

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة سعيدة د. مولاي الطاهر

Université de Saida Dr MOULAY Tahar



كلية العلوم و التكنولوجيا

Faculté des Sciences et technologie

قسم الفيزياء و الكيمياء

Département de Physique et chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Physique

Spécialité : Rayonnements

Thème

Propriétés liminaire et non liminaires de NTF

Présenté par :

■ Mr : KAFI FATNA HAYET

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Président

Mr. korti

Pr Université UMTS

Examineur

Mme. YAHIA CHERIF Fatima


MCA Université UMTS

Rapporteur

Mr. BENHALIMA Nadia

Pr Université UMTS

Année universitaire 2024/2025



*C'est avec une grande joie que je dédie ce
modeste mémoire, à tous mes proches*

 *À tous les membres de ma famille
sans aucune exception.*

 *À MON MARI*

 *À tous ceux ou celles qui me sont
chers*

*J'espère que vous retrouvez dans la dédicace
de ce travail, le témoignage de mes sentiments
les plus sincères.*



*Je remercie tout d'abord **ALLAH** qui m'a donnée la force et la patience d'accomplir ce modeste travail*

*En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Madame **BENHALIMA Nadia** Professeure à l'université de Saida pour sa disponibilité, sa patience, ses précieux conseils et son aide qui ont contribué à orienter et à réaliser notre recherche et notre réflexion durant toute la période du travail*

Je tiens à remercier Monsieur Professeure à université de Saida., qui m'a honoré en acceptant de présider le jury de ce mémoire

*Je tiens aussi à remercier les membres de jury Madame **WATIA CHERIF Fatima** maître de conférences A à l'université de Saida pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des professeurs qui m'ont enseigné durant tout mon parcours universitaire.

Enfin, Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
<i>Chapitre I : Concepts théoriques</i>	<i>2</i>
<i>I.1. Concepts théoriques</i>	<i>3</i>
<i>I.1.2. Equation de Schrödinger</i>	<i>4</i>
<i>I.1.2. Equation de Schrödinger</i>	<i>4</i>
<i>I.1.3. Approximation de Born–Oppenheimer (adiabatique)</i>	<i>5</i>
<i>I.1.4. Approximation Hartree (des électrons libres)</i>	<i>6</i>
<i>I.1.5. Approximation Hartree–Fock</i>	<i>7</i>
<i>I.1.6. Minimisation de l'énergie</i>	<i>8</i>
<i>I.1.7. Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)</i>	<i>9</i>
<i>I.1.8. Approximation de la densité locale (LDA)</i>	<i>13</i>
<i>I.1.9. Schéma de paramétrisation de la LSDA</i>	<i>14</i>
<i>I.1.10. Approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	<i>15</i>
<i>I.1.11. Fonctionnelles hybrides</i>	<i>15</i>
<i>I.1.12. Base 6–311+G (d, p)</i>	<i>15</i>
<i>I.1.13. Succès et limites de la DFT</i>	<i>16</i>
<i>I.2. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge</i>	<i>16</i>
<i>I.2.1. Introduction</i>	<i>16</i>
<i>I.2.2. Vibration dans les molécules poly-atomiques</i>	<i>18</i>
<i>I.2.3. Modes de vibrations moléculaires</i>	<i>18</i>
<i>I.2.4. Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration</i>	<i>19</i>
<i>I.2.5. Différentes zones du spectre en infrarouge</i>	<i>19</i>
<i>I.2.6. Calcul analytique des spectres IR</i>	<i>20</i>
<i>chapitre II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du nicotinium trifluoroacetate</i>	<i>21</i>
<i>II.1. Introduction</i>	<i>22</i>
<i>II.2. Domaines d'application</i>	<i>22</i>
<i>II.2. 1. Activités biologiques</i>	<i>22</i>
<i>II.2.2. Activité optique non linéaire</i>	<i>23</i>
<i>II.3. Géométrie moléculaire de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)</i>	<i>24</i>
<i>II.3.1. Liaison hydrogène</i>	<i>27</i>
<i>II.4. Spectroscopie infrarouge</i>	<i>28</i>
<i>II.4. 1. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge</i>	<i>28</i>
<i>II.4. 2. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge de NTF</i>	<i>28</i>
<i>Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du nicotinium trifluoroacetate</i>	<i>33</i>

<i>III. Propriétés électroniques moléculaires</i>	<i>34</i>
<i>III.1.Orbitales moléculaires frontières (FMO)</i>	<i>35</i>
<i>III.2.Indices de réactivité globaux</i>	<i>36</i>
<i>III.3.Propriétés optiques non linéaires</i>	<i>37</i>
<i>III.4. Potentiel électrostatique</i>	<i>42</i>
<i>III.5. Etude de la distribution de charge</i>	<i>43</i>
<i>III.6. Analyse de gradient de densité réduite</i>	<i>45</i>
<i>Conclusion générale</i>	<i>47</i>
<i>Bibliographies</i>	<i>48</i>

Liste des Figures

<i>Figure I.1 Vibration d'élongation symétrique et asymétrique</i>	17
<i>Figure I.2 Vibration angulaire dans le plan</i>	18
<i>Figure I.3 Vibration angulaire hors du plan</i>	18
<i>Figure I.4 Différentes zones du spectre infrarouge</i>	19
<i>Figure II.1 Unités asymétriques de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)</i>	22
<i>Figure II. 2 Structure cristalline de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF) obtenue: (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (B3LYP/6-311+G (d, p))</i>	24
<i>Figure II.3 Représentation des valeurs des distances interatomiques de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF) obtenus par DFT/B3LYP/6-311+G (d, p)</i>	25
<i>Figure II.4 Spectres infrarouges théorique de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)</i>	29
<i>Figure. III.1 Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)</i>	35
<i>Figure III.2 L'intensité HRS en fonction de l'angle de polarisation à 1064 nm obtenue avec B3LYP sur la base du set de base 6-311+G (d,p).</i>	41
<i>Figure III.3 Carte du potentiel électrostatique moléculaire de la NTF</i>	43
<i>Figure III.4. Histogramme des charges atomiques du NTF</i>	46
<i>Figure III.3 Analyse du gradient de densité réduite montrant les interactions faibles et fortes.</i>	43
<i>Figure III.4 Analyse du gradient de densité réduite montrant les interactions faibles et fortes.</i>	46

Liste des Tableaux

<i>Tableau I.1 Quelques exemples de modes de vibrations avec les fréquences correspondantes</i>	20
<i>Tableau II.1 Distances (en Angström), angles de liaison (en degrés), angles dièdres (en degrés) théoriques (DFT/B3LYP/6-311+G (d, p)) et expérimentales (DRX) de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)</i>	24
<i>Tableau. II.2 Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)</i>	24
<i>Tableau III.1 Indices globaux de réactivité en (eV) de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF), calculé par la fonctionnelle B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d, p)</i>	37
<i>Tableau III.2 Moment dipolaire μ in (D) , polarisabilité $\alpha \times 10^{-24}$ in (esu), anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha \times 10^{-24}$ in (esu), hyperpolarisabilité de premier ordre $\beta \times 10^{-30}$ in (esu), hyperpolarisabilité de seconde ordre $\gamma \times 10^{-35}$ in (esu) , et l'hyperpolarisabilité HRS (a.u.) de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF), calculé par la fonctionnelle B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d, p)</i>	39
<i>Tableau III.3 Charges de Mulliken de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF), calculé par la fonctionnelle B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d, p)</i>	44P



Introduction Générale



Introduction Générale

Au cours des dernières années, de nombreux travaux de recherche ont été consacrés aux composés hétérocycliques. Ces composés sont des molécules à transfert de charges utilisées dans divers secteurs, comme l'optoélectronique, le photovoltaïque et les domaines pharmaceutique, biologique et industriel. Des études sur ces composés ont démontré qu'ils pourraient être utilisés dans le secteur de l'optique non linéaire (ONL).

L'ONL connaît une évolution constante qui suscite un intérêt croissant dans de nombreux domaines tels que le médical (en chirurgie), télécommunications, entre autres.

De nombreuses structures de composés dérivés de nicotinium sont mentionnées dans les publications scientifiques [1-3] . Pour cela nous avons trouvé intéressant d'étudier les propriétés structurales, vibrationnelles et physico-chimie au sein de cette famille de composés dérivés de nicotinium [1, 4].

Le progrès des capacités informatiques (performance de calcul, capacité de mémoire, instruments scientifiques) a favorisé l'évolution de la modélisation moléculaire, un ensemble de techniques théoriques (telles que la mécanique moléculaire, la dynamique moléculaire, les méthodes quantiques ab initio ou semi-empiriques, etc.) qui vise à représenter les structures moléculaires et à anticiper leurs caractéristiques physico-chimiques. Ces instruments se sont imposés comme essentiels pour l'étude et la compréhension des systèmes moléculaires complexes en chimie et physique [5].

Des recherches ont démontré que la Théorie de la Fonctionnalité Densité (DFT) utilisant la fonction B3LYP parvient à un équilibre idéal entre précision et performance computationnelle lorsqu'il s'agit de prédire des propriétés telles que les charges atomiques, les fréquences vibratoires, la réactivité chimique globale, les géométries moléculaires, et plus particulièrement les propriétés optiques non linéaires (NLO) dans des systèmes moléculaires de taille moyenne à grande [4, 6].

Ce mémoire portera sur l'optimisation de la structure de la molécule du trifluoroacétate nicotinium et l'acquisition des propriétés moléculaires via des calculs théoriques. De plus, cette recherche recourra à la modélisation moléculaire pour établir un lien entre les caractéristiques structurales et les propriétés optiques non linéaires de la molécule en question. Le but de notre travail est d'examiner la précision avec laquelle nous pouvons comparer les résultats d'optimisation géométrique moléculaire issus de calculs théoriques (DFT) avec ceux obtenus grâce à la cristallographie (DRX) pour cette molécule. Pour compléter cette étude structurelle, nous avons également utilisé la spectroscopie infrarouge

Introduction Générale

afin de déterminer les différents modes de vibrations des liaisons présentes dans ces molécules.

Cette recherche se focalise sur l'examen structural et vibratoire de la molécule, à savoir NTF [1, 7]. Cette molécule se compose d'une molécule unique d'acide nicotinique monoprotonée ($C_6H_6NO_2^+$) et d'un seul anion de trifluoroacétate ($C_2O_2F_3^-$). La maille élémentaire de NFT est triclinique. Une analyse théorique des caractéristiques physico-chimiques des composés concernés a également été effectuée. Tous les calculs théoriques ont été réalisés en utilisant le logiciel Gaussian 09 [8], qui s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ces calculs sont basés sur la fonctionnelle d'échange et de corrélation B3LYP et le jeu de bases 6-311+G (d, p).

Ce document est structuré en trois sections majeures.

Le premier chapitre comprend une introduction générale, un survol bibliographique des diverses méthodes employées en chimie quantique moderne, y compris celles relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'une présentation des bases d'orbitales atomiques.

Le deuxième chapitre aborde des aspects généraux du composé nicotinium trifluoroacétate, qui sont essentiels à notre recherche. Il met également l'accent sur le lien entre la structure et les domaines d'utilisation. De plus, ce chapitre est dédié à l'analyse conformationnelle et vibrationnelle de nos molécules, dérivée des calculs théoriques (DFT). Nous exposerons consécutivement les conclusions théoriques relatives à la constitution de nos molécules, le calcul théorique des fréquences des modes de vibrations internes et leurs attributions. Enfin, nous conclurons ce chapitre par une mise en parallèle entre les résultats expérimentaux et ceux issus des calculs.

Dans le chapitre trois, nous détaillons les caractéristiques moléculaires obtenues par calcul théorique, telles que les charges atomiques, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les orbitales frontières ainsi que l'écart énergétique. Ces éléments sont des indicateurs de la réactivité globale, y compris les charges de Mulliken et le potentiel électrostatique associé aux propriétés ONL de composé examiné. Ces caractéristiques permettront de démontrer le transfert de charge à l'intérieur de cette molécule.

On conclura ce modeste travail par une conclusion générale



Chapitre I : Concepts théoriques



I.1. Concepts théoriques

La théorie quantique des solides étudie les propriétés physiques des solides en analysant leur structure microscopique et les interactions entre leurs particules constitutives (électrons et ions). Pour comprendre ces propriétés, des expériences et des modélisations théoriques sont nécessaires, permettant ainsi de prédire et d'évaluer des structures hypothétiques. Un défi majeur en physique des solides est de maîtriser l'organisation des particules dans les cristaux, notamment les interactions complexes entre électrons et ions. Cependant, résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à N électrons est impossible sans approximations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn, est une méthode efficace pour calculer les structures électroniques des solides et sera utilisée dans cette étude.

Méthodes quantiques

Elles illustrent le système examiné par la résolution de l'équation de Schrödinger (approché, pour les systèmes dépassant un noyau et un électron). Il est important de différencier les méthodes *ab initio* (qui reposent sur une fonction d'onde) et celles fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (qui se basent sur la densité électronique et incorporent la corrélation dynamique) que nous allons utiliser ici.

Méthodes *ab initio*

Leur objectif est de résoudre l'équation électronique de Schrödinger afin d'établir une fonction d'onde approximative pour le système en question.

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Elle recherche la densité électronique la plus proche possible en partant du principe que la densité électronique d'un système d'électrons détermine toutes les propriétés de ce système.

Méthodes semi-empiriques

Elles sont une simplification des méthodes *ab initio* et sont paramétrées de façon à reproduire des résultats expérimentaux. On utilise principalement les méthodes semi-empiriques pour des systèmes moléculaires d'une dimension très grande ou pour une optimisation initiale de structures moléculaires.

Méthodes de mécanique moléculaire

Ces théories représentent les atomes comme des particules classiques (sans mentionner spécifiquement les électrons), elles emploient des champs de force paramétrés selon des valeurs expérimentales pour expliquer les interactions. Ces modèles sont capables de représenter de grands systèmes tels que les protéines, mais leur application se limite aux

conditions pour lesquelles la paramétrisation a été réalisée. Ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

I.1.1. Approches ab-initio

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin repose sur l'équation de Schrödinger. Celle-ci, dans sa forme exacte, est trop complexe à résoudre pour des systèmes à plusieurs corps (comme les électrons et noyaux en interaction), ce qui nécessite des approximations pour simplifier le problème. Ainsi, le traitement quantique de ces systèmes consiste à chercher des solutions approchées de l'équation de Schrödinger.

I.1.2. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est la base de la description quantique non-relativiste des systèmes moléculaires et cristallins. Sa forme exacte (multi-corps) est trop complexe à résoudre, nécessitant des approximations pour simplifier le problème. La résolution en mécanique quantique implique alors la recherche de solutions à l'équation dépendante du temps.

$$\widehat{\mathcal{H}}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (I.1)$$

où \mathcal{H} est l'hamiltonien du système.

Quand la composante potentielle de l'hamiltonien est indépendante du temps, on peut traduire cette équation en un problème de valeurs propres, soit l'équation qui ne dépend pas du temps.

$$(T + V + U + W)\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = E\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (I.2)$$

Energie cinétique :

$$T = T_e + T_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} \quad (I.3)$$

Interaction coulombienne :

$$U = \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.4)$$

Energie potentielle à un corps :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (I.5)$$

Pour un atome :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (I.6)$$

où \vec{R} est le vecteur-position du noyau et Z la charge nucléaire.

Pour une molécule ou un solide :

$$V = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = - \sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (I.7)$$

où les $\{\vec{R}_k\}$ sont les vecteur-positions des noyaux et Z_k leur charge nucléaire.

Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$W = \sum_{i < j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_i^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (I.8)$$

Pour certains systèmes très simples, on dispose de solutions analytiques à cette équation, et pour un nombre très restreint d'atomes et de molécules, on peut obtenir des solutions numériques exactes. Toutefois, dans la majorité des situations, l'utilisation de plusieurs approximations se révèle être absolument nécessaire. C'est la raison pour laquelle de nombreuses méthodes visant à recueillir des données pertinentes sur l'ensemble de ces systèmes sont en constante évolution.

