solvent-sensitive dyes. *Chemphyschem* 4, 1084–1094, (2003).
- [10] C. Reichardt, Solvents and solvent Effects in organic Chemistry, 2nd ed.; VCH: Weinheim, (1990).
- [11] R.R. Pappalardo, E. Sanchez Marcos, Solvent Effects on Molecular Geometries and Isomerization Processes, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 3722-3730, (1993).

- [12] E. Herbert, The effect of Solvents on the Absorption Spectra of Aromatic Compounds, University Highlands- New Mexico, Vol.75, (1952).
- [13] (a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 55 (1981) 117.
(b) S. Miertus, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 65 (1982) 239.
(c) M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, J. Chem. Phys. Lett. 255 (1996) 327.

I. Les méthodes de la chimie quantique:

I.1. Equation de Schrödinger:

I.1.1. Formulation générale:

Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système constitué d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde Ψ du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et $2n$ électrons est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps suivante [1] :

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

où E est l'énergie du système et H est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système.

Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de H sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées.

Comme il l'a été dit au chapitre I, les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaires, et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles ($2n$ électrons et N noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$H = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \cdot \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{\ell > k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r_{k\ell}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2 \cdot M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B > A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \tag{I.2}$$

énergie cinétique des électrons
énergie potentielle des électrons dans le champ des noyaux
énergie de répulsion électrostatique entre les électrons
énergie cinétique des noyaux
énergie de répulsion électrostatique entre les noyaux

\hbar est la constante de Planck h divisée par 2π , m_e est la masse de l'électron, e est la charge de l'électron, M_A est la masse du noyau A , r_{kA} est la distance entre l'électron k et le noyau A , R_{AB} est la distance entre les noyaux de l'atome A et de l'atome B dont les charges nucléaires sont respectivement Z_A et Z_B . ∇_k^2 est le laplacien du $k^{\text{ième}}$ électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad (I.3)$$

Cet hamiltonien ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (par exemple RMN) ; elle est indépendante du temps.

On constate que l'équation de Schrödinger, basée sur cet hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre.

On utilisera par la suite les notations en unité atomiques. Dans ce système d'unités

$m_e = 1$; $\hbar = 1$, $e = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$. On assumera d'autre part que le système étudié est à couches fermées.

Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$H = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{\ell=1}^{2n} \frac{1}{r_{k\ell}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (I.4)$$

I.1.2. L'approximation de Born-Oppenheimer :

En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (I.1) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde Ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). Par conséquent, les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux [2].

En d'autres termes, pour une conformation \mathbf{R} donnée des noyaux, seule la contribution électronique $\epsilon(\mathbf{R})$ à l'énergie totale \mathbf{E} est nécessaire pour connaître les propriétés du système. Cela revient donc à résoudre deux équations du type Schrödinger, l'une pour la partie nucléaire et l'autre pour la partie électronique. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation de Born et Oppenheimer, peut donc s'écrire sous la forme d'un produit de deux fonctions :

$$\Psi(r, R) = \Psi_R(r) \cdot \Phi(R) \quad (I.5)$$

où $\Phi(\mathbf{R})$ est la fonction d'onde nucléaire, $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ est la fonction d'onde électronique correspondant à un jeu de positions \mathbf{R} des noyaux figés, \mathbf{r} et \mathbf{R} étant respectivement les positions des électrons et des noyaux.

En écrivant l'hamiltonien \mathbf{H} sous la forme :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{I.6})$$

où $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ est un potentiel dépendant de la position des électrons et des noyaux, on fait apparaître un opérateur électronique $H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ de la forme :

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{2n} \nabla_k^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (\text{I.7})$$

On peut montrer, moyennant certaines approximations, que si l'on remplace l'expression (I.5) dans l'équation de Schrödinger, on obtient :

$$H_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (\text{I.8})$$

la fonction d'onde $\Psi_e(\mathbf{r})$ est une fonction propre de l'opérateur électronique H_e avec la valeur propre $\varepsilon(\mathbf{R})$, pour des positions \mathbf{R} des noyaux figés. En résolvant l'équation (I.8) pour plusieurs positions successives des noyaux, on obtient alors une fonction de \mathbf{R} :

$$U(\mathbf{R}) = \varepsilon(\mathbf{R}) + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A \cdot Z_B}{R_{AB}} \quad (\text{I.9})$$

qui représente l'énergie Born-Oppenheimer du système en fonction des positions \mathbf{R} des noyaux immobiles.

Born et Oppenheimer ont aussi montré que le mouvement des atomes est régi par une équation de type Schrödinger où le potentiel dépend de l'énergie électronique évaluée par l'équation (I.8) :

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^N \frac{1}{M_A} \nabla_{R_A}^2 + U(\mathbf{R}) \right] \Phi(\mathbf{R}) = E_N \Phi(\mathbf{R}) \quad (\text{I.10})$$

$U(\mathbf{R})$ joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour le mouvement des noyaux. L'ensemble des conformations \mathbf{R} des atomes permet alors de construire une surface d'énergie potentielle appelée « surface de Born-Oppenheimer (BO) ». Il s'agira d'une fonction à $3N-6$ variables ($3N-5$ pour les molécules linaires) dont les minima correspondent aux géométries stables de la molécule. Au minimum de plus basse énergie correspond la géométrie à l'équilibre de la molécule. La détermination

de $U(\mathbf{R})$ et de ses dérivées première et seconde permet de localiser des points stationnaires sur la surface de BO et, par conséquent, d'élaborer des chemins réactionnels. Elle donne aussi accès aux constantes de force des molécules et donc aux fréquences de vibrations, de même que peuvent être calculées des propriétés telles que le moment dipolaire, la polarisabilité, etc.

Pour la résolution de la partie électronique, en considérant que le comportement des électrons n'est pratiquement pas modifié par les faibles déplacements des noyaux que l'on suppose comme étant figés dans leur position instantanée, l'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer se limite aux composantes électroniques seules :

$$\hat{H}_e = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{\ell > k}^{2n} \frac{1}{r_{k\ell}} \quad (\text{I.11})$$

On remarque cependant que le dernier terme $\sum_{k=1}^{2n} \sum_{\ell > k}^{2n} \frac{1}{r_{k\ell}}$ est un opérateur biélectronique alors que les deux premiers sont monoélectroniques, ce qui pose une difficulté ultérieure pour le traitement de la fonction Ψ_e .

I.1.3. L'approximation orbitale :

La fonction d'onde électronique Ψ_e (que nous désignerons dorénavant uniquement par la lettre Ψ) est une fonction des coordonnées de tous les électrons du système. Si $2n$ est le nombre d'électrons ($2n$ est choisi ici par commodité), Ψ est une fonction à $(2n) \times 3$ variables que l'on note communément $\Psi(1,2,\dots, 2n)$.

L'approximation orbitale, introduite par Hartree en 1928 [3], consiste à découpler les $2n$ électrons en développant la fonction $\Psi(1,2,\dots,2n)$ en un produit de $2n$ fonctions monoélectroniques, de sorte que :

$$\Psi(1,2,\dots, 2n) = \prod_{i=1}^{2n} \phi_i(i) \quad (\text{I.12})$$

où l'indice i désigne l'orbitale i

Cette situation correspond physiquement à un modèle de particules indépendantes dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et la densité électronique moyenne des autres électrons. Cela signifie que chaque électron ressent les autres en moyenne, ce qui constitue naturellement une approximation.

La fonction d'onde n'a cependant pas de terme décrivant le spin car celui-ci est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin s doit donc être introduite, et celle-ci prendra les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. Le spin est une propriété intrinsèque de l'électron, de nature purement quantique, et n'a donc pas d'équivalent en mécanique classique. La fonction d'onde de spin pour le spin aligné le long de l'axe (+)z sera $\alpha(\mathbf{s})$ et celle pour le spin aligné le long de (-)z sera $\beta(\mathbf{s})$.

La fonction d'onde électronique est donc composée d'une partie spatiale, l'orbitale, et d'une partie de spin. La fonction ϕ est ce que l'on appelle une *spin-orbitale* et on l'écrit :

$$\phi(r,s) = \chi(r)\eta(s)$$

où r et s sont les coordonnées d'espace et de spin, respectivement.

Pour un système à 2n électrons la fonction d'onde polyélectronique Ψ la plus simple s'écrira donc sous la forme d'un produit de spin-orbitales supposées normalisées :

$$\Psi = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \cdot \dots \cdot \phi_{2n}(2n) \tag{I.13}$$

La fonction d'onde représentée par l'équation ci-dessus n'est cependant pas encore complète, car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons, ni le principe d'exclusion de Pauli [4]. Celui-ci a montré que pour les fermions (particules à spin 1/2), une spin-orbitale doit être antisymétrique par rapport à la permutation impaire des coordonnées d'espace et de spin. En permutant deux électrons il vient, par exemple :

$$\Psi(1, 2, \dots, k, \dots, 2n) = - \Psi(1, k, \dots, 2, \dots, 2n) \tag{I.14}$$

Une telle fonction obéit au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de ne pas pouvoir occuper la même spin-orbitale, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément la spin-orbitale i.

Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant construit à partir de n spin-orbitales [5] ; on obtient alors ce qui est connu sous le nom de « déterminant de Slater » :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_{2n}) = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \dots & \phi_{2n}(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_{2n}(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(x_{2n}) & \phi_2(x_{2n}) & \dots & \phi_{2n}(x_{2n}) \end{vmatrix} \tag{I.15}$$

Les variables x_i représentent ici les coordonnées d'espace et de spin. $\frac{1}{\sqrt{2n!}}$ est le facteur de normalisation ; 2n étant le nombre d'électrons.

On constate que la forme déterminantale de la fonction d'onde respecte le principe de Pauli : l'inversion de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes (ou de deux colonnes), ce qui a pour effet de changer le signe du déterminant. Les spin-orbitales ϕ_i doivent, d'autre part, être différentes les unes des autres, car dans le cas contraire, le déterminant (I.15) s'annule.

Le problème consiste dès lors à rechercher les meilleures spin-orbitales conférant l'énergie la plus basse possible au système, conformément au principe variationnel ; ce but est atteint un utilisant la *méthode auto-cohérente de Hartree-Fock*.

I.1.4. La méthode de Hartree-Fock :

Après avoir défini la forme de la fonction d'onde électronique globale d'un système polyélectronique à $2n$ électrons, il nous faut encore trouver l'expression de l'énergie électronique de ce système. D'autre part il nous reste à déterminer comment on peut obtenir les orbitales spatiales ϕ_i servant à construire le déterminant de Slater ; celles-ci étant des *orbitales moléculaires* (construites sur une base de fonctions qui reste à déterminer) dans le cas des systèmes polyatomiques. L'énergie moyenne du système s'obtient aisément après quelques manipulations mathématiques sur l'expression générale (I.8) en utilisant une fonction d'onde Ψ de la forme Slater. On obtient alors une expression pour l'énergie électronique moyenne (où l'on somme sur les n orbitales électroniques) :

$$E_e = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{I.16})$$

où :

$$\begin{aligned} H_{ii} &= \int \phi_i^*(1) H \phi_i(1) \cdot dv_1 \\ J_{ij} &= \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) \cdot \underbrace{dv_1 dv_2}_{d\tau_{12}} \\ K_{ij} &= \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) \cdot d\tau_{12} \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

Dans l'expression ci-dessus, le terme H_{ii} représente l'énergie d'un électron situé dans une orbitale moléculaire ϕ_i placé dans le champ des noyaux ; ce terme est multiplié par deux car il y a 2 électrons par orbitales (pour un système à « couches fermées »).

Les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont respectivement appelées *intégrales de Coulomb* et *intégrales d'échange* ; l'intégrale de Coulomb a un équivalent en mécanique classique, alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de Coulomb et d'échange décrivent les interactions entre électrons. J_{ij} représente l'interaction coulombienne moyenne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j , sans tenir compte de leur spin. L'intégrale d'échange K_{ij} réduit l'interaction coulombienne entre deux électrons situés dans les orbitales ϕ_i et ϕ_j ayant des spins parallèles. Ce terme est une conséquence directe du principe de Pauli et conduit à une valeur d'énergie E_e plus basse, donc à une stabilisation. Par l'intermédiaire de l'intégrale d'échange on introduit ainsi une corrélation électronique entre électrons ayant des spins parallèles, c'est-à-dire que deux tels électrons ne peuvent pas se mouvoir indépendamment l'un de l'autre. On constate toutefois que ce modèle n'est pas apte à rendre compte de la corrélation entre électrons ayant des spins antiparallèles.

Nous nous proposons maintenant de résoudre l'équation de Schrödinger électronique (I.8) avec une fonction d'onde Ψ qui a la forme d'un déterminant de Slater afin de trouver l'expression des fonctions ϕ_i . Il est évident que ce déterminant ne peut pas être une solution exacte de l'équation de

Schrödinger car une somme de termes monoélectroniques ne peut jamais être la solution d'une équation différentielle contenant des opérateurs biélectroniques. On doit, par conséquent, utiliser le principe variationnel [6].

En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant connu sous le nom d'équations de Hartree-Fock [7]. Le principe variationnel dit qu'étant donnée une fonction d'onde d'essai $\tilde{\Psi}$ de la forme d'un déterminant de Slater, on peut montrer que l'on a toujours :

$$\tilde{E} = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle \geq E_0 \tag{I.18}$$

où E_0 est l'énergie de la solution exact $\langle \Psi | H | \Psi \rangle$. La « meilleure » fonction d'onde de type déterminant de Slater sera donc obtenue en faisant varier tous les paramètres qu'elle contient, jusqu'à ce que l'on obtienne l'énergie la plus basse. Cela revient à minimiser la quantité $\langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle$. En se rappelant qu'au cours de la minimisation, la fonction d'essai doit respecter la condition de normation $\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle = 1$, le problème revient alors à faire une minimisation avec contrainte que l'on résout par la méthode des « multiplicateurs de Lagrange ».

Soit une fonction G dépendante de plusieurs fonctions inconnues telle que :

$$G = \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} S_{ij} \tag{I.19}$$

où S_{ij} provient de la condition d'orthonormalité : $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dv = \delta_{ij}$

ε_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange supposés réels

On a alors :

$$G = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) - \underbrace{2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} S_{ij}}_{\text{contrainte}} \tag{I.20}$$

et on obtiendra les points stationnaires de la fonction G, au premier ordre, en résolvant l'équation :

$$\delta G = 0$$

La variation infinitésimale δG est obtenue en faisant varier d'une quantité infinitésimale chaque orbitale ϕ_i , ce qui revient à remplacer ϕ_i par $\phi_i + \delta\phi_i$ et ϕ_j par $\phi_j + \delta\phi_j$. On aura alors :

$$\delta G = 2 \sum_{i=1}^n \delta H_{ii} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \varepsilon_{ij} \delta S_{ij} \tag{I.21}$$

Après quelques manipulations mathématiques, il est possible de se ramener à un système d'équations différentielles, les « équations de Hartree-Fock » :

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \phi_i(1) = \sum_{j=1}^{2n} \varepsilon_{ij} \phi_j(1) \quad i = 1, 2, \dots, 2n \quad (\text{I.22})$$

avec :

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla(1)^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}}$$

$$J_j(1) = \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_{12}$$

$$K_j(1) \phi_i(1) = \left\{ \int \phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_{12} \right\} \phi_j(1)$$

$h(1)$ est l'opérateur qui prend en compte l'énergie cinétique de l'électron 1 et son énergie potentielle d'interaction avec le noyau A. Les termes J et K ont été définis précédemment. Il faut encore noter que l'opérateur K est non-local car, comme le montre l'expression ci-dessus, il dépend de la valeur de $\phi(1)$ sur tout l'espace.

On constate ici que les opérateurs J et K s'expriment en fonction des solutions ϕ de l'équation (I.22). On se trouve donc en présence d'un ensemble de N équations monoélectroniques non linéaires qu'il faudra résoudre par un processus itératif : à partir d'un jeu de spin-orbitales ϕ_i d'essai on calcule l'opérateur

$$\left[h(1) + \sum_j 2J_j(1) - K_j(1) \right] \quad (\text{I.23})$$

pour en déduire ensuite un nouveau jeu de fonctions ϕ_i . Ce processus est nommé *auto-cohérent*.

Il est possible de montrer qu'il existe une transformation orthogonale des ϕ_i amenant la matrice des multiplicateurs de La grande ε_{ij} à sa forme diagonale. En appliquant cette transformation à nos orbitales ϕ_i , on est apparemment conduit à un problème de valeurs propres puisque les équations (I.22) s'écrivent alors sous la forme :

$$F(1)\phi'_i(1) = \varepsilon_i \phi'_i(1) \quad (\text{I.24})$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F est l'opérateur monoélectronique de Fock donné par :

$$F = h(1) + \sum_j [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (\text{I.25})$$

Ce système d'équations ne prend en compte que les orbitales spatiales ϕ_i . La seule référence au spin est faite lors du remplissage des orbitales où deux électrons seront placés par orbitale spatiale (principe de complémentarité appelé « aufbau »).

Les équations de Hartree-Fock sont un jeu d'équations intégral-différentielles couplées, et ne peuvent être résolues que par une méthode itérative. Le couplage se constate par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitales ϕ_i et ϕ_j , ce qui veut dire que pour déterminer $F(1)$ dans (10) on a besoin de connaître les autres orbitales ϕ_j .

Pour résoudre ces équations, un jeu d'orbitales d'essai est donc choisi : l'opérateur de Fock est ensuite construit et le système d'équations (9) est résolu de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est appelée « méthode à champ auto cohérent » (SCF = Self Consistent Field), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire.

Ces équations peuvent s'interpréter comme étant des équations de Schrödinger pour des électrons évoluant dans le champ des noyaux et des autres électrons du système, et dont les valeurs propres sont les énergies monoélectroniques ε_i associées aux fonctions propres, les spin-orbitales. Il reste maintenant à expliciter la forme des spin-orbitales ϕ_i pour résoudre les équations de Hartree-Fock.

I.1.5. L'approximation LCAO et les équations de Hartree-Fock-Roothaan :

Nous avons vu que les orbitales moléculaires optimales s'obtiennent en résolvant un ensemble d'équations différentielles non linéaires (ne pouvant être résolues rigoureusement que pour des atomes dans l'hypothèse d'une distribution électronique globale sphérique). Cette technique conduit à une tabulation des orbitales, ce qui les rend inadéquates pour un bon nombre d'applications. Si l'on désire obtenir des spin-orbitales moléculaires sous une forme analytique, on doit se résigner à résoudre de manière approchée les équations de Hartree-Fock en choisissant pour orbitales moléculaires des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques.

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 [8] consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires ϕ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall, et indépendamment Roothaan, ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégral-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [9]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les *équations de Hartree-Fock-Roothaan*.

Si l'on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho, \dots$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $\phi_i(r)$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques :

$$\phi_i(r) = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu i} \chi_\mu \quad (\text{I.26})$$

Les $c_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base. En toute rigueur le développement devrait être infini. Dans la pratique, il est clairement impossible de

construire une base infinie d'orbitales. Par convention les OA sont centrées sur les atomes (d'où leur nom) et le symbole μ correspond à l'atome sur lequel se trouve l'orbitale χ . Il faut encore remarquer que malgré le terme « d'orbitales atomiques », celles-ci ne sont pas toujours les orbitales auto-cohérentes de l'atome isolé. Par cette méthode, les orbitales ϕ_i sont délocalisées sur l'ensemble de la molécule et pour cette raison elles s'appelleront « orbitales moléculaires ». La terminologie généralement admise pour désigner des orbitales moléculaires (OM) obtenues par l'optimisation des coefficients des fonctions de base atomiques qui sont des combinaison linéaires d'orbitales atomiques (LCAO) est *LCAO-MO*. Les orbitales moléculaires doivent, en outre, respecter les conditions de normation et d'orthogonalité mutuelle que l'on écrit :

$$N_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{\mu=1}^m \sum_{\nu=1}^m c_{\mu i} c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (I.27)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker et $S_{\mu\nu}$ est communément appelée *intégrale de recouvrement* des orbitales χ_{μ} et χ_{ν} , et s'écrit :

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \cdot \chi_{\nu}(1) \cdot dv_1 \quad (I.28)$$

Ce développement, appliqué aux équations de Hartree-Fock, conduit aux équations de Hartree-Fock-Roothan auxquelles on applique une fois encore le principe variationnel : on minimise l'énergie totale ϵ par rapport aux coefficients du développement et l'on obtient alors les équations :

$$\sum_{\nu} [F_{\mu\nu} - \epsilon_i \cdot S_{\mu\nu}] \cdot C_{\nu i} = 0 \quad (I.29)$$

$i = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales moléculaires, et $\mu = 1, 2, \dots, m$ étant les coefficients des orbitales atomiques. On aura les termes suivants :

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$$

$$H_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \cdot H(1) \cdot \chi_{\nu}(1) \cdot dv_1 \quad (I.30)$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\rho} P_{\lambda\rho} \cdot \left[\int \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\rho}(2) \cdot dv_1 dv_2 - \frac{1}{2} \cdot \int \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\lambda}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\nu}(2) \chi_{\rho}(2) \cdot dv_1 dv_2 \right]$$

et $P_{\lambda\rho} = 2 \cdot \sum_{i=1}^{OCC} C_{\lambda i} \cdot C_{\rho i}$ est la matrice de population pour ce système à couches fermées.

Le choix de la base constituée par les orbitales atomiques χ_{μ} est fondamental, car il joue un rôle important, tant sur la précision des résultats, que sur les temps de calculs nécessaires pour les obtenir, comme il sera vu plus loin dans ce chapitre.

La résolution de ce système d'équations passe par l'annulation d'un déterminant construit sur les m équations à $m+1$ inconnues (les coefficients $C_{\mu i}$ et les ε_i relatifs), ce qui conduit à l'équation séculaire du système étudié :

$$\begin{aligned}
 (F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11}) \cdot C_{1i} + (F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\
 (F_{21} - \varepsilon_i \cdot S_{21}) \cdot C_{1i} + (F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\
 (F_{31} - \varepsilon_i \cdot S_{31}) \cdot C_{1i} + (F_{32} - \varepsilon_i \cdot S_{32}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{3m} - \varepsilon_i \cdot S_{3m}) \cdot C_{mi} &= 0 \\
 \dots & \\
 (F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1}) \cdot C_{1i} + (F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2}) \cdot C_{2i} + \dots + (F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}) \cdot C_{mi} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{I.31}$$

Sa résolution consiste alors à développer ce déterminant et à en trouver les racines (les ε_i) qui l'annulent. Chaque racine sera ensuite injectée à tour de rôle dans les équations de Hartree-Fock-Roothaan afin d'en obtenir les coefficients $C_{\mu i}$

$$\begin{vmatrix}
 F_{11} - \varepsilon_i \cdot S_{11} & F_{12} - \varepsilon_i \cdot S_{12} & \dots & F_{1m} - \varepsilon_i \cdot S_{1m} \\
 F_{21} - \varepsilon_i \cdot S_{21} & F_{22} - \varepsilon_i \cdot S_{22} & \dots & F_{2m} - \varepsilon_i \cdot S_{2m} \\
 \dots & \dots & \dots & \dots \\
 F_{m1} - \varepsilon_i \cdot S_{m1} & F_{m2} - \varepsilon_i \cdot S_{m2} & \dots & F_{mm} - \varepsilon_i \cdot S_{mm}
 \end{vmatrix} = 0
 \tag{I.32}$$

Le système n'est linéaire qu'en apparence car les éléments de matrice $F_{\mu\nu}$ sont quadratiques dans les $C_{\mu i}$. Toutefois, pour pouvoir le résoudre on suppose qu'il est linéaire et on travaille de façon auto-cohérente. On remarque aussi que contrairement aux équations intégrales de Hartree-Fock, le système d'équations (I.29) est un système d'équations algébriques. Elles peuvent donc se ramener à l'équation séculaire, écrite dans sa forme générale déterminantale :

$$|F_{\mu\nu} - \varepsilon_i \cdot S_{\mu\nu}| = 0
 \tag{I.33}$$

qui peut aussi s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$FC = SCE
 \tag{I.34}$$

Les programmes de calculs travaillent généralement sous forme matricielle, ce qui évite de devoir résoudre des équations du nième degré (où n est le nombre de fonctions de base); ces équations, après transformation orthogonale, deviennent alors :

$$F^t C^t = C^t E^t$$

ce qui n'est rien d'autre qu'une équation aux valeurs propres et vecteurs propres, facilement résolvable par les ordinateurs. C'est une matrice carrée des coefficients du développement et E est le vecteur des énergies.

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1m} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ C_{m1} & C_{m2} & \dots & C_{mm} \end{bmatrix}$$

} ligne = coefficients des orbitales atomiques

} colonne = coefficients de l'orbitale moléculaire e_i

L'équation ci-dessus est résolue d'une manière analogue à la résolution des équations de Hartree-Fock. Un premier essai est fait en utilisant des valeurs approchées pour les coefficients $C_{\mu i}$, la matrice de Fock est construite, puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont ensuite utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients (dont le seuil est à fixer). L'énergie totale du système sera ensuite donnée par l'équation :

$$E_g = \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{occ} \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} G_{\mu\nu} \tag{I.35}$$

avec les éléments $P_{\mu\nu}$ et $H_{\mu\nu}$ précédemment définis.

Pour terminer, il faut encore remarquer que comme l'opérateur F est construit à partir de fonctions d'onde qui sont des approximations de celles de Hartree-Fock, il ne peut constituer qu'une forme approchée de l'hamiltonien de Hartree-Fock ; le système d'équations de Hartree-Fock-Roothaan ne constitue donc qu'une approximation des « vraies » équations de Hartree-Fock. La terminologie, « énergie Hartree-Fock » pour désigner le résultat de ces équations est donc abusive. En effet, si la base des OA était infinie, l'énergie E serait l'énergie de Hartree-Fock exacte, mais il n'en est rien. Les orbitales moléculaires obtenues dans l'approximation LCAO-MO ne sont donc que des approximations de celles de Hartree-Fock. Par convention, cependant, et sauf indication explicite, l'énergie issue du traitement Roothaan est appelée « énergie Hartree-Fock ».

I.1.6. Les fonctions de base utilisées dans l'approximation LCAO-MO :

Comme il l'a été dit, le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs.

On distingue plusieurs types de bases d'orbitales atomiques : pour les *bases minimales* on choisit pour orbitales atomiques celles qui sont effectivement occupées à l'état fondamental du système en y ajoutant les orbitales inoccupées de la couche de valence. Chaque orbitale χ_{μ} n'est décrite que par une seule fonction (la fonction 1s de l'hydrogène, par exemple).

Les *bases étendues* sont composées de la base minimale, où chaque orbitale est décrite par deux fonctions, à laquelle sont ajoutées un certain nombre d'orbitales situées au-delà de la couche de

valence des différents atomes; celles-ci sont appelées *orbitales de polarisation* (pour l'hydrogène: 1s, 1s', 2p_x, 2p_y et 2p_z).

Les *bases de valence* ne comprennent quant à elles que les orbitales de la couche de valence de chaque atome et en général une seule fonction de base par orbitale. Les électrons des couches internes (dits électrons de coeur) ne sont pas décrits explicitement dans ce type de base, mais un potentiel reproduit leur effet.

