



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء

مذكرة ماستر أكاديمي
مجال: علوم المادة
فرع : الفيزياء
تخصص: فيزياء الأشعة

بعنوان :

Etude théorique de la matière bis (4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide à partir de DFT et comparaison avec des données expérimentales obtenus par la DRX , les méthodes spectroscopique Infrarouge et Raman

بتاريخ: 07/06/2022

من إعداد الطلبة:

✓ جدي حاتم

✓ يومبعي محمد

لجنة المناقشة :

الاسم و اللقب	الرتبة	الجامعة	الصفة
خوجة السبتى	MCB	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	رئيسا
بوراوي حازم	MCA	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مشرفا و مقررا
عطوي محمد	MCA	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مناقشا

السنة الجامعية: 2022 / 2021

DEDICACES

A ma très chère mère.

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles

A mon très cher père.

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes très chers frères et mes sœurs.

*Que Dieu vous donne santé, bonheur, courage et surtout
réussite.*

REMERCEMENTS

À l'issue du cycle de notre formation nous tenons à remercier dieu le tout puissant. On tient à remercier tout particulièrement ainsi que exprimer notre profonde gratitude à notre encadrant **Dr. Hazem BOURAOU** Maître de conférence à l'université de Ouargla pour nous avoir suivis et conseillés tout au long de la réalisation de ce présent travail.

Nous tenons à exprimer vivement nos remerciements les plus forts à **KHOUGA Sebti** Maître de conférence à l'université de Ouargla pour nous avoir accordé l'honneur de présider le jury de la thèse. On tient à remercier également **ATOUI Mohammed** Maître de conférence à l'université de Ouargla pour avoir accepté de participer au jury de ce modeste travail.

C'est ainsi que nous adressons nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté de l'aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

TITRE	PAGE
INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I: Aperçu générale sur la diffraction des rayons X (DRX), les spectrométries IR et Raman et sur les méthodes théoriques à partir de la mécanique quantique (DFT).	
I.1/LA DIFFRACTION DES RAYONS X	3
I.1.1.Définition	3
I.1.2.Production des rayons X	3
I.1.3.La diffraction des rayons X par un cristal	4
I.1.4.Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal .	5
I.1.5.Ia diffractométrie X sur les poudres	5
I.2/SPECTROMETRIE INFRAROUGE	7
I.2.1. Absorption lumineuse dans l'infrarouge	7
I.2.2 Bandes de vibration-rotation dans l'infrarouge	8
I.2.3 Type de vibrations dans les composés organiques	8
I.2.4.Spectre d'absorption Infrarouge	9
I.2.5 Spectromètres et analyseurs infrarouges	11
I.3/LA SPECTROSCOPIE RAMAN	11
I.3.1 Définition	11
I.3.2. Rappel sur l'effet RamanI.	12
I.3.2.1 Processus de diffusion Raman	12

I.3.2.2. Apport de la mécanique quantique	13
I.4/ Quelques rappels sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	15
I.4.1 Méthode Hartree –Fock	15
I.4.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	15
I.4.3 .Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	15
Chapitre II : Etude comparative entre les calculs théorique de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.	
II.1.Introduction	17
II.2.Etude théorique de la conformation moléculaire de bis (4-(2-chloroacteyl)phenyl) selenide	17
II.2.1.Descriptions de la conformation moléculaire du composé	17
II.2.2.Représentations des conformation moléculaire du compos é à partir de les résultat	25
II.2.3.Représentation de la conformation moléculaire du composé	26
II.3.Discussion des résultats	26
II.4.Conclusion	27
Chapitre III : Etude théorique de spectroscopie (IR et Raman) du bis (4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide et comparaison avec des résultats expérimentaux	
III.1.Introduction	28
III.2.Spectroscopie expérimentale Infrarouge et Raman du composé à 293K	28
III.3.Spectroscopie théorique Infrarouge et Raman	29

III.4.Calcul et attribution des modes normaux à partir de la DFT du composé et comparaison avec les résultats expérimentaux	30
III.5. Attributions et Illustration de quelques modes normaux	33
III.6.Conclusion	36
CONCLUSION GENERALE	37
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	39

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les interactions rayonnement-matière décrivent dans le cadre de la mécanique quantique les effets d'un rayonnement d'un atome ou une matière.

Ces rayonnements sont utilisés pour analyser la matière .En effet, les atomes sont trop petits pour être visibles ou palpables. On ne peut donc les connaître que de manière indirecte, on observe la manière dont ils perturbent un rayonnement incident, Ceci a donné naissance à deux types de méthodes d'étude :

Les méthodes de diffraction : lorsque les atomes sont organisés de manière ordonnée (cristal) le rayon va être diffusé dans certain directions de l'espace, uniquement l'étude de cette répartition spatiale de l'intensité permet de caractériser l'organisation de la matière.

La spectroscopie : est le champ d'étude qui consiste à observer, mesurer et interpréter les spectres électromagnétiques produits par une substance qui émet ou absorbe une énergie rayonnante. Toute les substances émettent ou absorbent des radiations à leurs propres fréquences ou longueur d'ondes qui les caractérise. Par conséquent le spectre d'une substance consiste en une empreinte digitale qui permet de l'identifier.

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire est réservé à l'étude de la matière bis (4-(2-chloroacteyl)phenyl) selenide par des rayons X et des rayons infrarouge(IR) et des rayons RAMAN en comparaison avec la DFT

Ce travail est axé sur l'étude comparative entre des résultats théoriques et les résultats expérimentaux de la matière bis (4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide.

Nous comptons structurer notre travail de recherche selon le plan suivant :

Un premier chapitre qui serait consacré à l'exploitation des notions théoriques relative à notre thème à l'instar de (diffraction des rayons X(DRX) , la spectroscopie Raman et spectrométrie infrarouge et des définitions et notion sue la DFT.....etc.) qui seraient exploités au fur et à mesure durant l'étude menée.

Un deuxième chapitre qui contient l'étude de la conformation moléculaire de bis (4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide. cet étude consiste encore à l'étude théorique de la conformation moléculaire de ce composé à l'aide de la méthode de DFT utilisant logiciel GAUSSIAN et comparaison avec des données expérimentales obtenus par la DRX.

INTRODUCTION GENERALE

Un troisième chapitre contient l'étude de mode vibratoire à travers la spectrométrie Infrarouge et la spectroscopie Raman du bis (4-(2-chloroacetyl)phenyl)selenide à partir de la DFT en utilisant toujours la chaîne de logiciel GAUSSIAN et on choisissant la fonctionnelle B3LYP avec la base6-31G au cours du calcul des fréquences de plus nous avons fait une comparaison avec les résultats expérimentaux donnés .

Chapitre I

Aperçu générale sur la diffraction des rayons X (DRX), les spectrométries IR et Raman et sur les méthodes théoriques à partir de la mécanique quantique (DFT).

I.1. La diffraction des rayons X

I.1.1.Définition

Les rayons X sont des rayonnement électromagnétique (photons) comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infrarouges. Leurs longueurs d'ondes sont comprises approximativement entre 0,001 nanomètre et 10 nanomètres (10^{-12} m et 10^{-1-8} m), correspondant à des fréquences de 3.1016 Hz à 3.1020 Hz. L'énergie de ces photons va d'une centaine d'ev (électron-volt), à environ un MeV. C'est un rayonnement ionisant en médecine (imagerie médicale,...etc.) et dans l'industrie (cristallographie).

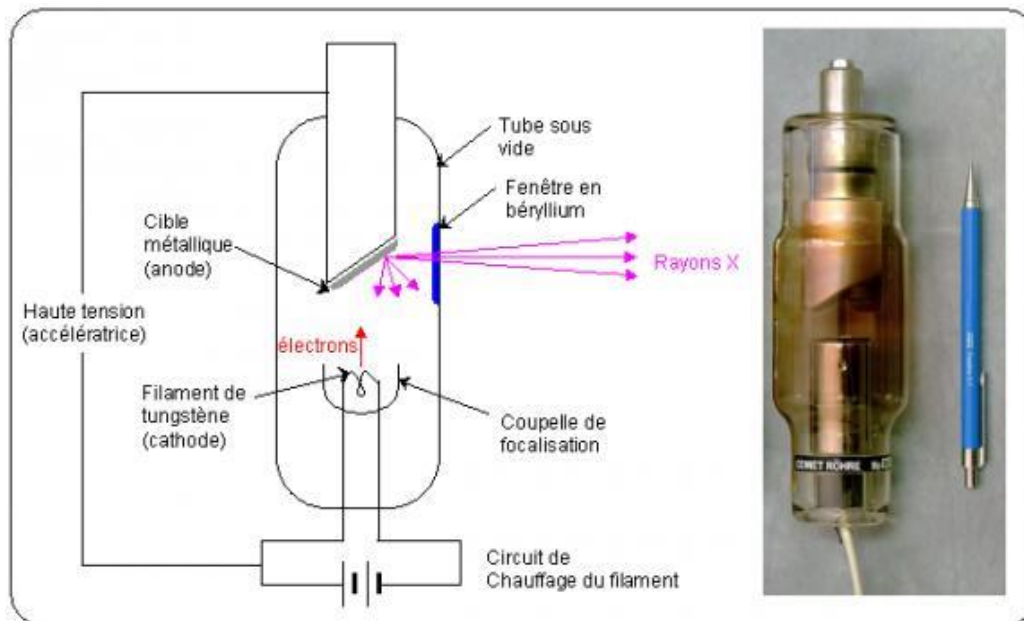
Les rayons X ont été découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen, qui leur donna le nom habituel de l'inconnue en mathématiques, X.