I.1.3. Approximation de Born–Oppenheimer (adiabatique)

En suivant les travaux de Born et Oppenheimer, on commence par ignorer le mouvement des noyaux en comparaison à celui des électrons, cela est dû au rapport $M_n/m_e \approx 1800$. Cette observation permet de dissocier les mouvements nucléaires et électroniques. Dans cette optique, la fonction d'onde globale du système $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ peut être exprimée comme le produit d'une fonction d'onde qui décrit les noyaux $\varphi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R})$ et une autre qui décrit les électrons $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \varphi_{\mathbf{R}}(\mathbf{R}) \quad (I.9)$$

Cela implique que les électrons seront gérés de manière adiabatique. L'approche adiabatique implique l'absence de prise en compte des termes non-diagonaux ($i \neq j$) issus de l'opérateur cinétique des noyaux influant sur la fonction d'onde électronique $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$. Ainsi, l'énergie potentielle entre les noyaux devient une constante que nous pouvons choisir comme nouvelle référence pour les énergies potentielles. Par conséquent, le nouvel hamiltonien issu de l'approximation de Born–Oppenheimer est donné par [9] :

$$H = H_e + V_{n-n} \quad (I.10)$$

Avec

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (I.11)$$

H_e : L'hamiltonien des électrons

Donc l'équation de Schrödinger des électrons est :

$$H_e \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = [T_e + V_{ee} + V_{ne}] \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (I.12)$$

Il est à noter que l'approximation de Born–Oppenheimer ne s'applique que lorsque les interactions entre les mouvements nucléaires et électroniques sont négligeables. L'introduction d'approximation est essentielle principalement à deux niveaux : au niveau de la fonction d'onde et de l'Hamiltonien. Il faut souligner que l'approximation de Born–Oppenheimer est applicable uniquement lorsque les interactions entre les mouvements des

Chapitre I : Concepts théoriques

noyaux et des électrons sont négligeables. L'introduction de l'approximation est primordiale surtout à deux niveaux : celui de la fonction d'onde et de l'Hamiltonien. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont multiples. On peut citer entre autres :

- ❖ Structures et énergies moléculaires
- ❖ Energies et structures des états de transition
- ❖ Fréquences de vibration
- ❖ Spectres IR et Raman
- ❖ Propriétés thermochimiques
- ❖ Energies de liaison
- ❖ Chemins réactionnels
- ❖ Orbitales moléculaires
- ❖ Charges atomiques
- ❖ Moments multipolaires
- ❖ Déplacements chimiques RMN et susceptibilités magnétiques
- ❖ Affinités électroniques et potentiels d'ionisation
- ❖ Polarisabilités et hyperpolarisabilités
- ❖ Potentiels électrostatiques et densités électroniques
- ❖ etc.

Ce problème ne peut pas être solutionné par des techniques mathématiques établies, nous faisons donc appel à une autre approximation dénommée approximation Hartree.

I.1.4. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation Hartree [10] repose sur l'hypothèse que chaque électron dans un système polyélectronique peut être représenté par sa propre fonction d'onde. Chaque électron est soumis à un potentiel global (moyen) dérivé des autres électrons. La fonction d'onde globale du système composé de N électrons, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$, se décompose en un produit de fonctions d'ondes individuelles illustrant l'état d'un électron spécifique :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.13})$$

Cela signifie que les électrons sont envisagés comme des entités indépendantes, par conséquent, chacun d'eux subit le potentiel moyen généré par les autres électrons (N-1é). L'équation de Schrödinger appliquée à un électron est communément appelée l'équation de H

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I.14})$$

Où

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

Et tel que :

$V_{ext}(\mathbf{r})$: exprime à la fois le potentiel découlant des interactions entre noyaux et également entre les noyaux et autres électrons ($V_{nn} + V_{ne}$).

$V_i(\mathbf{r})$: représente le potentiel de Hartree pour l'électron $i^{\text{ème}}$ (qui substitue l'interaction électrostatique entre les électrons, V_{ee}), en relation avec tous les électrons. On calcule le potentiel de Hartree $V_i(\mathbf{r})$ en présumant l'existence d'une densité électronique ρ_i pour chaque électron. Cette densité représente la probabilité de localisation de l'électron.

$$V_i(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I.16})$$

La densité d'électrons $\rho_i(\mathbf{r}')$ dans (I.13) est donnée par :

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i}^N |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.17})$$

En remplaçant (I.15, I.16, I.17) dans (I.14), on obtient l'équation monoélectronique de Hartree.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) + \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \iiint \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

Remarque

Le potentiel de Hartree $V_i(\mathbf{r})$ comme indiqué par la relation (I.16), qui définit les fonctions d'onde monoélectroniques $\Psi_i(\mathbf{r})$, est formulé en fonction de ces mêmes fonctions d'onde selon l'équation (I.17). C'est pour cette raison que cette approche est désignée sous le terme d'approximation de champ auto cohérent en vue de déterminer une solution auto cohérente à l'aide de la formulation de Hartree. Si le nombre d'états monoélectroniques occupés, N , mis en jeu, est considérable, on suppose que la densité monoélectronique $\rho_i(\mathbf{r})$ équivaut à la densité électronique globale $\rho(\mathbf{r})$.

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i}^N |\Psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.19})$$

I.1.5.Approximation Hartree–Fock

L'approximation orbitale (Hartree) décrit la fonction d'onde d'un système polyélectronique comme un produit de spin-orbitales monoélectroniques. Hartree et Fock [11] l'ont améliorée en utilisant un déterminant de Slater pour respecter le principe d'exclusion de Pauli [12]. Grâce au principe variationnel, on peut alors déterminer la fonction d'onde optimale en minimisant l'énergie du système.

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) \dots & \Psi_N(r_N) \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.20})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la constante de normalisation.

Remarque

- Les approches Hartree–Fock (**HF**) n'incluent pas de traitement de la corrélation.
- La méthode **RHF** (Restricted Hartree–Fock) s'applique aux systèmes à couches fermées (sans électrons non appariés), où les orbitales de spins opposés partagent la même partie spatiale. Pour les systèmes à couches ouvertes (avec électrons célibataires), on utilise la méthode **UHF** (Unrestricted Hartree–Fock [13, 14], qui traite séparément les orbitales α (spin up) et β (spin down). Cette approche double le nombre d'intégrales à calculer, augmentant ainsi le temps de calcul.

I.1.6. Minimisation de l'énergie

La résolution de l'équation de Schrödinger (I.1) indépendante du temps pour l'état fondamental correspond mathématiquement à la minimisation d'une fonctionnelle d'énergie dans un espace fonctionnel adéquat. Bien que la distinction entre solides et molécules repose essentiellement sur l'arrangement des noyaux et les conditions aux limites, cette équation devient inanalysable analytiquement quand le système comprend plus de deux particules, ce qui requiert l'utilisation d'approximations. En raison de la complexité associée à un grand nombre de degrés de liberté, l'analyse se limite souvent à l'examen de l'état fondamental, caractérisé par la fonction d'onde Ψ et son énergie E . L'approche de Born–Oppenheimer simplifie grandement la problématique en considérant les noyaux, nettement plus massifs que les électrons, comme des entités classiques statiques. Cela favorise le découplage de leurs degrés de liberté par rapport à ceux des électrons. Néanmoins, les interactions entre électrons posent toujours des difficultés et conduisent à l'utilisation de l'approximation de Hartree. Dans ce cadre, chaque électron se déplace dans un champ moyen généré par les autres, et la fonction d'onde globale est représentée comme étant le produit d'orbitales à un électron orthogonal :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \psi_1(\vec{r}_1) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.21})$$

L'approche de Hartree–Fock affine la caractérisation des interactions en exprimant la fonction d'onde Ψ sous la forme d'un déterminant de Slater [15]. Les techniques d'interaction de configurations (**CI**) élargissent cette méthode en exploitant des combinaisons linéaires de déterminants, intégrant ainsi les effets de corrélation électronique qui manquent dans Hartree.

Bien que visant une solution exacte de l'équation de Schrödinger, leur applicabilité reste limitée aux petits systèmes due à l'augmentation rapide du nombre de configurations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dépasse cette contrainte en se basant sur la densité électronique au lieu des fonctions d'onde, cependant cela implique de renoncer aux termes d'échange et de corrélation explicites. La fiabilité des calculs DFT dépend donc de la qualité de leur réintroduction approximative.

I.1.7.Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

L'objectif de la DFT est d'étudier les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre déterminé d'électrons, en interaction par la loi de Coulomb avec des noyaux considérés comme ponctuels, uniquement sur la base de la connaissance de la densité électronique. Elle s'appuie sur deux théorèmes essentiels, prouvés par Hohenberg et Kohn [16]. La mécanique quantique peut être résumée par le processus suivant : en se basant sur la connaissance du potentiel V , on déduit la fonction d'onde en résolvant l'équation de Schrödinger. Cette équation nous permet par la suite, grâce à l'intégration, de déterminer les valeurs moyennes de tout observable.

$$V(\vec{r}) \rightarrow \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle \text{observables} \rangle \quad (\text{I.22})$$

On peut notamment calculer la densité de particules.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I.23})$$

Malgré que la fonction d'onde renferme en théorie toutes les informations quantiques d'un système, sa complexité mathématique (qui dépend de $4N$ variables incluant le spin) limite son utilisation pratique, rendant les calculs numériques très onéreux. En 1964, le théorème de Hohenberg–Kohn a apporté une solution à ce dilemme en établissant que la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental renferme toutes les informations physiques indispensables et définit exclusivement le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$, ce qui rend possible l'extraction de toutes les caractéristiques du système sans nécessité d'utiliser la fonction d'onde directement. Cette découverte essentielle pave la voie pour les techniques DFT, qui tirent parti de cette caractéristique pour grandement simplifier les calculs quantiques.

$$\rho_0(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (\text{I.24})$$

- ❖ L'énergie de l'état fondamental est une fonction spécifique de la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$.
- ❖ Pour un potentiel V et un nombre déterminé d'électrons N_e , le minimum de l'énergie globale du système représente la densité précise de l'état fondamental (principe variationnel).

Chapitre I : Concepts théoriques

Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

Peu après l'établissement des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient tenté d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité ρ . Toutefois, cette approche souffrait d'une faiblesse liée à la formulation de l'énergie cinétique sans orbitales, ce qui ne lui permettait pas d'atteindre un niveau de précision satisfaisant. Suite à quatre décennies de travail, c'est finalement la méthode de Kohn et Sham [17] qui a prévalu. En effet, le seul paramètre qu'elle laisse indéterminé est celui du plus bas niveau d'énergie globale : le terme d'échange–corrélation [18]. Elle se divise en deux phases :

- ❖ On réintroduit les orbitales dans le but de gérer précisément le terme d'énergie cinétique T_e .
- ❖ Le système analysé est réajusté par rapport à un système d'électrons non interactifs et de densité $\rho(\mathbf{r})$ identique, afin de faire ressortir les termes d'interaction en tant que « corrections » aux autres termes.

Dans le cas où la position des N_a noyaux est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\sum_i \left\langle \psi_i \left| -\frac{\nabla_i^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{E_H} - \underbrace{\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho] \quad (I.25)$$

Dans cette équation, T_e^0 représente l'énergie cinétique du système d'électrons en absence d'interaction, E_H fait référence au terme de Hartree, et E_{ext} englobe l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux ainsi que celle entre les noyaux eux-mêmes. Le terme échange–corrélation $E_{xc}[\rho]$ intègre la variation de l'énergie cinétique et les rectifications apportées au terme de Hartree, toutes deux attribuables aux corrélations interélectroniques. On fait référence à la charge des noyaux par les termes Z_i et Z_j . Ainsi, déterminer l'état fondamental du système signifie résoudre, de façon auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres connues sous le nom d'équations de Kohn–Sham [19, 20].

D'après le premier théorème, \mathbf{H} est une fonction distincte de la densité électronique exacte de l'état fondamental :

$$\langle \psi | \widehat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = E[\rho] \quad (I.26)$$

Chapitre I : Concepts théoriques

Second théorème : En ce qui concerne l'Hamiltonien $\widehat{\mathcal{H}}$, la fonctionnelle de l'énergie globale de l'état fondamental est :

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \psi | \widehat{T} + \widehat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \underbrace{\langle \psi | \widehat{V}_{ext} | \psi \rangle}_{\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (\text{I.27})$$

où le taux fonctionnel universel de Hohenberg–Kohn $F_{HK}[\rho]$ est applicable à un nombre quelconque d'électrons. $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale (qui correspond à l'énergie totale de l'état fondamental) pour la densité correspondant à l'état fondamental associé à V_{ext} .

Les fonctionnelles $E_e[\rho]$ et $E_{HK}[\rho]$, correspondant respectivement à l'hamiltonien exact et à l'hamiltonien de Hartree–Fock, sont données par :

$$E_e = T + V \quad (\text{I.28})$$

$$E_{HK} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (\text{I.29})$$

où T et V sont les fonctionnelles exactes pour l'énergie cinétique et potentielle électron–électron, respectivement, T_0 correspond à la fonction d'énergie cinétique pour un gaz d'électrons sans interaction, tandis que V_H désigne le potentiel de Hartree et V_x représente le potentiel d'échange. Si on retranche (I.32) de (I.31), la fonctionnelle associée à la contribution de corrélation est :

$$V_c = T - T_0 \quad (\text{I.30})$$

On définit la contribution d'échange à l'énergie totale comme une composante qui figure dans la solution de Hartree–Fock, mais qui est absente de la solution de Hartree. Il est manifeste que la fonctionnelle de Hartree est donnée par :

$$E_H = T_0 + V_H \quad (\text{I.31})$$

Elle peut être définie comme

$$V_x = V - V_H \quad (\text{I.32})$$

Avec ces informations, il est possible de reformuler la fonction de Hohenberg–Kohn comme suit :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 = V + T_0 + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= V + T_0 + V_c + (V_H - V_H) = T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{V_c + V_x}_{V_{xc}} \\ E_{tot}^{KS} &= \underbrace{\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(r) + V_{ext}(r) + V_{xc}(r) \right]}_{\mathcal{H}^{KS}} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \end{aligned} \quad (\text{I.33})$$

avec

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^H}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{I.34})$$

et

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = - \sum_i^{N_a} \frac{Z_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} \quad (\text{I.35})$$

et également

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.36})$$

et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{\mathbf{r}})|^2 \quad (\text{I.37})$$

Dans l'équation (I.33), ϵ_i symbolise l'énergie intrinsèque liée à l'orbitale ψ_i . Quand on considère le spin, l'énergie d'échange–corrélacion $E_{xc}[\rho]$ se transforme en $E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$.

Pour chaque option de spin $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$, le potentiel associé se formule ainsi :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \quad (\text{I.38})$$

Et la densité est donnée par :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \rho_\uparrow(\vec{\mathbf{r}}) + \rho_\downarrow(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{N_e^\uparrow} |\psi_i^\uparrow(\vec{\mathbf{r}})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^\downarrow} |\psi_i^\downarrow(\vec{\mathbf{r}})|^2 \quad (\text{I.39})$$

En divisant l'équation (I.37) en deux segments où ρ_\uparrow et ρ_\downarrow représentent respectivement les densités liées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow), notons que $N_e^\uparrow + N_e^\downarrow = N_e^\downarrow$. Les équations de Kohn–Sham nécessitent une résolution en respectant les contraintes d'orthonormalité des fonctions d'onde :

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (\text{I.40})$$

La combinaison des trois éléments V_H , V_{ext} et V_{xc} donne lieu à un potentiel effectif noté V_{eff} , qui peut être qualifié de local puisqu'il repose uniquement sur \mathbf{r} . Il est néanmoins essentiel de souligner qu'il reste lié à la densité en tous autres endroits de l'espace et que sa détermination n'est pas une tâche banale.

Il est essentiel de viser la définition la plus précise possible du terme échange–corrélacion, ce qui demeure un challenge considérable à ce jour. Néanmoins, l'incorporation de la corrélacion électronique est inhérente à la méthode **KS**, ce qui se traduit par un bénéfice en termes de temps de calcul (similaire à **HF**) et est perçu comme des qualités essentielles de cette démarche. Dans l'équation du Hamiltonien de Kohn–Sham, le seul élément non déterminé est le potentiel d'échange–corrélacion $V_{xc}(\rho)$. Plus l'information sur cette dernière sera précise, plus ψ sera déterminée avec précision, et plus l'énergie se rapprochera de la valeur exacte. Il

est donc indispensable de déterminer une formule pour le terme de corrélation d'échange qui soit plus proche de l'expression exacte. Il y a diverses approximations pour cela :

- Approximation de la densité locale (**LDA**) est la méthode la plus simple qui considère que la densité est celle d'un gaz d'électrons uniforme, c'est-à-dire que la densité change graduellement en fonction de l'emplacement.
- Approximation de la Densité Locale Spin (LSDA) qui est une version du modèle LDA intégrant le spin.
- Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation est fonction non seulement de la densité, mais également de ses dérivées. Ensuite viennent les méthodes meta-GGA et les fonctionnelles hybrides [21].