Il semblerait naturel d'utiliser, comme orbitales atomiques, des fonctions de Hartree-Fock obtenues en résolvant l'équation du champ auto-cohérent pour les atomes libres. Leur défaut essentiel est de ne pas posséder de forme analytique, de sorte que le calcul des intégrales moléculaires est considérablement alourdi. Pour ces raisons, on a préféré, historiquement, la base de fonctions de Slater, qui sont de bonnes approximations des orbitales de Hartree et qui s'écrivent dans leur forme générale [10] :

$$\chi_{n,l,m}^s(r, \vartheta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\alpha r} \cdot Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \tag{I.36}$$

(n,l,m) sont les nombres quantiques principal, azimutal et magnétique, (r,θ,φ) sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron, α est une constante déterminée à l'aide de règles empiriques, visant à reproduire au mieux le comportement des orbitales hydrogénoïdes, et Y_{l,m}(θ,φ) sont les harmoniques sphériques des parties angulaires des solutions de l'équation de Schrödinger pour les atomes de type hydrogénoïdes.

Par rapport aux parties radiales hydrogénoïdes qui sont de meilleures solutions du problème atomique, les fonctions de Slater ont le désavantage de ne pas avoir de noeuds radiaux et, pour toutes celles de type s (sauf la 1s), d'être nulles à l'origine, ce qui n'est pas le cas des hydrogénoïdes. On résout pratiquement ces difficultés en utilisant le plus souvent des combinaisons linéaires de fonctions de Slater comme fonctions de bases atomiques, ce qui permet d'obtenir des représentations précises des orbitales atomiques de Hartree-Fock-Roothaan. Toutefois, si l'on construit une base LCAO de ce type pour un calcul moléculaire, le calcul des intégrales biélectroniques sera particulièrement difficile. La raison en est que le produit de deux orbitales de Slater situées sur des centres différents ne peut être exprimé simplement par une seule fonction. On préfère donc en général utiliser des fonctions de Gauss cartésiennes. Ces fonctions, proposées par Boys [11], sont des puissances de x,y,z multiplié par e^(-αr²), α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction :

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \cdot e^{-\xi r^2} \tag{I.37}$$

où i,j,k sont des nombres entiers simulant les nombres quantiques n,l,m. N est le facteur de normalisation et ξ est l'exposant de la gaussienne.

Par exemple :

$$\text{fonction s : } \begin{cases} i = 0 \\ j = 0 \\ k = 0 \end{cases} \qquad \text{fonction p}_x : \begin{cases} i = 1 \\ j = 0 \\ k = 0 \end{cases}$$

Les gaussiennes sont des fonctions très populaires en chimie quantique, spécialement pour les méthodes ab initio, car le produit de deux gaussiennes $\chi_A^G \cdot \chi_B^G$ centrées sur deux atomes A et B différents peut s'écrire à l'aide d'une seule gaussienne centrée en un point situé sur le segment AB. Le calcul des intégrales biélectroniques en ressort ainsi considérablement simplifié.

Bien que les fonctions de Slater soient peu commodes d'utilisation pour les calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques. Les bases gaussiennes ont, par contre, une assez mauvaise représentation des orbitales atomiques car elles n'ont pas un comportement exact à l'origine (dérivée devant être nulle), ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes, on utilise donc des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de base. Ces fonctions sont appelées « fonctions gaussiennes contractées ». Il faut en général utiliser trois fonctions gaussiennes pour que l'ajustement des parties radiales soit satisfaisant. On aura par exemple :

$$\chi^s \approx d_1 \cdot e^{-\zeta_1 r^2} + d_2 \cdot e^{-\zeta_2 r^2} + d_3 \cdot e^{-\zeta_3 r^2}$$

où d_1, d_2, d_3 sont les coefficients fixes de cette combinaison linéaire appelée « STO-3G ».

Il existe bon nombre de bases de gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs [12]. La plus simple est la base STO-3G, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Le niveau suivant développé par Pople comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de coeur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour l'orbitale 2s et 1 gaussienne pour représenter les orbitales 2p.

Pour une plus grande flexibilité on peut encore rajouter des fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne est l'ajout d'un astérisque sur la base en question (par exemple 6-31G*), et dans une désignation plus récente, le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné : 6-31G(d). La base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G(p,d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

I.1.6.1. Les pseudopotentiels de coeur :

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de coeur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est donc parfois avantageux de remplacer les électrons de coeur par des potentiels effectifs ; la dimension du déterminant (6) en est ainsi réduite, en tenant compte de l'effet des orbitales de coeur par l'ajout de termes supplémentaires dans l'hamiltonien agissant sur cet espace

réduit. En ne traitant explicitement que les électrons de valence on ne perd, en effet pratiquement aucune information sur les propriétés physico-chimiques des molécules, mais on réduit de façon significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudopotentiels de coeur les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur monoélectronique appelé « pseudopotentiel » et l'un des avantages supplémentaires est que les effets relativistes peuvent être pris en compte dans le pseudopotentiel lui-même, et de ce fait un programme moléculaire non relativiste pourra être utilisé pour le calcul de molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification périodique.

I.1.7. Les méthodes de calculs utilisant l'approche Hartree-Fock :

Les nombreuses méthodes de calculs fondées sur l'approximation de Hartree-Fock utilisent généralement l'approximation LCAO-MO comme point de départ. Les méthodes *non-empiriques* (ou *ab initio*) effectuent une résolution rigoureuse de ces équations en calculant toutes les intégrales à deux électrons. Les méthodes *semi-empiriques* négligent quant à elles un grand nombre de ces intégrales, et calculent les autres de manière approchée en faisant intervenir des paramètres ajustables déterminés empiriquement.

I.1.8. Le traitement de la corrélation électronique : les méthodes post Hartree-Fock :

L'énergie Roothaan est égale à l'énergie Hartree-Fock dans le cas où la base de fonctions utilisée est infinie. Dans la théorie Hartree-Fock, l'énergie la plus basse pouvant être obtenue est E_{HF} , c'est la limite Hartree-Fock. Or, cette théorie est approximative ; elle néglige, comme il l'a été dit, l'énergie de corrélation des électrons. Les électrons de spin opposés (particulièrement ceux situés dans des orbitales ayant des parties spatiales similaires) exercent, en effet, les uns sur les autres des forces répulsives dépendant de leurs positions instantanées. Or, dans le modèle des particules indépendantes de Hartree-Fock, cet effet est en partie négligé puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans le champ moyen créé par tous les autres. La contribution à l'énergie totale de cette interaction interélectronique d'origine quantique est faible, mais elle devient importante lorsque de petites différences d'énergie doivent être calculées.

D'après Löwdin [13], l'énergie de corrélation d'un système correspond à la différence entre l'énergie Hartree-Fock et l'énergie exacte non-relativiste du système :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{HF}}^e - E \quad (\text{I.38})$$

Le modèle Hartree-Fock est certes très utile pour prédire certaines propriétés atomiques ou moléculaires, mais les méthodes post Hartree-Fock sont parfois nécessaires pour retrouver l'énergie de corrélation, car un traitement de la corrélation électronique plus poussé peut se révéler essentiel pour l'obtention de certaines propriétés atomiques ou moléculaires. La recherche des fonctions d'onde sera donc rendue plus compliquée, et pour ce faire, plusieurs méthodes ont été proposées, comme il l'a déjà été mentionné en introduction au chapitre I. Deux grandes catégories de méthodes existent actuellement : les méthodes à référence unique et les méthodes multiréférencées.

La fonction d'onde HF ne décrit pas correctement le comportement des électrons à proximité du noyau et surestime la probabilité de trouver deux électrons proches l'un de l'autre. Ces effets de corrélation à courte distance sont dus au trou de Coulomb [14] et l'énergie de corrélation qui en découle est appelée, comme déjà dit, « corrélation dynamique ». Les effets de corrélation à longue distance contribuent, quant à eux, à l'énergie de « corrélation non dynamique » (ou statique) et à cause de ces effets, les calculs HF ont tendance à sous-estimer les longueurs de liaison. Lorsque ces effets sont faibles, la fonction d'onde HF fournit une bonne description du système et pour récupérer l'énergie de corrélation, des méthodes post-HF basées sur une référence unique suffisent.

Par chance, cette situation est la plus répandue (systèmes à l'état fondamental proche de l'équilibre) ; par contre, dans les autres situations, la description mono-déterminantale de la théorie HF est insuffisante (états excités, molécules proches de la dissociation ou états électroniquement quasi-dégénérés). Dès lors il faut utiliser des méthodes post-HF multiréférencées (MCSCF, MRCI) qui ne seront pas décrites ici.

I.1.8.1. Les méthodes à référence unique : l'approche perturbative Møller-Plesset :

La méthode de perturbation Møller-Plesset [23] est une adaptation aux systèmes polyélectroniques de la théorie, plus générale, développée par Rayleigh et Schrödinger et connue sous le nom de théorie des perturbations à plusieurs corps (MBPT).

Dans la théorie de perturbation de Møller-Plesset, l'hamiltonien total est séparé en deux : une partie qui a les fonctions propres et les valeurs propres du déterminant Hartree-Fock, et une partie perturbée V. L'énergie est alors exprimée comme une somme de ces deux contributions :

$$H|\Phi_i\rangle = (F + V)|\Phi_i\rangle = \varepsilon_i|\Phi_i\rangle \tag{I.39}$$

F étant l'opérateur de Fock, et V étant le potentiel de corrélation défini par :

$$V = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i (2J_i - K_i) \tag{I.40}$$

On connaît déjà les solutions de l'équation :

$$F|\Phi_i\rangle = E_i^{(0)}|\Phi_i\rangle \tag{I.41}$$

La théorie des perturbations stipule que si V est petit par rapport à F, on peut alors développer l'opérateur H = F+λV en série de Taylor selon λ, d'où :

$$\begin{aligned} \varepsilon_i &= E_i^{(0)} + \lambda \cdot E_i^{(1)} + \lambda^2 \cdot E_i^{(2)} + \dots \\ |\Phi_i\rangle &= |\phi_i^{(0)}\rangle + \lambda |\phi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\phi_i^{(2)}\rangle + \dots \end{aligned} \tag{I.42}$$

Et on peut ainsi montrer que :

$$E_i^{(0)} = \langle \phi_i^{(0)} | F | \phi_i^{(0)} \rangle$$

$$E_i^{(1)} = \langle \phi_i^{(0)} | V | \phi_i^{(0)} \rangle$$

$$E_i^{(2)} = \sum_j \frac{|\langle \phi_i^{(0)} | V | \phi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}}$$

La perturbation la plus couramment utilisée est la perturbation au deuxième ordre. Elle est connue sous le nom de « MP2 ». Cette méthode permet de récupérer une grande partie de l'énergie de corrélation. Elle n'est cependant pas variationnelle et est basée sur une référence unique (la fonction d'onde de Hartree-Fock). Cette méthode est très efficace et requière dans la pratique des temps de calculs acceptables, proportionnels à N^5 , où N est le nombre d'électrons du système étudié.

Il existe d'autres méthodes à référence unique telle que l'interaction de configuration (CI) ou la méthode « coupled cluster » (CC). Il faut encore remarquer que les autres types de méthodes post-HF, telles que l'interaction de configuration, sont des méthodes variationnelles, contrairement à la méthode de Møller-Plesset, ce qui implique que si les énergies obtenues par CI ne peuvent pas être inférieures à l'énergie réelle du système, les énergies calculées par la méthode de Møller-Plesset peuvent l'être.

Les techniques post-HF sont en général très efficaces pour retrouver l'énergie de corrélation, mais cependant à l'heure actuelle elles sont, pour la majeure partie d'entre-elles, trop lourdes pour être applicables à des systèmes dont le nombre d'atomes est grand. Il s'est ainsi parallèlement développé à ces techniques un modèle alternatif qui a atteint le statut de théorie à la fin des années 60. La *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* est actuellement la seule permettant l'étude de systèmes chimiques de grande taille avec la prise en compte des effets de la corrélation électronique de manière satisfaisante.

I.2. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

I.2.1. Fondements de la théorie :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui dit que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène [15]. Thomas et Fermi ont utilisé leur théorie pour la description d'atomes, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires en ont fait un modèle trop simpliste lorsqu'il a été proposé.

Hohenberg et Kohn, en 1964 [16], ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(r)]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS) [17] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations

monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Fonctionnelle et dérivée fonctionnelle sont des entités mathématiques de première importance dans la théorie DFT. Mathématiquement, on désigne par « fonctionnelle » une entité qui fait correspondre un nombre à chaque fonction provenant d'une classe définie. En d'autres termes, c'est une fonction de fonction. La notation d'une fonctionnelle est $F[f(r)]$, où r est une variable de la fonction f . La dérivée fonctionnelle est la quantité $\frac{\delta F}{\delta f}$ telle que :

$$\delta F = F[f + \delta f] - F[f] = \int \delta f \frac{\delta F[f]}{\delta f} dr + \dots \tag{I.43}$$

L'équation (I.43) représente la série coupée jusqu'au terme linéaire de $\delta\rho$. Comme il va l'être vu plus avant, il existe une correspondance biunivoque entre la densité électronique d'un système et le potentiel externe $v(r)$. La densité électronique $\rho(r)$ constitue la grandeur fondamentale de la DFT, et les termes de l'hamiltonien électronique (4) utilisé en début de ce chapitre peuvent s'écrire en fonction de matrices densité, grandeurs qui généralisent la notion de densité électronique.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r}_1)$ de l'électron 1, de coordonnées r_1 , est en fait l'élément diagonal d'une matrice densité $\rho_1(r_1', r_1)$. Si ψ est la spin-orbitale donnant la densité $\rho(\mathbf{r}_1)$, on peut alors calculer $\rho(\mathbf{r}_1)$ d'après l'expression :

$$\rho(r_1) = \rho_1(r_1, r_1) = N \int \dots \int |\psi|^2 ds_1 \dots ds_N dr_2 \dots dr_N \tag{I.44}$$

où les s_i sont les coordonnées de spin et les r_i sont les coordonnées d'espace. ρ_1 est donc une « matrice densité d'ordre 1 » [25].

De la même manière, on définit une « matrice densité d'ordre 2 » $\rho_2(r_1' r_2', r_1 r_2)$ dont l'élément de matrice diagonal est $\rho_2(r_1 r_2, r_1 r_2) = \rho_2(r_1 r_2)$ et dont l'expression est :

$$\rho_2(r_1' r_2', r_1 r_2) = \frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int |\psi|^2 ds_1 ds_2 dr_3 \dots dr_N \tag{I.45}$$

Il est important de noter que l'intégrale sur tout l'espace de $\rho(r_1)$ donne le nombre d'électrons N total du système, tandis que la matrice densité d'ordre 2 intègre sur le nombre de paires d'électrons $\frac{N \cdot (N-1)}{2}$

Plus généralement, on peut construire une matrice que nous appellerons matrice densité d'ordre p , et telle que :

$$\rho_p(r_1' r_2' \dots r_p', r_1 r_2 \dots r_p) = \binom{N}{p} \int \dots \int \rho_N(r_1' r_2' \dots r_N', r_1 r_2 \dots r_N) dr_{p+1} \dots dr_N \tag{I.46}$$

Où $\binom{N}{p}$ correspond au coefficient binomial.

Dans le cadre de la description des propriétés régies par des interactions interélectroniques, les matrices densité d'ordre 1 et 2 suffisent.

Avec ces nouvelles grandeurs il est maintenant possible de réécrire chacun des composants d'énergie provenant de l'hamiltonien (4) :

$$T[\rho_1] = \int \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \rho_1(r_1', r_1) \right]_{r_1' \rightarrow r_1} dr_1$$

$$V_{ne}[\rho] = \int v(r) \rho(r) dr \tag{I.47}$$

V_{ee} : $J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho(r_1) \rho(r_2) dr_1 dr_2$

$$K[\rho] = \frac{1}{4} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_1(r_1, r_2) \rho_1(r_2, r_1) dr_1 dr_2$$

On constate que le terme $V_{ee}[\rho]$ est composé de deux parties; la première correspond à l'interaction coulombienne classique $J[\rho]$, et la seconde partie dite non-classique est appelée « énergie d'échange et de corrélation ».

I.2.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [16] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

I.2.2.1. Premier théorème :

Le premier théorème démontre que pour un système électronique décrit par un hamiltonien H de la forme de celui utilisé en début de ce chapitre (4), le potentiel externe $v(r)$ est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(r)$ du système. Comme $\rho(r)$ détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que $\rho(r)$ est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres Ψ de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si N est le nombre d'électrons du système, on a que :

$$\int \rho(r) \cdot dr = N$$

Connaissant la densité électronique $\rho(r)$ d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale $E_v[\rho]$. Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_v[\rho] = T[\rho] + \int \rho v(r) dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho v(r) dr + F_{HK}[\rho] \quad (I.48)$$

où $F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{HK}[\rho]$ est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets interélectroniques ; elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

I.2.2.2. Deuxième théorème :

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie $E_v[\rho]$. Pour une densité électronique d'essai, $\tilde{\rho}(r)$, telle que $\tilde{\rho}(r) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(r) dr = N$, on a toujours $E_v[\rho] < E_v[\tilde{\rho}]$.

La condition pour qu'une fonctionnelle telle que $E_v[\rho]$ admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_v = \int \frac{\delta E_v}{\delta \rho} d\rho dr = 0 \quad (I.49)$$

La relation $\delta E_v = 0$ est donc vérifiée si :

$$\frac{\delta E_v}{\delta \rho} = 0$$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser $E_v[\rho]$ avec la contrainte $\int \rho(r) dr = N$. On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) dr - N$$

La contrainte devient $G[\rho] = 0$, et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire $A[\rho]$ telle que :

$$A[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho]$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0$$

soit :

$$\delta \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = 0$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de $A[\rho]$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} &= \frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E_v[\rho] - \mu \left[\int \rho(r) dr - N \right] \right\} = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} \left[\int \rho(r) dr \right] \\ &= \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \end{aligned}$$

Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de $\delta A[\rho]$, il vient :

$$\begin{aligned} \delta A[\rho] &= \int \left[\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr &= \int \mu \delta \rho dr \tag{I.50} \\ \Leftrightarrow \int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} &= \mu \end{aligned}$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de $E_v[\rho]$. D'après les équations (I.43) et (I.48), il vient :

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (I.50), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = v(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \tag{I.51}$$

où la quantité μ est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$, et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème.

I.2.2.3. Formulation de la recherche par contrainte :

Calculer la densité électronique de l'état fondamental en connaissant sa fonction d'onde est un problème trivial. Par contre, plusieurs fonctions d'onde différentes peuvent conduire à la même densité. Dès lors, connaissant la densité électronique de l'état fondamental, comment trouver la fonction d'onde correspondante ?

La réponse est donnée par la recherche par contrainte établie par Levy [18] qui généralise le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn. Le principe variationnel établit que :

$$E = \min_{\Psi} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{I.52})$$

Cette minimisation peut être réalisée en deux temps :

$$E = \min_{\rho} \left[\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | H | \Psi \rangle \right]$$

Ainsi, on cherche les fonctions d'onde conduisant à cette densité et minimisant l'énergie parmi toutes les densités électroniques. On montre alors que le problème peut s'exprimer en fonction de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn :

$$E = \min_{\rho} \left[\int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \right]$$

avec :

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | T + V_{ee} | \Psi \rangle$$

où V_{ee} est l'énergie d'interaction interélectronique. La relation ci-dessus propose une recherche par contrainte de la densité électronique : la recherche de la fonction d'onde de l'état fondamental se fait uniquement parmi les fonctions d'onde conduisant à la densité ρ . Par conséquent, la fonctionnelle F minimise la valeur moyenne des opérateurs d'énergie $T+V_{ee}$ pour toutes les fonctions d'essai Ψ décrivant la densité ρ .

I.2.3. La méthodologie de Kohn-Sham :

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[\rho]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$. Cette dernière peut, comme il l'a déjà été dit, elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée $J[\rho]$, et une partie d'origine quantique, $K[\rho]$. Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de $T[\rho]$, mais celle-ci, comme il l'a été dit, s'est révélée être insuffisante pour décrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques. Kohn et Sham ont proposé en 1965 [17] de calculer une énergie cinétique approchée $T_s[\rho]$ en introduisant les orbitales.

Cette méthode, plus indirecte, est donc basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique ; une faible correction étant apportée dans un second temps. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_i^N n_i \cdot \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (\text{I.53})$$

où les ψ_i sont les spin-orbitales naturelles du système et n_i est leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0 \leq n_i \leq 1$ et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique T est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$\rho(r) = \sum_i n_i \cdot \sum_S |\psi_i(r, S)|^2$$

Pour un système où les électrons sont sujets à des interactions, il y a néanmoins un nombre infini de termes dans les expressions de T et de ρ .

Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i = 1$ pour N orbitales, et $n_i = 0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantales décrivant un système à N électrons sans interactions. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur exacte pour $T_s[\rho]$, Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \psi_i^* | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \text{ pour les } N \text{ orbitales}$$

la quantité $T[\rho]-T_s[\rho]$ étant cependant faible.

A priori $T_s[\rho]$ n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-intéragissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle $F[\rho]$ de la manière suivante :

$$F[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

avec :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]$$

La quantité $E_{xc}[\rho]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation ». L'équation (I.51) devient alors :

$$\mu = v_{\text{eff}} + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

avec le potentiel effectif v_{eff} :

$$v_{\text{eff}} = v(r) + \frac{\delta J[\rho]}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v_{xc}(r) \tag{I.54}$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(r)$. L'équation (I.54) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-intéragissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $v_{\text{eff}}(r)$.

En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (\text{I.55})$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$\rho(r) = \sum_i^N \sum_s |\psi_i(r,s)|^2 \quad (\text{I.56})$$

Pratiquement, on choisit une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $v_{\text{eff}}(r)$. En injectant $v_{\text{eff}}(r)$ dans l'expression (I.55) on obtient une nouvelle densité électronique (I.56). La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus.

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $V_{\text{eff}}(r)$. Les théories quantiques vues dans ce chapitre (Hartree, Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent toutes à un système d'équations mono-électroniques, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique.

Il faut encore ajouter que le terme $V_{\text{eff}}(r)$ ne contient pas d'opérateur de spin, et chaque solution pour ε_i est doublement dégénérée ; on a donc les deux cas suivants :

$$\begin{cases} \chi_i(r) \cdot \alpha(s) \\ \chi_i(r) \cdot \beta(s) \end{cases}$$

Pour le cas « closed-shell », on aura :

$$\rho(r) = 2 \cdot \rho^\alpha(r) = 2 \cdot \rho^\beta(r) = 2 \cdot \sum_i^{N/2} |\chi_i(r)|^2$$

Pour un système à couches ouvertes, on aura par contre :

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \quad \text{où } \rho(r)^\alpha \neq \rho(r)^\beta$$

Cette condition de *restriction* découle directement de la théorie, alors que dans le cas Hartree-Fock elle était la conséquence de l'approximation orbitale de Hartree. Il faut noter que les orbitales utilisées dans l'équation de Kohn-Sham sont celles conduisant à un minimum pour l'énergie totale et sont obtenues de manière *auto-cohérente*. La signification physique de ces orbitales n'est cependant pas claire ; l'orbitale HOMO permet néanmoins d'obtenir la valeur du potentiel d'ionisation, sur la base du théorème de Janak.

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme ; les approximations qui vont brièvement être décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

I.2.4. Principales méthodes de la DFT :

Comme nous l'avons dit, il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ; elles sont désignées dans *Gaussian* par un groupe de lettres (souvent les initiales des auteurs) dont la première partie désigne la méthode de calcul de l'échange et la deuxième la celle de la corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

I.2.4.1. L'approximation locale LDA :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (I.57)$$

où $\varepsilon_{xc}(\rho)$ est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_x et énergie de corrélation ε_c) telle que :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [26] comme approximation de ε_x :

$$K_D[\rho(r)] = C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad \text{avec } C_x = \frac{3}{4} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$$

La fonctionnelle de corrélation la plus utilisée a été développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [27]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation « VWN ».

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences

de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %).

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

I.2.4.2. L'approximation des gradients généralisés GGA :

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient.

Cette technique est appelée « approximation de l'expansion du gradient » (GEA). Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. Pour les systèmes chimiques, il s'avère qu'elle donne des résultats moins bons que LDA. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange-corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) dr \quad (I.58)$$

où ε_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{xc}^{GGA} .

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [28] et de Perdew et Wang (PW91) [29]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [30], de Lee, Yang et Parr (LYP) [31] et de Perdew et Wang (PW91) [29]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

Remarque :

Il est fort intéressant de noter que n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une méthode peut être combinée avec n'importe quelle fonctionnelle d'échange (ou de corrélation) d'une autre méthode. Par exemple, la notation BLYP/6-31G* indique qu'il s'agit d'un calcul DFT avec la fonctionnelle d'échange de Becke 1988 et la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, avec les orbitales de Kohn et Sham (KS) développées sur base gaussienne de type 6-31G*.

I.2.4.3. Les fonctionnelles hybrides:

Traitent la partie échange de la fonctionnelle comme un mélange d'échange Hartree-Fock et d'échange DFT. La partie corrélation reste purement DFT [31]. Elles permettent d'avoir une meilleure

représentation énergétique de l'énergie d'échange corrélation [32]. Nous citerons la fonctionnelle hybride B3LYP.

I.2.4.3.1. Fonctionnelle hybride B3LYP :

La fonctionnelle hybride B3LYP (Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr) est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange HF, avec les fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr :

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN} \quad (I.59)$$

où les paramètres a_0 , a_x et a_c ont été ajustés respectivement à 0,20, 0,72 et 0,81 [32].

L'approche DFT possède l'avantage d'introduire les effets de corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes *ab-initio* traditionnelles. Cependant, les résultats obtenus en DFT sont très dépendants des systèmes étudiés et de la qualité de la fonctionnelle d'échange corrélation utilisée. Ainsi, il est souvent nécessaire d'appuyer des calculs DFT par des calculs de type MP2 ou autre, quand cela est possible, afin de valider les résultats DFT.

I.2.4.2. Base 6-31G et 6-311G :

La base 6-31G est constituée de deux familles de fonctions, une fonction de base approchée par 6 gaussiennes pour décrire les électrons de coeur et deux fonctions de base approchées respectivement par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe» pour décrire les électrons de valence [33]. Concernant la base 6-311G, chaque OA de coeur d'un atome est représentée par une gaussienne unique contractée composée de 6 primitives et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes [31].

I.2.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps TD-DFT:

L'étude des transitions électroniques d'un système nécessite le calcul des énergies d'excitation. Cependant, les valeurs propres de Kohn-Sham ne correspondent pas aux énergies nécessaires pour exciter des électrons dans le système à N-électrons corrélés, car l'approche de Kohn-Sham remplace le problème d'électrons interagissant par un problème d'électrons indépendants. Il doit toutefois exister une façon d'utiliser le potentiel et les fonctions d'ondes de Kohn-Sham pour déterminer les énergies d'excitation. En effet, selon les théorèmes de Hohenberg-Kohn, l'hamiltonien, et par conséquent toutes les propriétés du système, peut être déterminé à partir de la densité électronique. Une de ces méthodes est d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. Cette théorie est une généralisation de la DFT utilisée pour décrire les systèmes soumis à un potentiel variant dans le temps. Les énergies d'excitation d'un système peuvent alors être obtenues à partir de la fonction de réponse à des perturbations externes de la densité électronique [34].