I.1.2.Production des rayons X :

Les rayons X sont produits dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude (figure 1). Le principe est le suivant : des électrons émis par une cathode (un filament, le plus souvent en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique) sont accélérés par une différence de potentiel élevée (de 10 à 150 kV) en direction d'une cible constituée d'une anode en métal (en tungstène également) [1]. Les rayons X sont émis par la cible selon deux mécanismes :

- le freinage des électrons par les atomes de la cible crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage) dont une partie dans le domaine des rayons X.
- les électrons accélérés ont une énergie suffisante pour exciter certains des atomes de la cible, en perturbant leurs couches électroniques internes. Ces atomes excités émettent des rayons X en retournant à leur état fondamental.

Une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique cédée par les électrons est rayonnée sous forme de rayons X, les 99 % restants sont convertis en énergie thermique.

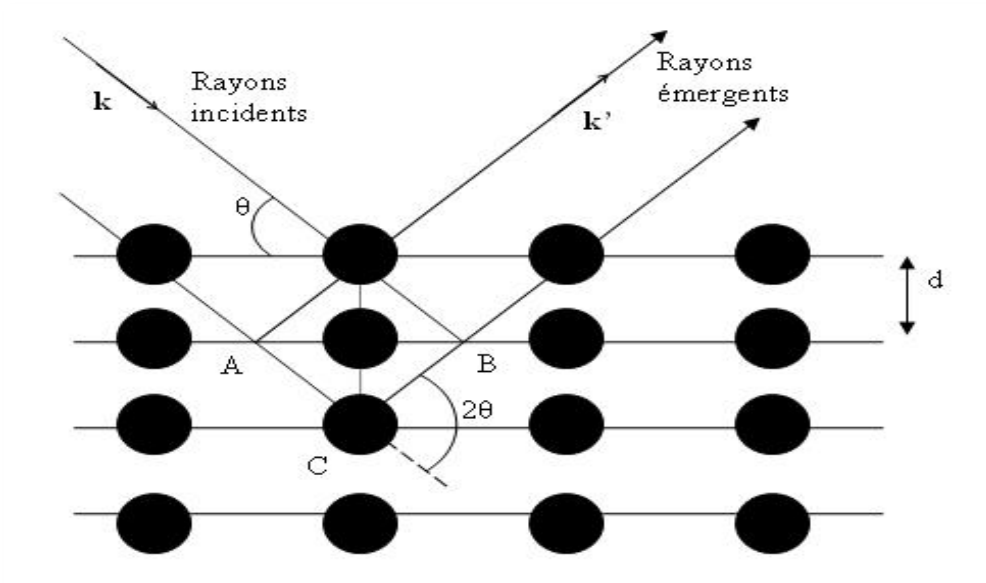


Fig(I-1) : Tube à rayons X. (Photographie H. Umland)

I.1.3. La diffraction des rayons X par un cristal :

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la figure I-2. Le schéma représente une coupe de *plans réticulaires* passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (*angle de Bragg*) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notent que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique[2]. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2 d \sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier p de longueur d'onde. C'est la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = p\lambda \quad (1)$$



Fig(I-2) : Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d

I.1.4.Détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal

Le cristal sélectionné est monté sur le diffractomètre, soit à l'aide d'un lasso, soit à l'aide de pâte à modeler pour les plus gros monocristaux (de l'ordre de cm). L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle θ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère. Cela évite tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte. [3]

I.1.5.Ia diffractométrie X sur les poudres :

L'acquisition des spectres de poudres se fait maintenant de manière assez automatisée et nous allons présenter le matériel qui est utilisé actuellement en routine pour réaliser les spectres de diffraction X. L'appareil (le diffractomètre) est constitué de 3 parties [4]:

1. **Un générateur de rayons X :** qui consiste un rack de puissance du générateur de rayons X et les valeurs des différents paramètres comme (La haute tension de l'anticathode, L'intensité dans le filament de l'anticathode, les valeurs des angles θ et 2θ auxquels le spectromètre est actuellement positionné).

2. **Le spectromètre** qui réalise mécaniquement les conditions de Bragg sur l'échantillon, il est constitué par :
 - l'anticathode qui délivre un faisceau de rayons X faisant un angle θ avec le plan de l'échantillon
 - le porte-échantillon qui tourne dans son plan en restant toujours horizontal.
 - Le détecteur reçoit le faisceau diffracté par l'échantillon en faisant le même angle θ avec le plan de l'échantillon (l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est donc de 2θ).
3. **L'informatique de commande** c'est l'ensemble générateur + spectromètre est à l'intérieur d'un caisson de protection contre les rayons X (verres au plomb).Le pilotage de l'appareil s'effectue à partir d'un micro-ordinateur (PC) extérieur au caisson.



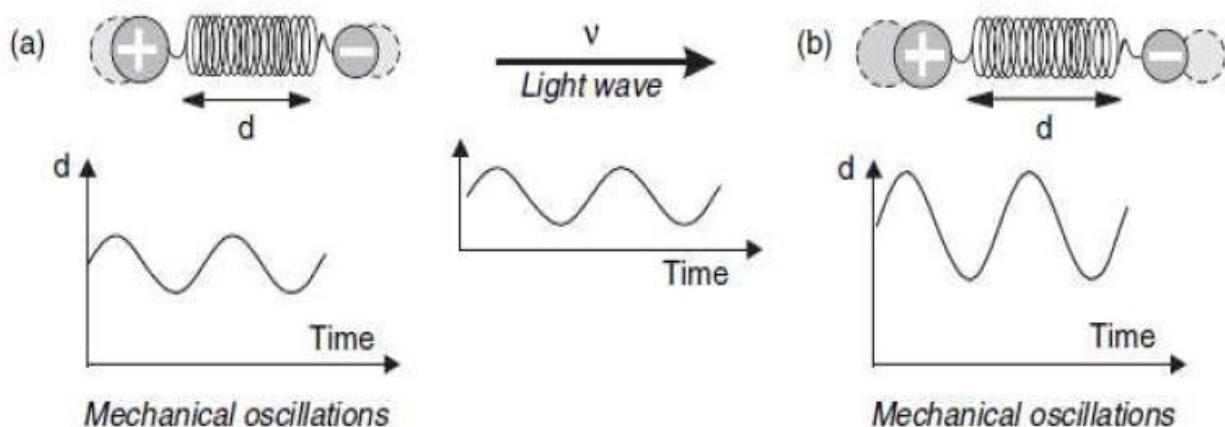
Fig(I-3):le diffractomètre

I.2/Spectrometrie Infrarouge :

I.2.1. Absorption lumineuse dans l'infrarouge :

Dans le proche et le moyen infrarouge, l'absorption de la lumière par la matière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. Plus précisément, on sait que les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre et que s'ils sont différents, ils forment un dipôle électrique oscillant à cette même fréquence. Si on irradie une telle liaison non symétrique par une source lumineuse monochromatique dont la fréquence est la même que la fréquence de vibration, il va naître une interaction avec le dipôle électrique de la liaison. [5]

Autrement dit la composante électrique de l'onde pourra transmettre son énergie à la liaison à condition qu'il y ait accord entre sa fréquence mécanique de vibration et la fréquence électromagnétique de la radiation (fig. 4).



Fig(I-4): Interprétation « mécanique » de l'interaction d'une onde lumineuse avec une liaison polarisée.

Cette approche simplifiée explique qu'en l'absence de dipôle permanent, ce qui est le cas des molécules telles O_2 , N_2 , Cl_2 , aux liaisons non polaires, il n'y ait pas couplage avec l'onde électromagnétique et qu'aucune absorption d'énergie ne se produise. Ces liaisons sont dites « transparentes » dans le moyen infrarouge.

I.2.2. Bandes de vibration-rotation dans l'infrarouge :

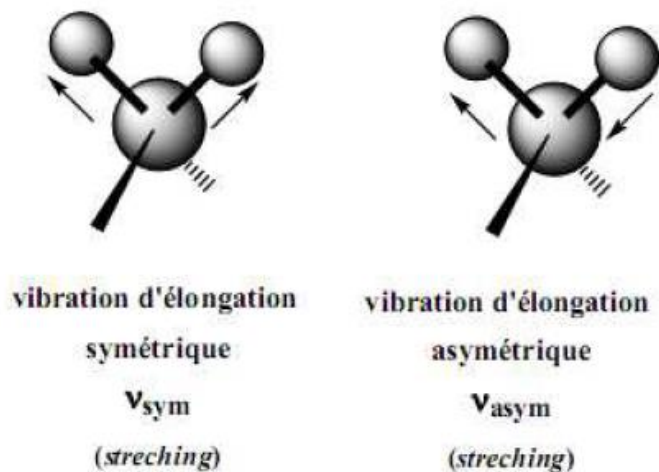
Excepté à la température de zéro Kelvin, les atomes des molécules sont en perpétuel mouvement. Chacun d'eux a trois degrés de liberté si l'on se réfère aux trois coordonnées cartésiennes classiques. Tous ces mouvements confèrent à chaque molécule isolée une énergie mécanique totale. La théorie pose comme postulat qu'elle résulte de la réunion de termes quantifiés indépendants nommés énergie de rotation E_{Rot} , énergie de vibration E_{Vib} et énergie électronique moléculaire E_{Elec} :

$$E_{Tot} = E_{Elec} + E_{Rot} + E_{Vib} \quad (2)$$

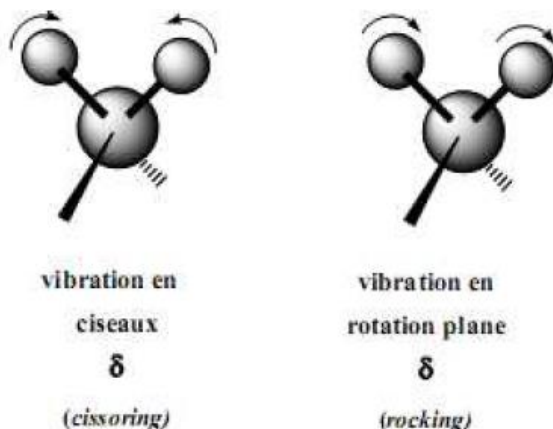
Selon l'hypothèse de Born-Oppenheimer. Les valeurs de ces énergies sont très différentes entre elles .Elles peuvent varier indépendamment les unes des autres. La théorie montre que le terme E_{Vib} . Sera modifié mais que le terme E_{Elec} ne sera pas perturbé. [6]