I.1.8. Approximation de la densité locale (LDA)

Nous devons désormais établir une expression algébrique pour E_{xc} qui tienne compte de manière adéquate des corrélations entre les déplacements des différents électrons. La première approximation envisagée s'inscrit dans la lignée de l'approche Kohn et Sham (**KS**), qui vise à établir une référence pour laquelle nous avons une expression aussi exacte que possible de la fonctionnelle considérée. Le concept d'approximation de densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) constitue la base de presque toutes les méthodes actuellement utilisées. Elle repose sur l'idée que, pour un gaz d'électrons homogène, on peut déterminer l'énergie exacte d'échange-corrélation par particule en utilisant des calculs variationnels de Monte-Carlo quantiques (VQMC, Variational Quantum Monte Carlo). Il s'agit d'une approximation plutôt radicale, car elle implique l'utilisation directe de ce résultat comme densité d'énergie dans un contexte général, ce qui conduit à ignorer les effets des fluctuations de la densité. Autrement dit, elle se fonde sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation sont uniquement déterminés par la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$. On peut alors formuler l'énergie d'échange-corrélation de la façon suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{I.41})$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ représente l'énergie de corrélation-exchange par particule d'un gaz d'électrons uniforme, paramétrée selon diverses valeurs de densité électronique. Les valeurs ϵ_{xc} ont été configurées sur la base des calculs Monte-Carlo quantiques pour un gaz d'électrons en interaction homogène. L'application de cette approximation à un système non uniforme implique que, sur une échelle locale, la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est valable que lorsque la densité change

progressivement. En pratique, cette condition n'est pas remplie, mais la LDA s'avère être étonnamment performante, produisant d'excellents résultats.

I.1.9. Schéma de paramétrisation de la LSDA

Dans le cadre de la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation se compose de deux composantes : la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie de corrélation. L'énergie d'échange peut être déterminée avec précision grâce au principe d'exclusion de Pauli, tandis que l'énergie de corrélation ne peut être calculée qu'en paramétrisant les résultats des simulations Monte-Carlo [22] ou de la dynamique moléculaire. Plusieurs paramétrages ont été suggérés pour l'énergie de corrélation depuis le début des années 70. On retrouve parmi les plus anciens travaux ceux de Dirac [23], Wigner [24], Von Barth et Hedin [25], ainsi que S. H. Vosko et ses collègues [26]. Les propositions les plus sophistiquées proviennent de J. P. Perdew et A. Zunger [27], ainsi que de J. P. Perdew et Y. Wang [28]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est déterminée par une interpolation analytique à partir d'une base de données d'énergie de corrélation du gaz d'électrons uniforme dérivée des calculs de Monte Carlo quantique menés par D. M. Ceperley et B. J. Alder [29]. Il est possible d'expliquer un modèle de paramétrisation en utilisant le formalisme élaboré par Von Barth et Hedin [30], qui ont proposé l'un des tout premiers modèles pour l'énergie. Leur formulation de l'énergie d'échange reflète celle d'un gaz à spin polarisé :

$$E_{xc} = -3\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}[\rho_{\uparrow}^{3/4} + \rho_{\downarrow}^{3/4}] \quad (\text{I.42})$$

Malgré son apparente simplicité, l'approximation LDA donne des résultats étonnamment précis pour de nombreux systèmes, surpassant souvent la méthode de Hartree-Fock. Cependant, elle présente des limites importantes, notamment une mauvaise estimation du gap des matériaux isolants et semi-conducteurs (avec des erreurs pouvant atteindre 100%) et une incapacité à corriger le problème de self-interaction, ce qui en restreint l'application dans certains cas critiques. Il a été également noté que :

- ❖ L'énergie de cohésion des solides est constamment surévaluée, et l'écart s'amplifie à mesure que la taille ou la dimension du système rétrécit.
- ❖ Les distances de liaison à l'équilibre sont constamment sous-évaluées, souvent légèrement, mais l'erreur peut monter jusqu'à 10% dans les systèmes de petite taille.

La **LDA** montre des biais mesurables : elle tend à sous-évaluer l'échange de 10% et à surestimer la corrélation dans les atomes de 100%, en raison d'une représentation insatisfaisante des effets de spin. Ces contraintes, inhérentes à l'état fondamental, indiquent

que des ajustements spécifiques pourraient améliorer la précision tout en préservant les avantages de la DFT.

I.1.10. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'introduction de l'approximation du gradient généralisé vise à affiner la précision des résultats obtenus par la LDA. Elle implique l'expression de l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, mais également de son gradient $|\nabla\rho(\mathbf{r})|$, afin de prendre en compte la nature non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit de cette façon :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \epsilon[\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|] \quad (\text{I.43})$$

I.1.11. Fonctionnelles hybrides

Ce type de fonctionnelle est fondé sur le formalisme du couplage adiabatique [31]. L'emploi de ce cadre permet l'intégration de l'échange HF dans la formulation Kohn–Sham. La première fonctionnelle de cette nature a été mise au point par Becke et contient 50 % d'échange HF. On la désigne sous le nom de « half-half ». Toutefois, elle semble avoir le défaut d'une proportion trop élevée d'HF. La fonctionnelle B3LYP [32] est, parmi ces modèles hybrides, la plus fréquemment employée actuellement pour l'étude des systèmes organiques. Elle ne comprend donc que 20% d'échange HF et se compose de trois paramètres qui allient les fonctionnels d'échange de Becke et d'échange HF avec les fonctionnels de corrélations locales (VWN) et la correction du gradient de Lee, Yang et Parr (LYP). La fonctionnelle B3LYP est:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + \alpha_0(E_x^{hf} - E_x^{LDA}) + \alpha_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + \alpha_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (\text{I.44})$$

I.1.12. Base 6–311+G (d, p)

Base 6–311G

En ce qui concerne la base 6–311G, chaque orbitale atomique du cœur est représentée par une unique gaussienne contractée composée de 6 primitives, tandis que chaque orbitale de valence est représentée par trois gaussiennes « internes » et une gaussienne « externe ». Pour la base 6–311G, qui est encore plus étendue, chaque orbitale de valence se voit attribuer cinq gaussiennes distribuées en trois groupes. On peut encore perfectionner la qualité des bases en intégrant : des fonctions de polarisation et des fonctions diffuses [33].

Fonctions de polarisation

L'objectif de ces orbitales est d'illustrer une transformation du profil de la densité électronique autour d'un noyau. En pratique, c'est une question de modifier la configuration des orbitales

atomiques. Pour ce faire, on peut simplement intégrer des orbitales de type p aux atomes d'hydrogène et des orbitales de type d au carbone...

Fonctions diffuses

Il est indispensable d'inclure un autre type de fonctions dans la base d'orbite atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une description précise de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Il s'agit de fonctions diffuses qui accroissent la dimension du nuage électronique. Pour les espèces qui possèdent des doublets non liants et pour celles qui sont chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est essentielle. La présence d'orbitales diffuses est indiquée par le symbole (+) et celle des orbitales de polarisation est signalée par un astérisque (*).

I.1.13. Succès et limites de la DFT

La DFT propose une solution efficace en comparaison aux techniques post-Hartree-Fock, autorisant l'analyse de systèmes étendus (des centaines d'électrons) avec une précision notable, surtout en ce qui concerne les caractéristiques de l'état fondamental (géométries, vibrations, énergies d'ionisation, etc.). En particulier, la méthode hybride B3LYP fournit des résultats satisfaisants pour une diversité de systèmes (moléculaires, métalliques, organiques...). Néanmoins, la DFT présente toujours des contraintes significatives :

- ❖ Une mauvaise description des interactions de Van der Waals (sauf avec des fonctionnelles spécifiques),
- ❖ Une compréhension incomplète des performances variables selon les systèmes,
- ❖ L'absence de critères clairs pour choisir ou améliorer une fonctionnelle, ce qui complique son utilisation dans certains cas.

I.2. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge

I.2.1. Introduction

La spectroscopie vibrationnelle est un outil précieux dans le domaine de la recherche, et pourrait bien représenter la technique instrumentale la plus accessible et économique pour les études structurales dans tous les domaines de la chimie et de la physique. Elle fournit des détails pertinents concernant leur structure chimique, conformationnelle, cristalline et morphologique, elle s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes au sein d'une molécule.

I.2.2. Vibration dans les molécules poly-atomiques

Prenons en compte une molécule formée de N atomes. Il est alors nécessaire de disposer de 3N coordonnées pour localiser les diverses positions des atomes. Le mouvement global de

cette molécule est suivi par 6 coordonnées (3 concernant la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de ce dernier). Dans le cas des molécules linéaires (où la rotation autour de l'axe n'a pas d'interprétation physique), on a donc $3N-6$ degrés de liberté restants (ou $3N-5$ pour les molécules linéaires) [34].

I.2.3. Modes de vibrations moléculaires

Les vibrations moléculaires sont influencées par la géométrie de la molécule, les atomes qui la constituent et le type de liaisons entre ces atomes. Une vibration moléculaire se réfère à un mouvement périodique des atomes d'une molécule, alors que la molécule dans son ensemble effectue des déplacements de translation et de rotation [35]. On appelle fréquence de vibration la fréquence associée au mouvement périodique. Une vibration est un mouvement oscillatoire, il est donc possible de représenter la molécule comme un groupe d'oscillateurs interconnectés. Chaque atome de la molécule oscille autour de sa position d'équilibre avec une fréquence spécifique. On appelle chaque mode de vibration normal comme étant une vibration spécifique. Les modes normaux des molécules poly-atomiques sont autonomes les uns par rapport aux autres, chacun d'eux impliquant des vibrations conjuguées de diverses composantes de la molécule. On peut classer les vibrations en deux catégories majeures : les vibrations d'élongation (stretching) et les vibrations de déformation (bending) [36].

Élongation

Également connu sous le nom de vibration de valence ou « stretching », ce mode se réfère à la vibration de la molécule le long de l'axe des liaisons. Ce déplacement entraîne un changement dans la distance entre les atomes [35, 37]. On représente les vibrations d'élongation par le symbole « ν ». Ces vibrations sont localisées dans la zone du spectre qui s'étend de 4000 à 1000 cm^{-1} , ces vibrations peut être symétrique ou asymétrique (Figure I.1).

Vibration symétrique (ν_s) : il s'agit d'une vibration qui préserve la symétrie moléculaire.

Vibration asymétrique (ν_{as}) : il s'agit d'une vibration qui entraîne la disparition d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule, nécessitant ainsi une quantité d'énergie plus importante.

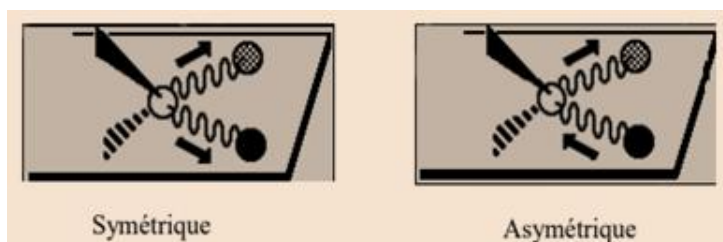


Figure I.1 Vibration d'élongation symétrique et asymétrique

Chapitre I : Concepts théoriques

Vibration angulaire

Lors de ce mouvement, la distance entre les atomes est maintenue stable tandis que l'angle créé par les deux liaisons change. Ces vibrations ont une puissance inférieure à celle de l'élongation et se situent dans la zone du spectre appelée « empreinte digitale » (1000 à 600 cm^{-1}). On peut répartir ces vibrations en deux types : celles dans le plan et celles hors du plan.

Vibration angulaire dans le plan

Dans la stratégie : on identifie les déformations angulaires symétriques et antisymétriques qui correspondent à des actions de cisaillement δ (scissoring) ou de rotation ρ (rocking) impliquant trois atomes constituant l'angle.

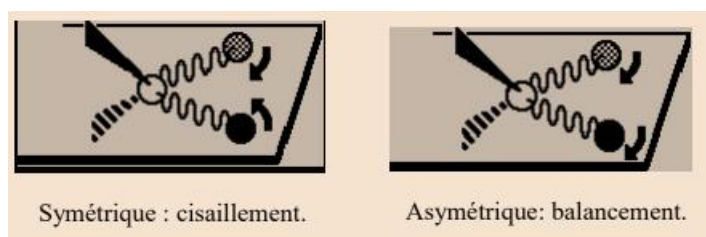


Figure I.2 Vibration angulaire dans le plan

Vibration angulaire hors du plan

Hors du plan : cela fait référence aux déformations angulaires hors du plan moléculaire qui peuvent déclencher un mouvement collectif de la molécule correspondant à des déplacements de torsion τ (twisting) ou de balancement ω (wagging).

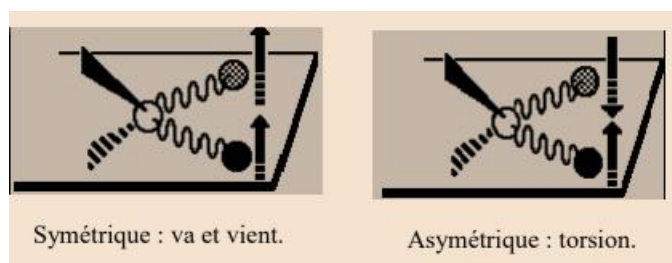


Figure I.3 Vibration angulaire hors du plan

I.2.4 Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration

On peut évaluer les fréquences d'élongation en utilisant la loi de Hooke. Dans le cadre de l'application de cette législation, on considère deux atomes et leur liaison comme un oscillateur harmonique simple constitué de deux masses connectées par un ressort. La Loi de Hooke définit le lien entre la fréquence des oscillations, les masses atomiques et la constante de force de liaison.

$$\nu = \frac{2}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{I.44})$$

Chapitre I : Concepts théoriques

ν : fréquence de vibration (cm^{-1}), c : vitesse de la lumière (cm/s) , K : constante de force de la liaison (dyne/cm) ; μ : masse réduite $\mu = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$

Il est observable que la fréquence s'intensifie avec la force du lien (k), et se réduit lorsque la masse des atomes s'accroît.

➤ Influence de μ

L'augmentation de la masse réduite μ déplace logiquement la fréquence de vibration ν vers les basses fréquences, par exemple : C–H (3000 cm^{-1}), C–C (1200 cm^{-1}), C–O (1100 cm^{-1}), C–Cl (800 cm^{-1}) et C–Br (550 cm^{-1}).

➤ Influence de la multiplicité

La constante de force k augmente avec la multiplicité. , par exemple :

- $\nu_{\text{C-C}}(1200 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\text{C=C}}(1650 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\text{C}\equiv\text{C}}(2150 \text{ cm}^{-1})$
- $\nu_{\text{C-H}}(sp^3, 2900 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\text{C-H}}(sp^2, 3100 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\text{C-H}}(sp, 3300 \text{ cm}^{-1})$

➤ Influence des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène se manifestent dans tout système renfermant un groupe qui cède un proton ($\text{X}\dots\text{H}$) et un groupe qui en accepte un (Y). Les liaisons hydrogène entraînent un changement de la constante de force des deux groupes, ce qui conduit à une modification des fréquences associées aux vibrations d'élongation et de déformation angulaire. Les bandes d'élongation $\text{X}\dots\text{H}$ se déplacent vers des fréquences inférieures, accompagnées d'une augmentation de l'intensité et d'un élargissement de la bande.

I.2.5. Différentes zones du spectre en infrarouge

De manière générale, les atomes (C, N, O...) analysés en chimie organique présentent des masses quasi identiques. Par ailleurs, les énergies de liaison sont assez comparables, ce qui donne lieu à l'émission de différentes zones du spectre en fonction de l'absorption détectée. La

Figure I.4 illustre les diverses régions du spectre infrarouge :

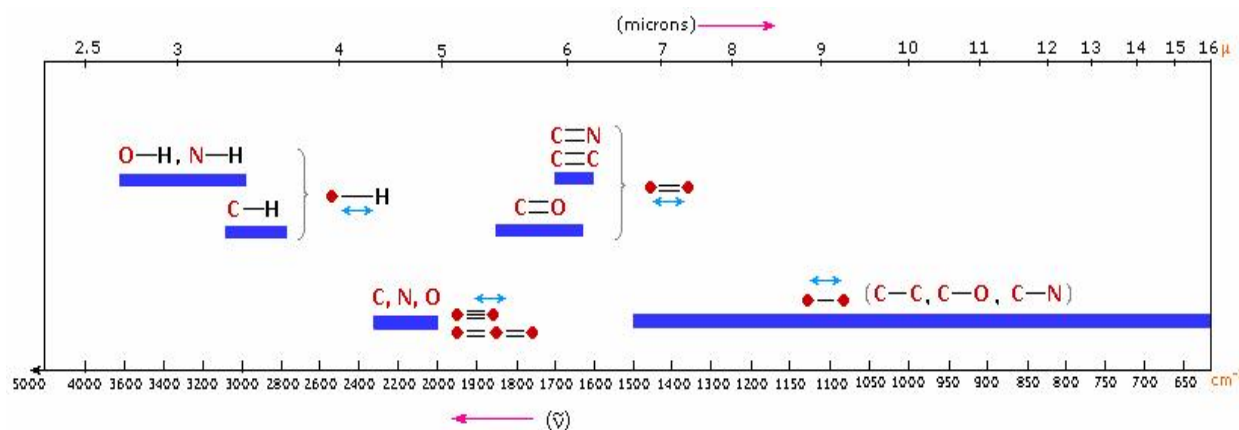


Figure I.4 Différentes zones du spectre infrarouge

Chapitre I : Concepts théoriques

On peut distinguer quatre régions principales :

- 4000–2500 cm^{-1} : Elongations X–H (O–H, N–H, C–H)
- 2500–1900 cm^{-1} : Elongations des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$ et des doubles liaisons cumulées $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (allènes, iso cyanates....)
- 1900–1500 cm^{-1} : Elongations des doubles liaisons ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, NO_2)
- 1500–200 cm^{-1} : Elongations de simples liaison ($\text{C}-\text{N}$ (NO_2 : forte a $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) ; $\text{C}-\text{O}$: forte entre 1000 et 1300 cm^{-1} ...). Cette zone, connue sous le nom de région des empreintes digitales, sert à identifier de manière précise un composé et à confirmer sa pureté.