I.2.5.1. le théorème de Runge-Gross :

Le théorème de Runge-Gross (1984) [34] est l'équivalent direct du premier théorème de Hohenberg-Kohn pour la TD-DFT. En effet, il montre qu'à une densité électronique donnée est lié un unique potentiel externe VEXT. Le principe utilisé pour prouver ce théorème est le même que pour le théorème de Hohenberg-Kohn: il s'appuie sur un raisonnement par l'absurde.

On tente donc de prouver que deux potentiels externes qui diffèrent de plus d'une fonction dépendant uniquement du temps (cette fonction étant donc une constante de l'espace) sont forcément à l'origine de deux densités électroniques différentes. En d'autres termes, on veut prouver l'implication mathématique suivante :

$$(\exists c(t), v_{ext} + c(t) = v'_{ext}) \Rightarrow \rho \neq \rho'$$

La preuve complète du théorème est complexe et longue.

Le théorème de Runge-Gross confirme ainsi que l'hamiltonien dépendant du temps est bien une fonctionnelle de la densité électronique dépendante du temps. En revanche, contrairement au cas de la DFT, il n'y a pas ici de principe variationnel vérifié par l'énergie du système. Cependant, il est possible de développer un principe variationnel sur une autre grandeur du système, appelée action, notée A et définie de la façon suivante :

$$\mathcal{A} [\Psi] = \int_{t_0}^{t_1} \langle \Psi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Psi(t) \rangle dt \tag{I.60}$$

I.2.5.2. Approche Kohn-Sham :

L'approche Kohn-Sham pour la TD-DFT [35] suit sensiblement les mêmes principes que pour la DFT : on construit un hamiltonien mono-électronique que l'on exprime en fonction de la densité électronique, dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger mono-électronique :

$$i \frac{\partial \psi_i(x,t)}{\partial t} = h_i(t) \psi_i(x,t) \tag{I.61}$$

L'expression explicite de l'hamiltonien est également construite à partir d'un système d'électrons non-interagissant :

$$h_i(t) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_{k=1}^{N_n} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r',t)}{|r_i - r'|} dr' + v_{pert}(r_i,t) + \frac{\delta \mathcal{A}_{xc}}{\delta \rho} \tag{I.62}$$

L'expression de h_i est semblable à celle de l'hamiltonien de Kohn-Sham, cependant ici vient s'ajouter un terme supplémentaire : le potentiel perturbatif v_{pert} . De plus, le potentiel lié à l'énergie d'échange et corrélation n'est plus $\frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho}$ mais fait maintenant intervenir le terme d'action \mathcal{A}_{xc} .

Le même problème qu'en DFT se pose donc en TD-DFT : l'expression exacte de \mathcal{A}_{xc} n'est pas connue, et il convient donc de l'approximer.

I.3. Les modèles de solvation :

La solvation est le phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'un composé 'soluté' chimique dans un solvant[36].

Deux grandes stratégies se distinguent pour représenter le solvant en modélisation, les méthodes explicites, qui représentent le solvant de façon microscopique, et les méthodes implicites, qui représentent les effets du solvant de façon macroscopique [37].

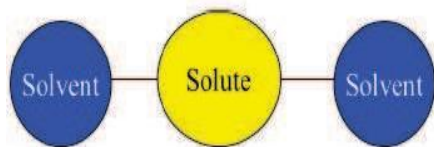


Figure I.1: modèle de solvation explicite

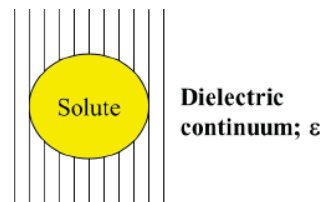


Figure I.2: modèle de solvation implicite

La différence fondamentale entre les deux schémas est que le modèle explicite décrit les molécules de solvant de manière atomique tandis que le modèle implicite représente le solvant comme un milieu homogène dit continuum diélectrique [38].

I.3.1. La solvation explicite :

Traiter le solvant de manière explicite, c'est-à-dire ajouter les molécules de solvant au système étudié, est très certainement la manière la plus rigoureuse d'appréhender le comportement d'une molécule. Cependant le coût calculatoire est extrêmement important puisqu'il faut tenir compte dans le calcul de la fonction d'énergie potentielle, non seulement des termes qui concernent le soluté, mais aussi de ceux qui concernent le solvant, entraînant ainsi des temps de calcul autrement plus longs que ceux résultant d'un simple traitement implicite du solvant. De plus, il est nécessaire d'avoir les paramètres physico-chimiques de la molécule de solvant calculés spécifiquement pour le champ de forces que l'on utilise [39].

I.3.2. La solvation implicite :

Le programme MacroModel comporte un modèle de solvation implicite, c'est à dire un solvant représenté par un champ diélectrique continu autour du soluté. Le solvant agit comme une perturbation continue sur le comportement de la phase gazeuse du système. Ce modèle est nommé GB/SA[40] (Generalized Born / Surface Area), puisqu'il est fondé sur l'approche de Born pour la contribution électrostatique ainsi que la cavité et l'aire de la surface de van der Waals où cette dernière est calculée en utilisant une variante de l'algorithme de Wodak et Janin (la constante γ (voir ci-dessous) ayant une valeur de 7.2 cal/(mol.A²)) [41].

L'énergie libre ou enthalpie libre de solvation est la variation d'énergie libre pour transférer une molécule du vide au solvant. Elle est représentée par l'équation :

$$\Delta G_{\text{sol}} = \Delta G_{\text{elec}} + \Delta G_{\text{vdW}} + \Delta G_{\text{cav}} \quad (\text{I.63})$$

ΔG_{elec} est la composante électrostatique [40], ΔG_{vdw} est l'interaction de van der Waals entre le soluté et le solvant, ΔG_{cav} est l'enthalpie libre requise pour former la cavité (ou espace) du soluté à l'intérieur du solvant. On suppose que:

$$\Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{vdw}} = \gamma A + b \quad (\text{I.64})$$

A étant l'aire totale accessible au solvant et γ et b sont des constantes.

L'avantage majeur de ce modèle de solvation est le temps de calcul qui est 20 à 30 fois inférieur à une simulation utilisant un modèle de solvation explicite. Néanmoins, ce modèle n'est pas bien adapté à des solutés polaires car les liaisons hydrogènes ne sont pas correctement représentées. De plus, les liaisons hydrogènes intermoléculaires entre plusieurs molécules de soluté ne seront pas reproduites de façon correcte.

Pour notre étude nous utiliserons plusieurs molécules de soluté où la quantité de liaisons hydrogènes intermoléculaires est importante. De ce fait, il n'est donc pas acceptable d'utiliser un modèle de solvation implicite.

I.3.2.1. Modèle SCRF:

Dans la figure I.3 nous avons représenté trois manières de construire les cavités.

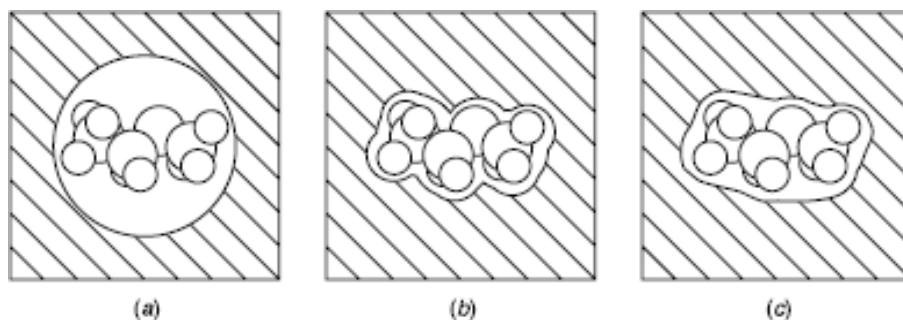


Figure I.3: (a) un soluté intégré dans un milieu diélectrique avec une cavité sphérique, (b) une cavité formé en unissant des sphères atomiques de rayon égal au rayon de van der Waals, (c) une surface accessible au solvant.

La construction de la cavité coûte une quantité d'énergie qui est positive nommée l'énergie libre de cavitation (ΔG_{cav}). Cette quantité dépend de la nature du solvant ainsi que de la forme de la cavité. Le soluté est mis dans la cavité et il va interagir avec le continuum. Il existe trois types d'interactions soluté-continuum: interactions électrostatiques (ΔG_{elec}), répulsives et dispersives.

L'interaction d'une molécule dans sa cavité est résolue d'une manière auto-cohérente (SCRF): la surface de la cavité du continuum est polarisée par la distribution de charge du soluté et cela conduit à apparition des charges à l'interface soluté-continuum. Ces charges engendrent un potentiel de réaction qui à son tour, modifie la densité électronique du soluté et une nouvelle modification de la distribution de charges à l'interface soluté-continuum apparaît et ainsi de suite jusqu'à l'obtention de la convergence électrostatique entre la distribution de charges propre au soluté et celle de la surface de la cavité. Ce terme énergétique est appelé la contribution électrostatique (ΔG_{elec}) et il est toujours négatif.

Les deux termes de dispersion/répulsion sont souvent associés, ces deux derniers (ΔG_{disp} et ΔG_{rep}) définissent l'interaction du soluté avec le solvant à l'interface de la cavité, et donne une contribution négative/positive à la variation d'énergie.

Finalement, l'énergie totale d'interactions c'est la somme d'un terme électrostatique et de trois termes non-électrostatiques:

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta G_{\text{cav}} + \Delta G_{\text{elec}} + \Delta G_{\text{disp}} + \Delta G_{\text{rép}} \quad (\text{I.65})$$

I.3.2.2. Modèle PCM:

Le modèle PCM [42-44] ce modèle permet de définir la cavité du soluté comme un assemblage de sphères atomiques de Van der Waals. Chaque sphère est calculée en fonction du rayon de van der Waals de chaque atome et la densité de charge est répartie sur la surface de la cavité. De plus cette cavité a une forme plus réaliste dont la surface est découpée en aires élémentaires constituée de petits polygones sphériques (appelées tesserae) (Figure I.4)

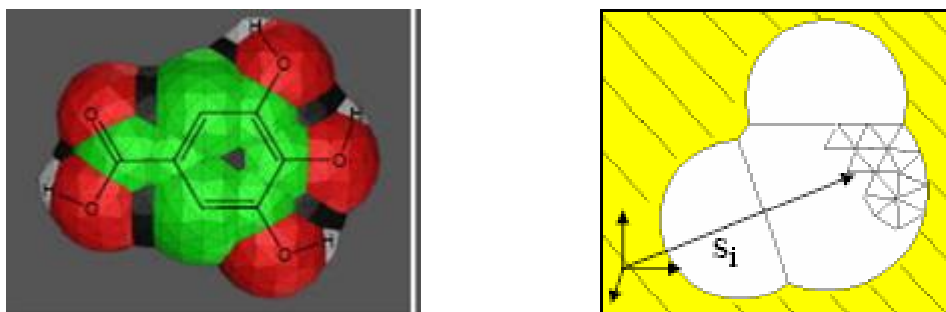


Figure I.4 : Découpage de la surface d'une cavité en un ensemble de tesserae.

Le modèle C-PCM est une extension du modèle PCM, ce modèle permet de simplifier le calcul des densités de charge à la surface de la cavité.

I.3.2.3. Modèle SMD:

Le modèle SMD [45] est un modèle continuum de solvation basé sur la densité de charge d'un soluté interagissant avec le milieu diélectrique «continuum» qui est le solvant, d'où «D» Signifie "densité" désigne l'utilisation la densité électronique complète des solutés, calculées par les méthode quantiques, sans définir les charges partielles des atomes. Le modèle SMD est un modèle universel de solvation, qui peut être appliqué à tout soluté chargé ou non chargé dans n'importe quel solvant ou liquide pour lequel les informations clés telles que: la constante diélectrique, l'indice de réfraction, la tension superficielle et l'acidité doivent être disponibles.

Selon le modèle SMD, l'énergie libre de solvation se décompose en trois composantes suivant la relation:

$$\Delta G_{\text{s}} = \Delta G_{\text{ENP}} + \Delta G_{\text{CDS}} + \Delta G_{\text{CONC}} \quad (\text{I.66})$$

ΔG_{ENP} désigne les termes de l'énergie libre (l'électronique (E), nucléaire (N), et La polarisation du continuum (P). Si la géométrie est être la même dans la phase gazeuse et en solution l'énergie ΔG_{ENP} devienne ΔG_{EP} . De même comme le modèle PCM, le calcul de cette énergie est basé du champ de réaction auto-cohérent donnée par l'expression suivante:

$$\Delta G_{\text{EP}} = \left\langle \Psi \left| H^{(0)} - \frac{e}{2} \phi \right| \Psi \right\rangle + \frac{e}{2} \sum_k Z_k \phi_k - \left\langle \Psi^{(0)} \left| H^{(0)} \right| \Psi^{(0)} \right\rangle \quad (\text{I.67})$$

Avec:

e est l'unité atomique de la charge:

φ_k est le champ de réaction évaluée à l'atome k et est Z_k le numéro atomique de l'atome k,

H° est l'Hamiltonien électronique de soluté.

Ψ° est la fonction d'onde électronique dans la phase gazeuse.

Ψ est la fonction d'onde électronique polarisée de soluté en solution.

ΔG_{CDS} désigne les termes de l'énergie libre de cavitation (C), les variations de l'énergie de dispersion (D), et les changements structurels du solvant (S).

ΔG_{CONC} désigne le terme de correction de la variation de l'énergie libre ΔG entre l'état standard en phase gazeuse (1 atm) et l'état standard en solution (1 M).

I.4. Les logiciels utilisés :

I.4.1. Gaussian 09 :

Gaussian est un logiciel de chimie quantique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70). Il a été depuis sans cesse mis à jour. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, et plus tard Gaussian, Inc. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé.

Gaussian 09 est la dernière version disponible de ce programme mondialement reconnu pour ces capacités de premier plan pour la modélisation électronique de structure chimique. Disponible pour la majorité des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux...). Basé sur les lois premières de la mécanique quantique, Gaussian, généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique, permet de pronostiquer des énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs autres propriétés chimiques[46].

I.4.2. GaussView :

GaussView est une interface graphique complète pour rendre l'utilisation de Gaussian plus intuitive et visualiser les résultats[47].

Avec GaussView on peut construire les systèmes moléculaires qui nous concernent rapidement et efficacement, en utilisant la fonction de construction des molécules. On peut également l'utiliser pour mettre en place et lancer les calculs Gaussian, et pour visualiser les divers résultats.

Gauss View peut visualiser un large panneau de résultats de Gaussian, y compris:

- Structures 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.
- Optimisation de géométrie animée, IRC (Coordonnées de Réaction Intrinsèques) et résultats de trajectoire.

Références :

- [1] (a) Schrödinger, E. Ann. Phys. **1926**, 79, 361. (b) Schrödinger, E. Ann. Phys. **1926**, 79, 489.
- [2] Born, D; Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. **1927**, 84, 457.
- [3] (a) Hartree, D.R. Proc. Cambridge Philos. **1928**, 24, 89.
(b) Hartree, D.R. Proc. Cambridge Philos. **1928**, 24, 426.
- [4] Pauli, W. Phys. Rev. **1940**, 58, 719.
- [5] (a) Slater, J.C. Phys. Rev. **1930**, 48, 35. (b) Slater, J.C. Adv. Quantum Chem. **1972**, 6, 1.
- [6] Hirst, D.M. A computational Approach to Chemistry, Blackwell Scientific Publications, John P. Simons Ed. **1990**.
- [7] Fock, V. Z. Phys. **1930**, 61, 126.
- [8] (a) Mulliken, R.S. Phys. Rev. **1928**, 32, 186. (b) Mulliken, R.S. Phys. Rev. **1928**, 32, 761.
(c) Mulliken, R.S. Phys. Rev. **1929**, 33, 730.
- [9] Roothaan, C.C.J. Rev. Mod. Phys. **1951**, 23, 69.
- [10] Slater, J.C. Phys. Rev. **1930**, 36, 57.
- [11] (a) Boys, S.F. Proc. Roy. Soc. (London), **1950**, A200, 542. (b) Boys, S.F.; Bernardi, F. Molec. Phys. **1970**, 19, 553.
- [12] (a) Hehre, W.J.; Stewart, R.F.; Pople, J.A. J. Chem. Phys. **1969**, 2657. (b) Binkley, J.S.; Pople, J.A.; Hehre, W.J. J. Am. Chem. Soc. **1980**, 102, 939.
- [13] Löwdin, P.O. Avan. Chem. Phys. **1959**, 2, 207.
- [14] Knowles, P.J.; Schütz, M.; Werner, H.J. Ab initio methods for electron correlation in molecules in Modern method and algorithms of Quantum Chemistry, Volume 1, publication series of the John von Neumann Institut for Computing (NIC), **2000**.
- [15] (a) Thomas, L.H. Proc. Cambridge Phil. Soc. **1927**, 23, 452. (b) Fermi, E. Rend. Accad. **1927**, 6, 602. (c) Fermi, E. Z. Phys. **1928**, 48, 73. (d) Fermi, E. Rend. Accad. **1928**, 7, 342.
- [16] Hohenberg, P; Kohn, W. Phys. Rev. A **1964**, 136, 864.
- [17] Kohn, W.; Sham, L. Phys. Rev. A **1965**, 140, 1133.
- [18] (a) Levy, M. Proc. Natl. Acad. Sci. **1979**, 76, 6062. (b) Levy, M. Phys. Rev. A **1982**, 26, 1200.
- [19] Doucet, J.P.; Weber, J. Computer-aided molecular design: Theory and applications, Academic Press, London, **1996**.

- [20] Rivail, J.L. *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Deuxième édition, Savoirs Actuels, Inter-Editions / CNRS Editions, **1994**.
- [21] Levine, I.N. *Quantum Chemistry*, 5th edition, Prentice Hall, **1999**.
- [22] Hirst, D.M. *A Computational Approach to Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1990**.
- [23] Møller, C.; Plesset, M.S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
- [24] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864.
- [25] Kohn, W.; Sham L. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133.
- [26] Dirac, P.A.M. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1930**, 26, 376.
- [27] Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Phys. Rev. A* **1980**, 58, 1200.
- [28] Becke, A.D. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [29] Perdew, J.P. *Electronic Structure of Solids '91*, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, **1991**.
- [30] Perdew, J.P. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [31] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [32] Becke, A. D. 1. *Chem. Phys.* 98, 5648-5652, (**1993**).
- [33] W. J. Hehre; W. A. Lathan; R. Ditchfield, M. D. Newton, J. A. Pople, Gaussian 70 Quantum Chemistry Program Exchange, Program No 237, **1970**.
- [34] E. Runge, et E.K.U.Gross, *Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems*. *Physical Review Letters*, (**1984**) 52, 997-1000.
- [35] E. Gross; K. Burke, *Basics*. dans *Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer, Berlin-Heidelberg, (**2006**).
- [36] Y.Marcus, *Solvatation Ion solvatation*, Ed. J. Wiley & sons limited, (**1985**).
- [37] N .Levy. *Solvatation des macromolécules complexes : une approche fonctionnelle de l'équation de Poisson-Boltzmann*. Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne, (**2002**).
- [38] J .G .Kirkwood, *J. Chem. Phys.* 2 p351 (**1934**).
- [39] F. Colonna-Cesari, C. Sander, *Excluded volume approximation to protein-solvent interaction*. *Biophys J*, 57(5):1103, (**1990**).
- [40] Still, W.C.; Tempczyk, A.; Hawley, R.C.; Hendrickson, T.F. *J. Am. Chem.Soc.* **1990**, 112, 6127.

- [41] Hasel W.; Hendrickson, T.F.; Still, W.C. *Tetrahedron Computer Methodology*, **1988**, *1*, 103.
- [42] S. Miertuš, E. Scrocco, and J. Tomasi, *J. Chem. Phys.*, **55** (1981) 117.
- [43] J. Tomasi and M. Persico, *Chem. Rev.*, **94** (1994) 2027.
- [44] R. Cammi and J. Tomasi, *J. Comp. Chem.*, **16** (1995) 1449.
- [45] A.V. Marenich, C. J. Cramer and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B.*, **113** (2009) 6378.
- [46] D .BOUAÏAD, thèse de Magister, Université d'Oran Mohamed Boudiaf , (2013), p51-52.
- [47] GaussView, Gaussian, Inc. (Carnegie Office Parck-Building6 Pittsburgh PA 151064.

II. Spectroscopie d'absorption UV-Visible :

II.1. Définition :

Les méthodes basées sur l'absorption moléculaire dans ultraviolet et le visible figurent en effet parmi les techniques d'analyse quantitative les plus communes dans les laboratoires chimiques et cliniques du monde entier [1].

Les domaines de longueurs d'ondes considérés ici sont, pour la radiation ultraviolette (UV), compris entre 10 et 400 nm pour les spectrométries utilisées dans l'air et entre 400 et 800 nm pour la radiation du domaine visible (VIS). La radiation UV et VIS est celle impliquée dans l'étude des phénomènes d'excitation électronique [2].

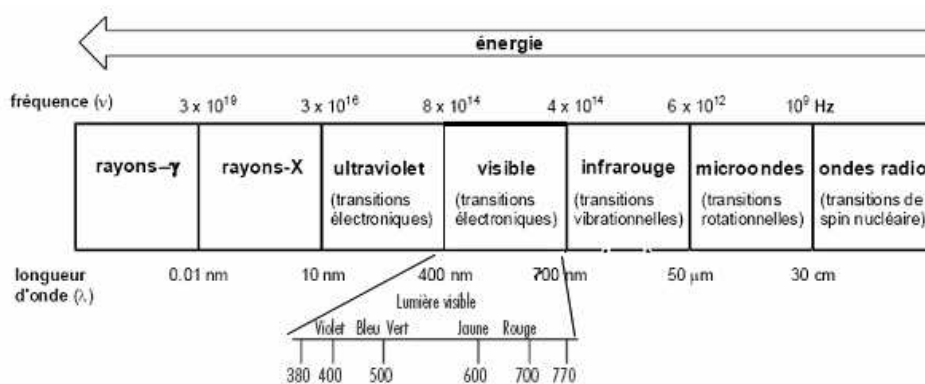


Figure II.1 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible (d'après [3]).

II.2. Principe :

Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet (180-200 nm environ) et du visible (400-800 nm). Une transition électronique est analysée comme un changement de population entre une orbitale moléculaire fondamentale **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital) et une orbitale moléculaire excitée **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [4]. Lorsqu'elle a lieu, la matière absorbe un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le terme fondamental et un terme excité. Mais toutes les transitions énergétiquement possibles ne sont pas permises. Les transitions permises sont celles qui provoquent une variation du moment dipolaire électrique. De plus, une transition permise a lieu si les orbitales impliquées au cours de ce processus sont telles que $\Delta l = \pm 1$ et $\Delta S = 0$. En d'autres termes, le photon fait changer

la symétrie de l'orbitale occupée par l'électron avant et après la transition mais ne fait pas changer le spin de cet électron [5].

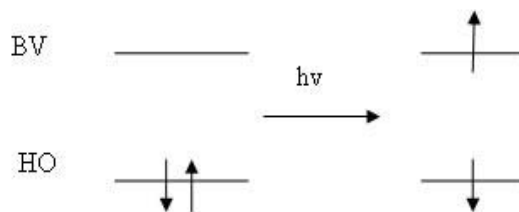


Figure II.2 : Les transitions énergétiques.

II.2.1. Loi d'absorption du rayonnement :

Loi de B er-Lambert :

L'analyse quantitative est possible en considérant les bandes les intensités des bandes d'absorption. L'absorption de la lumière par l'échantillon, à une fréquence d termin e, est en effet reli e à la concentration du produit dans une solution par la relation [6] :

$$A = \xi \cdot C \cdot L = -\log T = \log (I_0/I)$$

Avec :

A : Absorbance.

C : Concentration molaire.

ξ : Coefficient d'absorption.

L : Epaisseur de la cuve.

T: Transmittance.

I_0 : intensité incidente.

I : intensité transmise.

Les applications analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de B er-Lambert qui établit la relation existante entre intensité transmise I et intensité incidente I_0 . Il a été démonstré que :

$$I = I_0 e^{-KCL}$$

K= constante de proportionnalité

C= constante de la solution en soluté absorbable

L= épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Ou $\epsilon = K/2,303$

et ou ϵ est le coefficient d'extinction de la molécule, qui s'exprime de façon différente

Selon les unités choisies pour exprimer la concentration.

II.2.2. Choix de la longueur d'onde :

La longueur d'onde choisie pour les mesures quantitatives est théoriquement celle pour laquelle l'absorbance (A) est maximum c'est-à-dire aussi ϵ est maximum, ce qui correspond au maximum de sensibilité (à cette longueur d'onde, A varié beaucoup plus en fonction de la concentration). D'autre part, autour de cette longueur d'onde, ϵ varie peu ; ainsi, bien qu'on n'ait pas un faisceau rigoureusement monochromatique en Pratique, la loi de Béeer –Lambert s'applique quand même.

II.2.3. Mesure de la transmittance et de l'absorbance :

Habituellement, la transmittance et l'absorbance ne peuvent pas être mesurées directement parce que la solution étudiés doit être contenue dans un récipient transparent, ou cellule comme montre la figure II.4 [7] des réflexions produisent aux deux interfaces air paroi, ainsi qu'aux deux interfaces paroi solution. Il en résulte une atténuation appréciable du faisceau, comme le démontre l'exemple d'écrit dans la littérature [8] ou l'on voit un faisceau de lumière jaune perd environ 8,5% de son énergie par réflexion lorsqu'il traverse une cellule de verre remplie d'eau .Des atténuation supplémentaire du faisceau peuvent résulter de la diffusion de la lumière par de grosses molécules et parfois, de l'absorption par les parois de la cellule. Pour compenser ces effets, on compare généralement la puissance d'un faisceau émergeant de la solution d'analyte à celle d'un faisceau qui traverse la cellule identique remplie uniquement du solvant .On obtient ainsi des transmittance et des absorbances expérimentales très proche des valeurs réelles grâce aux équations :

$$T = \frac{P_{\text{solution}}}{P_{\text{solvant}}} = \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.1})$$

$$A = \log \frac{P_{\text{solution}}}{P_{\text{solvant}}} = \log \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.2})$$

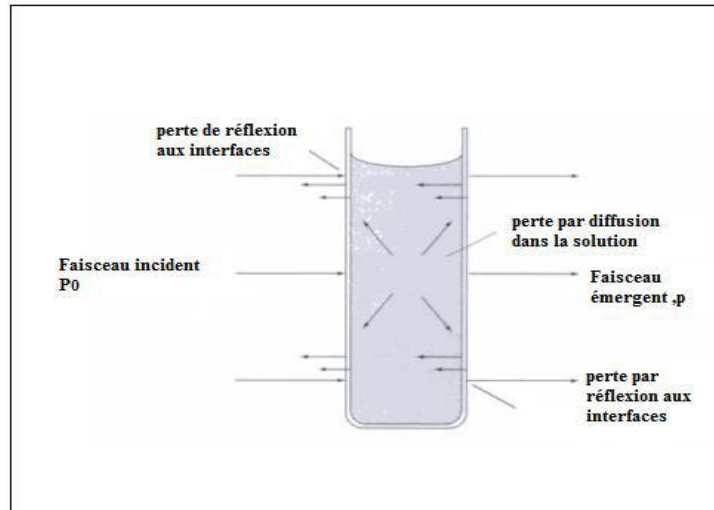


Figure II.3 : perte par réflexion et par diffusion.