I.2.3 Type de vibrations dans les composés organiques

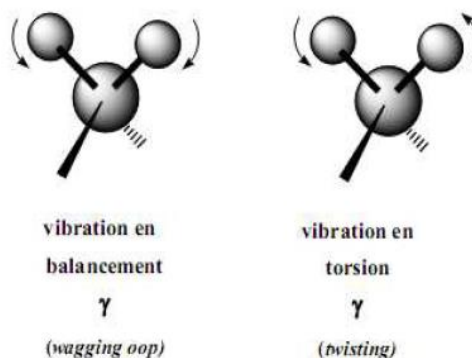
- **Vibrations de valence dans le plan : ν**



- Vibrations de déformation dans le plan : δ

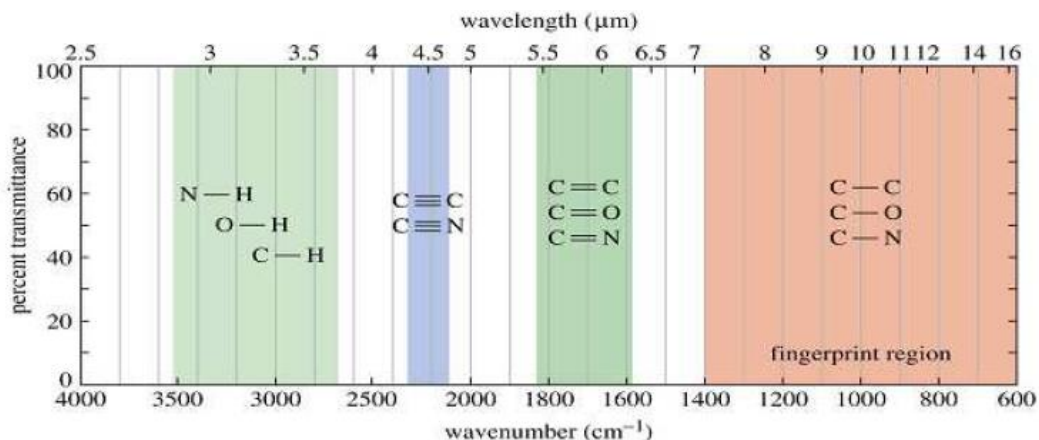


- Vibrations de déformation hors du plan : γ



I.2.4. Spectre d'absorption infrarouge

En spectrométrie infrarouge, chaque type de liaison au sein d'une molécule sera ainsi caractérisé par un nombre d'onde particulier (ν) exprimé en cm^{-1} . Classiquement, le spectre infrarouge d'une molécule organique est enregistré entre 400 et 4000 cm^{-1} , ce qui correspond à une longueur d'onde comprise entre 25 et $2,5 \mu\text{m}$. La région $4000 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ est la région des groupes fonctionnels, celle de $1000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ correspond à l'empreinte digitale de la molécule.



Fig(I-5): spectre d'absorption Infrarouge.

Pour chaque nombre d'onde, le spectromètre calcule le rapport de l'intensité transmise avec sans échantillon. Ce rapport est appelé « transmittance » (T). Il peut être remplacé par son pourcentage %T ou par l'absorbance (A), sachant que $A = \log (1/T)$. [7]

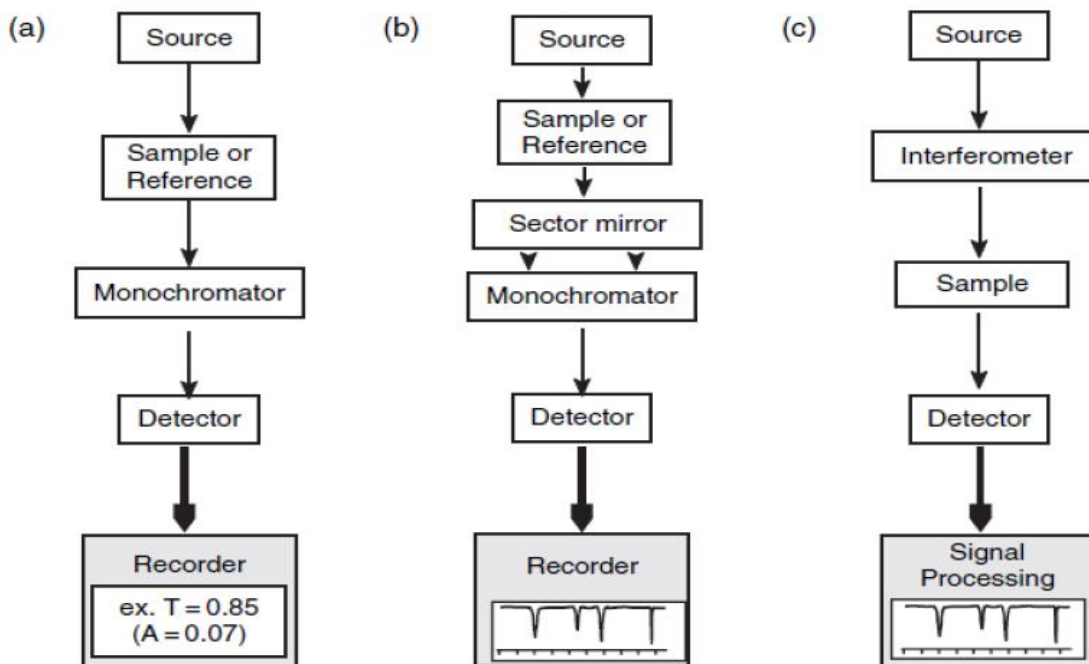
I.2.5 Spectromètres et analyseurs infrarouges

Les instruments se répartissent en deux catégories : les spectromètres à transformée de Fourier qui réalisent une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures interférométriques et les nombreux analyseurs spécialisés. Dans le proche infrarouge on trouve également encore quelques spectromètres de type dispersif.



Fig(I-6):Le spectromètre infrarouge

➤ Schéma explicatif du processus de travail du spectromètre et analyseur :



Fig(I-7) : Diagramme des spectromètres et analyseurs dans l'infrarouge.

I.3/LA SPECTROSCOPIE RAMAN :

I.3.1. Définition

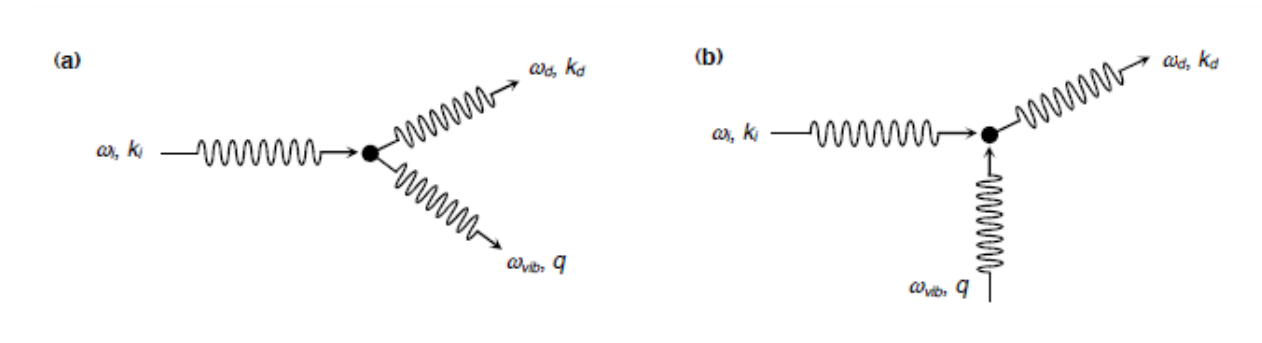
La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau[8]. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge[9] qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétro-diffusion) et analysée par un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type CCD). Les applications très diverses [10] concernent la physique et la chimie des matériaux, la biologie, ...etc. C'est une des rares méthodes qui permettent d'obtenir une caractérisation chimique d'un matériau dans de larges gammes de températures. De plus, elle ne nécessite qu'une très petite

quantité de matière et sans préparation au préalable. Il est également possible, si on possède une référence, d'estimer les concentrations d'espèces chimiques constituant un composé. [11]

I.3.2. RAPPELS SUR L'EFFET RAMAN:

I.3.2.1 Processus de diffusion Raman :

La diffusion Raman est un processus non-linéaire (NL) dans lequel un photon incident crée ou annihile une ou plusieurs quasi-particules (phonons) et est diffusé avec une énergie différente[12]. Cependant, l'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique appelée diffusion Rayleigh, et une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence. Cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman lorsqu'elle est associée aux phonons optiques, alors que les phonons acoustiques sont associés avec la diffusion Brillouin[13]. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques de part et d'autres de la fréquence d'excitation laser ν_0 , l'une appelée Raman Stokes, l'autre Raman anti-Stokes, selon le sens de l'échange (Fig. 8). Un diagramme d'énergie simplifié illustrant ces concepts est montré en Fig. 8.