Tableau I.1

Quelques exemples de modes de vibrations avec les fréquences correspondantes

Mode de Vibration	Groupe Fonctionnel	Bande d'absorption (cm^{-1})
Stretching	O–H	3590–3650
Stretching	C–H	2850–3300
Stretching	C–O	900–1200
Stretching	C–Cl	700
Stretching	C–F	1100
Stretching	C=C	1600–1680
Stretching	C=O	1700–1750
Stretching	C=C	2000–2200
Stretching	C=N	2200–2300
Bending	CH_2	1300–1600
Bending	$\text{C}=\text{CH}_2$	890
Bending	$\text{HC}=\text{CH}_{\text{cis}}$	690
Bending	$\text{HC}=\text{CH}_{\text{trans}}$	965
Bending	$\text{C}=\text{CH}$ trisubstitué	790–840

I.2.6.Calcul analytique des spectres IR

Les constantes de force permettent de calculer les fréquences des vibrations harmoniques. Elles sont dérivées analytiquement des secondes dérivées de l'énergie par rapport aux coordonnées nucléaires ($\partial^2 E / \partial x^2$, $\partial^2 E / \partial y^2$, $\partial^2 E / \partial z^2$, $\partial^2 E / \partial x \dots$), déterminées pour chaque géométrie optimisée via la technique de différenciation analytique à l'aide du logiciel Gaussian 09. Le programme VEDA 4 [38] (Vibrational Energy Distribution Analysis version 4) convertit ensuite ces constantes de force cartésiennes en constantes de force dans les coordonnées internes pour chaque mode de vibration. En plus des fréquences de vibration, un calcul des modes normaux permet également d'obtenir les distributions d'énergie potentielle (PED) qui fournissent des renseignements sur les contributions proportionnelles (indiquées

Chapitre I : Concepts théoriques

en %) des constantes de force à l'énergie potentielle d'un mode normal de vibration. La PED est une information cruciale qui représente l'unique indice permettant de déterminer si une fréquence calculée est conforme ou pas à l'attribution en matière de vibration de groupe. Le programme VEDA 4 a été utilisé pour effectuer les calculs de la PED et des vecteurs propres pour chaque mode de vibration, en se basant sur les constantes de force exprimées dans les coordonnées locales de symétrie.



*CHAPITRE II : Etude des propriétés
géométriques et vibrationnelles du
Nicotinium trifluoroacetate*



CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

II.1. Introduction

Nous avons étudiée la molécule (NTF) [1, 7] , cette molécule est formé d'une molécule d'acide nicotinique monoprotonée ($C_6H_6NO_2^+$) et d'un seul anion trifluoroacetate ($C_2O_2F_3^-$) (**Figure II.1**). La maille élémentaire de NFT est triclinique.

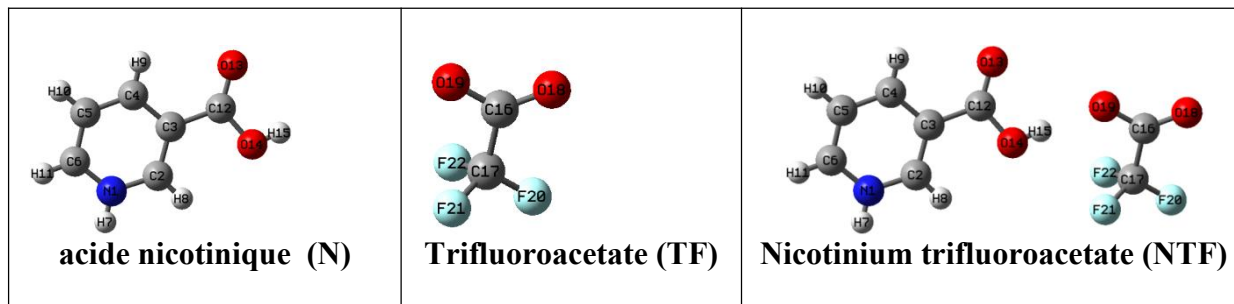


Figure II.1 Unités asymétriques de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)

II.2. Domaines d'application

II.2. 1.Activités biologiques

L'acide nicotinique Il appartient à la catégorie de la vitamine B3 ; cette dernière joue un rôle dans la génération d'énergie au sein des cellules et le processus de division cellulaire [39]. Elle est impliquée dans la production de globules rouges, le maintien d'une circulation sanguine efficace et l'approvisionnement des cellules en oxygène. En excitant les neurones, elle stimule la libération de certains neuro-hormones et contribue à la synthèse de la sérotonine. La vitamine B3 joue aussi un rôle dans le bon fonctionnement du système digestif. Elle est employée en tant que thérapie à fortes doses pour diminuer le taux de cholestérol [40] et de triglycérides. Finalement, elle contribue à préserver l'intégrité de la peau et des muqueuses. L'acide nicotinique présente une activité antitumorale [39, 41].

II.2.2.Activité optique non linéaire

Ces dernières années, on a particulièrement mis l'accent sur les matériaux optiques non linéaires organiques (ONL), grâce à leur potentiel d'application dans le domaine de la technologie optoélectronique. Ces composés organiques exhibent une forte réactivité non linéaire, une vitesse de commutation très élevée et des démarches d'optimisation aisées grâce au génie moléculaire, comparativement aux matériaux inorganiques référencés dans la littérature comme le KDP. NTF sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire [1, 42] en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations.

II.3.Géométrie moléculaire de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)

Les études récentes confirment que les méthodes de modélisation théorique, telles que les calculs *ab initio* et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), permettent de prédire avec une grande précision les configurations structurales, incluant les coordonnées atomiques, les longueurs de liaison, ainsi que les angles de valence et dièdres. Ces méthodes de calcul théorique sont couramment employées pour déterminer les structures moléculaires. Leur précision dépend cependant d'un choix rigoureux de la méthode de calcul, afin de se rapprocher des résultats expérimentaux. Dans cette étude, nous avons adopté pour la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle B3LYP. Ce choix se justifie par sa capacité à intégrer les corrélations électroniques, ce qui en fait l'une des approches les plus performantes en chimie quantique. La base 6-311G+ (d, p) a été employée, combinant six fonctions gaussiennes pour les orbitales de cœur (atomes lourds), trois fonctions gaussiennes pour les électrons de valence, les dernières pour les électrons de valence les plus éloignés du noyau à l'extérieur, des orbitales de polarisation (d pour les atomes lourds et p pour l'hydrogène) et fonctions diffusées (+). Cette combinaison offre une caractérisation précise des électrons de valence et des systèmes délocalisés, tout en préservant un coût computationnel modeste. Cette méthode de calcul (DFT/B3LYP/6-311+G (d, p)) est particulièrement adaptée à l'analyse des molécules organiques, car elle offre une prédiction fiable de l'optimisation géométrique des angles et des longueurs de liaison. Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel Gaussian 09W, tandis que la visualisation et l'analyse des structures moléculaires ont été réalisées avec l'interface graphique GaussView 6.0 [43]. L'énergie minimale calculée à partir B3LYP/6-311+G (d,p) pour notre molécule est de -963.932 Hartree. La structure cristalline de nicotinium trifluoroacetate (NTF) obtenue par DRX a été numérotée et insérée à côté de celle optimisée par calcul théorique effectué à l'aide de la DFT, dans la **Figure II. 2**. Les distances entre les atomes d'une molécule organique ont tendance à varier, soit en augmentant, soit en diminuant. Plusieurs facteurs influencent principalement cette caractéristique dynamique des liaisons atomiques, tels que le type d'atomes, les changements structuraux et les oscillations moléculaires, entre autres,...etc.

Les distances interatomiques obtenues par DRX et calculées par la méthode DFT en utilisant la base de calcul 6-311G+ (d, p) sont rassemblées dans le **Tableau II.1**.

CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

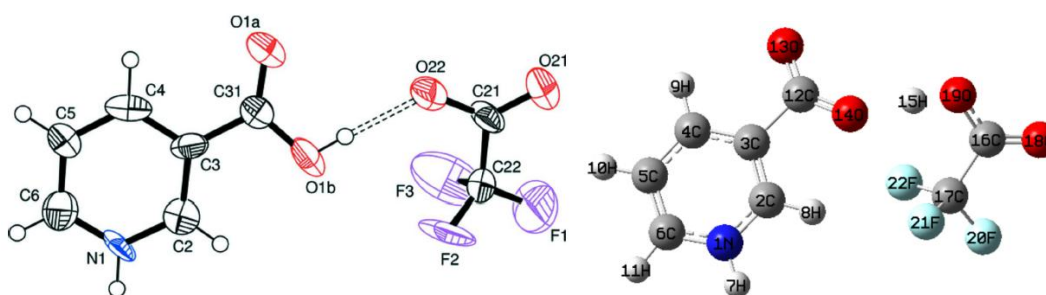


Figure II. 2 Structure cristalline de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF) obtenue: (a) par DRX et (b) par modélisation moléculaire (B3LYP/6–311+G (d, p))

Tableau II.1

Distances (en Angström), angles de liaison (en degrés), angles dièdres (en degrés) théoriques (DFT/B3LYP/6–311+G (d, p)) et expérimentales (DRX) de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)

Longueur de liaison (Å)	DRX	B3LYP	Angles de valence (°)	DRX	B3LYP	Angles de torsion (°)	DRX	B3LYP
N1–C2	1.334	1.350	C2–N1–C6	123.6	123.1	C6–N1–C2–C3	0.1	–0.5
N1–C6	1.324	1.355	N1–C2–C3	121.3	119.8	C2–N1–C6–C5	0.1	0.3
C2–C3	1.379	1.385	C2–C3–C4	116.2	118.4	N1–C2–C3–C4	1.1	0.1
C3–C4	1.385	1.393	C2–C3–C12	123.2	119.3	N1–C2–C3–C12	–179.6	–178.4
C3–C12	1.462	1.547	C4–C3–C12	120.6	122.3	C2–C3–C4–C5	–2.5	0.6
C4–C5	1.384	1.399	C3–C4–C5	120.2	120.5	C12–C3–C4–C5	178.2	179.0
C5–C6	1.359	1.378	C4–C5–C6	121.1	119.2	C2–C3–C12–O13	175.3	173.1
C12–O13	1.211	1.227	N1–C6–C5	117.5	119.1	C2–C3–C12–O14	–5.5	–6.4
C12–O14	1.317	1.264	C3–C12–O13	124.8	116.0	C4–C3–C12–O13	–5.5	–5.2
C16–C17	1.505	1.567	C3–C12–O14	111.9	111.7	C4–C3–C12–O14	173.8	175.2
C16–O18	1.206	1.202	O13–C12–O14	123.3	132.4	C3–C4–C5–C6	2.8	–0.8
C16–O19	1.273	1.306	C17–C16–O18	121.7	118.3	C4–C5–C6–N1	–1.5	0.4
C17–F20	1.266	1.334	C17–C16–O19	111.9	116.2	O18–C16–O19	–7.8	–3.7
C17–F21	1.274	1.361	O18–C16–O19	126.4	125.6	O18–C16–O17–F20	129.5	116.0
C17–F22	1.362	1.353	C16–C17–F20	114.0	111.5	O18–C16–O17–F21	–115.2	–124.1
O14–H15	0.82	1.505	C16–C17–F21	117.8	111.5	O19–C16–O17–F20	173.1	176.2
H15...O19	1.82	1.025	C16–C17–F22	109.2	112.0	O19–C16–O17–F21	–49.6	–64.2
O14...O19	2.639	2.527	F20–C17–F21	113.9	107.1	O19–C16–O17–F22	65.6	55.7
			F20–C17–F22	97.2	107.5			
			F21–C17–F22	101.7	107.0			
			O14–H15...O19	177	173.7			

CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

Les paramètres géométriques définissant la structure cristalline de la molécule NTF concordent très bien avec ceux déterminés par la méthode de calcul théorique. La liaison C12–O13, déterminée expérimentalement, est de 1.211 Å, ce qui est inférieur à la valeur de 1.227 Å déterminée théoriquement. De plus, la longueur de la liaison C12–O14, déterminée par DRX à 1.317 Å et par B3LYP/6–311+G (d, p) à 1.264 Å. Cette différence est due à la formation de la bonde hydrogène.

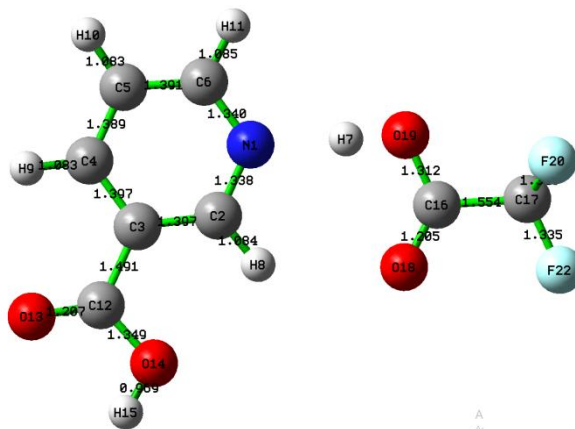


Figure II.3 Représentation des valeurs des distances interatomiques de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF) obtenus par DFT/B3LYP/6–311+G (d, p)

Quand les atomes se déplacent de leur position d'équilibre, il y a une perturbation des angles de valence. Par exemple, un ajustement de l'écart entre deux atomes connectés peut induire une variation de l'angle de valence associé. Par ailleurs, l'effet d'autres atomes adjacents peut aussi entraîner un changement dans les angles de valence. Les angles de valence obtenues par DRX et calculées par la fonctionnel B3LYP en utilisant la base de calcul 6–311+G (d, p) sont rassemblées dans le **Tableau II.1**. Il est intéressant de noter que l'angle de liaison O13–C12–O14, déterminé à partir de la méthode expérimentale (123.3 °) et de la méthode B3LYP/6–311 + G (d, p) (132.4 °), est plus grand que l'angle de liaison C3–C12–O13 trouvé avec les mêmes méthodes (124.8 ° et 116.0 °, respectivement). L'écart observé entre ces angles de liaison peut être considéré comme dû à la formation de la liaison hydrogène. L'angle de torsion est un indicateur de l'angle de rotation d'un ensemble moléculaire composé de quatre atomes autour d'une liaison chimique. Cette mesure, qui peut varier entre –180° et 180°, est utilisée pour distinguer les différentes conformations moléculaires. Ces dernières ont un impact significatif sur les caractéristiques physiques et chimiques de la molécule. En ce qui concerne les angles dièdres (**Tableau II.1**), les écarts entre les valeurs obtenues par la fonctionnelle hybride B3LYP et la méthode expérimentale (DRX) sont plus au moins

CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

importants. D'après le résultat du **Tableau II.1**, les données de diffraction des rayons X sur les angles de torsion de C2–C3–C12–O13 (175.3 °), C2–C3–C12–O14 (–5.5°), C4–C3–C12–O13 (–5.5 °) et C4–C3–C12–O14 173.8°) confirment que le nicotinium a une structure plane. Ces résultats sont un peu inférieurs aux calculs théoriques qui sont 173.1 °, –6.4 °, –5.2 ° et 175.2 °, respectivement.