II.2.4. Niveaux d'énergie d'une molécule :

L'énergie d'une molécule est la résultante de deux termes :

1. Une énergie cinétique de translation par rapport à un référentiel fixe : Cette énergie dépend de la température et elle n'est pas quantifiée. Elle est responsable de la pression exercée par la substance sur les parois du récipient qui la contient [9].

2. Une énergie propre E que l'on décompose selon les termes suivants :

Pour le mouvement des atomes :

- Une énergie de rotation, notée ***E_{rot}*** : Elle est associée aux mouvements de rotation autour d'un axe passant par le centre d'inertie [10].
- Une énergie de vibration ***E_{vib}*** : Elle est associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre. Les distances interatomiques et les angles de valence varient autour de leur valeur d'équilibre, sans entrainer de mouvement d'ensemble de la molécule [11].
- Pour les électrons une énergie électronique ***E_{él}*** : Contrairement à l'énergie de translation, ces trois énergies sont quantifiées. On les considère indépendantes et de quantification séparée,
- Une énergie de translation du système ***E_{trans}*** : correspond à un mouvement macroscopique du centre de gravité de l'édifice. Ce dernier n'est donc pas quantifié et

peut prendre ses valeurs dans un continuum d'énergie, ce qui permet d'exprimer l'énergie propre par leur somme :

$$E = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{él}} + E_{\text{trans}}$$

La Figure II.4 donne l'ordre de grandeur de l'énergie des premiers niveaux moléculaires excités au-dessus du niveau fondamental qui représenterait l'état énergétique des molécules à 0 KJ/mol. Le premier niveau rotationnel se situe vers 0,03 kJ/mol, le premier niveau vibrationnel vers 30 kJ/mol et le premier niveau électronique vers 300 kJ/mol.

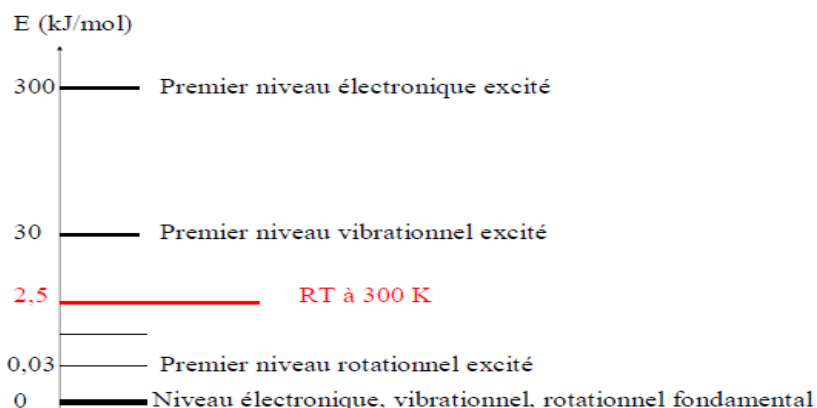


Figure II.4 : Valeurs relatives des diverses énergies moléculaires.

A la température ambiante, l'« agitation thermique », RT vaut environ 2,5 kJ/mol. La population moléculaire, en l'absence d'autre mode d'excitation, se répartit sur ces niveaux. En général donc, à cette température, seul le niveau électronique fondamental est pratiquement peuplé [12].

Ces trois énergies ont des ordres de grandeurs très différentes :

Les niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle sont représentés par un diagramme énergétique et par des nombres quantiques n , v et J [13].

n : Nombre quantique électronique.

v : Nombre quantique vibrationnelle.

J : Nombre quantique rotationnelle.

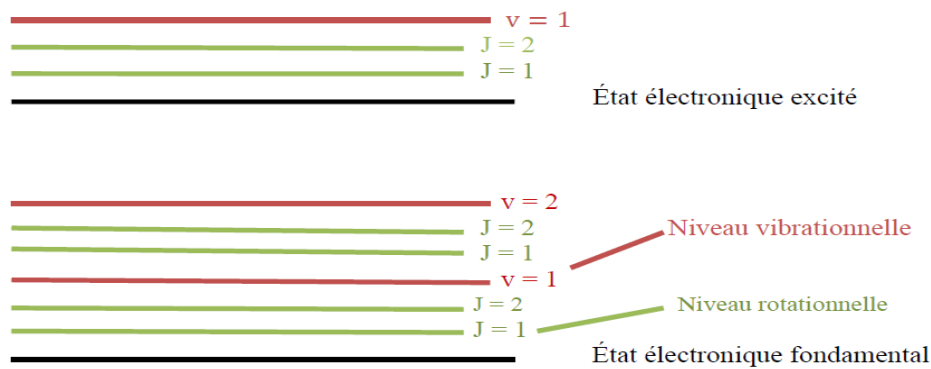


Figure II.5 : Diagramme énergétique.

II.3. Les transitions électroniques :

Lorsque se forme une liaison entre deux atomes, il y a formation de deux orbitales moléculaires (OM) résultant du recouvrement de deux orbitales atomiques. Une orbitale liante plus stable que les orbitales atomiques originelles et une orbitale antiliante moins stable [14]. Chacune ne peut recevoir que deux électrons au plus. A l'état fondamental, les électrons des liaisons occupent les orbitales de plus basses énergies. L'absorption de photons (petits paquets d'énergie) se traduit par des transitions d'électrons engagés dans les OM situées à la frontière entre les derniers niveaux occupés de l'état fondamental et les premiers niveaux non occupés des états excités[15]. D'après les règles de sélection, une transition électronique permise donne naissance à une bande d'absorption qui est caractérisée à la fois par sa longueur d'onde et par son coefficient d'absorption molaire, ϵ , à cette longueur d'onde.

II.3.1. l'énergie de transition :

La fréquence ν du rayonnement émis ou absorbé et l'écart énergétique ΔE entre les niveaux initiaux et finaux sont reliés par la relation de Planck-Einstein : $\Delta E = h \nu$, avec h la constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s).

Or, dans le vide, la fréquence ν et longueur d'onde λ sont liées par la célérité de la lumière c : $\nu = c/\lambda$. On en déduit alors la relation entre ΔE et λ : $\Delta E = h c/\lambda$. On ne s'intéressera ici qu'aux transitions énergétiques absorbant ou émettant dans l'UV - Visible, c'est-à-dire mettant en jeu des transitions entre niveaux électroniques (mais modifiant évidemment les sous-structures vibrationnelles et rotationnelles). Ces niveaux électroniques correspondant à différentes

configurations électroniques, le mécanisme d'absorption sera ainsi dû à l'excitation d'électrons de valence et l'émission à leur désexcitation.

La spectroscopie d'absorption, conduisant expérimentalement à la détermination des Longueurs d'ondes absorbées, permet ainsi d'obtenir les écarts ΔE entre niveau électroniques et par conséquent des renseignements sur la structure électronique de l'édifice [16].

II.3.2. Types de transition :

II.3.2.1. Transitions Electroniques Des Composés Organiques :

Les transitions électroniques apparaissant dans une molécule organique peuvent être classées en faisant appel au type d'électrons intervenant dans ces transitions [17]. Les absorptions caractéristiques correspondant à ces diverses transitions nous serviront de base de discussion pour les spectres ultraviolets.

1. Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$:

Elle apparaît dans le lointain UV car le saut d'un électron d'une OM liante σ dans une OM antiliante σ^* demande beaucoup d'énergie.

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.

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 antiliante 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.

4. Transition $\pi \rightarrow \pi^*$:

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm, dont la position dépend de la présence de substituant hétéroatomiques.

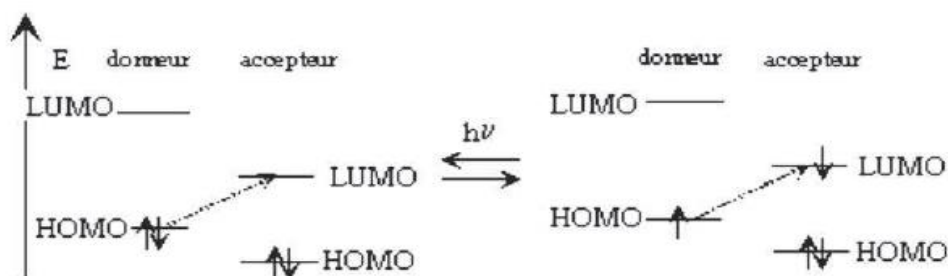


Figure II.6 : transition électroniques rencontrées en chimie organique.

II.3.2.2. Transitions Electroniques Des Composés Inorganiques :

1. Transition $d \rightarrow d$:

Comparatif des transitions les plus souvent rencontrées dans les composés organiques simples.

De nombreux sels inorganiques, comportant des électrons engagés dans des orbitales moléculaires d , conduisent à des transitions de faible absorptivité situées dans le domaine visible, responsables de colorations [18].

Les différences d'énergie entre les orbitales d qui interviennent dans ces transitions $d-d$, dépendent du métal, de son degré d'oxydation, de la géométrie de coordination et de la nature du ligand.

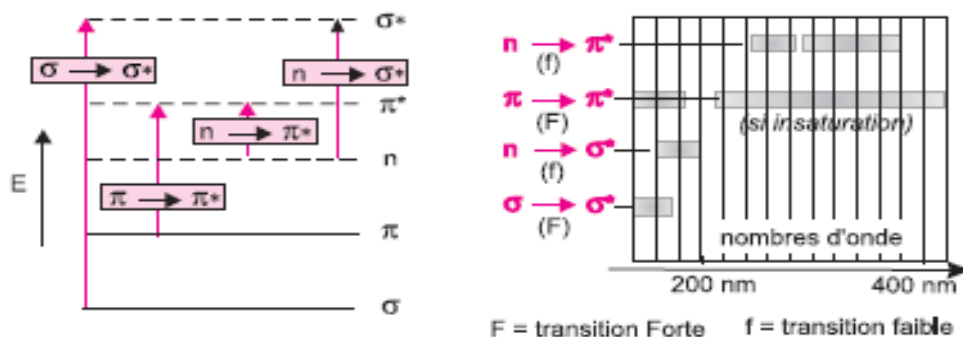


Figure II.7 : exemple d'une transition $d-d$. un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g pour une géométrie octaédrique.

L'intensité des bandes correspondantes est généralement faible. Si un complexe ne présente qu'une seule transition, sa couleur correspond à la couleur complémentaire de celle absorbée pendant la transition [19].

II.3.2.3. Transitions Electroniques Dans les complexes de transfert de charge :

Un composé transparent dans un domaine spectral peut devenir absorbant s'il est mis en présence d'une espèce avec laquelle il interagit par un mécanisme du type donneur-accepteur (D-A). Ce phénomène est lié au passage d'un électron appartenant à une orbitale liante du donneur (le partenaire nucléophile) vers une orbitale vacante de l'accepteur (l'électrophile), d'un niveau d'énergie proche. La transition est appelée transition de transfert de charge.

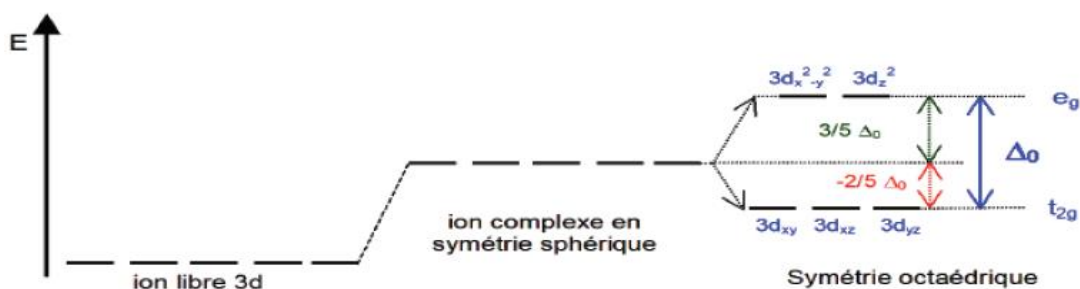


Figure II.8 : Mécanisme de transfert donneur-accepteur.

HOMO : haute orbitale occupée

LUMO : Basse orbitale vide

La position de la bande d'absorption correspondante est fonction du potentiel d'ionisation du donneur et de l'affinité électronique de l'accepteur; la valeur de pour une telle transition est en général très grande.

II.4. Les chromophores :

Les groupes d'atomes qui absorbent sont appelés des groupes chromophores et ceux qui n'absorbent pas mais qui provoquent seulement des modifications de l'absorption par un chromophore sont dits auxochromes [20].

Tableau II.1 : Les ordres de grandeurs de nombreux chromophores caractéristiques.

Chromophore	Transition	λ_{\max}	$\log(\epsilon_{\max})$
Alcène	$\pi-\pi^*$	175	3,0
Alcool	$n-\sigma^*$	180	2,5
Aldéhyde – Cétone	$\pi-\pi^*$ $n-\pi^*$	180 280	3,0 1,5
Acide carboxylique	$n-\pi^*$	205	1,5
Nitro	$n-\pi^*$	271	< 1,0

II.5. Effet de la conjugaison :

La présence d'un seul chromophore n'amène pas obligatoirement l'apparition de bandes dans le visible voire dans l'uv proche. Lorsque dans une même molécule coexistent deux chromophores isolés, on constate que les caractéristique d'absorption participent d'un simple effet d'additivité.

Par contre, le voisinage de deux ou plusieurs chromophores conduit à un rapprochement des niveaux électronique. On dit qu'il y a conjugaison. Ainsi le buta-1,3-diène absorbe vers 210 nm alors que l'éthylène absorbe vers 190 nm. Le tétradécahexa-2,4,6,8,10,12-ène que comporte six double liaisons conjuguées absorbe dans le visible (>390nm) la couleur perçue est toujours complémentaire de la radiation absorbée [21].

L'enchaînement d'insaturations entraîne la délocalisation des électrons π . Cette délocalisation qui traduit la facilité des électrons à se mouvoir le long de la molécule est accompagnée d'un rapprochement des niveaux d'énergies [22].

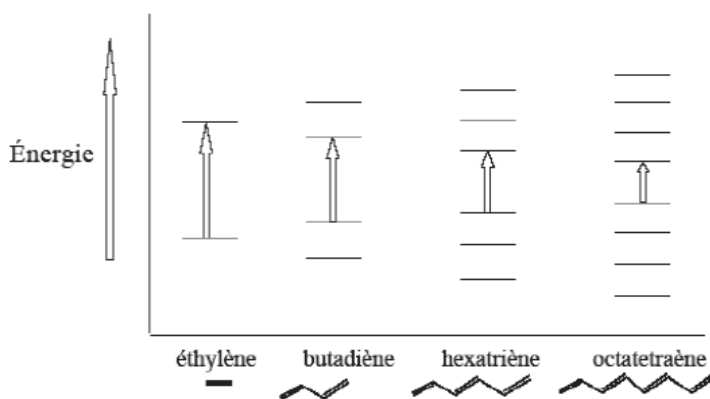


Figure II.9 : Le rapprochement des niveaux énergétique en fonction de l'augmentation de conjugaison dans la molécule.

Les conjugaisons peuvent avoir non seulement entre les doubles liaisons, mais encore entre liaisons multiples de toute origine.

Il faut remarquer que la conjugaison non seulement déplace la bandes d'absorption vers le visible mais encore augmente le coefficient d'extinction molaire [23].

II.6. Effet des substituant sur l'absorption [24]:

- **Groupement chromophore** : groupement insaturé covalent responsable de l'absorption (C=C, C=O, C=N, N=N...)
- **Groupement auxochrome** : groupement saturé lié à un chromophore modifie longueur d'onde et intensité de l'absorption maximale Ex. : OH, NH₂, Cl...
- **Effet bathochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.
- **Effet hypsochrome** : déplacement des bandes d'absorption vers les courtes longueurs d'onde.
- **Effet hyperchrome**: augmentation de l'intensité d'absorption.
- **Effet hypochrome** : diminution de l'intensité d'absorption.

Ces effets sont illustrés sur la figure II.10 suivante :

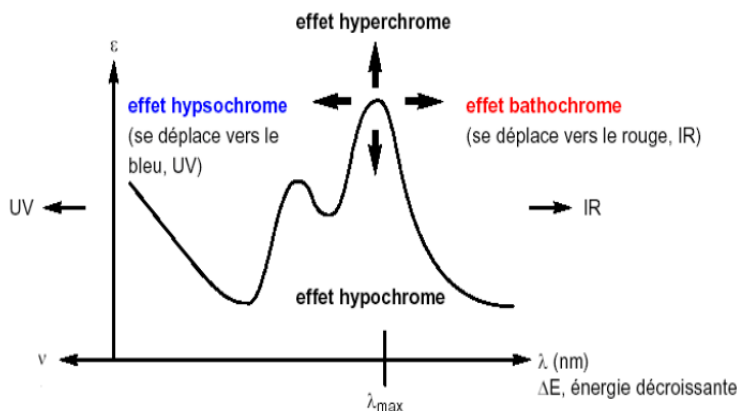
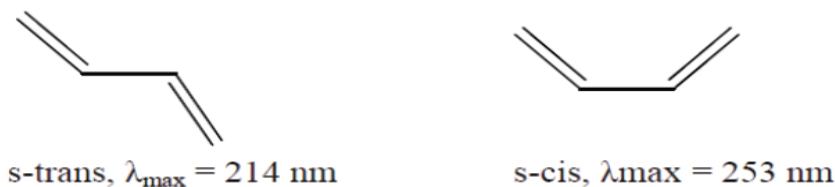


Figure II.10 : Effet sur le coefficient d'absorption.

II.7. Effet de la conformation :

La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du chromophore diénique par exemple a une énergie différente selon que la conformation est s-cis ou s-trans. Le préfixe s indique que la conformation est repérée par rapport à la liaison simple intermédiaire [25].

Les diènes acycliques sont sous la forme s-trans qui est la plus stable :



II.8. Techniques et appareillages utilisés :

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre.

II.8.1. Les différents types de spectromètres UV-visible :

Il existe sur le marché des spectromètres UV simple faisceau ou double faisceau. Le 2^{ème} étant plus précis et plus chers.

II.8.1.1. Structure de principe d'un spectrophotomètre monofaisceau :

Spectrophotomètre mono-faisceau, dont le schéma de principe est présenté ci-dessous Il comporte un monochromateur (en général un réseau par réflexion suivi d'une fente) qui permet de n'envoyer vers l'échantillon qu'un intervalle de longueurs d'onde très étroit (communément de l'ordre du nm) appelé la " bande passante ". Grâce à un miroir semi-réfléchissant, une partie de la puissance est envoyée vers un premier capteur, une partie égale vers l'échantillon. Le faisceau transmis par l'échantillon absorbant est reçu par un capteur (photodiode) [26].

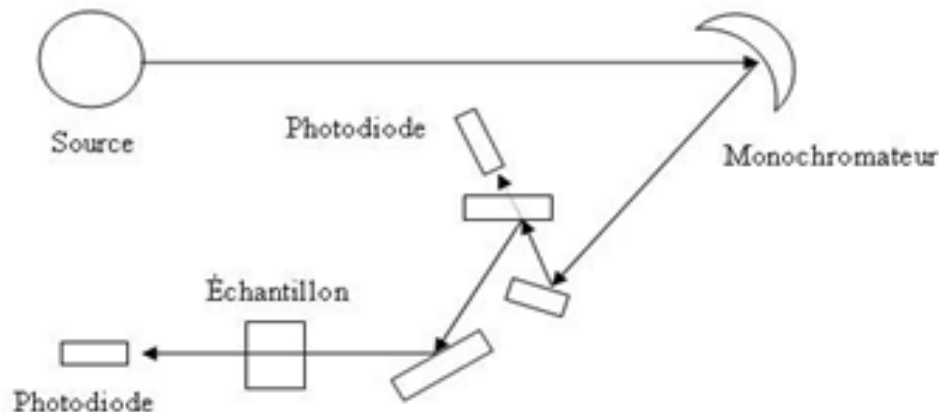


Figure II.11 : Un spectromètre mono faisceau.

II.8.1.2. Structure de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau :

Dans le montage à double faisceau, la source passe par le monochromateur puis est partagée en 2 faisceaux : l'un dirigé vers le « blanc » c'est-à-dire le compartiment contenant le solvant, l'autre dirigé vers le compartiment de l'échantillon. L'intensité lumineuse est mesurée par 2 photodiodes ou un photomultiplicateur. La réalisation d'un spectre s'effectue toujours en partant des grandes longueurs d'onde vers les faibles longueurs d'onde afin de ne pas détruire le composé à analyser [27].

La figure II.12 suivante représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible double faisceau.

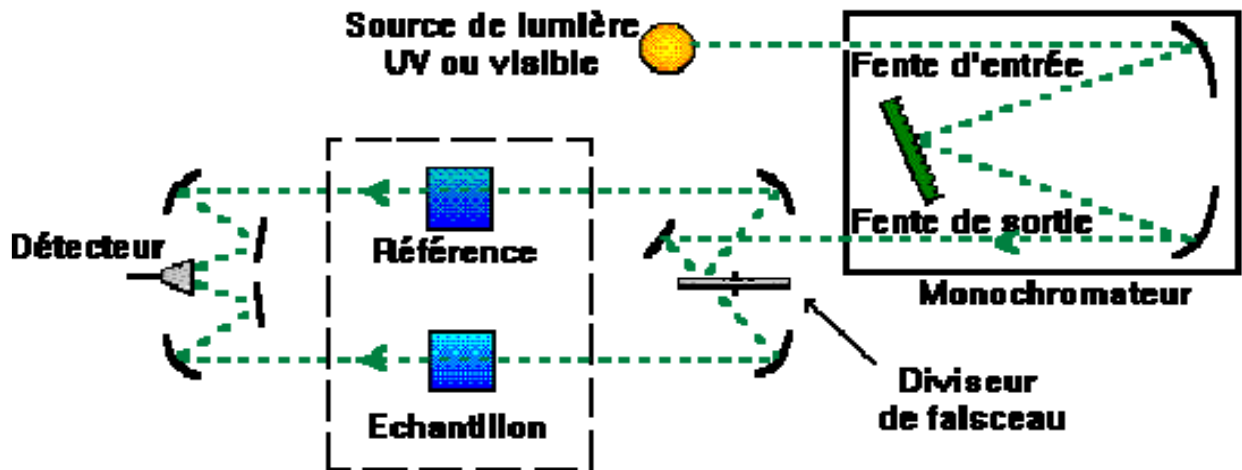


Figure II.12 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre d'absorption UV-visible à double faisceau.

Il est constitué des éléments suivants :

1- Source :

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse. Dans la région de l'UV (180 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium. Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm. la lampe à décharge de xénon UV VIS flash très intense flash lors la mesure [28].

2- Monochromateur :

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques [29].

3- Diviseur de faisceau ou photomètre :

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence [30].

4- Détecteur :

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteurs est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus sensibles. Le

détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé [31].

5- Echantillonnage :

Les composés peuvent être étudiés dans divers états physiques (gazeux, liquide, solide ...). La plupart du temps, l'étude se fait en solution.

II.9. Application de la spectroscopie d'absorption moléculaire dans l'ultraviolet et le visible :

Les mesures d'absorption du rayonnement ultraviolet sont largement utilisées dans l'analyse qualitative et quantitative d'un très grand nombre d'espèces chimiques organiques et inorganiques [32]. Les méthodes d'absorption moléculaire dans l'UV-Visible sont sans doute les techniques d'analyse quantitative et qualitative les plus utilisées dans les laboratoires d'analyses chimiques et cliniques du monde entier.

II.9.1. Les applications qualitatives de la spectroscopie UV-Visible :

La spectrophotométrie dans l'ultraviolet détecte les groupements chromophores (tels que les alcènes, les alcènes conjugués, les alcynes, les carbonyles, les carboxyles, les amido, les azo, les nitro, les nitroso, les nitriles et les cycles aromatiques). puisque la plus grande partie des molécules organiques, même les plus complexes, est transparente aux rayonnements de longueur d'onde supérieure à 180nm, l'apparition d'un ou plusieurs pics dans le domaine de 200 à 400nm indique clairement la présence du groupement insaturés ou d'hétéro atome tel que le soufre, l'azote ou les halogènes. On peut souvent présumer de la nature des groupements absorbants en comparant le spectre de l'analyse à ceux de molécules plus simple qui contiennent différents groupements chromophores.

Les spectres dans l'ultraviolet ne présentent cependant pas de structure suffisamment fine pour permettre l'identification certaine d'un analyte. Dès lors, les indications qualitatives fournies par l'ultraviolet doivent être complétées par d'autres données physiques ou chimiques.

➤ Effet de solvants :

Pour choisir un solvant, il faut tenir compte, non seulement de sa transparence, mais aussi de son effet éventuel sur le système absorbant. En, général les solvants polaires tels que l'eau, les alcools, les esters et les cétones tendent à effacer la structure fine du spectre liée aux transitions de vibration. Les spectres les plus voisins de ceux qui seraient obtenus en phase gazeuse sont plutôt observés en

présence de solvants non polaire, comme les hydrocarbures. De plus, les positions de maxima d'absorption sont influencées par la nature du solvant.

➤ **Effet de la largeur de fente :**

L'effet de la variation de la largeur de fente, et donc de la bande passante, est illustré par des spectres [33] Il apparaît clairement que les pics sont rabotés, déformés et donc moins bien séparés si la bande passante est élargie. C'est pourquoi les spectres destinés à l'analyse qualitative sont toujours obtenus avec une largeur de fente minimale.

➤ **Détection des groupements fonctionnels :**

Même s'il ne peut conduire à l'identification indiscutable d'un composé organique, un spectre d'absorption dans l'ultraviolet et le visible peut permettre la détection de certains groupement fonctionnels dotés de propriété chromophores par exemple une faible bande d'absorption dans la région comprise entre 280 et 290 nm et qui déplace vers les longueurs. D'onde les plus courtes quand on augmente la polarité du solvant, indique quasiment avec certitude la présence d'un groupement carbonyle.

Une faible bande d'absorption aux alentours de 260nm ou l'on constate la présence d'une structure fine de vibration est souvent due à la présence d'un cycle aromatique.

On peut aussi confirmer la présence d'une amine aromatique ou d'une structure phénolique par une étude des effets du PH sur les spectres de solutions de l'échantillon.

II.9.2. Les applications quantitatives de la spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et visible est un des outils les plus utilisés par les chimistes des méthodes spectrophotométriques sont les suivantes :

➤ **Un vaste champ d'application :**

Un très grand nombre d'espèces inorganiques, organiques et biochimiques absorbant le rayonnement ultraviolet ou visible et peuvent donc faire l'objet d'une analyse quantitative directe de nombreuses espèces non absorbants peuvent également être dosées après transformation chimique en composés absorbants. On estime par exemple que dans le domaine de santé, 95% de toutes les analyses quantitatives sont effectuées par spectrophotométrie ultraviolet/visible. Rien qu'aux Etats-Unis, cela correspond à 3 millions de test par jour [34].Le lecteur peut se faire une idée

du champ d'application de la spectrophotométrie en consultant les articles de revus publiés régulièrement dans "Analytical Chemistry" [35] ainsi que les monographies consacrées à ce sujet.