Fig(I-8) :Processus de diffusion Raman (a) Stokes et (b) anti-Stokes.

Avec ν_0 fréquence du photon incident, ν_d fréquence du photon Raman et ν_{vib} fréquence du photon créé dans le cristal, le principe de conservation des énergies se traduit par [13]:

$$h\nu_0 = h\nu_d \pm h\nu_{vib} \quad (3)$$

Et le rayonnement Raman a donc pour fréquence :

$$\nu_d = \nu_0 \pm \nu_{vib} \quad (4)$$

I.3.2.2. Apport de la mécanique quantique :

L'approche classique ne détaille pas, d'une manière complète, le rôle majeur des électrons. Les fréquences des photons incidents étant bien supérieures à celles des phonons, la probabilité d'interaction directe photon-phonon est très faible ; cette interaction s'effectue alors par l'intermédiaire des électrons. Selon la théorie des quanta, un changement dans l'état d'un cristal est ainsi accompagné d'un gain ou une perte d'un quantum d'énergie ou plus. Sachant qu'un quantum d'énergie est défini comme suit :

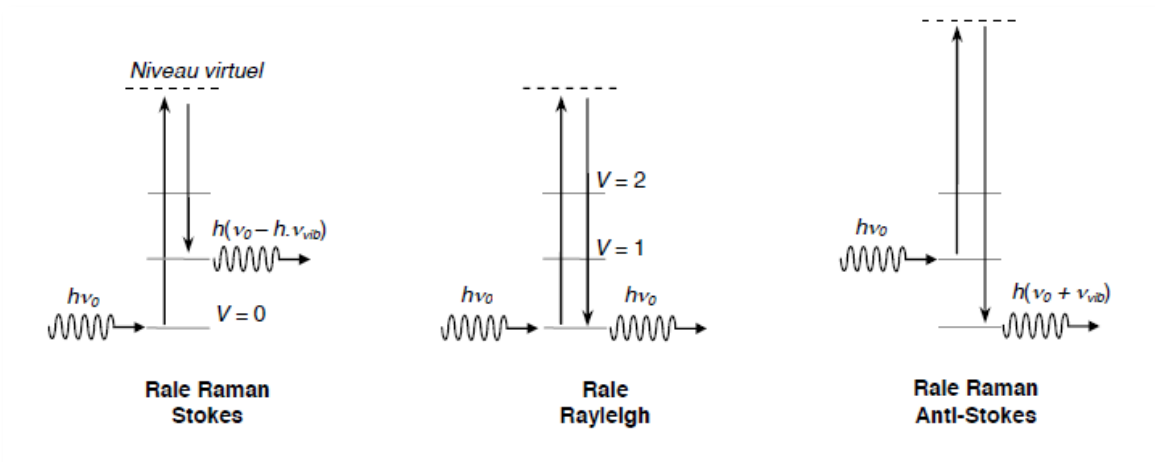
$$\Delta E = h\nu_K \quad (5)$$

Où h est la constante de Planck et ν_k est la fréquence classique du mouvement moléculaire, l'interaction du cristal avec la radiation EM peut ainsi être analysée en termes d'un mécanisme à transfert d'énergie. Habituellement, les fréquences Raman sont mesurées relativement à celle de l'excitation ($\pm\nu_d$), et exprimées comme des valeurs d'inverse de longueur d'onde (nombre

d'onde), exprimée en cm^{-1} .
$$\bar{\nu}_d = \frac{\nu_d}{c} = \frac{1}{\lambda_d} \quad (6)$$

Où λ_d est la longueur d'onde correspondante à ν_d .

L'excitation du milieu peut se traduire par un changement d'état électronique, ou plus fréquemment dans le cas des molécules, par une modification de niveau vibrationnel ou rotationnel. Comme l'indique la Fig. 9, l'interaction entre la lumière incidente caractérisée par un photon d'énergie $h\nu_i$ et une molécule se trouvant dans un état d'énergie donné peut engendrer différents phénomènes :



Fig(I-9) : Interactions photons-matière et processus de diffusion Raman. Les entier affectés aux niveaux d'énergie V sont arbitraires.

a) Si la fréquence de la lumière incidente est égale à une fréquence de vibration du cristal, on observe un phénomène d'absorption, c'est le cas de la spectroscopie infrarouge.

b) Si la fréquence de la lumière incidente est très grande par rapport aux fréquences de vibrations du cristal ($\nu_0 \gg \nu_{vib}$), le phénomène le plus probable est une diffusion (Rayleigh, Raman, Brillouin) dont on peut décrire le mécanisme de manière très schématique de la façon suivante : lors de l'excitation par le photon incident d'énergie $h\nu_0$, le cristal transite dans un état virtuel car l'énergie du photon est très importante. Puis il revient sur un niveau réel. On peut montrer que seuls les niveaux d'énergie notés V_{-1} , V et V_{+1} sont possibles.

On note que la diffusion Rayleigh (élastique) est la plus importante alors que les diffusions Stokes et anti-Stokes sont très peu favorisées. La diffusion anti-Stokes ne concerne que les molécules se trouvant dans un état excité (transition : $V_{+1} \rightarrow V$) ce qui explique sa faible intensité par rapport à la diffusion Stokes.

Les phonons dans un cristal sont en équilibre thermique les uns avec les autres. Le nombre moyen de phonons de vecteur d'onde \vec{K} , en équilibre thermique à une température T est donné par une fonction de la distribution de Bose-Einstein [13,14,15]:

$$\bar{n}(\vec{K}) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega(q)/k_B T] - 1} \quad (8)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann. $n(q)$ indique le facteur correspondant à la diffusion anti-Stokes, tandis que $n(q) + 1$ est associée à la partie Stokes. Ces facteurs de population sont respectivement associés à la création ou à l'annihilation de phonons (voir plus bas). Pour pouvoir ajuster au mieux les spectres mesurés, les pics Raman seront systématiquement ajustés avec une fonction réponse incluant le facteur $n(q) + 1$ qu'on multiplie par la fonction d'un oscillateur amorti [16], tel que :

$$F = \frac{\omega}{1 - \exp\left[\frac{-\omega}{0,96496(T)}\right]} \cdot A_0 A_1^2 A_2 \frac{1}{(A_1^2 - \omega^2)^2 + (A_2 \omega)^2} \quad (9)$$

Où A_0 , A_1 et A_2 sont, respectivement, l'amplitude maximale d'un pic, position en fréquence, et la largeur à mi-hauteur qui est inversement proportionnelle à la durée de vie d'un phonon (amortissement). T est la température en K.

Ainsi, une description (simplifiée) par la mécanique quantique du phénomène de diffusion

Raman permet de compléter l'ajustement exact d'un pic Raman que l'on observe expérimentalement. Cependant, en pratique nous retenons le plus souvent la partie Stokes. En outre, le rapport des intensités des raies Stokes I_S et anti-Stokes I_{AS} est déterminé par [17]:

$$I_S = \frac{A}{[1 - \exp(-\frac{h\nu_{vib}}{k_B T})]} (\nu - \nu_0)^4 I \quad \text{et} \quad I_{AS} = \frac{A}{[\exp(-\frac{h\nu_{vib}}{k_B T}) - 1]} (\nu - \nu_0)^4 I \quad (10)$$

Donc

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_{vib}}{\nu_0 - \nu_{vib}} \right)^4 \exp\left(\frac{-h\nu_{vib}}{k_B T}\right) \quad (11)$$

Où T représente la température thermodynamique en Kelvin. La connaissance de I_S et I_{AS} pour un mode Raman donné peut donc être une bonne mesure de la température de l'échantillon.

I.4/ Quelques rappels sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.4.1 Méthode Hartree -Fock :

La méthode de Hartree - Fock (HF) consiste à négliger les corrélations électroniques. Les équations de HF peuvent donc être considérées comme étant des équations de Schrödinger décrivant un électron se déplaçant dans un potentiel moyen créé par les noyaux et les autres électrons restants [18]. Les valeurs propres seront les énergies mono électroniques associées aux fonctions d'ondes qui correspondent dans ce cas à des orbitales. Cependant, ces équations ne sont pas réellement de type valeurs propres /vecteurs propres car les fonctions sont développées sur une base de dimension finie. La fonction d'onde totale est le produit de fonctions mono - électronique et chaque fonction mono - électronique est-elle même le produit d'une fonction de spin - orbital. Une solution numérique des équations de HF conduisant à l'obtention d'orbitales atomiques est possible pour les atomes à cause de leur symétrie sphérique (le champ de potentiel étant considéré comme sphérique); cependant sa résolution pour des systèmes poly atomiques requiert des développements supplémentaires [4].