En confrontant les valeurs théoriques aux résultats expérimentaux, certains écarts sont notés concernant les paramètres géométriques tels que les distances, les angles et les angles de torsion. Cette différence est attribuée au fait que dans les calculs, on envisage la molécule isolée en état fondamental, alors que dans l'analyse par rayons X, la molécule est décrite en prenant en compte des interactions intermoléculaires comme les liaisons hydrogène, les interactions de Van Der Waals, les interactions de type π – π ..., qui peuvent se produire avec les molécules adjacentes dans le système cristallin.

II.3.1.Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une faible liaison électrostatique chimique créée par un atome d'hydrogène participant à une liaison covalente et un atome fortement électronégatif possédant une paire d'électrons non liants. Selon une autre définition, une liaison hydrogène est une liaison entre un donneur et un accepteur impliquant des atomes d'hydrogène spécifiques. On désigne ce liaison hydrogène par D–H...A, où D représente l'atome donneur et A l'atome accepteur. Comme l'atome donneur est relativement plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, il attire les électrons de l'hydrogène, ce qui entraîne une charge partielle positive sur celui-ci. Cette charge positive est attirée par la charge partiellement négative générée par l'atome accepteur, créant ainsi une liaison connue sous le nom de liaison hydrogène.

La valeur de la liaison hydrogène–hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieure et inférieure sont définies par les interactions de Van der Waals et les liaisons covalentes. Un lien hydrogène faible est comparable à un contact de Van Der Waals, tandis qu'un lien hydrogène fort se rapproche d'une liaison covalente. Trois éléments définissent la liaison hydrogène :

- La distance donneur–hydrogène : D–H.
- L'interaction hydrogène–accepteur : H...A.
- L'angle donneur–hydrogène–accepteur : D–H...A

CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

Il y a un lien entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A, plus l'interaction H...A est intense, plus l'angle D-H...A est large, et vice versa. En fonction des valeurs de ces trois variables, les liaisons hydrogène peuvent être classées en trois catégories distinctes : forte, modérée et faible. Lorsque le donneur et l'accepteur sont des composants d'une même molécule, ces liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires ; lorsqu'ils appartiennent à deux molécules distinctes, elles peuvent être intermoléculaires.

Liaisons hydrogènes fortes

Des liaisons hydrogène fortes se forment lorsqu'il y a un déficit d'électrons au niveau du donneur ou une surabondance d'électrons au niveau de l'accepteur. L'absence d'électrons dans l'atome donneur fait que l'électron de l'atome d'hydrogène est attirée vers cet atome, renforçant ainsi la charge positive du proton. Inversement, une surabondance d'électrons dans le groupe accepteur renforce la charge négative du proton, suscitant ainsi une interaction avec celui-ci. Par conséquent, on appelle parfois les liaisons hydrogène fortes des liaisons hydrogène ioniques. Lorsque la conformation d'une molécule favorise l'utilisation d'un atome d'hydrogène pour forcer la séparation entre les groupes donneur et accepteur neutres, des liaisons hydrogène robustes se créent également.

- La distance donneur-hydrogène : 1.2–1.5 (Å).
- L'interaction hydrogène-accepteur : 2.2–2.5 (Å)
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : 175–180 (°)

Liaisons hydrogènes faibles

Les liaisons hydrogènes faibles se forment lorsque l'atome d'hydrogène est impliqué dans une liaison covalente avec un atome légèrement plus électropositif, comme dans le cas du C-H ou Si-H, ou lorsque l'accepteur ne possède pas de doublets d'électrons libres, mais des électrons π tels que dans un cycle aromatique.

- La distance donneur-hydrogène : 2.2–3.2 (Å).
- L'interaction hydrogène-accepteur : 3.2–4.0 (Å)
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : 90–150 (°)

LIAISONS HYDROGENES MODEREES

Des interactions modifiées par l'hydrogène se forment entre un donneur et un accepteur, qui sont généralement neutres. L'atome accepteur est relativement plus électronégatif que l'atome donneur car il possède une paire d'électrons non liants. Voici les liens les plus courants entre la chimie et la nature. On les considère comme des associations d'hydrogène normal,

CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

contrairement aux deux autres groupes qui représentent des écarts mineurs. Ce sont les éléments fondamentaux et essentiels des molécules et des processus biologiques.

- La distance donneur–hydrogène : 1.5–2.2 (Å).
- L'interaction hydrogène–accepteur : 2.5–3.2 (Å)
- L'angle donneur–hydrogène–accepteur : 130–180 (°)

Selon le **Tableau II.1**, la distance entre le donneur et l'hydrogène ainsi que la distance entre l'hydrogène et l'accepteur, mesurée par DRX, sont respectivement de 0,82 Å et 1,82 Å, tandis que les valeurs déterminées par B3LYP/6–311+G (d, p) sont 1,505 Å et 1,025 Å. Il est à signaler que l'angle de liaison O14–H15...O19 a été déterminé grâce à la méthode expérimentale (177°) et à la technique B3LYP/6–311 + G (d, p) (173.7°). On peut affirmer que la liaison hydrogène établie est une liaison hydrogène modérée.

II.4. Spectroscopie infrarouge

II.4. 1.Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge

L'objectif principal de cette partie du travail est d'attribuer tous les modes de vibration internes de la molécule afin d'obtenir une conformation moléculaire calculée comparable à celle fournie par l'expérience. Le **Tableau II.2** regroupe les fréquences de vibration obtenues par la fonctionnelle B3LYP, associées à la distribution d'énergie potentielle (PED) et mises en comparaison avec les fréquences observées. Le calcul du PED a été effectué en utilisant le logiciel VEDA.7. Il n'y a pas de fréquence négative, ce qui confirme que la géométrie idéale de la molécule se trouve dans un minimum local sur la surface d'énergie potentielle.

II.4. 2.Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge de NTF

La géométrie moléculaire du NTF est constituée de 22 atomes. Cela donne lieu à 60 modes de vibration distincts. Ils comprennent quatre catégories de vibrations fondamentales, à savoir :

- vibration d'élongation qui se manifeste entre deux atomes,
- vibration de déformation qui se produit entre trois atomes,
- vibration de torsion se manifeste entre quatre atomes dans un même plan,
- vibration de torsion en dehors du plan (au moins un atome parmi les quatre est hors du plan atomique).

Les résultats de l'analyse vibrationnelle de la molécule NTF sont regroupés dans le **Tableau II.2**. Les spectres d'absorption infrarouge théorique est illustré dans la **Figure II.4**.

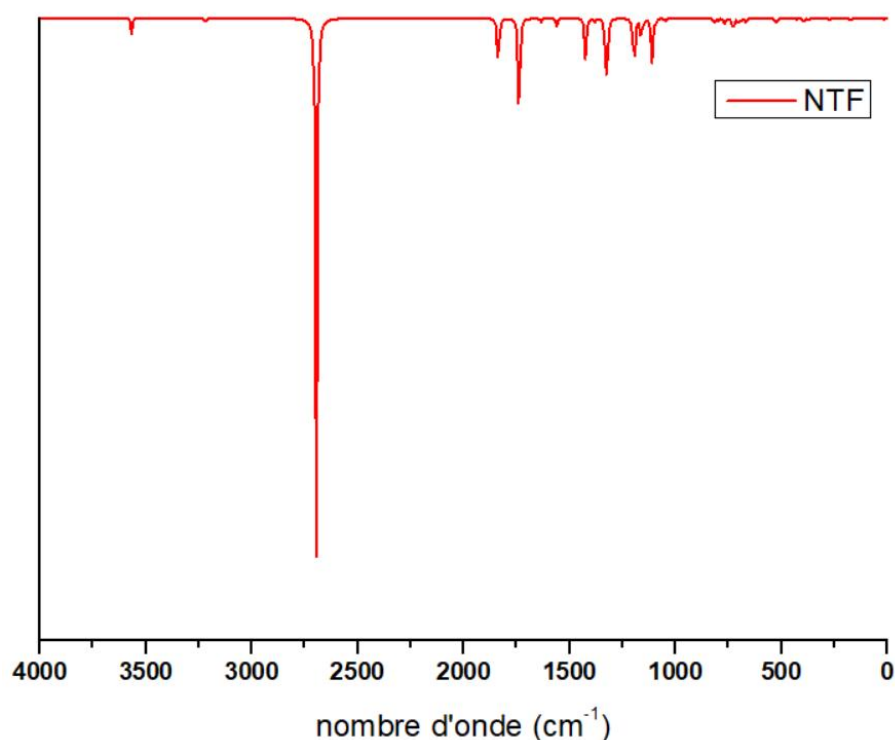


Figure II.4 Spectres infrarouges théorique de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)

Vibrations C–H

Les vibrations d'élancement C–H des composés aromatiques apparaissent dans la région 3100–3000 cm^{-1} [44]. Dans cette étude, les vibrations d'élancement C–H ont été calculées dans l'intervalle 3231–3191 cm^{-1} . Les vibrations de déformation CH dans le plan se trouvent dans la région 1300–1000 cm^{-1} [45]. Cette vibration de déformation a été calculée dans la plage de longueur d'onde 1561–1049 cm^{-1} . Les vibrations de déformation CH hors du plan donnent lieu à des bandes dans la région 1000–700 cm^{-1} [46]. Cette vibration a été prédite dans les intervalles 979–728 cm^{-1} .

Vibrations C–N

Pour les amines, les vibrations d'étirement C–N dans le spectre FT–IR sont attendues dans la région 1382–1266 cm^{-1} . Dans cette étude, les valeurs calculées des vibrations d'étirement C–N se situent à 1318, 1272 et 1049 cm^{-1} .

CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

Tableau. II.3

Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)

Assignements des Vibrations (PED $\geq 10\%$)			
N	Freq	IR	
60	3568	101.15	$\nu_{\text{NH}}(100)$
59	3231	0.52	$\nu_{\text{CH}}(90)$
58	3220	33.42	$\nu_{\text{CH}}(99)$
57	3209	2.47	$\nu_{\text{CH}}(84)$
56	3191	4.67	$\nu_{\text{CH}}(93)$
55	2695	3510.80	$\nu_{\text{O-H}}(89)$
54	1837	416.63	$\nu_{\text{O=C(TF)}}(83)$
53	1738	836.10	$\nu_{\text{C=O(N)}}(87)$
52	1648	3.89	$\nu_{\text{CC}}(64) + \delta_{\text{HCN}}(12)$
51	1634	24.93	$\nu_{\text{CC}}(13) + \nu_{\text{NC}}(15) + \delta_{\text{HNC}}(24) + \delta_{\text{CCN}}(15)$
50	1561	52.79	$\nu_{\text{CC}}(13) + \delta_{\text{HNC}}(26) + \delta_{\text{HCC}}(22) + \delta_{\text{CCN}}(10)$
49	1482	5.92	$\delta_{\text{HCC}}(64)$
48	1425	301.33	$\nu_{\text{C=O(N)}}(17) + \delta_{\text{CO...H}}(36) + \tau_{\text{CO...HO}}(19)$
47	1383	25.69	$\nu_{\text{CC}}(53) + \delta_{\text{HNC}}(17)$
46	1332	145.36	$\nu_{\text{C=O(N)}}(51)$
45	1327	289.30	$\nu_{\text{FC}}(42)$
44	1318	136.86	$\nu_{\text{NC}}(32) + \delta_{\text{HCN}}(22) + \rho_{\text{HCC}}(11)$
43	1272	1.74	$\nu_{\text{NC}}(27) + \delta_{\text{HNC}}(59)$
42	1196	384.67	$\nu_{\text{CO(TF)}}(63) + \delta_{\text{HCN}}(11)$
41	1191	66.78	$\nu_{\text{CC}}(11) + \delta_{\text{HCN}}(54)$
40	1162	154.45	$\nu_{\text{FC}}(59) + \delta_{\text{OCO(TF)}}(11)$
39	1150	22.28	$\nu_{\text{C-C}}(16) + \delta_{\text{CCC}}(28) + \delta_{\text{CCN}}(13)$
38	1112	308.27	$\nu_{\text{FC}}(50) + \delta_{\text{OH...O}}(13) + \beta_{\text{FCFC}}(11)$
37	1096	31.73	$\delta_{\text{HCC}}(38)$
36	1054	1.94	$\nu_{\text{FC}}(14) + \delta_{\text{OH...O}}(53) + \tau_{\text{CO...HO}}(11)$
35	1049	15.24	$\nu_{\text{NC}}(45) + \delta_{\text{CCC}}(14) + \rho_{\text{HCC}}(13)$
34	1040	3.76	$\nu_{\text{CC}}(38) + \nu_{\text{NC}}(22) + \delta_{\text{CCN}}(14)$
33	1033	0.98	$\tau_{\text{HCC-C}}(68)$
32	979	0.12	$\tau_{\text{HCCC}}(69) + \tau_{\text{CCNC}}(11)$
31	955	2.76	$\tau_{\text{HCC-C}}(68) + \tau_{\text{CNCC}}(11)$
30	842	0.07	$\omega_{\text{HCCC}}(63) + \beta_{\text{OCCC}}(21)$
29	818	44.37	$\nu_{\text{C-C}}(20) + \delta_{\text{CNC}}(42)$
28	810	9.34	$\tau_{\text{HNCC}}(71) + \beta_{\text{CCCC}}(13)$
27	796	17.49	$\nu_{\text{CC(TF)}}(54) + \delta_{\text{FCF}}(26)$
26	767	43.61	$\nu_{\text{FC}}(16) + \beta_{\text{FCFC}}(73)$
25	728	112.72	$\omega_{\text{HCCC}}(18) + \beta_{\text{OCCC}}(59)$
24	704	30.51	$\nu_{\text{CC(TF)}}(10) + \delta_{\text{OCO(TF)}}(71)$
23	693	24.28	$\delta_{\text{CCN}}(69)$
22	668	35.15	$\tau_{\text{CCNC}}(65)$
21	634	0.21	$\delta_{\text{OCC(N)}}(78)$

CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

20	583	0.08	$\nu_{\text{CO(TF)}}(10) + \nu_{\text{FC}}(15) + \delta_{\text{CCO(TF)}}(33) + \beta_{\text{FCFC}}(26)$
19	529	45.86	$\nu_{\text{O...H}}(10) + \delta_{\text{CC-C}}(72)$
18	517	5.53	$\nu_{\text{FC}}(11) + \delta_{\text{FCF}}(75) + \beta_{\text{OCOC}}(11)$
17	428	4.55	$\delta_{\text{FCF}}(87)$
16	423	3.67	$\tau_{\text{CNCC}}(51) + \beta_{\text{CCCC}}(22)$
15	401	10.19	$\tau_{\text{CCCN}}(34) + \tau_{\text{CNCC}}(20)$
14	393	24.02	$\nu_{\text{CC(TF)}}(14) + \delta_{\text{FCF}}(25) + \tau_{\text{CCCN}}(15)$
13	372	11.56	$\nu_{\text{C-C}}(30) + \delta_{\text{CNC}}(15) + \delta_{\text{FCF}}(14)$
12	273	8.51	$\nu_{\text{O...H}}(17) + \delta_{\text{CCO(TF)}}(25) + \beta_{\text{FCFC}}(32)$
11	243	5.06	$\delta_{\text{FCF}}(18) + \beta_{\text{OCOC}}(69)$
10	215	2.70	$\delta_{\text{OCC(N)}}(58) + \beta_{\text{FCFC}}(12)$
9	173	16.51	$\nu_{\text{O...H}}(17) + \delta_{\text{OCC(N)}}(14) + \tau_{\text{CCCN}}(12) + \beta_{\text{CCCC}}(13)$
8	138	4.48	$\nu_{\text{O...H}}(24) + \tau_{\text{CCCN}}(10) + \beta_{\text{CCCC}}(18)$
7	105	0.29	$\delta_{\text{CO...H}}(22) + \delta_{\text{CCO(TF)}}(10) + \tau_{\text{OH...OC}}(10) + \tau_{\text{CO...HO}}(21)$
6	88	4.44	$\delta_{\text{H...OC}}(18) + \tau_{\text{OH...OC}}(34) + \tau_{\text{CO...HO}}(11)$
5	60	0.76	$\tau_{\text{OH...OC}}(10) + \tau_{\text{OCCC}}(68)$
4	54	0.34	$\tau_{\text{FCCO}}(76)$
3	22	1.34	$\delta_{\text{H...OC}}(51) + \tau_{\text{OH...OC}}(21)$
2	17	2.43	$\tau_{\text{OH...OC}}(11) + \tau_{\text{CCO...O}}(71)$
1	10	7.79	$\tau_{\text{H...OCC}}(76)$

v: Vibration de valence ou d'élongation ; δ : Vibrations de déformation dans le plan (Scissoring); ρ : Vibrations de déformation dans le plan (rocking); ω : balancement (wagging); τ : torsion (twisting); β : Vibrations de déformation hors du plan; TF : trifluoroacetate ; (N) : nicotinium

Vibrations C=C

Généralement, les vibrations d'élongation C=C dans les composés aromatiques se produisent dans la région 1650–1430 cm^{-1} [47] . Dans la présente étude, les vibrations d'élongation C=C prédites correspondantes avec le niveau de calcul B3LYP/6–311+G (d, p) sont 1648, 1634, 1561, 1383, 1191, 1040 cm^{-1} .