➤ **Une bonne exactitude :**

Lors d'un dosage spectrophotométrique ultraviolet visible, les erreurs relatives sur les concentrations sont généralement de l'ordre de 1 à 5%. Ces erreurs peuvent souvent être réduites à quelques dixièmes de pourcent en prenant les précautions particulières.

➤ **La facilité de mise en œuvre :**

Les mesures spectrophotométriques s'effectuent aisément et rapidement modernes. De plus cette méthode peut être automatique.

II.10. Les équilibres tautomères :

II.10.1. Généralités sur les équilibres tautomères :

La tautomérie, est un cas particulier d'isomérisation structurale, de nature dynamique, et elle est exprimée par la présence de plusieurs formes alternatives appelées tautomères [36,37].

Ce processus est défini par la migration d'un atome ou d'un groupe fonctionnel à l'intérieur de la molécule conduisant à un changement de la structure, de sa distribution de la densité électronique et de ses propriétés chimiques.

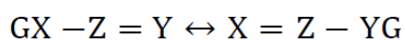
Le nom tautomérie est formé du préfixe grec tauto- qui signifie « le même », et de -mérie, qui vient du suffixe grec -mère, qui veut dire « partie de » [38].

D'autre part elle joue un rôle important dans la chimie organique moderne, la biochimie, la chimie médicinale, la pharmacologie et la biologie moléculaire [39,40] et donc la compréhension des mécanismes réactionnels organiques et des processus biochimiques nécessitent une compréhension avancée des phénomènes de la tautomérie.

Cependant ce phénomène soit difficile à étudier car les équilibres tautomères sont habituellement des processus très rapides [37] et donc la variété et l'importance de ces équilibres encourage toujours les chercheurs à développer des études théoriques ou expérimentales sur la tautomérie [38].

II.10.2. Types des équilibres tautomères :

La tautomérie est définie par cet équilibre général [38]:



T₁

T₂

Les atomes reliant les groupes X, Y, Z peuvent être un C, N, O ou S, et le G peut être un atome ou un groupe et il est transféré pendant le réarrangement de X à Y.

Les tautomères **T1** et **T2** diffèrent par la localisation des atomes et par la distribution des électrons- π . Lorsque le groupe **G** transféré est un proton, l'isomérisation est appelée « tautomérie prototropique », et si ce groupe **G** est un cation ou un anion, l'isomérisation est appelée « tautomérie cationotropique » ou une « tautomérie anionotropique » [38].

II.10.2.1. Tautomérie prototropique :

La tautomérie prototropique implique la délocalisation d'un atome H et d'une double liaison [41] à titre d'exemple, l'équilibre (céto-énol), (amine-imine), (thione - enethiol), (amide-iminol)...etc. [38]

Les équilibres prototropiques ont été observés dans divers états: état vapeur, liquide pur, solide, ainsi que en solution [38]. Ces équilibres présentent plusieurs mécanismes:

- ✓ Molécules isolées
- ✓ Molécules associées
- ✓ Catalyser par un acide ou une base
- ✓ En présence de solvant

II.10.3. Mesures physicochimiques des tautomères :

Un équilibre prototropique entre deux formes tautomères est décrit quantitativement par une constante d'équilibre, K_T , qui est fréquemment utilisée sous la forme :

$$pK_T = -\log K_T$$

La constante est définie comme le rapport de concentration ou, de manière équivalente, le rapport en pourcentage de teneur des deux tautomères **T_i** et **T_j** qui sont en équilibre tautomère [38,41,42].

$$K_T = \frac{[T_i]}{[T_j]} = \frac{x}{(100 - x)}$$

[**T_i**] et [**T_j**]: les concentrations des tautomères **T_i** et **T_j**

x: la teneur en pourcentage de **T_i**.

Selon la théorie de Bronsted, la valeur dépend de l'acidité (ou la basicité) des tautomères [38], d'autre part la relations entre les valeurs et les constantes d'acidité des tautomères est exprimée par l'équation suivante :

$$pK_T = pK_a(T_i) - pK_a(T_j)$$

II.10.4. Estimation des grandeurs thermochimiques :

L'équilibre tautomère peut être décrit par les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie interne (ΔE_T), l'enthalpie (ΔG_T), et l'énergie libre de Gibbs (ΔH_T), des tautomères individuels [40].

Avec :

$$\Delta H_T = \Delta E_T + \Delta P_V$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

$$\Delta G_T = -RT \ln K_T$$

La relation entre la constante d'équilibre et l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

$$pK_T = \Delta G_T / (2.303RT)$$

Les grandeurs thermodynamiques peuvent être obtenues expérimentalement comme ils peuvent être aussi obtenus théoriquement à partir des méthodes de la chimie quantiques.

Les méthodes quanto-chimiques permettent d'étudier les géométries de tous les tautomères possibles et leurs stabilités énergétiques.

Parmi les méthodes utilisées on a les semi-empiriques (AM1, PM3), les méthodes ab-initio MP2, G2... et les méthodes DFT (B3LYP...), [38].

Toutes ces méthodes peuvent être utilisées pour l'estimation de ΔE , ΔH , ΔG et pK_T , ainsi que pour l'interprétation des spectres UV, IR, RMN.

Dans le cas des équilibres tautomères en présence de solvant les modèles de solvation [SCRF (PCM, SMD)] sont souvent considérés dans les calculs quantiques.

II.10.5. Les facteurs influençant sur la tautomérie céto-énol chez le méthyléthylcétone (MEC) :

L'équilibre céto-énol est contrôlé par plusieurs facteurs [37], on peut citer quelques exemples :

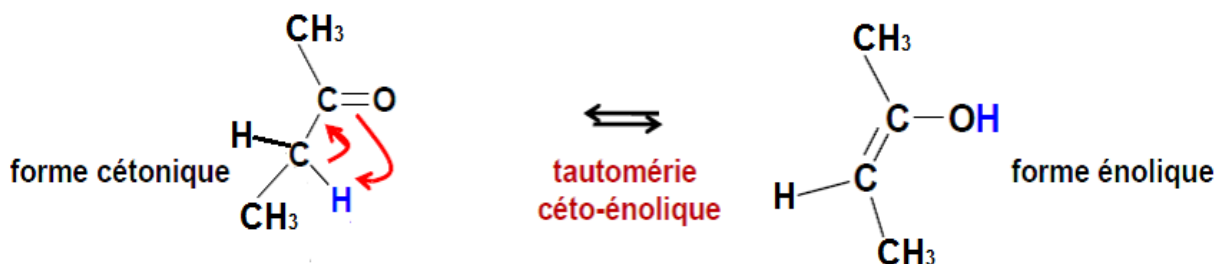


Figure II.13 : Tautomérie céto-énolique

➤ **La liaison hydrogène:**

Cette liaison a un rôle très important durant l'équilibre tautomère. La liaison hydrogène intramoléculaire conduit au proton hydrazone qui stabilise la forme céto.

Cependant, la forme énol est stabilisée en formant une liaison hydrogène intermoléculaire [37]. De plus les facteurs qui peuvent influencés sur la liaison hydrogène intramoléculaire sont : le pH du milieu, la polarité du solvant, la température, les substituants, et la concentration des colorants azoïques.

➤ **Effet de solvant :**

Le solvant peut avoir un rôle important dans la stabilité des tautomères par exemple les solvants polaire favorisent la forme cétone par contre les solvants non polaire favorisent la forme énol, mais ce n'est pas toujours le cas tout dépend de la structure.

➤ **Effet de substituant :**

Les propriétés des électrons donneurs et attracteurs des différentes substituants peuvent stabilisées une forme tautomère. Un groupe d'électrons donneurs favorise la forme énol, cependant la forme cétone est favorisée par la substitution d'un groupe d'électrons attracteurs.

➤ **Effet de la température :**

La tautomérie céto-énol dépend de la température, c'est-à-dire pour une température très élevée la forme cétone et la plus prédominante.

➤ *Effet du pH :*

La nature du milieu acide/basique a un effet sur les formes tautomères, la valeur du pH très élevée favorise l'équilibre énolique. Par contre dans des solutions neutre la forme cétone est la plus favorisée.

Références bibliographiques :

- [1] B.J. Clark, T. Frost, UV Spectroscopy: Techniques, Instrumentation and Data Handling, Springer Science & Business Media, **1993**.
- [2] Tariq Muneer; Solar Radiation and Daylight Models, Routledge, **2007**.
- [3] Richard Giasson. Cours de chimie de l'université de Montréal. Spectroscopie infrarouge. <http://www.chimie.umontreal.ca/CHM1312/partie2.pdf>. Consulté le 05.10.09.
- [4] Challa S.S.R. Kumar, UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization, Springer Science & Business Media, **2013**.
- [5] Bernard Valeur, Invitation à la fluorescence moléculaire, De Boeck Supérieur, **2004**.
- [6] Michel Destriau, Gérard Dorthé, Roger Ben-Aïm, Cinétique et dynamique chimiques, Editions TECHNIP, **1981**.
- [7] G. Gottschalk, Z Anal. Chem, 193 (**1963**) 1.
- [8] F. Bermejo Martinez , J. A. Rodriguez Campos, Microchem. J, 11 (**1966**) 331.
- [9] Dušan Papoušek, Vibration-rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics: Advances in Quantum Chemical and Spectroscopical Studies of Molecular Structures and Dynamics, World Scientific, **1997**.
- [10] Jonathan Tennyson, Astronomical Spectroscopy: An Introduction to the Atomic and Molecular Physics of Astronomical Spectra, World Scientific, **2010**.
- [11] Gwenola Burgot, Jean-Louis Burgot, Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications: Méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques, Lavoisier, **2011**.
- [12] Wolfgang Demtröder, Atoms, Molecules and Photons: An Introduction to Atomic-, Molecular- and Quantum Physics, Springer Science & Business Media, **2010**.
- [13] Emil Biémont. Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale. De Boeck Université. Bruxelles, **2008**.
- [14] Yves Jean, Les orbitales moléculaires dans les complexes, Editions Ecole Polytechnique, **2003**.
- [15] Baptiste Fabre, Paquets d'onde vibrationnels créés par ionisation de H₂ en champ laser intense, Presses univ. de Louvain, 1 janv. **2005**.
- [16] Antoine Eloi, Introduction à la spectroscopie UV-Visible, édité par Nicolas Lévy (Responsable Editorial de *CultureSciences-Chimie*), **2012**.
- [17] LalDhar Singh Yadav , Organic Spectroscopy, Springer Science & Business Media, **2013**.

- [18] Francis Rouessac , Annick Rouessac, ANALYSE CHIMIQUE, 6em édition, Dunod, Paris, **2004**.
- [19] F. Guedira, Application de la spectroscopie électronique aux composés de coordination, Université Mohamed v-Rabat, p23, **2009**.
- [20] Jean-Louis, Dédution des structures moléculaires par spectroscopie UV-Visible-IR, RMN, Université de Chambéry, p12, **2016**.
- [21] F. Guedira , cours de Spectroscopie Ultraviolette, Master de sciences analytiques, Université Mohammed V-Agdal, p24, **2010**.
- [22] S. Zaydoun, Cours-Les méthodes spectroscopiques , Université Mohamed v-Rabat, **2014**, p10.
- [23] J. Janin, Méthodes biophysiques pour l'étude des biomolécules. Ed. Hermann, Paris, **1985**.
- [24] Dr. B. K. Sharma, Instrumental Methods of Chemical Analysis, Krishna Prakashan Media, **2000**.
- [25] F. Guedira, Application de la spectroscopie UV-Visible, cours de Spectroscopie Ultraviolette, Université Mohammed V-Agdal, (**2010**), p2.
- [26] Dr. Graham Currell, Analytical Instrumentation: Performance Characteristics and Quality, John Wiley & Sons, **2008**.
- [27] Karl H. Koch, Process Analytical Chemistry: Control, Optimization, Quality, Economy.
- [28] Jukka A. Rätty, Kai-Erik Peiponen, Toshimitsu Asakura, UV-Visible Reflection Spectroscopy of Liquids, Springer, **2013**.
- [29] R Belcher, Computers in Analytical Chemistry, Elsevier, **2013**.
- [30] Abdul Al-Azzawi, Photonics: Principles and Practices, CRC Press, **2006**.
- [31] John R. Dean, Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy, John Wiley & Sons, **2005**.
- [32] S. H. Nieman, Principe D'analyse Instrumentale, 5e ed, (**2003**) 301.
- [33] A. Douglas, F. Skoog, J. H. Timothy, A. Nieman ,Harcourt Brace & Company Principe analyse instrumentale, 126 (**1998**).
- [34] F.C. Strong, anal chem, 24 (**1952**) 338.
- [35] S. H. Nieman, Principe d'analyse Instrumentale, 5e De Boeck Universite, (**2003**) 302.
- [36] L. A. Summers, Experientia 22 (**1966**) 499–500.
- [37] M. A. Rauf, S.Hisaindee and N. Saleh, RSC Adv., (**2015**), DOI: 10.1039/C4RA16184J

- [38] Ewa. D, Wanda.K, Borys.O and Ryszard.G, Chem. Rev. 105 (2005) 3561.
- [39] J. M. B. Smith, J. March, "March, s Advanced Organic Chemistry", Sixth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007. (b) F.A. Carey, R.J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", Plenum Press, New York, 1993.
- [40] (a) W. Saenger, "Principles of Nucleic Acid Structure", Springer, New York, 1994.
(b) W.O. Foye, T.L. Lemke, D.A. Williams, "Principles of Medicinal Chemistry" Williams and Wilkins, Baltimore, MD, 1995.
(c) H. Weinstein, D. Chou, C.L. Johnson, S. Kang, J.P. Green, Mol. Pharmacol. 14 1976 738.
(d) K.J. Watling, "The RBI Handbook of Receptor Classification and Signal Transduction", RBI, Natick, MA, 1998.
(e) A.F. Pozharskii, A.T. Soldatenkov, A.R. Katritzky, "Heterocycles in Life and Society", Wiley, New York, 1997.
- [41] O. Martiskainen "tautomerism and fragmentation of biologically active hetero atom (O,N)-containing acyclic and cyclic compounds under electron ionization". Painosalama Oy – Turku, Finland (2009).
- [42] L. Antonov. "Tautomerism: Introduction, History, and Recent Developments in Experimental and Theoretical Methods". In: Tautomerism (methods and theories). Bulgarian Academy of Sciences Inst. of Organic Chemistry. (2014). Acad. G. Bonchev, Sofia. Bulgaria.

III.1. Introduction :

Les méthodes théoriques, telles que la modélisation moléculaire permettent aujourd'hui de donner une bonne prédiction et une bonne description des propriétés d'une entité donnée, ces propriétés sont reliées à la nature et la forme de la molécule [1]. Alors que les études expérimentales ne sont pas toujours simples à mettre en œuvre, ni évidentes à interpréter [2]. Il est donc nécessaire d'envisager des méthodes théoriques permettant d'étudier de façon plus exhaustive les processus de solvation et de confirmer et compléter les résultats issus des méthodes expérimentales [3].

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus de l'étude d'effet de solvant sur les paramètres structuraux, électronique et l'équilibre céto-énoliques de méthyléthylcétone, ainsi que l'effet de solvant sur le spectre d'absorption électronique UV-Visible.

La tautomérisation céto-énolique est l'une des formes les plus étudiées des phénomènes prototropiques [4, 5,6]. Ce réarrangement se produit dans différents systèmes tautomères contenant un ou plusieurs groupements carbonyles liés aux atomes de carbone sp^3 avec un ou plusieurs atomes d'hydrogène. La proportion céto/énol dépend de divers facteurs tels que la température, la nature du solvant et des substituants [7, 8].

III.2. Méthodologie de calculs :

Cette étude a été réalisée par l'utilisation de logiciel Hyperchem 8.07 [9] pour minimiser la structure de 2-butanone et buta-2,2-énol au moyen de la mécanique moléculaire, champ de force (MM+).

Les calculs ont été effectués au moyen du programme G09W [10]. Les méthodes MP2 (Moller-Plesset de second ordre) [11] et B3LYP (Becke-3-parameter-Lee-Yang-Parr) [12] avec la base 6-31G ont été utilisées. Le logiciel GaussView est utilisé pour visualiser les résultats de calcul. Les effets de solvants ont été étudiés en effectuant des calculs type SCRF (Self-Consistent Réaction Field) en utilisant le modèle PCM sur les géométries optimisées en phase gazeuse. Ce modèle a été proposé par Tomasi et al. [13-15] et mis en application par Barone et al. [16-19]. Le cycle thermodynamique (Figure.III.1) a été utilisé pour le calcul de la variation de l'énergie libre ΔG°_T et de la constante de l'équilibre tautomère K_T . Les solvants choisis (eau, méthanol, éthanol, chloroforme, ether diéthylique, benzène, cyclohexane).

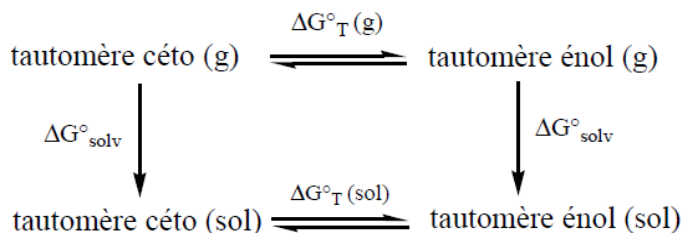


Figure.III.1 : Cycle thermodynamique utilise pour le calcul de ΔG°_T .

avec : $\Delta G^{\circ}_T(\text{solution}) = G^{\circ}_{\text{sol}}(\text{énol}) - G^{\circ}_{\text{sol}}(\text{céto})$ (1)

ou $G^{\circ}_{\text{sol}}(X) = G^{\circ}_{\text{gas}}(X) + \Delta G^{\circ}_{\text{solv}}(X)$ (2)

$K_T = \exp(-\Delta G^{\circ}_T/RT)$ (3)

Avec $R= 8.314 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $T=298.15 \text{ K}$

Dans l'équation 1, $\Delta G^{\circ}_T(\text{solution})$ est calculée à partir de l'énergie libre de Gibbs en solution des espèces impliquées. Dans l'équation 2, $G^{\circ}_{\text{sol}}(X)$ est directement calculée a partir des énergies libres en phase gazeuse de Gibbs (G°_{gas}) et des énergies libres de Gibbs de la solvatation ($\Delta G^{\circ}_{\text{solv}}$). La constante d'équilibre tautomérique K_T est définie dans l'équation 3.

III.3. Etude théorique de l'effet de solvant sur méthyléthylcétone (MEC) :

III.3.1.Effet de solvant sur la molécule de 2-Butanone :

III.3.1.1.Effet de solvant sur les paramètres électroniques :

Les tableaux III.1 et III.2 montrent les résultats obtenus de calcul des paramètres électroniques :

III.3.1.1.1.Effet de solvant sur les charges atomiques :

Tableau.III.1 : Charges atomiques (Mulliken) de 2-Butanone :

Atomes	Phase gazeuse	Eau	Méthanol	Ethanol	Chloroforme	Ether diéthylique	Benzène	Cyclohexane
C (1)	-0.475	-0.478	-0.478	-0.478	-0.478	-0.478	-0.477	-0.477
C (2)	0.369	0.382	0.382	0.382	0.380	0.379	0.377	0.376
C (3)	-0.325	-0.327	-0.327	-0.327	-0.327	-0.327	-0.326	-0.326
C (4)	-0.391	-0.399	-0.398	-0.398	-0.397	-0.397	-0.395	-0.395

O (5)	-0.412	-0.477	-0.476	-0.475	-0.462	-0.460	-0.446	-0.442
H (6)	0.160	0.180	0.180	0.179	0.175	0.174	0.170	0.169
H (7)	0.160	0.180	0.180	0.179	0.175	0.175	0.170	0.169
H (8)	0.173	0.164	0.164	0.164	0.167	0.167	0.169	0.170
H (9)	0.153	0.174	0.173	0.173	0.169	0.168	0.164	0.162
H (10)	0.154	0.174	0.174	0.173	0.169	0.168	0.164	0.163
H (11)	0.153	0.144	0.145	0.145	0.147	0.147	0.149	0.150
H (12)	0.127	0.139	0.139	0.138	0.136	0.135	0.133	0.132
H (13)	0.153	0.144	0.145	0.145	0.147	0.147	0.149	0.150

- Les charges obtenus dans les solvants polaires augmentent de 0,001 à 0,031 par rapport à la phase gazeuse, par l'effet de polarité de solvant ou plus exactement par l'effet de la constante diélectrique de chaque solvant, plus cette constante est élevée plus la séparation des atomes augmente par son grand pouvoir dissociant et par conséquent les charges atomique augmente par rapport à l'état gazeux de la molécule de 2-butanone.

- Dans le solvant apolaire, on remarque un petit changement des valeurs de 0,001 à 0,013, dû à l'interaction entre le dipôle permanent 2-butanone et les molécules non polaire du solvant considéré comme dipôle induit (effet de Debye).

III.3.1.1.2.Effet de solvant sur le moment dipolaire :

Tableau.III.2 : Moment dipolaire de 2-Butanone (Debye)

	Phase gazeuse	Eau	Méthanol	Ethanol	Chloroforme	Ether diéthylique	Benzène	Cyclohexane
Moment dipolaire	3.0246	3.9534	3.9315	3.9199	3.7225	3.6970	3.4892	3.4368

Les résultats obtenus de calcul de ce paramètre présentent une augmentation du moment dipolaire dans les huit solvants par rapport à la phase gazeuse (voir la figure III.3).

- dans les solvants sept polaire l'augmentation est de 0.67 à 0.92 D, ce qui indique l'effet de polarisation des liaisons individuels dans la molécule par les solvants polaires et par conséquent l'élévation du moment dipolaire de la molécule.

- dans les solvants apolaire l'augmentation est moins importante elle est de 0.41 à 0.46 D dû au champ électrique créé par le 2-butanone (molécule polaire aprotique) qui déforme le nuage électronique des molécules de solvant apolaire, cette interaction (force de debye) augmente le moment dipolaire de la molécule.

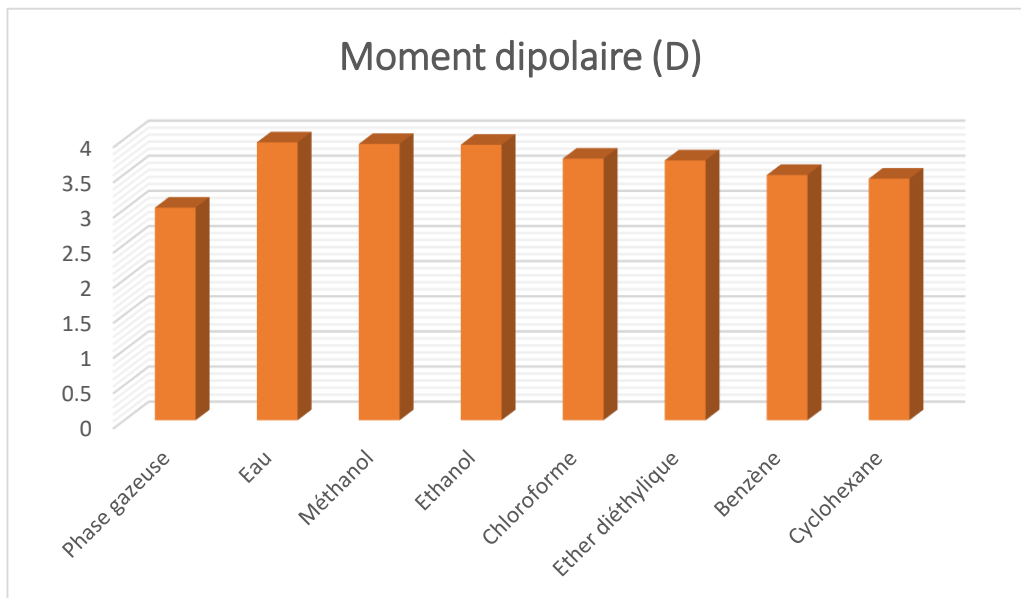


Figure.III.2: Diagramme d'évolution de moment dipolaire de 2-butanone avec la polarité de solvant.

III.3.1.2.Effet de solvant sur les paramètres énergétiques :

Les paramètres impliqués dans cette étude sont l'énergie total et le gap énergétique, le tableau suivant illustre les résultats obtenus pour ces paramètres :

Tableau III.3 : Les paramètres énergétiques de 2-Butanone en (ev)

	Constante diélectrique	Energie de solvation (ev)	Energie total (ev)	Le gap énergétique (ev)
Phase gazeuse	-	-	-6324.061527	0.2533
Eau	78.5	-0.187133	-6324.24866	0.2282
Méthanol	32.7	-0.182988	-6324.244515	0.2565
Ethanol	24.5	-0.180787	-6324.242314	0.2565
Chloroforme	4.81	-0.142854	-6324.204381	0.2556

Ether diéthylique	4.34	-0.137877	-6324.199404	0.2558
Benzène	2.28	-0.096788	-6324.158315	0.2550
Cyclohexane	2.02	-0.086233	-6324.14776	0.2549

III.3.1.2.1. Effet de solvant sur l'énergie totale :

L'énergie totale augmente dans les solvants par rapport à la phase gazeuse de 0,0862 à 0,1871 eV avec l'augmentation de polarité du solvant.

- L'état fondamental de transition HOMO → LUMO est polaire à cause du groupement carbonyle polarisé $C_{+\delta} = O_{-\delta}$. Cette cétone sera donc d'autant plus stabilisée par le solvant que celui-ci sera polaire. Lors de la transition $n \rightarrow \pi^*$, un électron non liant de l'oxygène passe dans l'orbitale π^* de C=O et n'appartient plus entièrement à l'atome d'oxygène. Le dipôle C=O devient alors moins polaire. L'état excité sera donc beaucoup moins polaire et sera beaucoup moins stabilisé par un solvant polaire. En terme d'orbitales moléculaires, le niveau n de C = O descend si le solvant est polaire alors que le niveau π ne bouge pas avec la polarité du solvant. Donc la différence d'énergie sera plus grande dans un solvant polaire et d'une longueur d'onde plus courte. Plus le solvant sera polaire, plus l'effet sera marqué.

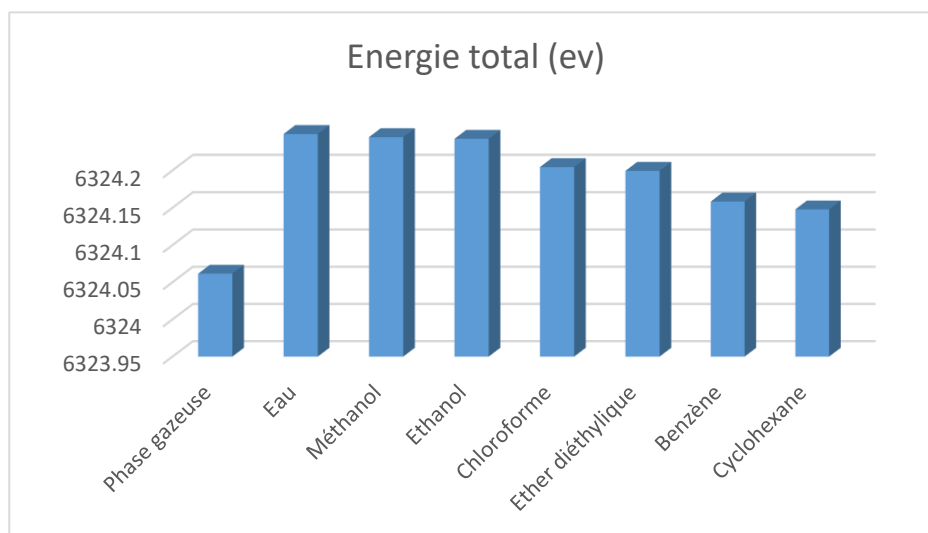


Figure. III.3: Diagramme d'évolution de l'énergie totale de 2-butanone avec la polarité des solvants.