I.4.2 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et ce, tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitant quant à la taille de systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT de l'anglais

Density Functionnal Theory a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF[20]. 6-31G Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut-être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type Post HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect monodéterminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

I.4.3 Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Alors que les méthodes Hartree-Fock conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ , pour les méthodes DFT, l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique (ρ) du système. Un des grands attraits des méthodes DFT est de résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que l'observable ρ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue dès lors à l'espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock) . Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à N corps par l'usage de la densité électronique s'effondre lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. [21]

Chapitre II

Etude comparative entre les calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.

II.1.Introduction :

Comme nous avons mentionné dans le chapitre précédent que les méthodes d'étude DRX vise à retrouver la structure moléculaire de la matière ,ainsi que sa structure cristallographique et la conformation moléculaire. Nous avons également mentionné que les calculs de la DFT donnent des bons résultats pour les cas de différents systèmes et surtout les grands systèmes complexe.

Dans ce chapitre, nous somme entrain de étudier la conformation moléculaire de notre composé d'étude **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** et faire un ensembles des calculs à l'aide de logiciel GAUSSIAN lorsque on utilisent la méthode DFT et en utilisant certaines fonctionnelle et bases pouvant obtenir des résultats très précises pour calculer les angles géométriques et les longueurs du liaisons et déduire la conformation moléculaire.

Nous présentons ensuite une étude comparative entre la conformation moléculaire obtenu par les calculs théorique de la DFT et les résultats expérimentaux et la conformation moléculaire obtenu par la DRX.

II.2.L'Etude théorique de la conformation moléculaire de bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl) selenide :

Nous comptons sur cette étude théorique de la conformation moléculaire de **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** sur la méthode de DFT (théorie de la densité fonctionnelle) comme nous indiquons dans le chapitre précédent, et en fonction de la série de logiciel GAUSSIAN V.3.0 ou cette méthode conduit à des résultats similaires dans les longues des liaisons et les angles entre eux par rapport à l'étude de diffraction des rayons x sur ce composé et nous allons donc déduire la conformation moléculaire de composé.

II.2.1.La descriptions de la conformation moléculaire du composé :

On calcule la conformation du **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** à l'aide des fonctionnelles mPW1PW91 et B3LYP avec les bases 6-311G et 6-31G dans le logiciel GAUSSIAN comme la figure montre :

Chapitre II : Etude comparative entre les calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.

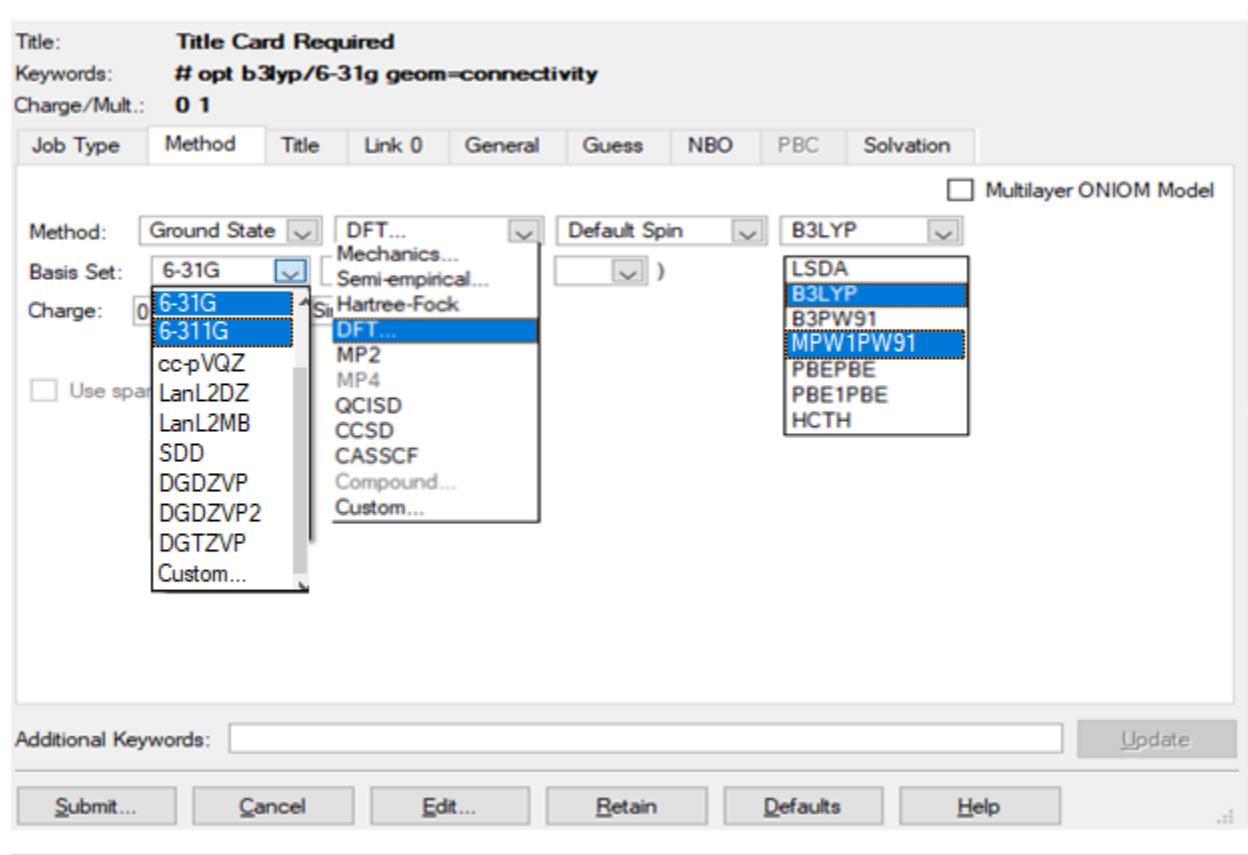


Fig II.1 : manipulation sur le logiciel GAUSSIAN pour choisir la fonctionnelle B3LYP et mPW1PW91 les bases 6-311G et 6-31G

Après avoir fait ces étapes, le programme calcule les angles et les longueurs des liaisons et les résultats sont donnés dans les tableaux ci-dessous :

On peut calculer le moyen de contraste à partir de cette formule :

$$ACC = \frac{Val_{exp} - Val_{théo}}{Val_{exp}} \times 100$$

Chapitre II : Etude comparative entre les calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.

➤ **Tableau I : Les angles calculés par la DFT de fonction B3LYP avec la base 6-31G (valeurs théorique) et les valeurs pratique calculées par la DRX**

liaison (ANGLE)	Angle de liaison(°)		Acc %
	EXPERIENCE (DRX)	B3LYP 6-31G	
C1-Se1-C7	99.95	100.646	0.696
Se1-C1-C2	123.0	121.860	0.926
Se1-C1-C6	116.7	118.150	1.242
C2-C1-C6	120.3	119.885	0.344
C1-C2-C3	119.8	119.826	0.021
C1-C2-H21	120.24	120.227	0.010
C3-C2-H21	119.965	119.945	0.016
C2-C3-C4	121.0	120.767	0.192
C2-C3-H31	119.769	118.292	1.233
C4-C3-H31	119.215	120.934	1.441
C3-C4-C5	118.6	118.815	0.181
C3-C4-C13	118.0	123.694	4.825
C5-C4-C13	123.5	117.490	4.866
C4-C5-C6	121.0	120.782	0.180
C4-C5-H51	120.565	118.268	1.905
C6-C5-H51	118.417	120.942	2.135
C1-C6-C5	119.3	119.910	0.511
C1-C6-H61	120.975	120.061	0.755
C5-C6-H61	119.716	120.023	0.256
Se1-C7-C8	120.7	118.144	2.117
Se1-C7-C12	119.7	121.864	1.80
C8-C7-C12	119.6	119.887	0.239
C7-C8-C9	120.2	119.909	0.242
C7-C8-H81	120.653	120.227	0.353
C9-C8-H81	119.131	120.062	0.781
C8-C9-C10	120.3	120.782	0.400
C8-C9-H91	120.469	120.941	0.391
C10-C9-H91	119.235	118.270	0.809
C9-C10-C11	119.0	118.815	0.155
C9-C10-C15	117.7	117.493	0.175
C11-C10-C15	123.2	123.690	0.397
C10-C11-C12	120.6	120.768	0.139
C10-C11-H111	119.382	120.930	1.296
C12-C11-H111	120.000	118.294	1.421
C7-C12-C11	120.2	119.824	0.312
C7-C12-H121	119.581	120.227	0.540
C11-C12-H121	120.240	119.947	0.243
O1-C13-C4	121.8	121.499	0.247
O1-C13-C14	122.0	122.123	0.100

Chapitre II : Etude comparative entre les calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.