Vibrations C=O

Généralement, les vibrations d'élongation C=O du groupement carbonyle se produisent dans la région 1870 –1540 cm^{-1} [48] . Dans la présente étude, Les valeurs théoriques correspondantes sont 1837 et 1738 cm^{-1} avec une distribution d'énergie potentielle de 83 % et 87 %, respectivement.

CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

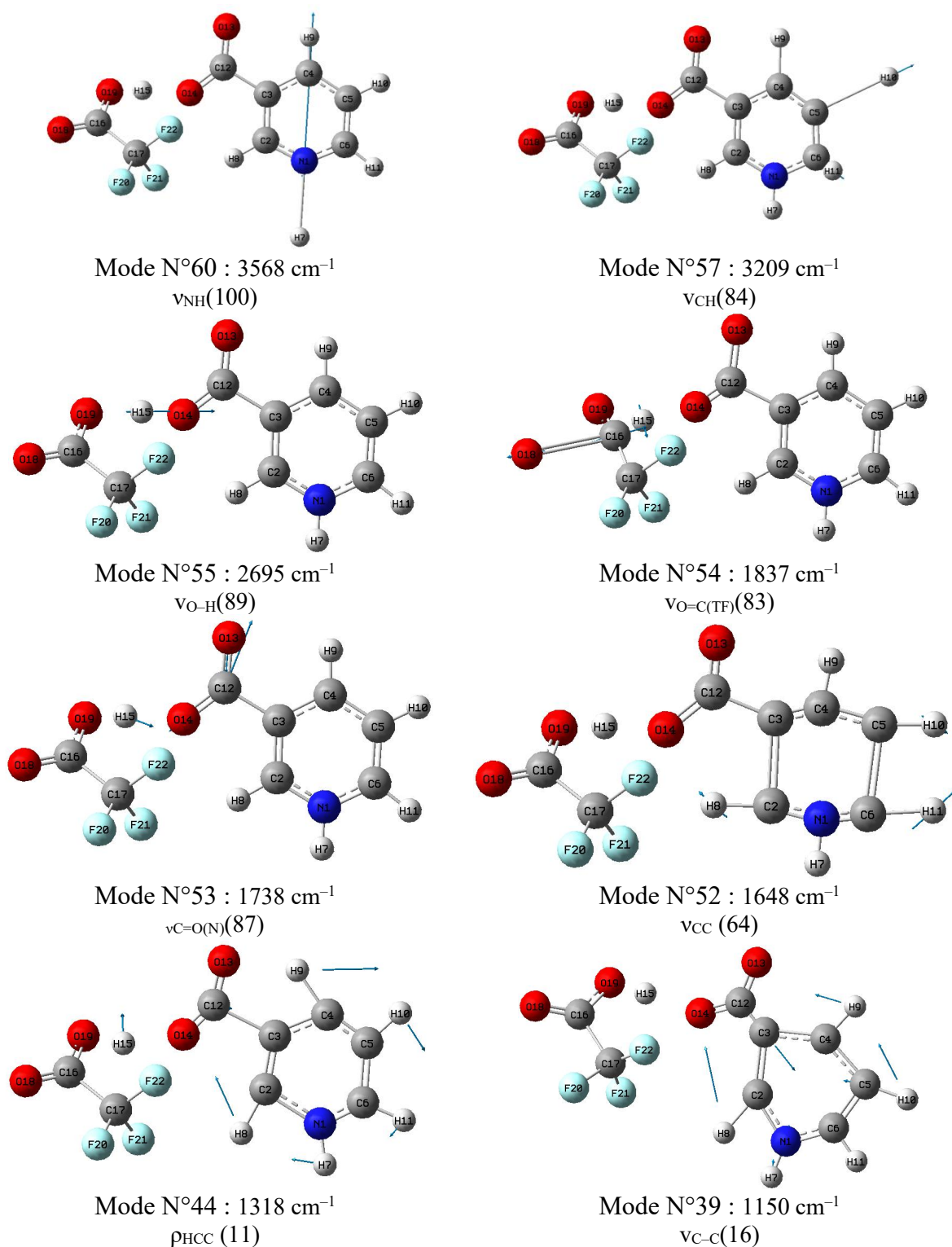


Figure II.5 Représentation de quelques modes de vibration de NTF obtenue par B3LYP/6-311+G (d, p)

CHAPITRE II : Etude des propriétés géométriques et vibrationnelles du Nicotinium trifluoroacetate

Vibrations N–H

La vibration d'élongation N–H se produisent dans la région $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. La valeur théorique correspondante est 3568 cm^{-1} . En outre, une bande de déformation δ_{HCN} (1191 cm^{-1}) avec un PED de 54 %.

Vibrations C–F

Dans la présente étude, les vibrations d'élongation C–F prédites correspondantes avec le niveau de calcul B3LYP/6–311+G (d, p) sont 1327 , 1162 et 1112 cm^{-1} .



*Chapitre III : Etude des propriétés
physico-chimie du Nicotinium
trifluoroacetate*



Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

III. Propriétés électroniques moléculaires

III.1.Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les orbitales moléculaires frontières ont une importance primordiale dans l'établissement de la réactivité chimique, la stabilité des molécules, ainsi que dans les caractéristiques électriques et optiques [49]. L'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) qui peut agir comme donneur d'électrons et l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui étant vide, a la capacité d'accueillir des électrons sont les deux orbitales moléculaires cruciales. La différence entre ces deux orbitales représente le gap énergétique. A partir de la structure optimisée de la molécule en question, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Le calcul indique que la molécule NTF contient 388 orbitales moléculaires, dont 60 orbitales sont occupées. L'énergie du niveau HOMO est de -6.98 eV et l'énergie du niveau LUMO est de -3.77 eV. La valeur absolue du gap énergétique obtenue est de l'ordre de 3.21 eV. Un gap énergétique faible obtenu facilitera le flux des électrons. Ainsi, cette lacune facilite le transfert de charge au sein de la molécule par le biais du chemin π -conjugué et à travers la liaison hydrogène créée entre le trifluoroacétate et le nicotinium. La phase positive est indiquée en rouge, alors que la phase négative est signalée en vert. La **Figure III.1** présente une illustration des orbitales moléculaires du composé NTF.

Comme illustré dans la **Figure III.1**, les deux orbitales sont considérablement dispersées sur le plan de conjugaison. Il est également observable que l'orbitale HOMO est fortement positionnée sur le cycle pyridine, alors que l'orbitale LUMO est essentiellement délocalisée à travers l'ensemble de la molécule de nicotinium. On observe également que l'orbitale HOMO-1 est fortement localisée sur toute la molécule, à l'exception de la moitié du cycle pyridine, tandis que l'orbitale LUMO+1 se délocalise sur toute la molécule de nicotinium. Cela semble corroborer l'idée que le transfert de densité électronique lors de l'excitation a lieu du donneur anion trifluoroacétate vers le récepteur nicotinium.

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

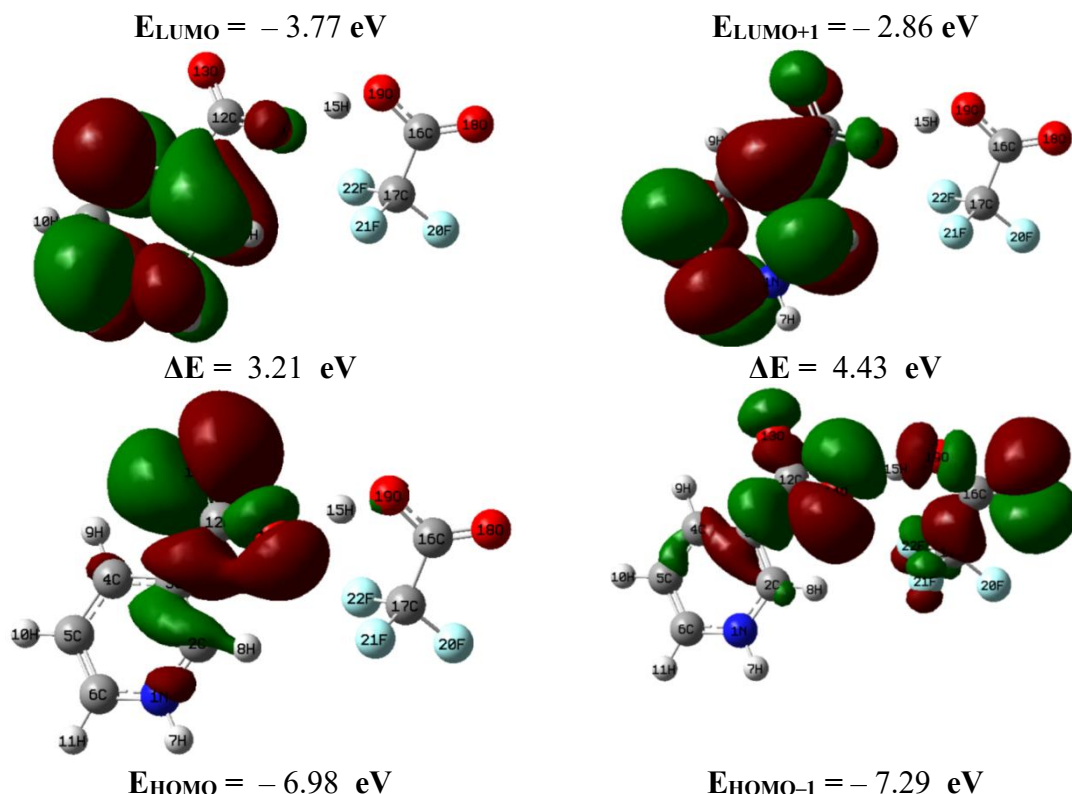


Figure. III.1 Représentation des orbitales moléculaires frontières de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF)

III.2.Indices de réactivité globaux

On utilise les énergies HOMO et LUMO pour établir des indicateurs globaux de la réactivité chimique [50-52] (GCRD) comme :

Potentiel d'ionisation ($IP = -E_{HOMO}$) désigne L'énergie minimale requise pour détacher un électron d'un atome ou d'une molécule dans son état de base, générant ainsi un électron libre et un ion positif (cation). Les molécules avec une forte énergie d'ionisation présentent une moindre réactivité chimique, car elles sont moins enclines à perdre des électrons. Par contre, si l'énergie d'ionisation est faible, cela indique que les atomes ou les molécules ont une plus grande propension à perdre des électrons et sont par conséquent plus réactifs. Affinité électronique ($EA = -E_{LUMO}$) correspond à l'énergie dégagée lorsqu'un électron est ajouté à un atome ou une molécule en état fondamental, générant ainsi un électron libre et un ion négatif (anion). Quand une molécule présente une grande affinité électronique, elle dégage une grande quantité d'énergie lorsqu'on y ajoute un électron, ce qui témoigne de sa

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

propension marquée à capter des électrons. À l'inverse, une faible affinité électronique indique que l'atome ou la molécule a une propension réduite à accepter les électrons.

Potentiel chimique ($\mu = -\frac{IP+EA}{2} = -\chi$) évalue la capacité d'une molécule à interagir avec d'autres entités en gagnant ou en perdant des électrons. Si le potentiel chimique est plus négatif, une molécule aura plus de mal à se défaire d'un électron, étant donné qu'elle a déjà une grande affinité pour les électrons.

Electronégativité ($\chi = \frac{IP+EA}{2}$) fait référence à la capacité d'une molécule à attirer des électrons. Plus un atome possède une électronégativité élevée, plus il a une forte affinité pour les électrons.

Dureté ($\eta = \frac{IP-EA}{2}$) d'une molécule fait référence à sa capacité de résister à l'acquisition ou à la perte d'électrons. Chaque molécule dure présente une différence considérable entre ses niveaux d'énergie électronique.

Mollesse ($S = \frac{1}{2\eta}$) d'une molécule est l'opposée de la dureté ; elle évalue le degré de simplicité avec lequel une molécule peut transiter d'un état électronique à un autre. Elle affiche un petit écart énergétique entre ses états d'énergie électronique.

Indice d'Électrophilicité ($\omega = \frac{\mu^2}{2\eta}$) représente l'énergie de stabilisation obtenue par le système au cours de son interaction avec les électrons. Elle offre des renseignements sur le passage d'électrons et la stabilité. Plus un indice d'électrophilicité est élevé, plus grande est la probabilité que la molécule accepte des électrons.

- ❖ $\omega > 1.5 \text{ eV} \rightarrow$ Un électrophile puissant.
- ❖ $1.5 > \omega > 0.8 \text{ eV} \rightarrow$ Un électrophile de force moyenne.
- ❖ $\omega < 0.8 \text{ eV} \rightarrow$ Un électrophile peu significatif.

Le **Tableau III.1** présente les énergies des orbitales moléculaires frontières (HOMO et LUMO) obtenues par DFT/B3LYP/6-311+G (d, p) et les résultats des indicateurs globaux de la réactivité chimique du composé NFT. Selon les résultats du **Tableau III.1**, La molécule possède un potentiel d'ionisation assez élevé (6.98 eV), indiquant qu'elle a une faible tendance à perdre des électrons. L'affinité électronique est moyenne (3.77 eV), indiquant une propension modérée à l'acquisition d'électrons. Le potentiel chimique (-5.38 eV) indique que le composé NTF possède une forte aptitude à capter un électron. L'indice d'électrophilicité

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

(8.99 eV) démontre que la molécule est un puissant électrophile, puisque ce chiffre dépasse 1.5 eV. La dureté du NTF s'établit à 1,61 eV, alors que sa mollesse est de 0,62 eV⁻¹.

Tableau III.1

Indices globaux de réactivité en (eV) de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF), calculé par la fonctionnelle B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d, p)

Paramètres	B3LYP	Paramètres	B3LYP
EHOMO	- 6.98	χ	5.38
ELUMO	- 3.77	μ	- 5.38
ΔE	3.21	η	1.61
IP	6.98	S	0.62
EA	3.77	ω	8.99

III.3. Propriétés optiques non linéaires

Dans l'optique non linéaire, les molécules organiques employées sont habituellement composées d'une association donneur-accepteur reliée par un pont conjugué. Ce système d'électrons π délocalisés qui lie les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs permet un transfert de charge significatif entre les groupes à ses extrémités, rendant possible la présence de grands moments dipolaires dans les états fondamentaux et excités. L'optique non linéaire (ONL) est utilisée pour traiter les interactions des champs électromagnétiques avec divers matériaux afin de produire de nouveaux champs, générer de nouvelles fréquences ou modifier d'autres propriétés physiques. En outre, certaines observations indiquent une réaction optique non linéaire favorable pour les structures conjuguées (les électrons π délocalisés). Au fil des années, l'emploi de matériaux ONL actifs a gagné en popularité grâce à leur moment dipolaire (μ), polarisabilité (α), anisotropie de la polarisabilité ($\Delta\alpha$), hyperpolarisabilité de premier ordre (β) et hyperpolarisabilité de seconde ordre (γ) les plus élevés. Ces propriétés physiques facilitent l'identification et la compréhension de la réaction ONL des matériaux exposés à des champs électromagnétiques. On utilise la molécule d'urée comme référence pour déterminer si un matériau présente des caractéristiques optiques non linéaires. Quand la valeur de β d'une molécule donnée dépasse celle de la molécule d'urée (0.37×10^{-30} esu), cette dernière présente alors un comportement optique non linéaire. Les formules exhaustives pour déterminer l'ampleur du μ , α , $\Delta\alpha$, β et γ , en se servant des composantes x, y, z du logiciel Gaussienne 09, sont les suivantes :

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.1})$$

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (\text{III.2}) \quad \Delta\alpha =$$

$$\sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{xx} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)]} \quad (\text{III.3}) \quad \beta = ((\beta_{xxx} +$$

$$\beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yxx} + \beta_{yyy} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zxx} + \beta_{zyy} + \beta_{zzz})^2)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.4})$$

$$\gamma = \frac{1}{5}(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy} + 2\gamma_{xxzz} + 2\gamma_{yyzz}) \quad (\text{III.5})$$

Le Tableau III.2 présente et liste les valeurs déterminées de la polarisabilité (α) et anisotropie de la polarisabilité ($\Delta\alpha$) ainsi que de l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β) et du second ordre (γ), exprimées en unités atomiques (u.a.). Ces valeurs ont été traduites en unités électrostatiques (esu), avec 1 a.u. équivalant à $1,4819 \times 10^{-25}$ pour la polarisabilité (α), 1 a.u. correspondant à $8,6392 \times 10^{-33}$ esu pour l'hyperpolarisabilité du premier ordre (β) et enfin, 1 a.u. valant $5,0367 \times 10^{-40}$ esu pour l'hyperpolarisabilité du second ordre (γ). Les composantes du tenseur de polarisabilité sont dérivées à partir des géométries optimisées en effectuant des calculs de première et seconde dérivée de l'énergie en fonction des coordonnées cartésiennes du champ électrique. B3LYP a été utilisé pour calculer le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre et du second ordre (β) et (γ), en utilisant la base de calcul 6-311+G (d, p). Les moments dipolaires sont des observables captivantes car ils illustrent la répartition des charges au sein d'une molécule, et se manifestent lorsqu'il existe une dissociation de charge. Le moment dipolaire découle également de la disparité d'électronégativité entre les atomes. Plus l'écart d'électronégativité est important, plus le moment dipolaire se renforce. L'écart entre les charges est aussi un élément déterminant pour définir cette caractéristique. L'établissement d'un dipôle électrique se produit lorsque deux charges de polarité opposée et de magnitude identique sont disposées à une certaine distance l'une de l'autre, ce qui permet de mesurer la polarité d'une molécule. D'après les données du **Tableau III.2**, la molécule examinée présente une asymétrie, ce qui se traduit par un moment dipolaire (17.85 D) obtenu différent de zéro, conformément à la théorie qui indique qu'une molécule asymétrique possède un moment dipolaire non nul ($\mu \neq 0$).