III.3.1.2. Effet de solvant sur le gap énergétique :

D'après les résultats représentés dans le tableau.III.3, le gap énergétique diminue de 0.0013eV avec l'augmentation de polarité de solvant, cette diminution est expliquée par l'effet de pouvoir de solvation de solvant qui rend la molécule de 2-butanone plus stable.

Dans un solvant protique polaire, l'anion est solvatoé fortement par des liaisons hydrogènes. Plus le solvant est polaire, plus la liaison hydrogène est efficace, plus la molécule de 2-butanone est solvatoé et donc moins réactif.

La liaison hydrogène est modélisée par une interaction de type dipôle-dipôle, d'une énergie très haute à celle des interactions dipôle-dipôle induit créée entre les solvants apolaires et la molécule de 2-butanone, c'est pour cela que cette molécule a une forme plus stable dans les solvants polaires que dans les solvants apolaires et par conséquent une énergie plus basse.

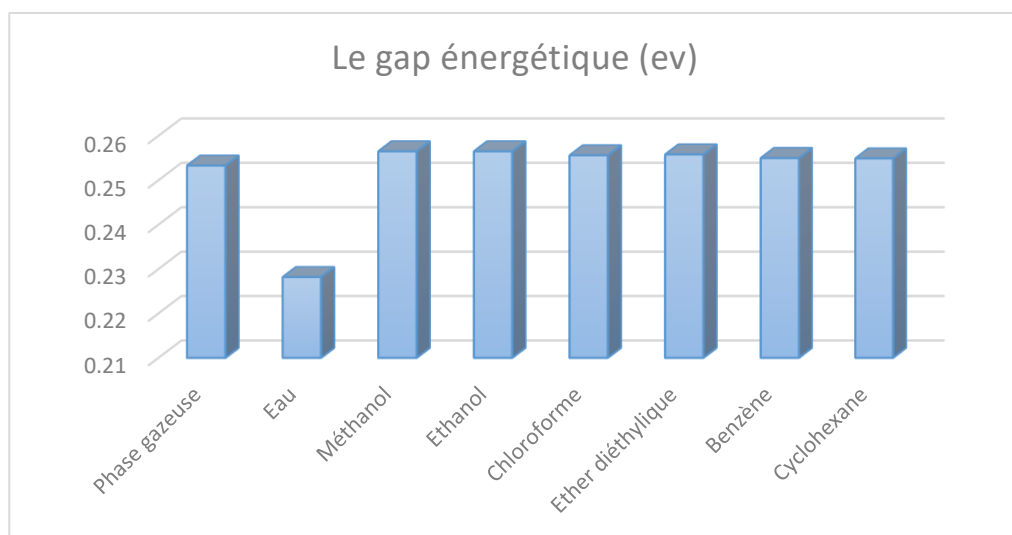


Figure. III.4: Etude de l'effet de solvant sur le gap énergétique de 2-butanone.

III.3.1.3. Effet de solvant sur le spectre électronique d'absorption :

Tableau III.4 : Longueur d'onde d'absorption (λ), énergie d'excitation (E) et la force d'oscillation (f), de Butan-2-one dans la phase gazeuse et dans les solvants.

	L'état excité	Les Contributions majoritaire	Symétrie	E (ev)	λ (nm)	Force de l'oscillateur	Les transitions
Phase gazeuse	1	HOMO→LUMO (75%)	Singlet-A	4.2429	292.21	0.70566	$n \rightarrow \pi^*$
Eau	1	HOMO→LUMO (76%)	Singlet-A	4.3675	283.88	0.70581	$n \rightarrow \pi^*$

Méthanol	1	HOMO→LUMO (76%)	Singlet-A	4.3647	284.06	0.70580	$n \rightarrow \pi^*$
Ethanol	1	HOMO→LUMO (76%)	Singlet-A	4.3630	284.17	0.70581	$n \rightarrow \pi^*$
Chloroforme	1	HOMO→LUMO (75%)	Singlet-A	4.3368	285.89	0.70579	$n \rightarrow \pi^*$
Ether diéthylique	1	HOMO→LUMO (75%)	Singlet-A	4.3340	286.07	0.70578	$n \rightarrow \pi^*$
Benzène	1	HOMO→LUMO (75%)	Singlet-A	4.3050	288.00	0.70577	$n \rightarrow \pi^*$
Cyclohexane	1	HOMO→LUMO (74%)	Singlet-A	4.2982	288.46	0.70576	$n \rightarrow \pi^*$

- Compte tenu des spectres d'absorption obtenus à partir des calculs par la méthode TD-DFT, la longueur d'onde maximale d'absorption dans la phase gazeuse et dans les sept solvants correspond à la transition électronique de HOMO à LUMO avec des contributions varier de 76% à 74%. Cette transition (HOMO → LUMO) est prédite comme transition $n \rightarrow \pi^*$, caractéristique des doubles liaisons des groupements chromophore C = O.

- Cette longueur d'onde subit un effet hypsochrome dans le solvant par rapport à la phase gazeuse, cet effet est expliqué par la stabilisation de l'état excité par les solvants polaire, donc l'énergie de transition va diminuer et par conséquent la longueur d'onde augmente par l'augmentation de la polarité du solvant polaire (protique et aprotique) et apolaire.

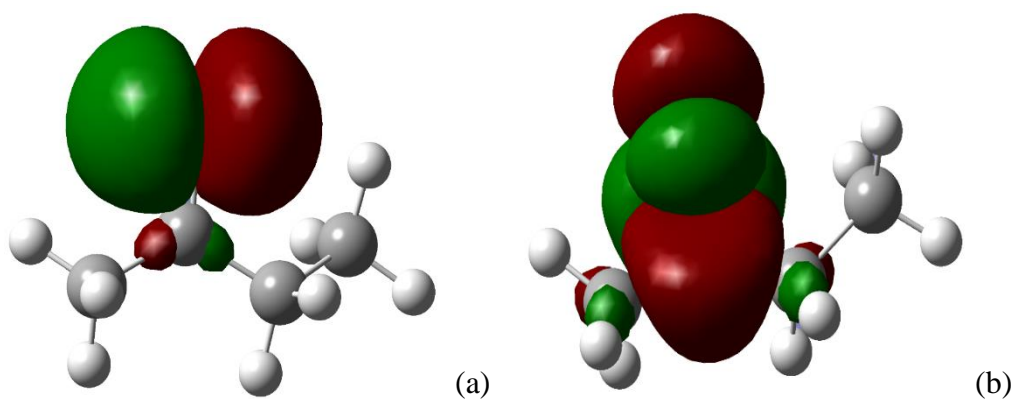


Figure.III.5:Orbitales moléculaire frontières de 2-butanone, (a) HOMO et (b) LUMO.

Les orbitales moléculaires frontières la plus haute occupée (HOMO) est localisée sur C2, O5 tandis que le plus basse vacante LUMO est localisée sur C1, C3, C2 et O5.

III.3.2.Effet de solvant sur la molécule de Butan-2,2-ène :**III.3.2.1.Effet de solvant sur les paramètres électroniques :**

Les tableaux III.5 et III.6 montrent les résultats obtenus de calcul des paramètres électroniques :

III.3.2.1.1.Effet de solvant sur les charges atomiques :

Tableau III.5: Charges atomiques (Mulliken) de butan-2,2-ène:

	Phase gazeuse	Eau	Méthanol	Ethanol	Chloroforme	Ether diéthylique	Benzène	Cyclohexane
C (1)	-0.466	-0.468	-0.468	-0.468	-0.468	-0.468	-0.467	-0.467
C (2)	0.310	0.296	0.296	0.297	0.299	0.300	0.303	0.303
C (3)	-0.146	-0.162	-0.161	-0.161	-0.159	-0.158	-0.155	-0.154
C (4)	-0.450	-0.457	-0.457	-0.457	-0.456	-0.456	-0.454	-0.454
O (5)	-0.615	-0.649	-0.648	-0.648	-0.642	-0.641	-0.633	-0.632
H (6)	0.157	0.167	0.167	0.167	0.165	0.165	0.162	0.162
H (7)	0.172	0.160	0.161	0.161	0.163	0.163	0.166	0.167
H (8)	0.157	0.167	0.167	0.167	0.165	0.165	0.162	0.162
H (9)	0.095	0.119	0.118	0.118	0.114	0.113	0.108	0.106
H (10)	0.139	0.147	0.146	0.146	0.145	0.145	0.143	0.143
H (11)	0.143	0.147	0.147	0.147	0.146	0.146	0.145	0.145
H (12)	0.143	0.147	0.147	0.147	0.146	0.146	0.145	0.145
H (13)	0.362	0.387	0.387	0.386	0.382	0.381	0.376	0.374

- Les charges atomiques obtenues dans la phase gazeuse et dans le solvant sont totalement différentes par l'effet de polarité de solvants. Toutes les charges sont diminuées dans les solvants par rapport à la phase gazeuse sauf les charges négative des atomes C1, C3, C4 et O5 et la charge positive de l'atome H6 augmentent avec l'augmentation de polarité des solvants. Cette augmentation est expliquée par le pouvoir ionisant de solvant polaire qui renforce la polarisation formés par les atomes cités précédemment.

III.3.2.1.2.Effet de solvant sur le moment dipolaire :

Tableau III.6 : Moment dipolaire de butan-2,2-ène (Debye)

	Phase gazeuse	Eau	Méthanol	Ethanol	Chloroforme	Ether diéthylique	Benzène	Cyclohexane
Moment dipolaire	1.1593	1.4974	1.4895	1.4853	1.4137	1.4043	1.3289	1.3098

- Le moment dipolaire de la molécule de butan-2,2-ène augmente de 0,1505 à 0,3381 D avec

l'augmentation de la polarité de solvant. En effet, le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle de tous les moments individuels. Plus le solvant est polaire avec un constant diélectrique élevé, plus la séparation des charges entre les atomes du soluté est grande. La polarisation des liaisons augmente et par conséquent les moments dipolaires de chaque liaison seraient plus élevée par la proportionnalité existante entre degré d'ionisation partielle de la liaison et le moment dipolaire comme l'indique la relation suivante:

$$\mu = \delta . e . d$$

où (δ) est le degré d'ionisation partielle de la liaison, (e) la charge élémentaire, (d) la longueur de la liaison, alors la somme de ces moments sera plus élevée avec l'élévation de polarité.

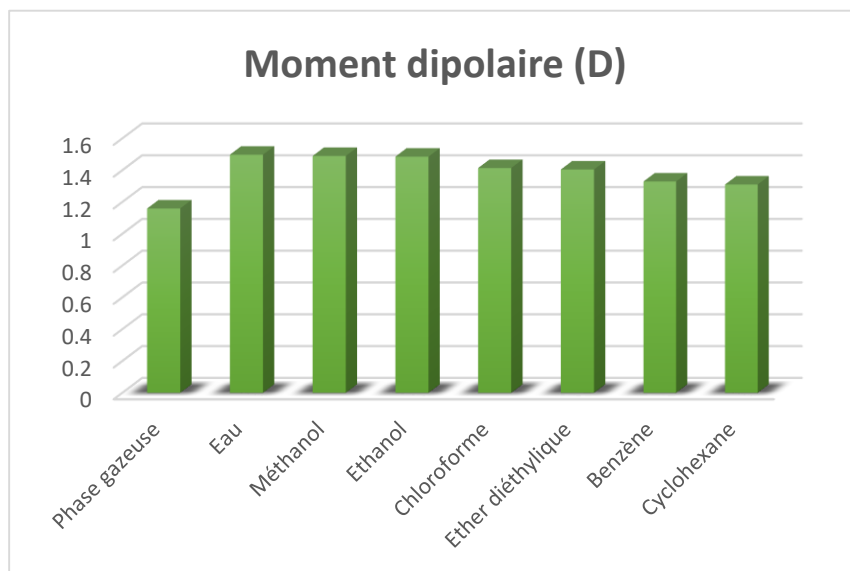


Figure.III.6 : Diagramme d'évolution de moment dipolaire de butan-2,2-énol avec la polarité de solvant.

III.3.2.2.Effet de solvant sur les paramètres énergétiques :

Tableau III.7 : Les paramètres énergétique de butan-2,2-énol en (ev) :

	Constante diélectrique	Energie de solvation (ev)	Energie total (ev)	Le gap énergétique (ev)
Phase gazeuse	-	-	-6323.40986	0.3166
Eau	78.5	-0.149916	-6323.559776	0.3167
Méthanol	32.7	-0.146947	-6323.556807	0.3167

Ethanol	24.5	-0.145361	-6323.555221	0.3167
Chloroforme	4.81	-0.117396	-6323.527256	0.3166
Ether diéthylique	4.34	-0.113632	-6323.523492	0.3166
Benzène	2.28	-0.081691	-6323.491551	0.3166
Cyclohexane	2.02	-0.073229	-6323.483089	0.3166

III.3.2.2.1. Effet de solvant sur l'énergie totale :

L'énergie totale de butan-2-ène-2-ol est diminuée dans les solvants par rapport à la phase gazeuse. Cette diminution devient importante par augmentation de polarité de solvant, elle est estimée par: 0.150, 0.147, 0.146, 0.118, 0.114, 0.082 et 0.074 eV dans l'eau, méthanol, éthanol, chloroforme, éther diéthylique, benzène et cyclohexane, respectivement.

Le constant diélectrique est une caractéristique de la polarité du solvant qui a le rôle d'empêcher les atomes du soluté de réagir, et de séparer les charges entre atomes, les liaisons sont donc moins fortes avec une énergie plus basse.

La diminution d'énergie totale traduit la stabilité du butan-2-ène-2-ol dans les solvants polaires.

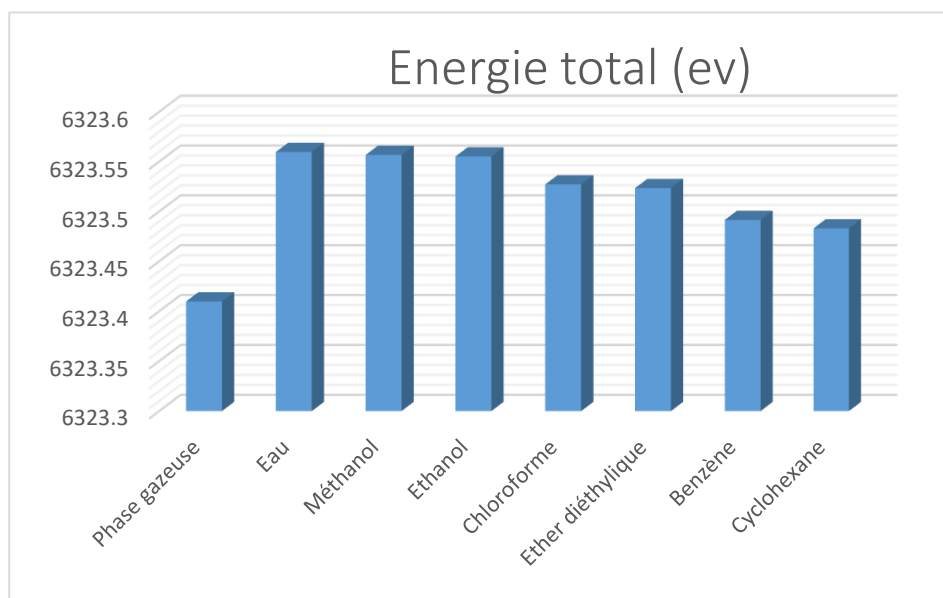


Figure.III.7: Diagramme d'évolution de l'énergie totale de butan-2,2-énol avec la polarité des solvants.

III.3.2.2.Effet de solvant sur le gap énergétique :

Le gap énergétique de butan-2-èn-2-ol augmente de 0.0001 ev dans les solvants polaires et ne subit aucun changement dans les solvants apolaire.

À l'état fondamental, la molécule de butan-2-èn-2-ol est considéré polaire, les deux électrons π sont localisés de façon dissymétrique par rapport aux deux atomes de carbone, les interactions entre le doublet non liant des solvants polaire et le butan-2-èn-2-ol stabilise son état excité. Le niveau de l'état excité π^* abaisse et par conséquence le gap énergétique diminue.

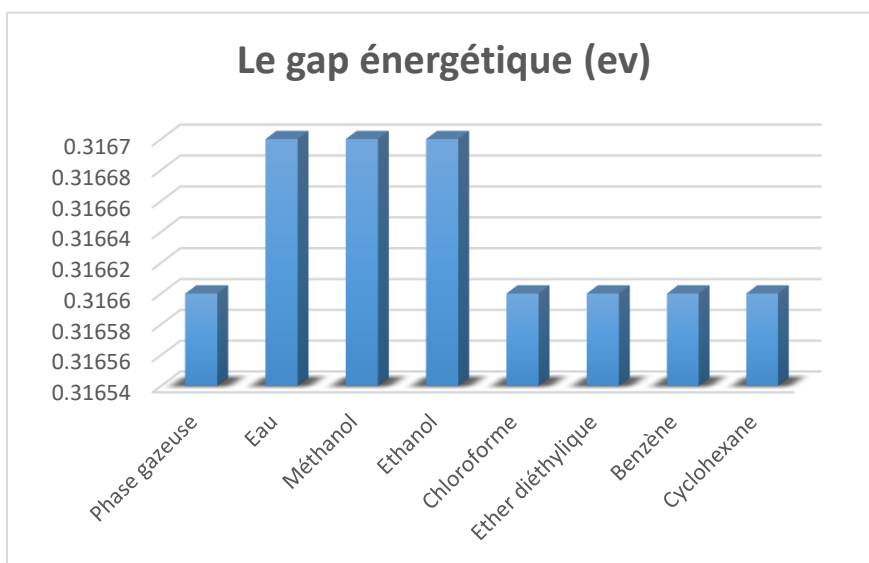


Figure.III.8: Etude de l'effet de solvant sur le gap énergétique de butan-2,2-énol.

III.3.2.3.Effet de solvant sur le spectre électronique d'absorption :

Tableau III.8 : Longueur d'onde d'absorption (λ), énergie d'excitation (E) et la force d'oscillation (f), de butan-2,2-énol dans la phase gazeuse et dans les solvants :

	L'état excité	Les Contributions majoritaire	Symétrie	E (ev)	λ (nm)	Force de l'oscillateur	Les transitions
Phase gazeuse	1	HOMO→LUMO+1 (80%)	Singlet-A	6.3240	196.05	0.70457	$n \rightarrow \pi^*$
	2	HOMO→LUMO (75%)	Singlet-A'	6.8866	180.04	0.69487	$\pi \rightarrow \pi^*$
Eau	1	HOMO→LUMO+1 (81%)	Singlet-A	6.7362	184.06	0.70237	$n \rightarrow \pi^*$
	2	HOMO→LUMO (76%)	Singlet-A'	6.8016	182.29	0.69782	$\pi \rightarrow \pi^*$
Méthanol	1	HOMO→LUMO+1 (81%)	Singlet-A	6.7286	184.27	0.70245	$n \rightarrow \pi^*$
	2	HOMO→LUMO (75%)	Singlet-A'	6.8022	182.27	0.69780	$\pi \rightarrow \pi^*$

Ethanol	1	HOMO→LUMO+1 (82%)	Singlet-A	6.7243	184.38	0.70251	$n \rightarrow \pi^*$
	2	HOMO→LUMO (75%)	Singlet-A'	6.7938	182.50	0.69789	$\pi \rightarrow \pi^*$
Chloroforme	1	HOMO→LUMO+1 (80%)	Singlet-A	6.6501	186.44	0.70319	$n \rightarrow \pi^*$
	2	HOMO→LUMO (75%)	Singlet-A'	6.7691	183.16	0.69798	$\pi \rightarrow \pi^*$
Ether diéthylique	1	HOMO→LUMO+1 (81%)	Singlet-A	6.6405	186.71	0.70325	$n \rightarrow \pi^*$
	2	HOMO→LUMO (75%)	Singlet-A'	6.7891	182.62	0.69770	$\pi \rightarrow \pi^*$
Benzène	1	HOMO→LUMO+1 (79%)	Singlet-A	6.5530	189.20	0.70382	$n \rightarrow \pi^*$
	2	HOMO→LUMO (74%)	Singlet-A'	6.7506	183.66	0.69791	$\pi \rightarrow \pi^*$
Cyclohexane	1	HOMO→LUMO+1 (80%)	Singlet-A	6.5299	189.87	0.70393	$n \rightarrow \pi^*$
	2	HOMO→LUMO (74%)	Singlet-A'	6.7633	183.32	0.69768	$\pi \rightarrow \pi^*$

- vu que la molécule de butan-2,2-ènol comporte un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres appartenant à un système insaturé, on peut observer deux types de transitions dans son spectre électronique d'absorption :

- transition de type $n \rightarrow \pi^*$ caractéristique du groupement carbonyle, correspond à la longueur d'onde $\lambda = 196.05$ nm dans la phase gazeuse, la bande d'absorption se déplace par un effet hypsochrome vers les faibles longueurs d'ondes avec augmentation de polarité de solvant, en stabilisant l'état fondamental et rend la transition électronique plus difficile d'énergie plus élevée à une longueur d'onde plus courte.

- transition de type $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristique du chromophore C=C, correspond à la longueur d'onde vers 180.04 nm dans la phase gazeuse. Dans le solvant, les bandes d'absorption se déplacent par un effet bathochrome avec augmentation de polarité de solvant. Ce déplacement est dû à la stabilisation de l'état excité par les solvants polaire, ce qui diminue l'énergie de transition et par conséquence augmentation de la longueur d'onde d'absorption.

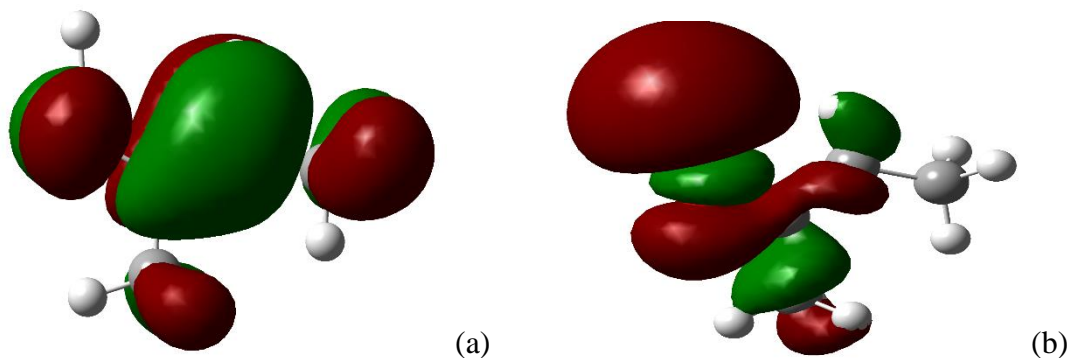


Figure.III.9 : Orbitales moléculaire frontières de butan-2,2-énol, (a) HOMO et (b) LUMO.

Les orbitales moléculaires frontières la plus haute occupée (HOMO) est localisée sur C1,C2,C3,C4,O5,H6,H8,H9,H11 et H12 tandis que le plus basse vacante LUMO est localisée sur C1,C2,C3,O5,H13,H9,H8,H7 et H6.

III.4. Etude expérimentale de l'effet de solvant sur l'équilibre céto-énoliques de méthyléthylcétone (MEC) :

III.4.1. Détails expérimentale :

Notre travail consiste en une étude spectroscopique sur un composé carbonyle le méthyléthylcétone, dans huit solvants de polarité différente. Les concentrations des échantillons étudiées sont tous à 10^{-4} mol/l, en utilisant le spectrophotomètre UV-VIS de model UVILINE 9400.

III.4.2. Etude des équilibres tautomères céto-énoliques de méthyléthylcétone (MEC) :

III.4.2.1. Etude structurale de méthyléthylcétone (MEC) :

Le 2-butanone ou méthyléthylcétone est un composé carbonyle dissymétrique qui contient deux substituants différents $R1=CH_3$ et $R2=CH_2CH_3$ ceci indique qu'une seule énolisation est possible $CH_3C(OH)=CHCH_3$. Les calculs B3LYP/6-311++G (d, p) et MP2/6-31+G (d, p) montrent que la forme énol, représentée dans le **Figure.III.10** est stabilisée par les liaisons hydrogène intramoléculaires (**Figure III.11a**).

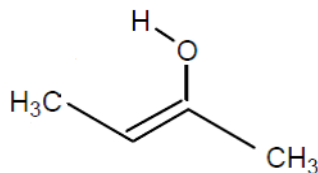
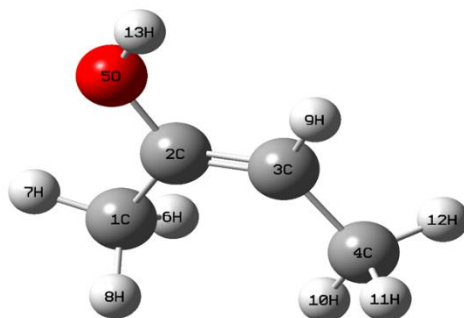
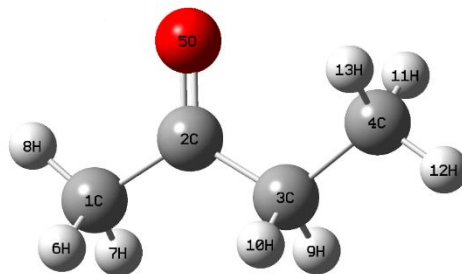


Figure.III.10 : le tautomère énol de méthyléthylcétone

Pour trouver toutes les conformations cétoniques possibles, la surface d'énergie potentielle a été balayée au niveau B3LYP/6-311++G (d, p). Les angles de torsion θ (O5C2C3C4) et θ (C4C3C2O5) ont été variés avec un pas de 20° et tous les autres paramètres ont été optimisés (voir la Figure 3b pour la numérotation des atomes). Le minimum global sur la surface d'énergie potentielle a été obtenu pour les valeurs suivantes : $\theta(\text{O5C2C3C4})=89.25^\circ$ et $\theta(\text{C4C3C2O5})=89.32^\circ$. La géométrie optimisée de butan-2-one, donnée dans la **Figure III.11b**. Une géométrie similaire a été obtenue par la méthode MP2/6-31+G (d,p).



(a) Le tautomère énol le plus stable de méthyléthylcétone



(b) Le tautomère céto le plus stable de méthyléthylcétone

Figure III.11: Les géométries B3LYP/6-311++G (d, p) optimisées des tautomères énol et céto de méthyléthylcétone

III.4.2.2. Etude de l'effet de solvants sur le déplacement de l'équilibre céto-énol de méthyléthylcétone (MEC) :

Les résultats expérimentaux montrent qu'en présence de solvants polaires, MEC existe sous forme d'un mélange de deux tautomères céto et énol [20]. La constante d'équilibre $K_T = [\text{énol}]/[\text{céto}] = 1.04$ mesurée dans l'éthanol montre une forte préférence pour la forme cétonique. Cependant, dans les solvants non polaires et dans la phase gazeuse, le tautomère énol est prédominant (75% dans n-hexane par exemple) [21-23].