C4-C13-C14	116.2	116.376	0.151
O2-C15-C10	121.9	121.502	0.326
O2-C15-C16	121.3	122.123	0.678
C10-C15-C16	116.7	116.374	0.279
C13-C14-H141	110.594	109.827	0.693
C13-C14-H142	108.030	109.769	1.609
H141-C14-H142	109.126	108.289	0.767
C13-C14-C11	112.1	113.200	0.987
H141-C14-C11	109.420	107.791	1.488
H142-C14-C11	107.456	107.820	0.338
C15-C16-H161	109.097	109.768	0.612
C15-C16-H162	110.072	109.768	0.276
H161-C16-H162	107.441	108.290	0.790
C15-C16-C12	112.7	113.199	0.44
H161-C16-C12	108.494	107.822	0.619
H162-C16-C12	108.895	107.786	1.018
MOYEN			0.817

On comparant les résultats du calcul expérimental présentés dans le tableau (I) en utilisant la méthode de DRX donnés à partir de l'expérience de Diffraction de Rayons X, et les résultats théorique obtenus par la DFT à partir de l'utilisation de fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G , on trouvons des résultats très acceptables avec une moyenne de contraste égale à :

Acc =0.817

➤ **Tableau(II) : Les longueurs de liaisons calculées par la DFT de fonction B3LYP avec la base 6-31G (valeurs théorique) et les valeurs pratique calculées par la DRX**

LIAISON	longueurs de liaison		Acc %
	EXPERIMEN -TALES (DRX)	B3LYP 6-31G	
Se1-C1	1.921	1.920	0.052
Se1-C7	1.916	1.920	0.208
O1-C13	1.200	1.206	0.5
O2-C 15	1.206	1.206	0
C1-C2	1.386	1.395	0.649

Chapitre II : Etude comparative entre les calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.

C1-C6	1.389	1.397	0.575
C2-C3	1.379	1.387	0.580
C2-H21	0.946	1.083	14.4
C3-C4	1.387	1.399	0.865
C3-H31	0.940	1.084	15.319
C4-C5	1.395	1.397	0.143
C4-C13	1.491	1.495	0.268
C5-C6	1.384	1.385	0.072
C5-H51	0.935	1.084	15.935
C6-H61	0.936	1.084	15.812
C7-C8	1.380	1.397	1.231
C7-C12	1.384	1.395	0.794
C8-C9	1.384	1.385	0.072
C8-H81	0.947	1.084	14.466
C9-C10	1.390	1.397	0.503
C9-H91	0.934	1.084	16.06
C10-C11	1.383	1.399	1.156
C10-C15	1.496	1.495	0.066
C11-C12	1.380	1.387	0.507
C11-H111	0.943	1.084	14.952
C12-H121	0.943	1.083	14.846
C13-C 14	1.512	1.526	0.925
C15-C16	1.513	1.526	0.859
C14-H141	0.976	1.091	11.782
C14-H142	0.968	1.092	12.809
C14-CL1	1.771	1.774	0.169
C16-H161	0.983	1.092	11.088
C16-H162	0.983	1.091	10.986
C16-CL2	1.761	1.774	0.738
MOYEN			5.27

On comparant les résultats du calcul expérimental présentés dans le tableau (II) en utilisant la méthode de DRX donnés à partir de l'expérience de Diffraction de Rayons X, et les résultats théorique obtenus par la DFT à partir de l'utilisation de fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G , on trouvons des résultats très acceptables avec une moyenne de contraste égale :

Acc =5.27.

Chapitre II : Etude comparative entre les calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.

➤ **Tableau (III) : Les angles calculés par la DFT de fonction mPW1PW91 avec la base 6-311G (valeurs théorique) et les valeurs pratique calculés par la DRX**

liaison (ANGLE)	Angle de liaison(°)		Acc %
	EXPERIENCE (DRX)	mPW1PW91 6-311G	
C1-Se1-C7	99.95	100.719	0.770
Se1-C1-C2	123.0	121.947	0.855
Se1-C1-C6	116.7	117.967	1.086
C2-C1-C6	120.3	119.990	0.257
C1-C2-C3	119.8	119.818	0.015
C1-C2-H21	120.24	120.202	0.0313
C3-C2-H21	119.965	119.979	0.011
C2-C3-C4	121.0	120.630	0.305
C2-C3-H31	119.769	118.677	0.910
C4-C3-H31	119.215	120.691	1.238
C3-C4-C5	118.6	119.019	0.353
C3-C4-C13	118.0	123.238	4.439
C5-C4-C13	123.5	117.731	4.671
C4-C5-C6	121.0	120.695	0.251
C4-C5-H51	120.565	118.343	1.842
C6-C5-H51	118.417	120.955	2.143
C1-C6-C5	119.3	119.827	0.441
C1-C6-H61	120.975	120.053	0.762
C5-C6-H61	119.716	120.115	0.334
Se1-C7-C8	120.7	121.999	1.076
Se1-C7-C12	119.7	117.897	1.505
C8-C7-C12	119.6	119.995	0.330
C7-C8-C9	120.2	119.678	0.433
C7-C8-H81	120.653	120.193	0.380
C9-C8-H81	119.131	120.127	0.836
C8-C9-C10	120.3	120.861	0.466
C8-C9-H91	120.469	120.855	0.320
C10-C9-H91	119.235	118.278	0.802
C9-C10-C11	119.0	119.009	0.007
C9-C10-C15	117.7	117.733	0.028
C11-C10-C15	123.2	123.246	0.037
C10-C11-C12	120.6	120.489	0.091
C10-C11-H111	119.382	120.762	1.156
C12-C11-H111	120.000	118.747	1.043
C7-C12-C11	120.2	119.948	0.209
C7-C12-H121	119.581	120.114	0.445
C11-C12-H121	120.240	120.114	0.104
O1-C13-C4	121.8	121.741	0.048

Chapitre II : Etude comparative entre les calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.

O1-C13-C14	122.0	118.701	2.703
C4-C13-C14	116.2	119.536	2.871
O2-C15-C10	121.9	121.731	0.137
O2-C15-C16	121.3	118.648	2.186
C10-C15-C16	116.7	119.596	2.481
C13-C14-H141	110.594	112.202	1.453
C13-C14-H142	108.030	107.878	0.140
H141-C14-H142	109.126	110.460	1.223
C13-C14-C11	112.1	111.490	0.543
H141-C14-C11	109.420	107.366	1.876
H142-C14-C11	107.456	107.349	0.098
C15-C16-H161	109.097	107.827	1.163
C15-C16-H162	110.072	112.193	1.926
H161-C16-H162	107.441	110.438	2.790
C15-C16-C12	112.7	111.584	0.989
H161-C16-C12	108.494	107.345	1.058
H162-C16-C12	108.895	107.359	1.410
MOYEN			1.00

On comparant les résultats du calcul expérimental présentés dans le tableau (III) en utilisant la méthode de DRX donnés à partir de l'expérience de Diffraction de Rayons X, et les résultats théorique obtenus par la DFT à partir de l'utilisation de fonctionnelle mPW1PW91 avec la base 6-311G , on trouvons des résultats très acceptables avec une moyenne de contraste égale:

Acc =1.00

➤ **Tableau (IV) : Les longueurs de liaisons calculées par la DFT de fonction mPW1PW91 avec la base 6-311G (valeurs théorique) et les valeurs pratique calculées par la DRX**

LIAISON (Å)	longueur de liaison		Acc %
	EXPERIMEN-TALES	(DRX) [23] mPW1PW91 6-311G	
Se1-C1	1.921	1.915	0.307
Se1-C7	1.916	1.914	0.054
O1-C13	1.200	1.208	0.744
O2-C 15	1.206	1.209	0.249
C1-C2	1.386	1.393	0.567
C1-C6	1.389	1.395	0.470

Chapitre II : Etude comparative entre les calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.

C2-C3	1.379	1.385	0.451
C2-H21	0.946	1.082	14.420
C3-C4	1.387	1.397	0.731
C3-H31	0.940	1.082	15.178
C4-C5	1.395	1.396	0.081
C4-C13	1.491	1.486	0.319
C5-C6	1.384	1.383	0.042
C5-H51	0.935	1.082	15.806
C6-H61	0.936	1.083	15.724
C7-C8	1.380	1.396	1.194
C7-C12	1.384	1.393	0.668
C8-C9	1.384	1.381	0.179
C8-H81	0.947	1.082	14.315
C9-C10	1.390	1.398	0.605
C9-H91	0.934	1.082	15.939
C10-C11	1.383	1.395	0.869
C10-C15	1.496	1.485	0.679
C11-C12	1.380	1.387	0.507
C11-H111	0.943	1.082	14.802
C12-H121	0.943	1.083	14.855
C13-C 14	1.512	1.522	0.691
C15-C16	1.513	1.522	0.639
C14-H141	0.976	1.089	11.589
C14-H142	0.968	1.085	12.137
C14-CL1	1.771	1.793	1.278
C16-H161	0.983	1.085	10.426
C16-H162	0.983	1.089	10.802
C16-CL2	1.761	1.793	1.849
MOYEN			5.20

On comparant les résultats du calcul expérimental présentés dans le tableau (III) en utilisant la méthode de DRX donnés à partir de l'expérience de Diffraction de Rayons X, et les résultats théorique obtenus par la DFT à partir de l'utilisation de fonctionnelle mPW1PW91 avec la base 6-311G , on trouvons des résultats très acceptables avec une moyenne de contraste égale:

Acc =5.20.