La polarisabilité d'une molécule correspond à la capacité de son système électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Une molécule hautement polarisée peut créer des attractions intenses avec d'autres molécules.

Habituellement, on observe une corrélation entre la polarisabilité et l'interaction des électrons avec le noyau. Le nombre d'électrons dans une molécule influe sur la mesure dans laquelle la

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

charge nucléaire peut régir la répartition générale de la charge. Les atomes disposant de moins d'électrons auront des nuages électroniques plus réduits et plus denses, car les quelques électrons présents dans les orbitales atomiques interagissent fortement avec le noyau chargé positivement. De plus, une protection moindre est offerte par les atomes ayant un nombre réduit d'électrons, ce qui contribue à une interaction plus forte entre les électrons externes et le noyau. Étant donné que les électrons sont solidement ancrés dans ces atomes plus petits, il est généralement ardu pour les champs électriques externes de les polariser. À l'inverse, les atomes de grande taille dotés d'un grand nombre d'électrons, comme les ions négatifs présentant un excès d'électrons, se polarisent aisément. Ces atomes possèdent généralement des nuages d'électrons très diffus et de grands rayons atomiques qui limitent l'interaction entre leurs électrons externes et leur noyau. Selon les résultats du **Tableau III.2**, les valeurs de polarisabilité (α) et, anisotropie de la polarisabilité ($\Delta\alpha$) sont respectivement égales à 17.51×10^{-24} esu et 11.11×10^{-24} esu. Le premier ordre de l'hyperpolarisabilité β , est une caractéristique ONL d'une molécule. Elle est caractérisée comme la susceptibilité électrique du second ordre par unité de volume. Cela illustre la simplicité avec laquelle vous pouvez déplacer ou attirer des électrons à travers la molécule en raison d'un champ électrique fort. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β) et hyperpolarisabilité de seconde ordre (γ) en phase gazeuse, calculées sont de 7.92×10^{-30} (21 fois celle de l'urée) et 1.94×10^{-35} , respectivement.

Tableau III.2

Moment dipolaire μ in (D) , polarisabilité $\alpha \times 10^{-24}$ in (esu), anisotropie de la polarisabilité $\Delta\alpha \times 10^{-24}$ in (esu), hyperpolarisabilité de premier ordre $\beta \times 10^{-30}$ in (esu) , hyperpolarisabilité de seconde ordre $\gamma \times 10^{-35}$ in (esu) , et l'hyperpolarisabilité HRS (a.u.) de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF), calculé par la fonctionnelle B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d, p)

Paramètres	B3LYP	
		1064 nm
ΔE	3.21	
μ	17.85	/
α	17.51	17.75
$\Delta\alpha$	11.11	11.43
β	7.92	16.91
γ	1.94	5.40
β_{HRS}	/	765.44
DR	/	6.21

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

Hyperpolarisabilité β_{HRS}

La diffusion hyper-Rayleigh (HRS) est une méthode puissante pour obtenir l'hyperpolarisabilité de premier ordre β , capable de mesurer des matériaux polaires et non polaires, chargés et non chargés. Cela confère un avantage distinct par rapport à des méthodes telles que la génération de seconde harmonique induite par champ électrique. Cette méthode est utilisée pour évaluer l'intensité de la lumière à fréquence doublée incohérente générée suite à l'interaction d'un faisceau laser avec un chromophore dans une solution isotrope. La capacité à prédire le β_{HRS} est essentielle pour la reconnaissance, l'élaboration et l'amélioration de matières premières adaptées aux communications optiques, ainsi qu'à la modulation électro-opto rapide, aux lasers ultrarapides et au doublement de fréquence. En fonction de l'intensité de la lumière incidente à une fréquence donnée (ω) et de celle de la lumière diffusée à une fréquence doublée (2ω) détectée sous un angle de 90° , il est possible de calculer le β_{HRS} .

Dans cette partie de notre travail, nous nous concentrons sur l'examen de l'hyperpolarisabilité β , plus précisément sur l'analyse de l'hyperpolarisation β_{HRS} . Ce phénomène se réfère à la diffusion harmonique de lumière, également connue sous le nom de diffusion hyperRayleigh, ou en anglais Hyper Rayleigh Scattering (HRS) β_{HRS} . Cette caractéristique β_{HRS} est un processus incohérent, la puissance globale mesurée étant l'addition incohérente des puissances SHG diffusées par chacune des sources non linéaires présentes dans le spécimen. On note que l'hyperpolarisabilité du premier ordre β_{HRS} est associée à l'intensité HRS de la lumière incidente non polarisée et à l'observation de la lumière diffusée à polarisation plane effectuée perpendiculairement au plan de propagation. β_{HRS} est donnée par :

$$\beta_{HRS}(-2\omega; \omega, \omega) = \sqrt{\langle \beta_{zzz}^2 \rangle + \langle \beta_{xxx}^2 \rangle} \quad (III.6)$$

Ces invariants $\langle \beta_{zzzz}^2 \rangle$ et $\langle \beta_{xxxx}^2 \rangle$ sont des moyennes d'orientation du tenseur β , calculées sans tenir compte des conditions de Kleinman, et sont exprimés par :

$$\begin{aligned} \langle \beta_{zzz}^2 \rangle = & \frac{1}{7} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} + \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\zeta\eta} + \\ & \frac{4}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\eta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\xi\xi} + \frac{1}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\eta\zeta\zeta} \beta_{\eta\xi\xi} + \\ & \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\xi\xi\eta} + \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\xi}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\xi} \beta_{\eta\xi\zeta} \end{aligned} \quad (III.7)$$

$$\begin{aligned} \langle \beta_{xxx}^2 \rangle = & \frac{1}{35} \sum_{\zeta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta}^2 + \frac{4}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\eta} + \frac{8}{105} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta}^2 + \\ & \frac{3}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} - \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\eta\zeta} + \frac{1}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\eta} \beta_{\zeta\xi\xi} - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\zeta} \beta_{\eta\eta\xi} - \\ & \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\zeta\eta} \beta_{\eta\xi\xi} + \frac{2}{35} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\xi}^2 - \frac{2}{105} \sum_{\zeta \neq \eta \neq \xi}^{x,y,z} \beta_{\zeta\eta\xi} \beta_{\eta\xi\zeta} \end{aligned} \quad (III.8)$$

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

Le rapport de dépolarisation (DR) offre une perspective sur la géométrie du chromophore, qui est à l'origine de la réponse NLO. On peut déterminer ce paramètre en utilisant la formule suivante :

$$DR = \frac{\langle \beta_{zzz}^2 \rangle}{\langle \beta_{xzz}^2 \rangle} \quad (\text{III.9})$$

Pour faciliter les calculs de ces sommes dans β_{HRS} ; programme Multiwfn a été utilisé pour le calcul de cette propriété. L'hyperpolarizabilité β_{HRS} et DR à 1064 nm ont été calculés par Coupled Perturbed Hartree-Fock (CPHF) au niveau B3LYP/6-311+G (d, p) . Les résultats du calcul sont présentés dans le **Tableau III.2**. Une relation inverse a été observée entre l'écart HOMO-LUMO (3.21 eV) et les valeurs de β et β_{HRS} . Effectivement, pour un écart faible, nous avons obtenu de grandes valeurs d'hyperpolarisabilité du premier ordre β (7.92×10^{-30} esu) et β_{HRS} (765.44 a.u.). La valeur DR de 6.21 indique que les réponses ONL de composé montrent globalement un caractère unidimensionnel. Cette étude a également examiné l'évolution de l'intensité de la diffusion en fonction de l'angle de polarisation (Ψ) de la lumière incidente. L'intensité de dispersion correspondant à Ψ variant de -180° à 179° par intervalles de 1° . La **Figure III.2** présente les intensités de diffusion calculées au niveau B3LYP/6-311+G (d, p).

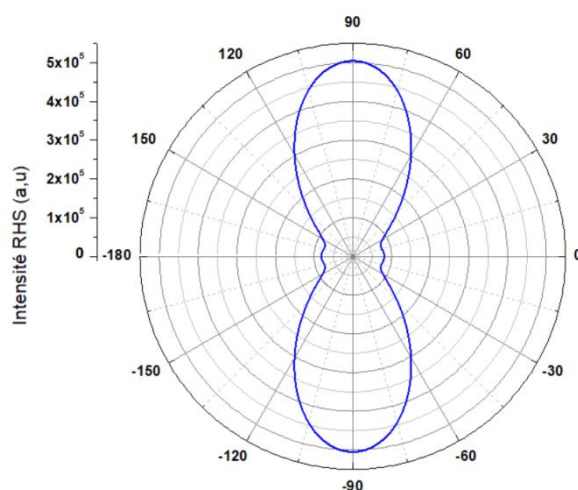


Figure III.2 L'intensité HRS en fonction de l'angle de polarisation à 1064 nm obtenue avec B3LYP sur la base du set de base 6-311+G (d, p).

III.4. Potentiel électrostatique

Le potentiel électrostatique moléculaire (PEM) offre la possibilité d'établir un lien entre la structure moléculaire et ses caractéristiques physico-chimiques, telles que l'électronégativité, les interactions intra et intermoléculaires ainsi que la zone de réactivité chimique.

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

Généralement, diverses valeurs du potentiel électrostatique sont illustrées par différentes couleurs dans une plage spécifique. Le rouge indique les zones les plus négatives (un potentiel électrostatique négatif signifiant une attraction du proton par la concentration d'électrons dans la molécule), le vert et le jaune mettent en évidence les régions ayant le moins d'électrostatique, tandis que le bleu représente les zones où le potentiel électrostatique est positif (ce qui signifie que le proton est repoussé par les noyaux atomiques dans les zones à faible densité électronique). Le vert symbolise également la zone de potentiel nul. L'expression du potentiel électrostatique $V(r)$ à un point r déterminé dans l'espace autour d'une molécule (en unités atomiques) est la suivante:

$$V(r) = \sum_A \frac{Z_A}{R_{A-r}} - \int \frac{\rho(r)dr'}{r'-r} \quad (\text{III.10})$$

où $\rho(r)$ représente la densité électronique de la molécule et Z_A désigne la charge du noyau A localisé à R_A . Dans l'expression, le premier et le deuxième terme correspondent à l'effet des noyaux et des électrons sur le potentiel, respectivement. Ces deux termes ont des signes contraires, entraînant donc des impacts opposés. Le potentiel électrostatique $V(r)$ est défini en chaque point r et correspond à l'influence électrostatique globale exercée au point r par la répartition intégrale des charges électroniques et nucléaires de la molécule. La carte MEP de la molécule NTF offre une vision de la répartition de la densité électronique à l'intérieur de la molécule [53]. Comme démontré dans la Figure III.3, élaborée en se basant sur la méthode B3LYP/6-311+ G (d, p), la carte MEP révèle que le code couleur du composé titre est estimé entre -0.117 a.u (rouge sombre) et 0.117 a.u (bleu sombre). Les zones en rouge sur la carte indiquent des régions à grande densité électronique et sont situées autour des atomes d'oxygène (O13, O14, O18, et O19) de la molécule. Cela signifie que ces zones manifestent l'attraction la plus importante avec d'autres atomes. En revanche, les zones bleues de la carte représentent des zones présentant une faible densité électronique et sont situées autour des atomes d'hydrogène de la molécule. Ces zones ont une répulsion avec d'autres atomes et sont considérées comme déficientes en électrons.

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

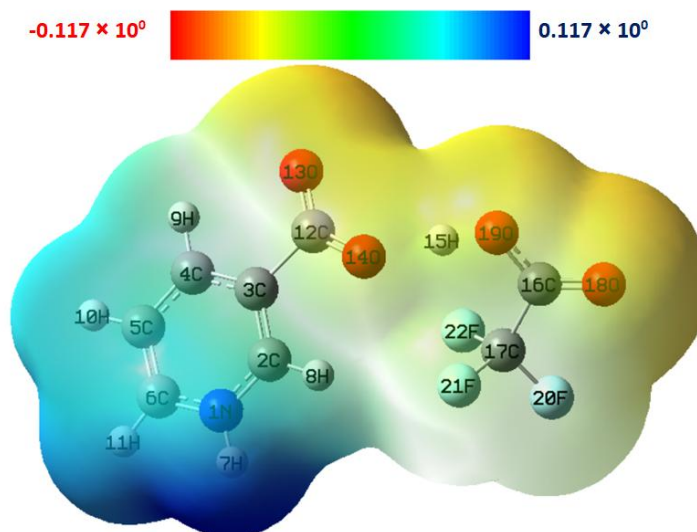


Figure III.3 Carte du potentiel électrostatique moléculaire de la NTF

III.5. Etude de la distribution de charge

Les charges atomiques ont une influence sur le comportement physicochimique des composés organiques moléculaires. Elles ont participé à la formulation et même à la définition de certaines propriétés des systèmes moléculaires (moment dipolaire, polarisabilité moléculaire, structure électronique...) [54]. Ils peuvent être utilisés pour anticiper les positions des sites nucléophiles ou électrophiles, ce qui favorise les interactions entre molécules telles que les liaisons hydrogène dans les matériaux organiques. L'attribution des charges aux atomes suggère la formation de couples donneur et accepteur, ce qui entraîne un déplacement de charge à l'intérieur de la molécule [55]. Les calculs de chimie quantique du système moléculaire intègrent l'utilisation des charges atomiques. Il est intéressant de comparer les charges de Mulliken et les charges naturelles (NPA) pour décrire la distribution des électrons dans la molécule en question. On a obtenu l'analyse de la population de Mulliken en optimisant la géométrie, tandis que l'analyse de la population naturelle a été réalisée à travers l'examen de l'orbitale de liaison naturelle (NBO). Les valeurs de charge atomique du composé NTF, calculées par la méthode B3LYP avec l'ensemble de base 6-311+G (d, p), sont indiquées dans le **Tableau III.3**, et la représentation graphique des résultats est illustrée dans la **Figure III.4**.