A partir des résultats expérimentaux donnés dans le **Tableau III.9**, on peut conclure que les formes céto/énol du composé MEC sont à la fois présentes en solution avec des proportions mesurables. On note que la forme énolique est plus en plus favorisée en phase gazeuse et dans les solvants non polaires tel que l'hexane; tandis que la forme cétonique est majoritaire dans l'éthanol et dans l'éther diéthylique considérés comme milieux polaires.

Tableau III.9 : Variation des constantes d'équilibre expérimentales K_T de en fonction du solvant.

Medium	Gaz ($\epsilon=1$)	Benzene ($\epsilon=2.25$)	Ethanol ($\epsilon=24.55$)	Ether diéthylique ($\epsilon=4.34$)
Enol (%)/céto (%)	98.9/1.1	95.5/4.5	51.1/48.9	45.3/54.7
$K_T = [\text{énol}]/[\text{céto}]$	89.90	21.22	1.04	0.83

Afin de mettre en évidence les effets de solvant sur l'équilibre tautomère céto-énolique, nous avons considéré dans notre étude divers milieux avec des constantes diélectriques variant de $\epsilon=1$ (phase gazeuse) à $\epsilon=78.39$ (eau). Le modèle de solvation PCM a été utilisé aux niveaux de la théorie B3LYP/6-311++G(d,p) et MP2/6-31+G(d,p). Les résultats sont récapitulés dans le Tableau III.10.

Tableau III.10 : Les grandeurs thermodynamiques ΔS_T (cal/mol. K^{-1}), $T\Delta S_T$ (kcal/mol), ΔH_T (kcal/mol), ΔG_T (kcal/mol) et la constante K_T de l'équilibre céto-énol de butan-2-one calculées par la méthode B3LYP/6-311++G(d,p) et MP2/6-31+G(d,p) (entre parenthèses) dans divers solvants

	Gaz ($\epsilon=1$)	Chloroforme ($\epsilon=4.90$)	Méthanol ($\epsilon=32.70$)	Eau ($\epsilon=78.39$)
Butan-2-one				
ΔS_T	-232.430(-231.654)	-232.436 (-231.655)	-232.438 (-231.656)	-232.438(-231.657)
$T\Delta S_T$	-69.299(-69.067)	-69.300(-69.067)	-69.301(-69.068)	-69.301(-69.068)
ΔH_T	-232.429(-231.647)	-232.430 (-231.648)	-232.431 (-231.649)	-232.431(-231.649)
ΔG_{aT}	-163.13(-162.58)	-163.13(-162.581)	-163.131(-162.581)	-163.131(-162.581)

ΔG°_{bT}	-232.465 (-231.685)	-232.465 (-231.686)	-232.467 (-231.687)	-232.467(-231.687)
K_T	1.098(1.097)	1.098(1.097)	1.099(1.098)	1.099(1.098)

^a calculée à partir de la formule $\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T\Delta S^{\circ}_T$

^b calculée à partir du cycle thermodynamique (Eq. (2))(Voir p : 69).

Les énergies libres de Gibbs B3LYP presque constant en phase gazeuse ($\epsilon=1$) a -163.13 kcal/mol en phase aqueuse ($\epsilon=78.39$) (voir le Tableau III.10). Les mêmes tendances ont été obtenues avec les calculs MP2 de l'énergie libre. En effet, les enthalpies MP2 varient de - 0.001 en phase gazeuse jusqu'à -231.649 kcal/mol dans l'eau. Les constantes tautomères calculées K_T (Tableau III.10) constant en passant de la phase gazeuse à la phase aqueuse. L'augmentation de la polarité du solvant est donc accompagnée par un accroissement du pourcentage du tautomère céto. En conclusion, les énergies libres de Gibbs calculées (B3LYP et MP2) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux qui stipulent que la forme cétonique est favorisée dans les solvants polaires tandis que la forme énol est favorisée dans des milieux non polaires.

III.4.3. Effet de solvant sur le spectre électronique d'absorption de méthyléthylcétone :

Les longueurs d'onde d'absorption maximale expérimentale (λ) correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau. III.11: Les longueurs d'onde d'absorption maximale expérimentale de méthyléthylcétone dans les solvants.

Solvants	λ (nm)
Phase gazeuse	–
Eau	266,6
Méthanol	272,3
Ethanol	272,3
Chloroforme	276,1
Ether diéthylique	277,5
Benzène	282,0
Cyclohexane	288,9

Dans le cas de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$, les états excités sont plus polaires que l'état fondamental et les interactions dipôle-dipôle avec les molécules solvants réduisent l'énergie de l'état excité plus que celle de l'état fondamental. Par conséquent, un solvant polaire diminue l'énergie de transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et l'absorption maximale révèle un changement hypsochromique variant de $\sim 2-6$ nm en allant de solvant apolaire au solvant polaire.

On peut observer cet effet dans l'allure des spectres dans la Figure.III.12.

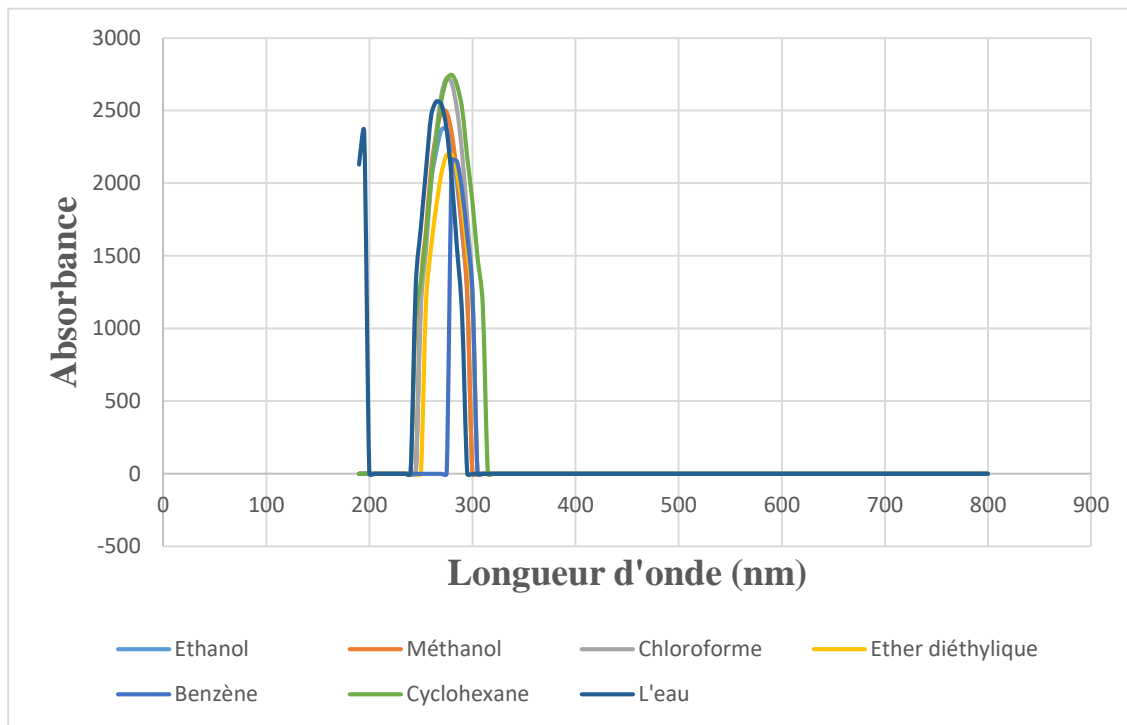


Figure.III.12: Spectres d'absorption rassemblés de méthyléthylcétone dans sept solvants de polarités différentes.

Références bibliographiques:

- [1] F. De Proft, P. Geerlings, Conceptual and computational DFT in the study of aromaticity, *Chem. Rev.* 101, 1451–1464, (2001).
- [2] N. Lévy, Solvation des macromolécules complexes : une approche fonctionnelle de l'équation de Poisson-Boltzmann. Thèse de Doctorat, Université d'Evry Val d'Essonne, (2002).
- [3] Zhou R. "Free energy landscape of protein folding in water: explicit vs. implicit solvent". *Proteins* 53(2): 148–61, november (2003).
- [4] (a) J. M. B. Smith, J. March, "March's Advanced Organic Chemistry", Sixth ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007.
- (b) F. A. Carey, R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry", Plenum Press, New York, 1993.
- [5] (a) S. Patai, "The Chemistry of the C=O group", Wiley, London, 1966.
- (b) Z. Rappoport, "The Chemistry of Enols", Wiley, New York, 1990.
- [6] (a) A. Kresge, *J. Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 275.
- (b) M. Karelson, U. Maran, A. R. Katritzky, *Tetrahedron* 52 (1996) 11325.
- (c) Z. Rappoport, J. Frey, M. Sigalov, E. Rochlin, *Pure Appl. Chem.* 69 (1997) 1933.
- (d) A. Fontana, P. De Maria, G. Siani, M. Pierini, S. Cerritelli, R. Ballini, *Eur. J. Org. Chem.* 65 (2000) 1637.
- (e) E. Iglesias, *Curr. Org. Chem.* 8 (2004) 1.
- [7] L. Claisen, *Liebigs Ann. Chem.* 291 (1896) 25.
- [8] C. Reichard, "solvents and solvents effects in organic chemistry", VCH publishers Weinheim, 1988.
- [9] HyperChem (Molecular Modeling System) Hypercube, Inc., 1115 NW, 4th Street, Gainesville, FL 32601, USA, (2008).
- [10] (a) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J.

Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian 03, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
(b) Frisch, A; Frisch, M.; Trucks, G. W. Gaussian 03 User's Reference; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, **2003**.

[11] C. Moller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (**1934**) 681.

[12] (a) W. Koch, Max C.A. Holthausen, "Chemist's Guide to Density Functional Theory", Wiley, VCH, Weinheim, Germany, **2001**.

(b) A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98, (**1993**) 5648.

(c) A.D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38 (**1988**) 3098. (d) C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785 (**1988**).

(d) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* 157 (**1989**) 200.

[13] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 55 (**1981**) 117.

[14] S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* 65 (**1982**) 239.

[15] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* 94 (**1994**) 2027.

[16] V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* 107 (**1997**) 3210.

[17] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* 102 (**1998**) 1995.

[18] J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, I. Tunon, *J. Comput. Chem.* 15 (**1994**) 1127.

[19] M. Cossi, B. Mennucci, R. Cammi, *J. Comput. Chem.* 17 (**1996**) 57.

[20] R. Schreck, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (**1949**) 1881.

[21] P. Vogel, "Chimie Organique, Methodes et Modeles", universite DeBoeck, **1998**.

[22] G. Cook and M.P. Feltman, *J. Chem. Ed.* 84 (**2007**) 1827.

[23] P. Umnahanant, J.S. Chickos, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (**2005**) 1720.

Conclusion générale

Conclusion générale:

La chimie informatique requiert la prise en compte des effets de solvant sur les propriétés moléculaires.

Les propriétés d'une molécule peuvent changer considérablement lorsqu'elle passe de l'état isolé à une solution, les variations de ces propriétés sont principalement dues à des interactions électrostatiques impliquant un grand nombre de molécules de solvants.

Ce travail nous permis de comprendre l'effet de solvant sur les composés carbonylés par l'étude de cet effet sur les paramètres géométriques, électroniques et énergétiques de méthyléthylcétone.

L'analyse des résultats de calcul des paramètres géométriques de butan-2-one et butan-2,2-énol dans le solvant par rapport à la phase gazeuse montre des changements de ces paramètres ce qui indique la déformation de leurs structures dans les solvants.

Bien que les interactions soluté-solvant soient substantielles, l'effet d'un solvant non polaire ou seulement légèrement polaire sur la géométrie moléculaire est généralement faible.

L'effet du solvant sur les spectres résultants des transitions électroniques, dépend principalement du chromophore et de la nature de la transition. Les transitions électroniques qui nous intéressent sont $\pi \rightarrow \pi^*$, et $n \rightarrow \pi^*$.

La transition la plus probable semble impliquer la promotion d'un électron de l'orbital moléculaire occupé le plus élevé (HOMO) à l'orbital moléculaire inoccupé le plus bas (LUMO), néanmoins d'autres transitions peuvent être observées, donnant plusieurs bandes d'absorption dans le spectre.

Lorsqu'on a mesuré les spectres d'absorption dans des solvants de polarité différente, on a constaté que les positions, les intensités et les formes des bandes d'absorption sont toujours modifiées par ces solvants.

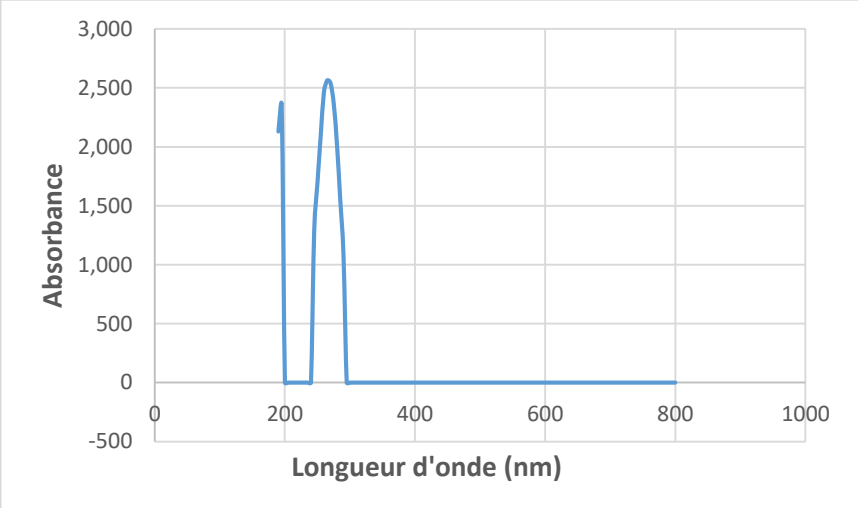
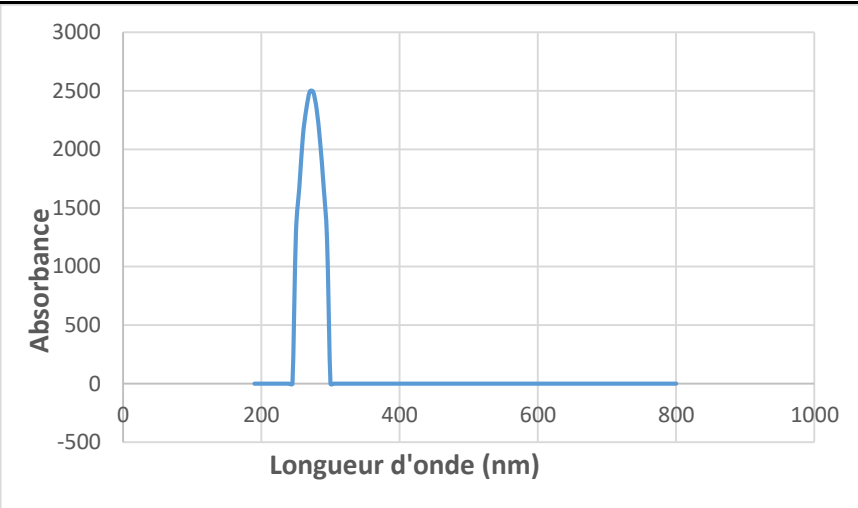
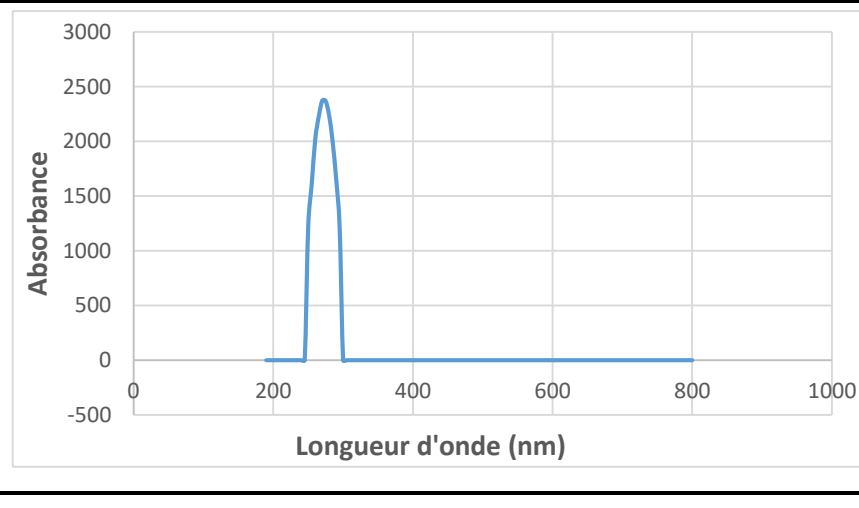
Les calculs de la variation de l'enthalpie libre montrent que l'équilibre de céto-énol du composé MEC est déplacé vers le tautomère énolique dans les solvants apolaires; aussi les mêmes du composé est déplacé vers le tautomère cétonique dans les solvants polaires. Ces tendances sont en bon accord avec des résultats expérimentaux. Nos calculs révèlent également que le terme entropique dans le calcul

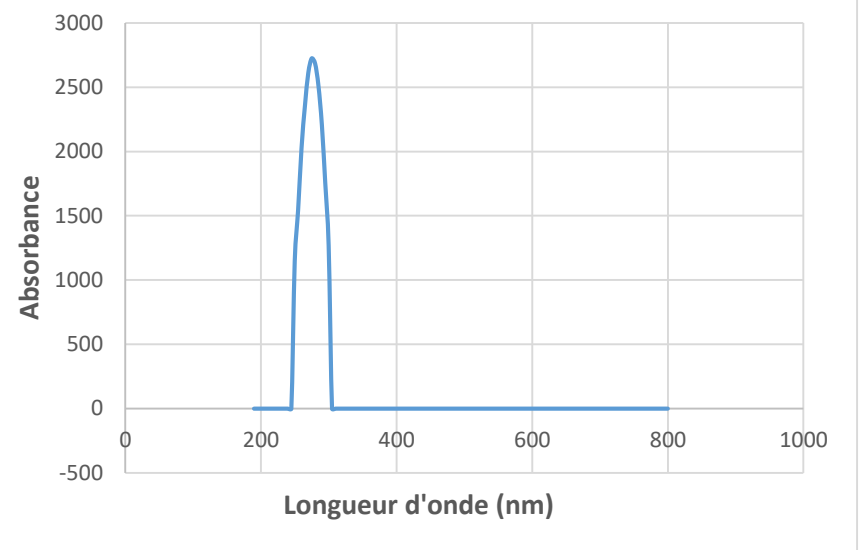
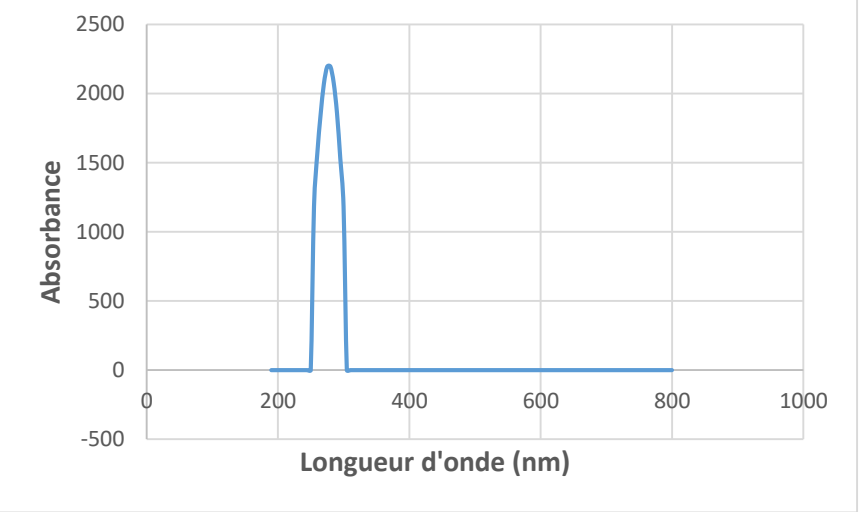
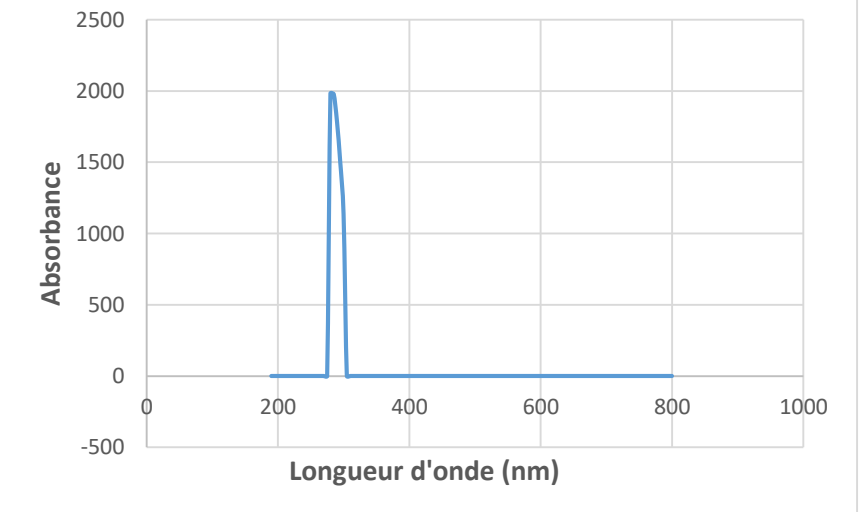
Conclusion générale

de la variation l'énergie libre de Gibbs de l'équilibre de MEC est minime et par conséquent le terme enthalpique est prédominante dans la détermination de la constante d'équilibre. Les solvants polaires qui peuvent former des liaisons hydrogène ont tendance à interagir électrostatiquement avec divers chromophores.

Annexe A :

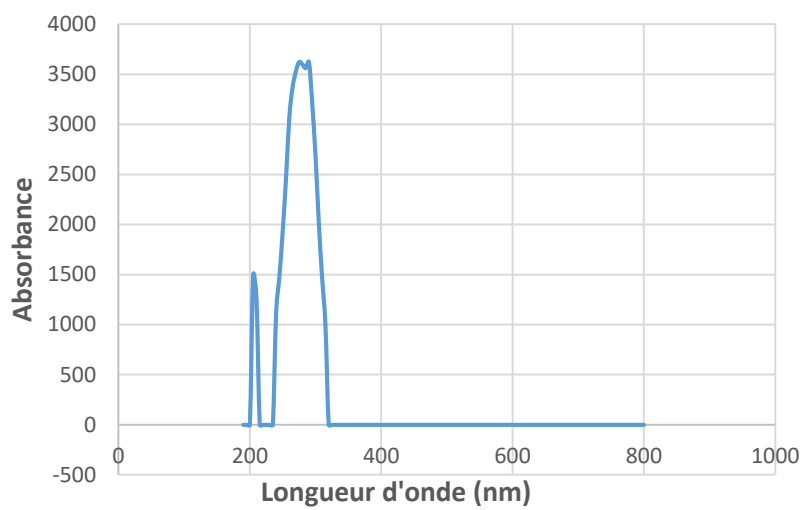
Spectres électronique d'absorption (spectrophotomètre UV-VIS)

Composé	Solvant	Spectre
2-Butanone	Eau	
	Méthanol	
	Ethanol	

	Chloroforme	 <p>Absorbance vs. Longueur d'onde (nm) for Chloroforme. The x-axis ranges from 0 to 1000 nm, and the y-axis ranges from -500 to 3000. A single sharp peak is observed at approximately 270 nm with a maximum absorbance of about 2700.</p>
2-Butanone	Ether diéthylique	 <p>Absorbance vs. Longueur d'onde (nm) for Ether diéthylique. The x-axis ranges from 0 to 1000 nm, and the y-axis ranges from -500 to 2500. A single sharp peak is observed at approximately 270 nm with a maximum absorbance of about 2200.</p>
	Benzène	 <p>Absorbance vs. Longueur d'onde (nm) for Benzène. The x-axis ranges from 0 to 1000 nm, and the y-axis ranges from -500 to 2500. A single sharp peak is observed at approximately 270 nm with a maximum absorbance of about 2000.</p>

2-Butanone

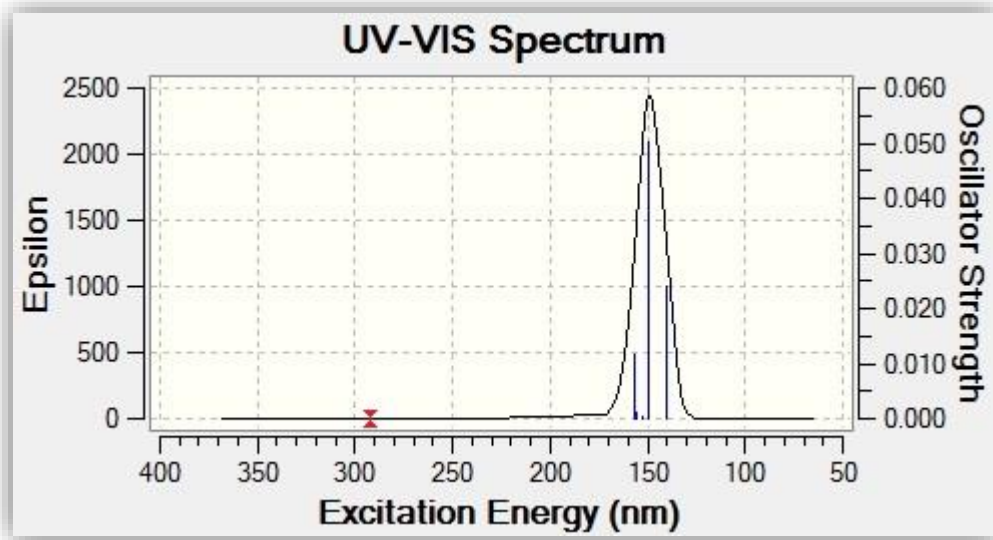
Cyclohexane



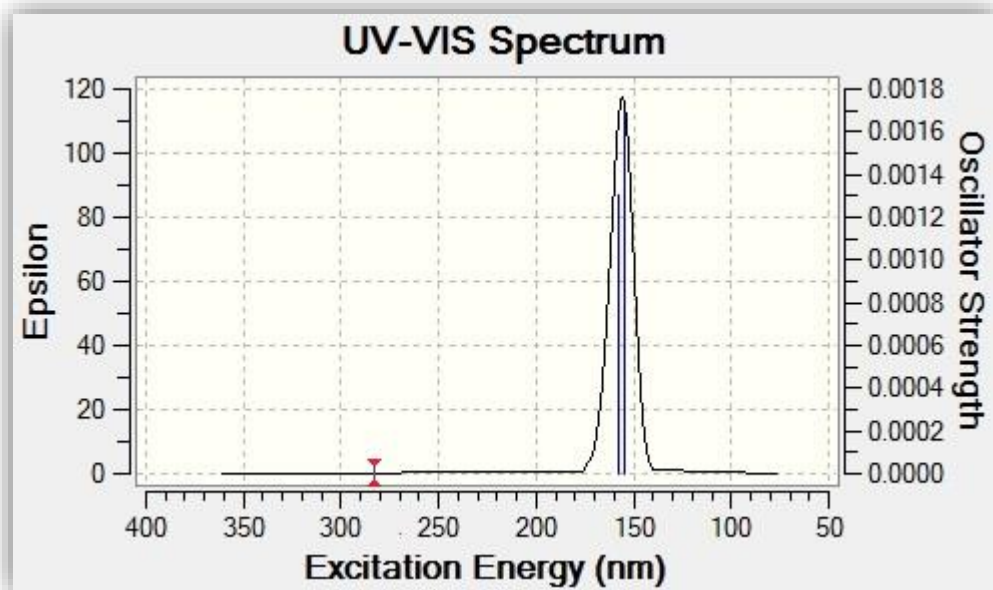
Annexe B :