II.2.2. La représentation des conformations moléculaires du composé à partir des résultats théoriques :

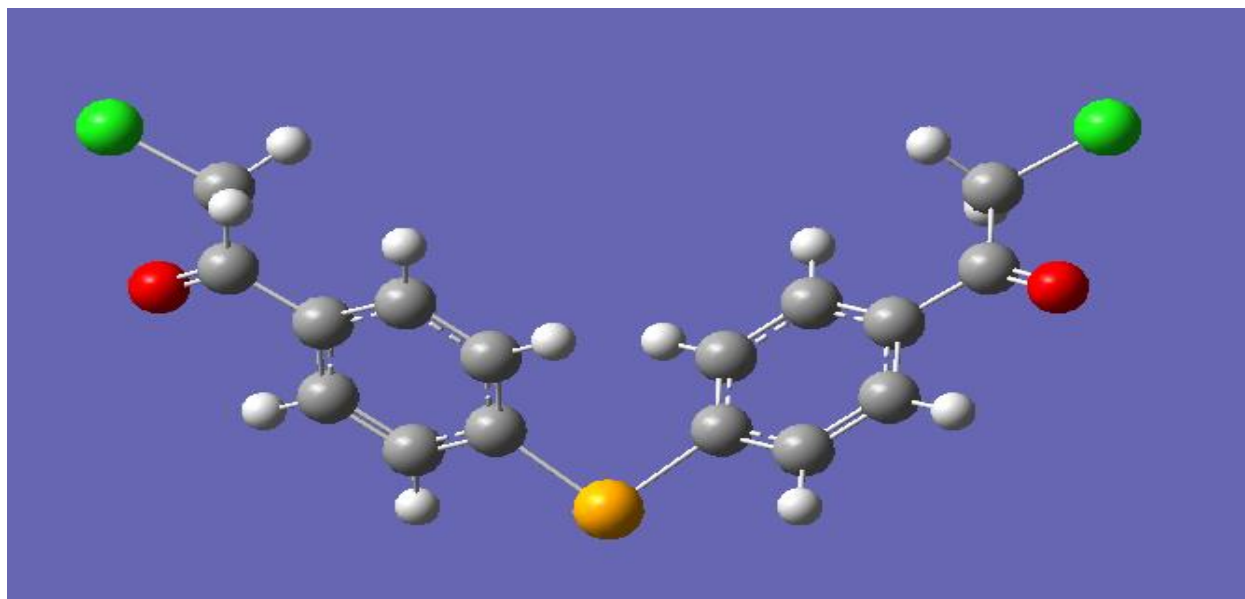


Fig II.2 : Conformation moléculaire du composé à partir de DFT de fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G.

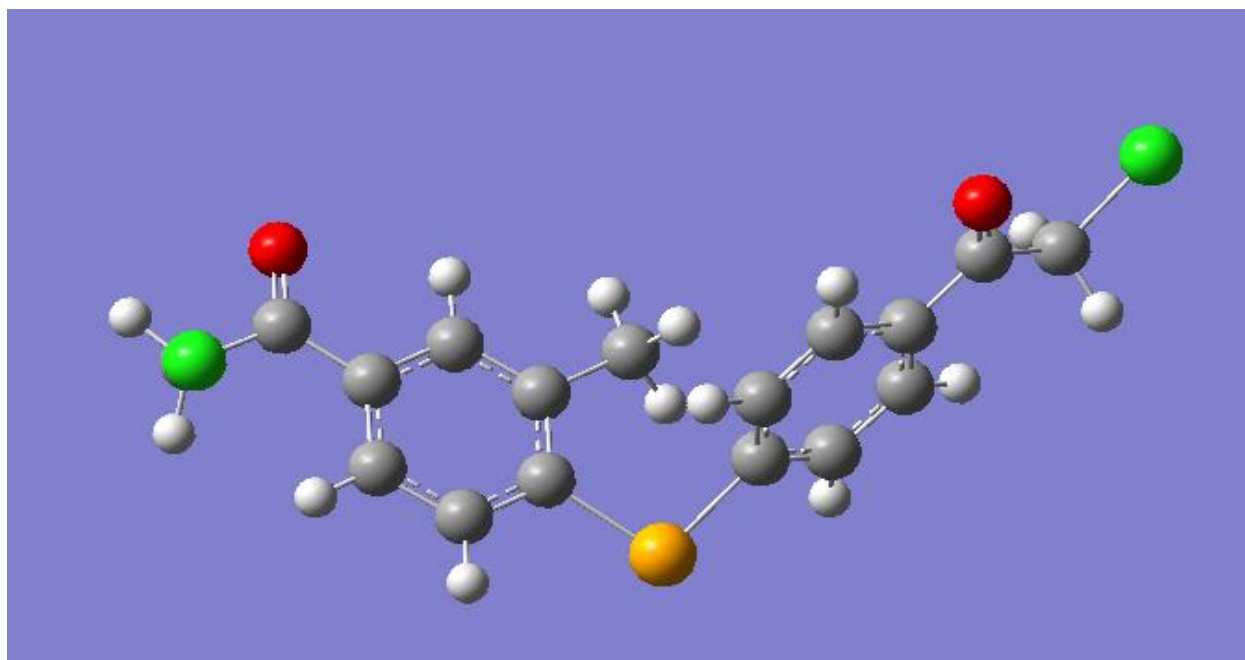


Fig II.3 : Conformation moléculaire du composé à partir de DFT de mPW1PW91 avec la base 6-311G.

II.2.3.Représentation de la conformation moléculaire du bis(4-(2-chloroacteyl) phenyl) selenide :

Comme nous l'avons indiqué précédemment dans les tableaux, les résultats obtenus à partir de la expérience diffraction des rayons X. dans cet partie nous allons décrire et représenter la conformation et la structure moléculaire du **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** en fonction des résultats obtenus. [23]

ON La représenté par la figure suivants :

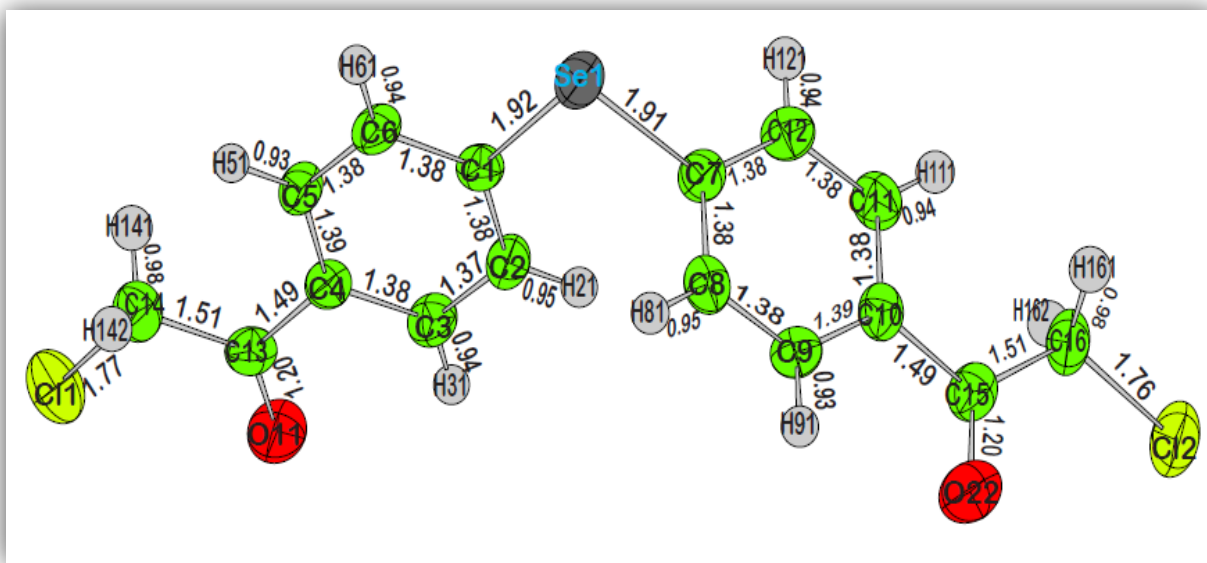


Fig II.4 : Conformation moléculaire du composé à 293k par la DRX

II.3.Discussion des résultats :

On observe des petites différences entre les résultats théorique et les résultats expérimentales et cette différence se retrouve également dans les valeurs des tableaux dans longueurs des liaisons et les angles ainsi que dans la structure moléculaire du composé **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** dans les figures (*Fig II.1, Fig II.2, Fig II.3, Fig II.4*) sur :

- Dans l'étude théorique du composé **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** la température est très proche du zéro absolu (0 K). c'est-à-dire la composé est dans un état très proche de la

Chapitre II : Etude comparative entre les calculs théoriques de DFT de la conformation moléculaire et les résultats expérimentaux.

stabilité, ce qui donne des résultats plus précis que les résultats expérimentaux où le degré de température de composé est différente de 0 Kelvin (à la température ambiante où laboratoire) qui affecte le mouvement de la molécule et la stabilité des atomes à l'intérieur, ainsi que les dimensions et la forme de la molécule comme on le voit dans l'étude comparative.

- Dans l'étude théorique on étudie également le composé **bis(4-(2-chloroacteyl) phenyl) selenide** en tant que molécule unique (sous la forme d'une seule molécule), par contre dans l'étude expérimentale nous étudions le composé sous forme d'un grand nombre de molécules constitutives. Ce qui conduit à des réactions moléculaires (les forces de VANDERWALS , les forces de COULUMBetc.) ce qui affecte les résultats finaux de l'expérience ce qui apparait généralement dans l'étude comparative.