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

Tableau III.3

Charges de Mulliken et les charges naturelles (NPA) de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF), calculé par la fonctionnelle B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d, p)

Atomes	Mulliken	NPA	Atomes	Mulliken	NPA
N1	-0.093	-0.449	C12	-0.107	0.773
C2	-0.227	0.118	O13	-0.364	-0.652
C3	0.332	-0.112	O14	-0.527	-0.778
C4	0.248	-0.077	H15	0.522	0.520
C5	-0.177	-0.222	C16	0.182	0.712
C6	-0.180	0.072	C17	0.254	0.974
H7	0.340	0.426	O18	-0.284	-0.559
H8	0.225	0.269	O19	-0.350	-0.673
H9	0.199	0.260	F20	-0.109	-0.338
H10	0.169	0.239	F21	-0.119	-0.369
H11	0.171	0.225	F22	-0.105	-0.358

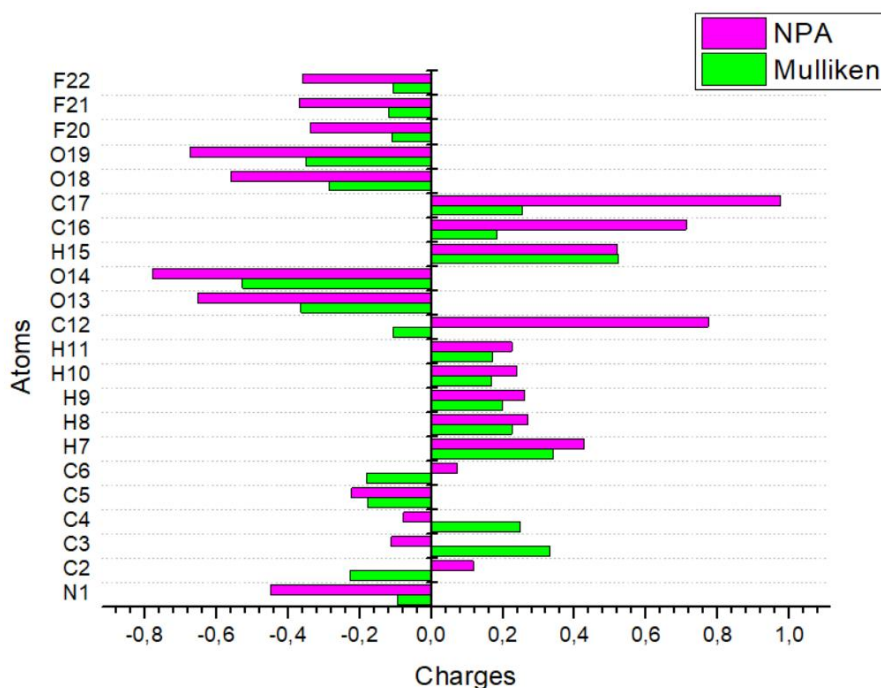


Figure III.4. Histogramme des charges atomiques du NTF

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

Sur la base des charges de Mulliken, les atomes N1, O13, O14, O18 et O19 présentent des charges atomiques négatives élevées dans le composé titre. Cela impose donc des charges positives importantes aux atomes de carbone C2, C6, C12 et C16 qui sont en coordination avec ces atomes électronégatifs. Tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement. La valeur de la charge positive maximale est obtenue pour l'atome C17 dû aux charges négatives de F20, F21 et F22. Les atomes O14, **O19** et H15 possèdent les plus grandes charges négatives et positives de valeurs -0.527 , -0.350 et 0.522 respectivement pour les deux molécules. Ces résultats confirment l'existence d'une interaction de type O–H...O.

III.5. Analyse de gradient de densité réduite

La méthode des interactions non covalentes (INC) offre une perspective approfondie sur les divers types d'interactions présentes dans les molécules, en caractérisant les interactions intramoléculaires ou intermoléculaires et en appréciant la nature de ces dernières. Cette méthode s'appuie sur l'analyse du gradient de densité réduite (RDG) pour représenter les interactions dans l'espace. L'approche RDG est une mesure fondamentale sans unité définie à partir de la densité électronique et de sa dérivée première, développée par Johnson et al et notée comme suit :

$$RDG(r) = \frac{1}{2(3\pi r^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (\text{III.11})$$

Les graphiques de dispersion colorés du RDG sont établis en utilisant le programme Multiwfn [56], et l'isosurface 3D est affichée grâce au logiciel VMD [57]. Les analyses ICN ont été réalisées en utilisant une valeur d'isosurface de 0.5, et l'étendue de l'isosurface RDG se situe entre -0.035 et 0.02 a.u. La Figure III.3 illustre les diagrammes de gradient de densité réduite en deux dimensions et l'isosurface en trois dimensions. En associant $\rho(r)$ au signe de λ_2 , la valeur de ce dernier est essentielle pour anticiper le type d'interaction et pour distinguer l'intensité des interactions présentes dans la molécule. En d'autres termes, si le signe $(\lambda_2) \rho < 0$ révèle une interaction attractive (liée), alors que le signe $(\lambda_2) \rho > 0$ révèle une interaction répulsive (non liée). Comme le montre la Figure III.3, il existe trois zones selon valeurs du signe $(\lambda_2) \rho$. On distingue ces trois zones grâce à des couleurs distinctes : rouge, vert et bleu. La région bleue indique des interactions attractives puissantes correspondant aux liaisons hydrogène robustes, la zone verte représentant des interactions attractives de faible intensité à

Chapitre III : Etude des propriétés physico-chimie du Nicotinium trifluoroacetate

la Van der Waals, alors que la couleur rouge illustre les interactions de forte répulsion (effet stérique).

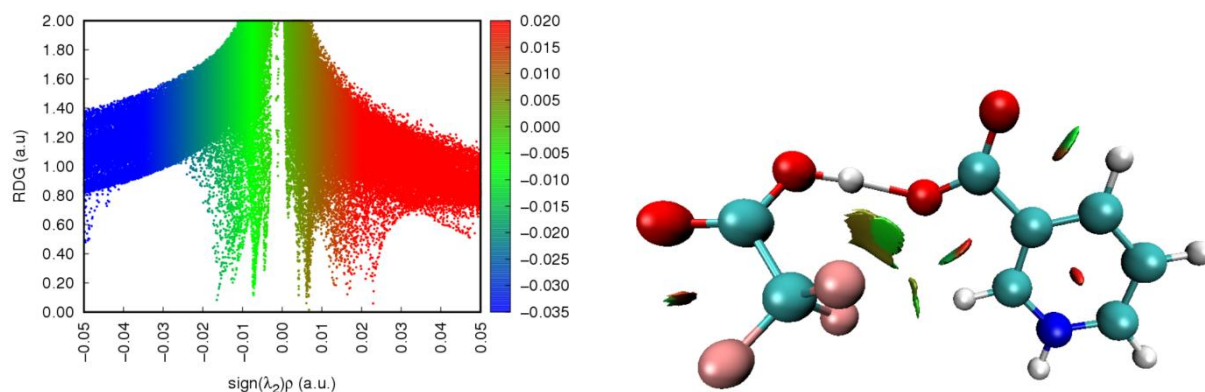


Figure III.4 Analyse du gradient de densité réduite montrant les interactions faibles et fortes.

La Figure III.3 montre que la molécule NTF présente plusieurs zones vertes et rouges, ce qui explique le grand nombre d'interactions de Van der Waals et l'effet stérique noté pour ce composé. Ces résultats confirment l'existence d'une interaction de type O–H...O à l'intérieur de la molécule NTF.



Conclusion Générale



Conclusion Générale

Nous avons réalisé une analyse théorique approfondie en recourant aux techniques de chimie quantique pour établir les caractéristiques structurales et vibratoires de la molécule nicotinium trifluoroacetate (NTF). Les calculs sont réalisés grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en se servant de la fonctionnelle B3LYP et la base 6-311+G (d, p) intégré dans le logiciel Gaussian 09. On utilise la même technique pour étudier les fréquences de vibration. Chaque fréquence de vibration est assignée en fonction de la répartition de l'énergie potentielle (PED).

L'analyse computationnelle nous a permis de spécifier les propriétés électroniques de la molécule NTF. A cet effet, les niveaux d'énergie HOMO – LUMO, le gap énergétique, les indices de réactivité globaux, le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité, les charges de Mulliken, le potentiel électrostatique ont été calculés. Suite à l'analyse de ces résultats, nous avons constaté qu'il existe une relation inverse entre l'écart HOMO–LUMO (3.21 eV) et les valeurs de β ainsi que β_{HRS} . En effet, pour une différence minime, nous avons obtenu des valeurs élevées d'hyperpolarisabilité de premier ordre β (7.92×10^{-30} esu) et β_{HRS} (765.44 a.u.).



Bibliographies



- [1] P. Dhanaraj, N. Rajesh, J.K. Sundar, S. Natarajan, G. Vinitha, *Materials Chemistry and Physics*, 129 (2011) 457-463.
- [2] S. Athimoolam, R. Rajaram, *Structure Reports*, 61 (2005) o2764-o2767.
- [3] S. Jegannathan, M.B. Mary, V. Ramakrishnan, S. Thangadurai.
- [4] F. Boudjenane, R. Rahmani, Y. Megrouss, A. Chouaih, N. Benhalima, *Turkish Computational and Theoretical Chemistry*, 9 90-114.
- [5] C.C.J. Roothaan, *Reviews of modern physics*, 23 (1951) 69.
- [6] M. Mostefai, A. Benmohammed, N. Benhalima, N. Dege, R. Rahmani, O. Kourat, A.R. Guerroudj, A. Chouaih, A. Djafri, *Journal of Molecular Structure*, 1319 (2025) 139308.
- [7] S. Athimoolam, S. Natarajan, *Structure Reports*, 63 (2007) o2656-o2656.
- [8] M. Frisch, Inc, Wallingford CT, 201 (2009).
- [9] B.T. Sutcliffe, *The Born-Oppenheimer Approximation*, in: *Methods in Computational Molecular Physics*, Springer, 1992, pp. 19-46.
- [10] D.R. Hartree, *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*, in: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press, 1928, pp. 89-110.
- [11] V. Fock, *Zeitschrift für Physik*, 61 (1930) 126-148.
- [12] J.-L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, EDP Sciences, 1999.
- [13] G. Berthier, *Journal de Chimie Physique*, 51 (1954) 363-371.
- [14] J.A. Pople, R.K. Nesbet, *The Journal of chemical physics*, 22 (1954) 571-572.
- [15] J.C. Slater, *Physical review*, 81 (1951) 385.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical review*, 136 (1964) B864.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [18] R.G. Parr, *Density functional theory of atoms and molecules*, in: *Horizons of Quantum Chemistry: Proceedings of the Third International Congress of Quantum Chemistry Held at Kyoto, Japan, October 29-November 3, 1979*, Springer, 1989, pp. 5-15.
- [19] M. Levy, *Physical Review A*, 26 (1982) 1200.
- [20] J. da Providência, *Density Functional Methods in Physics*, Plenum Press, 1985.
- [21] L.H. Thomas, *The calculation of atomic fields*, in: *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press, 1927, pp. 542-548.
- [22] L.J. Sham, W. Kohn, *Physical review*, 145 (1966) 561.
- [23] C.J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, John Wiley & Sons, 2013.
- [24] F. Tran, P. Blaha, *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 83 (2011) 235118.
- [25] S. Vosko, L. Wilk, *Physical Review B*, 22 (1980) 3812.
- [26] J.P. Perdew, Y. Wang, *Physical Review B*, 45 (1992) 13244.
- [27] J. SLATER, *THE HISTORY OF THE Xa METHOD*, in: *The World of Quantum Chemistry: Proceedings of the First International Congress of Quantum Chemistry held at Menton, France, July 4–10, 1973*, Springer Science & Business Media, 2012, pp. 3.
- [28] E. Wigner, *Physical review*, 46 (1934) 1002.
- [29] L. Hedin, B.I. Lundqvist, *Journal of Physics C: Solid state physics*, 4 (1971) 2064.
- [30] U. Von Barth, L. Hedin, *Journal of Physics C: Solid state physics*, 5 (1972) 1629.
- [31] J. Harris, R. Jones, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 4 (1974) 1170.
- [32] A.D. Becke, *The Journal of chemical physics*, 98 (1993) 5648-5652.
- [33] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Physical Review B*, 37 (1988) 785.
- [34] E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Courier Corporation, 1980.

- [35] E. Biémont, *Spectroscopie moléculaire: Structures moléculaires et analyse spectrale*, De Boeck Supérieur, 2008.
- [36] M. Dalibart, *Spectroscopie Dans l'infrarouge*, Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- [37] C. Daher, *Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine: méthodologies et applications*, in, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [38] M.H. Jamróz, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114 (2013) 220-230.
- [39] H.-L. Kim, H.-J. Yoon, J.Y. Ha, B.I. Lee, H.H. Lee, B. Mikami, S.W. Suh, *Biological Crystallography*, 60 (2004) 948-949.
- [40] R. Brutts, L. Lundholm, *J Atheroscler Res*, (1971) 14-19.
- [41] M. Gielen, A. El Khloufi, M. Biesemans, R. Willem, J. Meunier-Piret, *Polyhedron*, 11 (1992) 1861-1868.
- [42] V. Ayeah, (2019).
- [43] R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam, Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, (2016) 143-150.
- [44] M. Rafilovich, J. Bernstein, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 12185-12191.
- [45] Ö. Tamer, B.S. Arslan, D. Avcı, M. Nebioğlu, Y. Atalay, B. Çoşut, *Journal of Molecular Structure*, 1106 (2016) 89-97.
- [46] K. Srivastava, M.R. Shimpi, A. Srivastava, P. Tandon, K. Sinha, S.P. Velaga, *RSC advances*, 6 (2016) 10024-10037.
- [47] F. Chain, E. Romano, P. Leyton, C. Paipa, C.A.N. Catalán, M.A. Fortuna, S.A. Brandán, *Journal of Molecular Structure*, 1065 (2014) 160-169.
- [48] B.H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2004.
- [49] R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño, S. Garcia-Granda, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121 (2014) 268-275.
- [50] R.S. Mulliken, *The Journal of chemical physics*, 2 (1934) 782-793.
- [51] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P. Chattaraj, *The Journal of Physical Chemistry A*, 111 (2007) 1358-1361.
- [52] R.G. Pearson, *Journal of Chemical Sciences*, 117 (2005) 369-377.
- [53] E. Scrocco, J. Tomasi, *Electronic molecular structure, reactivity and intermolecular forces: an euristic interpretation by means of electrostatic molecular potentials*, in: *Advances in quantum chemistry*, Elsevier, 1978, pp. 115-193.
- [54] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 146 (2015) 261-272.
- [55] R.S. Mulliken, *The Journal of chemical physics*, 23 (1955) 1833-1840.
- [56] T. Lu, F. Chen, *Journal of computational chemistry*, 33 (2012) 580-592.
- [57] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *Journal of molecular graphics*, 14 (1996) 33-38.

Résumé

Cette recherche concerne une analyse théorique de la molécule trifluoroacétate de nicotinium (NTF). Les calculs théoriques ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT / B3LYP), avec la base 6-311+G (d, p). Des fréquences ont été attribuées aux différents modes de vibration de la molécule grâce à des calculs effectués en spectroscopie IR. Cette recherche a été conduite pour diverses caractéristiques, comme les propriétés électroniques et celles optiquement non-linéaires. On a également employé cette même technique pour calculer la charge de Mulliken, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, la polarisabilité, l'anisotropie de polarité et l'hyperpolarisation. Ces résultats sont importants pour cette molécule. Qui est un bon candidat pour les applications ONL. Les calculs d'HOMO, LUMO et ΔE montrent clairement la relation inverse de l'écart HOMO-LUMO avec l'hyperpolarisabilité.

Mots clés : DFT, nicotinium trifluoroacetate (NTF), ONL, HOMO, LUMO

Abstract

This study focuses on a theoretical analysis of the trifluoroacetate of nicotinium (NTF) molecule. With the base 6-311+G (d, p), theoretical calculations were performed using the theory of the function of density (DFT / B3LYP). Through IR spectroscopy calculations, frequencies have been assigned to the various molecular vibration modes. Numerous characteristics, including electronic and optically non-linear properties, have been the subject of this investigation. The same method has also been used to calculate the Mulliken charge, electrostatic potential, dipole moments; polarizability, anisotropy de la polarizability and hyperpolarizability. These findings are significant for this molecule, which is a good candidate for application. The inverse relationship between the HOMO-LUMO difference and hyperpolarisability is evident from the HOMO, LUMO, and ΔE calculations.

Key words: DFT, nicotinium trifluoroacetate (NTF), ONL, HOMO, LUMO

ملخص

تركز هذه الدراسة على التحليل النظري لحالة ثلاثي فلورو أسيتات النيكوتينيوم (NTF). باستخدام القاعدة 6-311+G (d, p)، أجريت حسابات نظرية باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT/B3LYP). من خلال حسابات مطيافية الأشعة تحت الحمراء، تم تعيين الترددات لمختلف أوضاع الاهتزاز الجزيئية. كانت العديد من الخصائص، بما في ذلك الخصائص الإلكترونية والبصرية غير الخطية، موضوع هذا البحث. كما تم استخدام نفس الطريقة لحساب شحنة موليك، والجهد الكهروستاتيكي، وعزوم ثنائي القطب؛ الاستقطاب، وتباين الاستقطاب، وفرط الاستقطاب. هذه النتائج مهمة لهذا الجزيء، وهو مرشح جيد للتطبيق. تتضح العلاقة العكسية بين فرق HOMO-LUMO وفرط الاستقطاب من حسابات HOMO و LUMO و ΔE .

الكلمات المفتاحية DFT, LUMO, HOMO, ONL و ثلاثي فلورو أسيتات النيكوتينيوم