Spectres électronique d'absorption (GaussView 5.0)

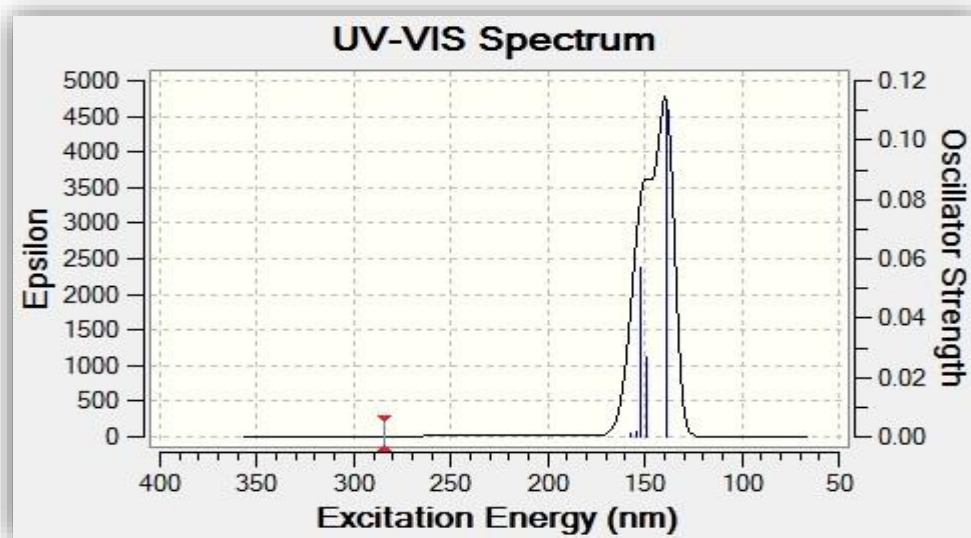
Spectres du molécule de 2-Butanone :



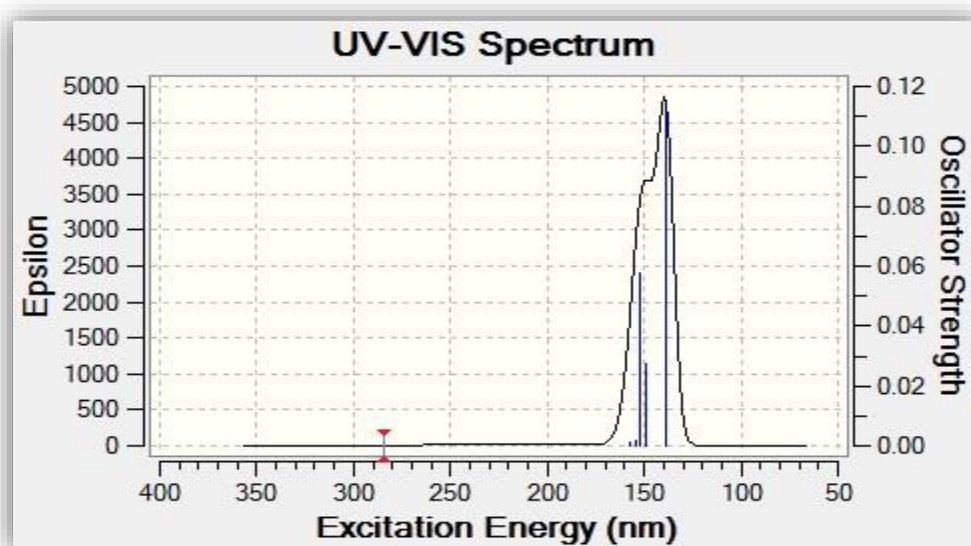
Phase gazeuse



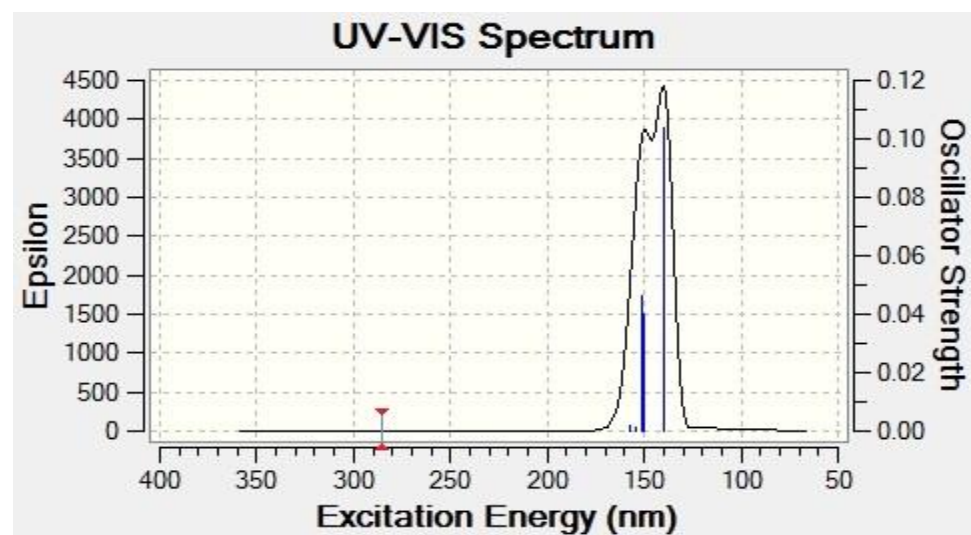
Eau



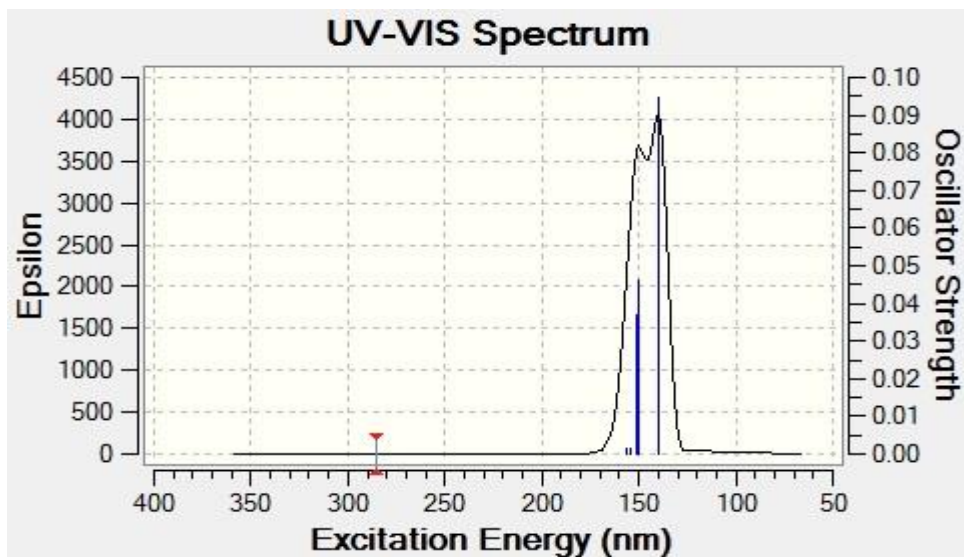
Méthanol



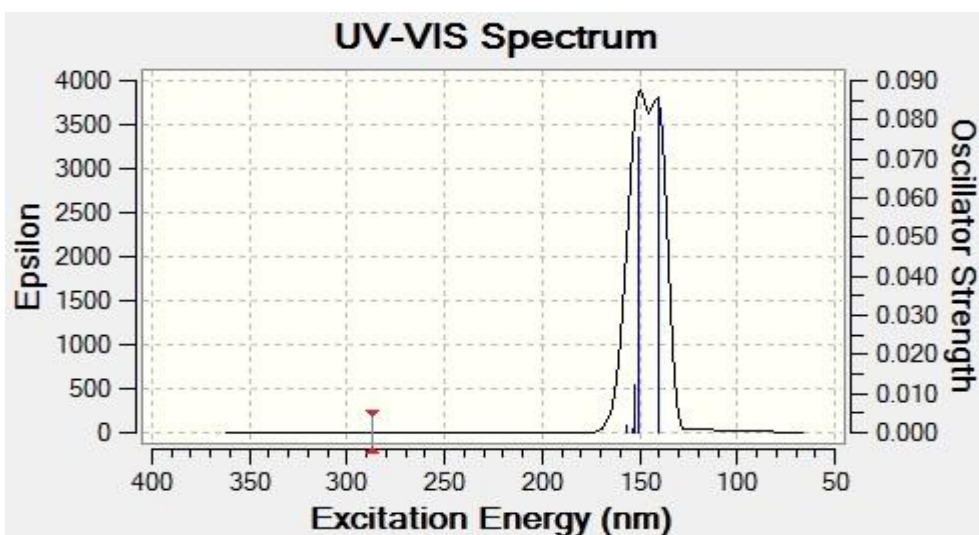
Ethanol



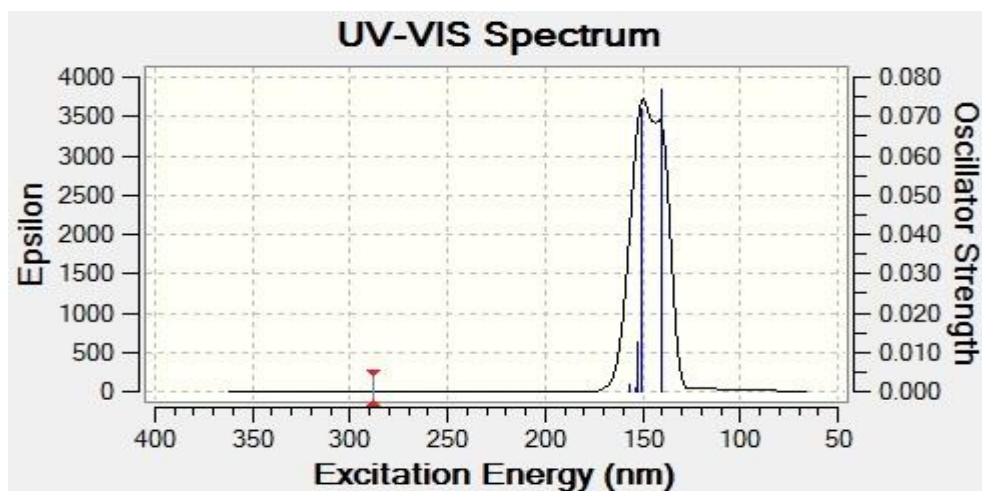
Chloroforme



Ether diéthylique

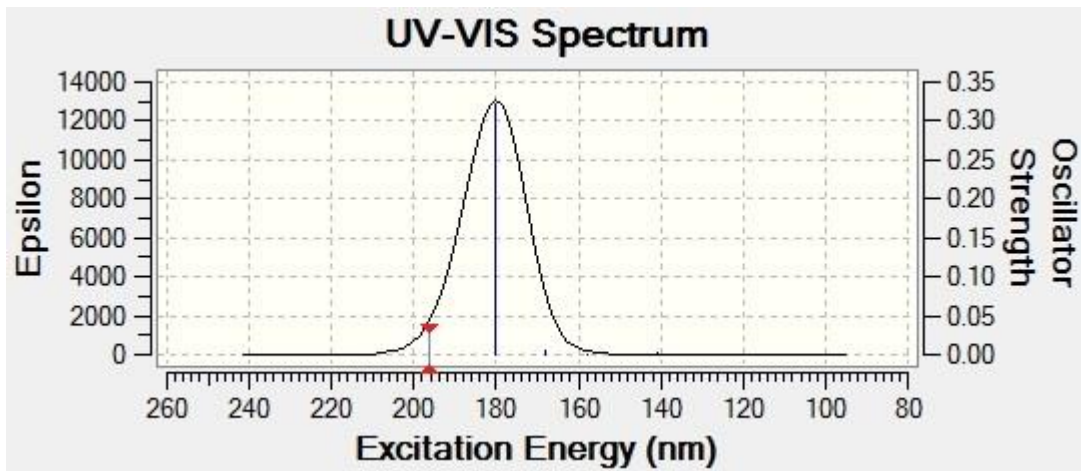


Benzène

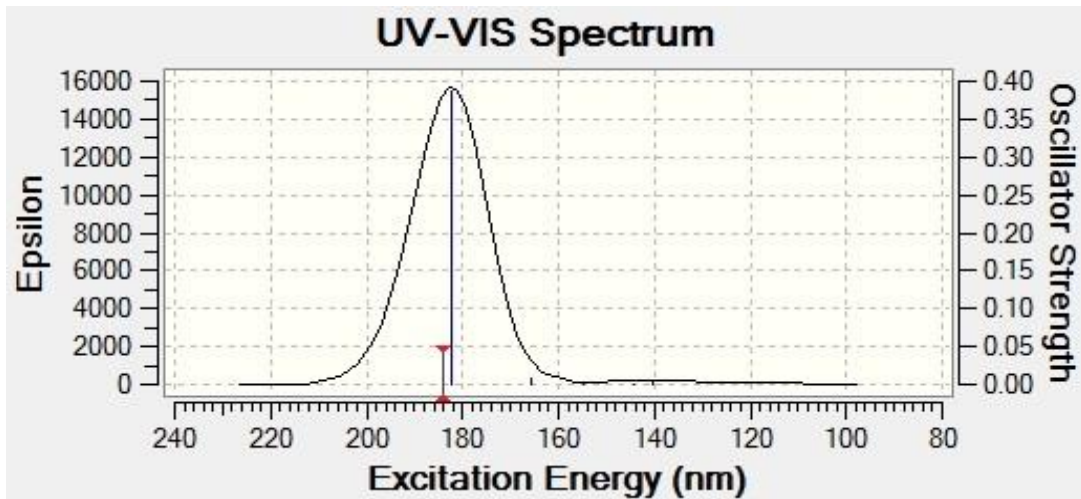


Cyclohexane

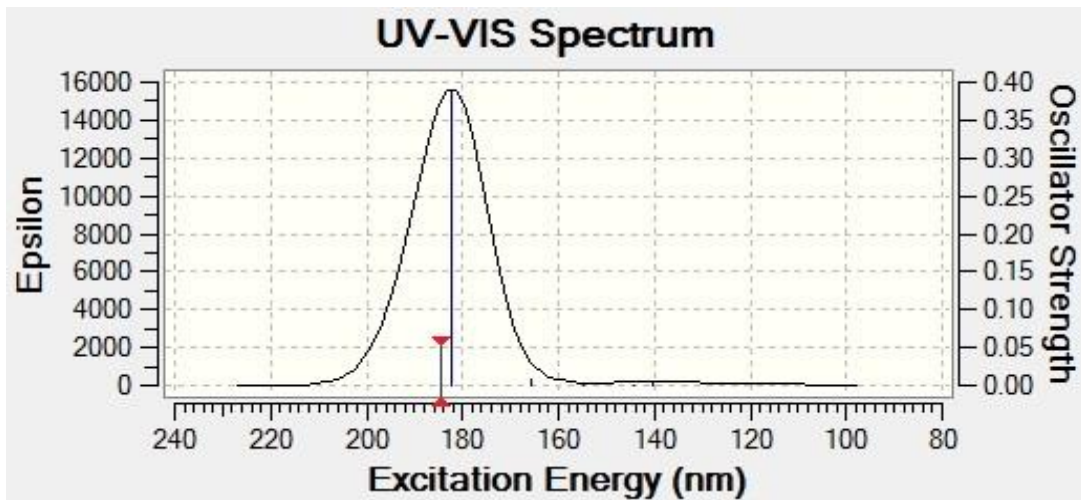
Spectres du molécule de Butan-2,2-ènol :



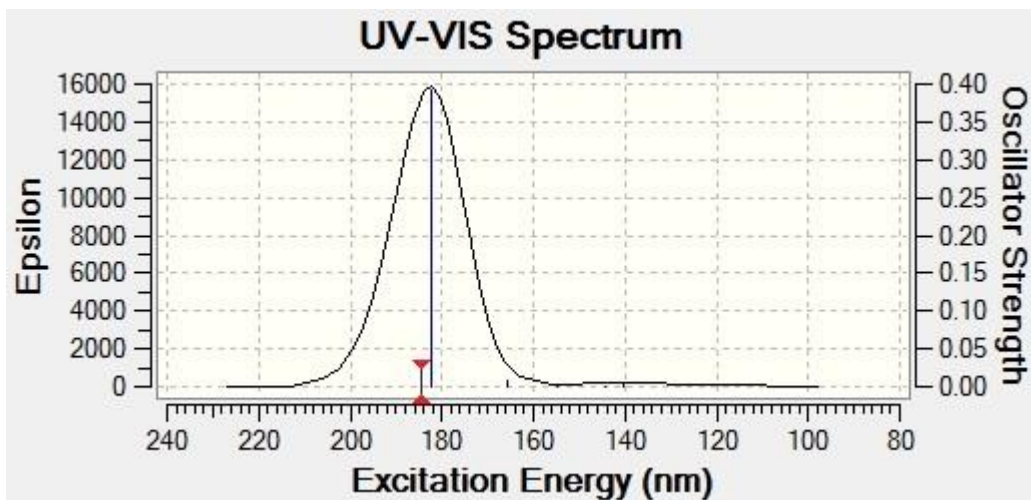
Phase gazeuse



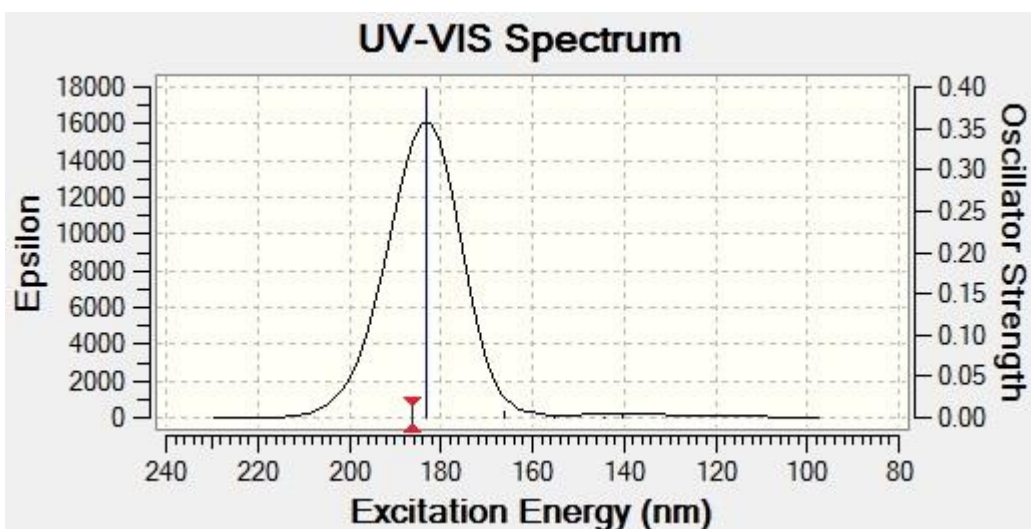
Eau



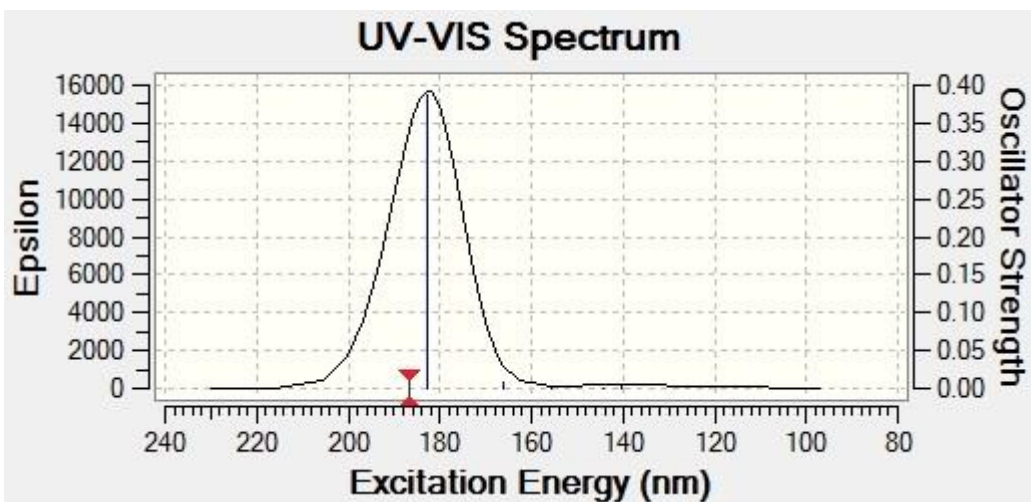
Méthanol



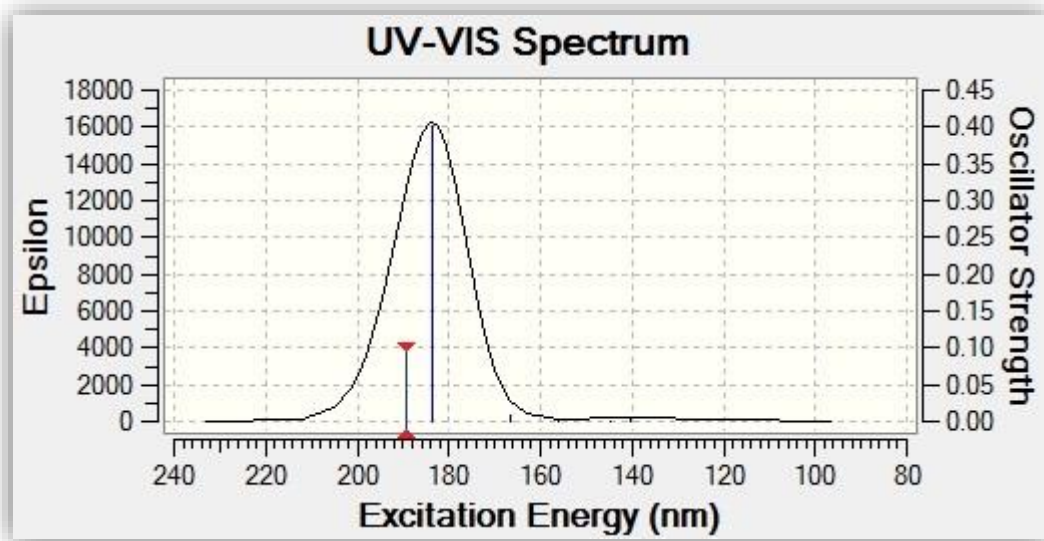
Ethanol



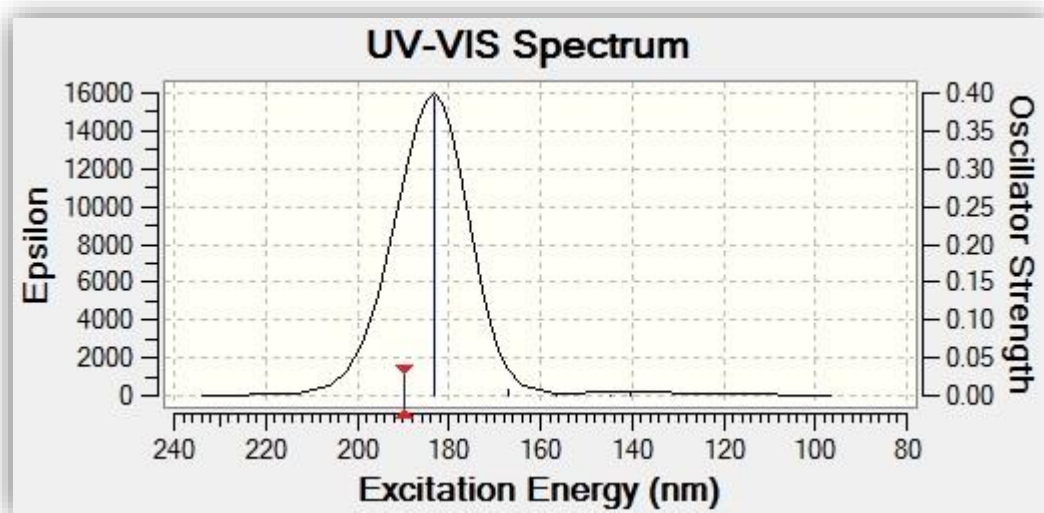
Chloroforme



Ether diéthylique



Benzène



Cyclohexane

ملخص

الهدف الرئيسي من العمل المقدم في هذه الرسالة هو دراسة النمذجة الجزيئية لتوازن كيتو-إنول لجزء ميثيل إيثيل كيتون (MEK) في مذيبات مختلفة، وهي: الماء، والميثانول، والإيثانول، والإيثر، والبنزين، والهكسان الحلقي. ينقسم هذا العمل الي قسمين:

- جزء تجريبي هو دراسة تأثير المذيب على أطيايف امتصاص UV-Vis لجزء MEK في المذيبات المذكورة أعلاه.
- الجزء الثاني يتضمن دراسة عن طريق النمذجة الجزيئية لتوازن الكيتو-إينوليك MEK في المذيبات المختلفة. تستند هذه الدراسة الي استخدام طرق TD-DFT / B3LYP / 6-31G و MP2 / 6-31+G (d,p).

الكلمات المفتاحية: تأثيرات المذيبات؛ توازن كيتو إنوليك؛ الأشعة فوق البنفسجية فيس؛ النمذجة الجزيئية؛ TD-DFT

Résumé

L'objectif principal de travail présenté dans ce mémoire est l'étude par modélisation moléculaire de l'équilibre céto-énolique de la molécule méthyléthylcétone (MEC) dans différents solvants à savoir : eau, méthanol, éthanol, éther, benzène et cyclohexane.

Ce travail est scindé en deux parties :

- Une partie expérimentale est l'étude de l'effet de solvant sur les spectres d'absorption UV-Vis de la molécule MEC dans les solvants cités précédemment.
- La deuxième partie comporte une étude par modélisation moléculaire de l'équilibre céto-énolique de MEC dans les différents solvants. Cette étude basée sur l'utilisation des méthodes TD-DFT / B3LYP/6-31G et MP2/6-31+G (d,p).

Mots-Clés : Effets de solvant ; Equilibre céto-énolique ; UV-Vis ; Modélisation moléculaire ; TD-DFT

Abstract

The main objective of the work presented in this thesis is the study by molecular modeling of the keto-enolic balance of the methyl ethyl ketone (MEK) molecule in different solvents, namely: water, methanol, ethanol, ether, benzene and cyclohexane.

This work is split into two parts:

- An experimental part is the study of the solvent effect on the UV-Vis absorption spectra of the MEK molecule in the solvents mentioned above.
- The second part includes a study by molecular modeling of the keto-enolic balance of MEK in different solvents. This study based on the use of the TD-DFT / B3LYP / 6-31G and MP2 / 6-31+G (d,p) methods.

Keywords: Solvent effects; Keto-Enol equilibrium ; UV-Vis ; Molecular modeling ; TD-DFT