II.4.Conclusion :

Au cours de ce travail, nous avons fait une étude comparative de la conformation moléculaire de **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** obtenus par la méthode de DFT (L'étude théorique) et la conformation moléculaire donné à partir les résultats obtenus par la méthode de DRX (L'étude expérimentale).On peut résumer les étape de ce travail par les points suivants :

- Etude théorique de la conformation moléculaire du composé a partir la méthode de DFT on utilisant le logiciel GAUSSIAN, et on a choisit la fonctionnelle B3LYP et mPW1PW91 avec les bases respectivement 6-31G et 6-311G.
- Comparer les résultats obtenus par la DFT avec les résultats donnés à partir de la méthode de DRX.
- Déduire les schémas descriptifs de la conformation moléculaire à partir de l'étude théorique et comparer avec le schéma donné par la méthode de DRX.
- Analyser et discuter les résultats.

On conclue aussi que la méthode de DRX permet d'étudier la nature de la matière et que cette méthode est très efficace, aussi que la méthode de DFT est une très bonne méthode .on peut aussi considéra la méthode de DFT comme un repère de base pour calculer, analyser et comparer les résultats avec d'autre méthodes d'études.

Chapitre III

Etude théorique de spectroscopie (IR et Raman) du bis (4-(2 chloroacteyl)phenyl)selenide et comparaison avec des résultats expérimentaux.

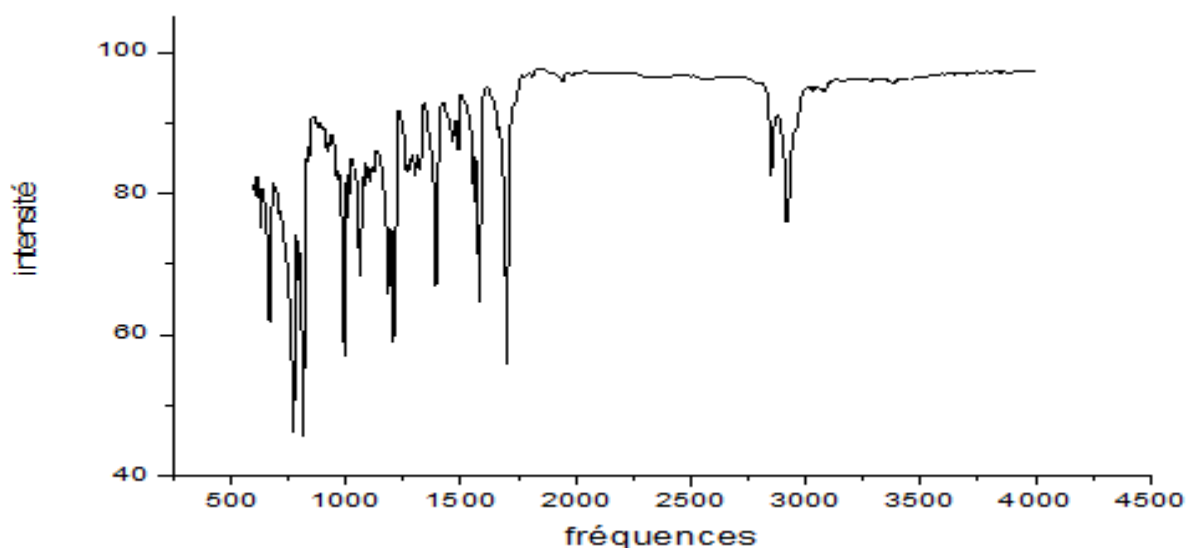
III.1.Introduction :

La spectroscopie Raman et la spectroscopie Infrarouge sont des techniques complémentaires. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises dans les différents niveaux d'énergies vibrationnelles. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'Infrarouge, font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman. D'autres ne le seront pour les deux ou, ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule, il faudra utiliser les deux techniques. [22]

Dans ce chapitre la conformation moléculaire est optimisée, les fréquences de vibration et les intensités Infrarouge et Raman du **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** sont déterminés dans son état fondamental à l'aide de la chaîne de logiciel Gaussian à partir de la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G. Les résultats obtenus de cet étude théorique feront l'objet d'une comparaison avec les résultats expérimentaux donnés.

III.2.Spectroscopie expérimentale Infrarouge et Raman du bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide à 293K :

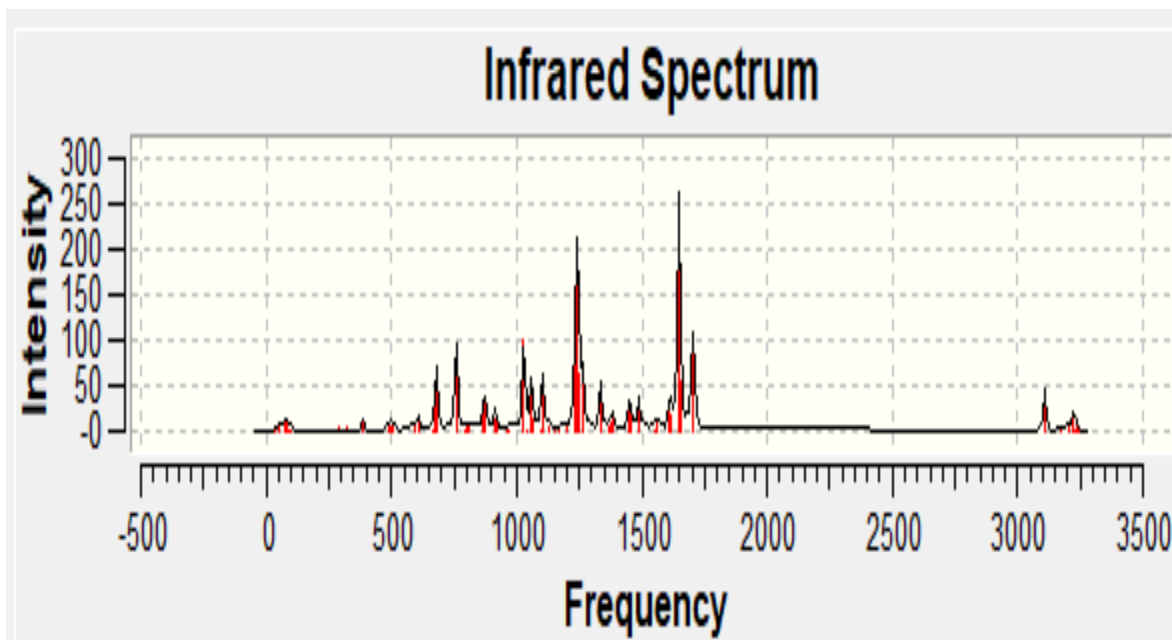
Le spectre expérimental d'absorption Infrarouge et Raman a été donné [23] :



FigIII-1 : spectre expérimental IR du bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide à 293K

III.3.Spectroscopie théorique Infrarouge et Raman du bis(4-(2-chloroacetyl)phenyl)selenide :

Le spectre théorique d'absorption Infrarouge et Raman a été réalisé à partir de DFT utilisant la chaîne de logiciel GAUSSIAN dans la fonctionnelle B3LYP avec la base 6-31G et il apparaît dans les figure suivant :



Fig(III-2) : spectre théorique IR du bis(4-(2-chloroacetyl)phenyl)selenide

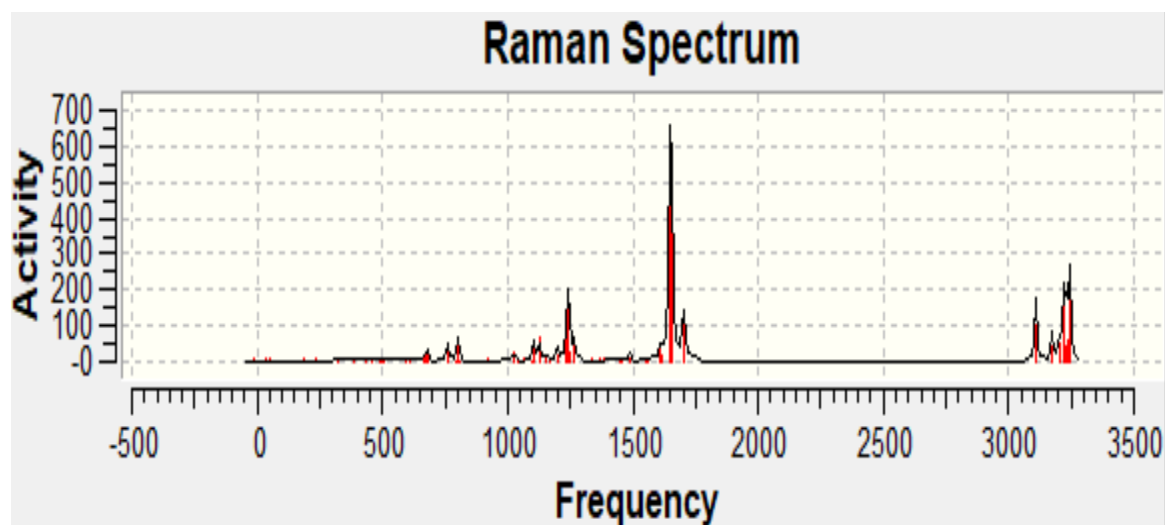


Fig (III-3) :spectre theorique Raman du bis(4-(2-chloroacetyl)phenyl)selenide

III.4. Calcul et attribution des modes normaux à partir de la DFT du composé et comparaison avec les résultats expérimentaux :

Après l'optimisation que nous le faisons dans le chapitre II ,on va faire les calculs de fréquence à partir de logiciel GAUSSIAN :

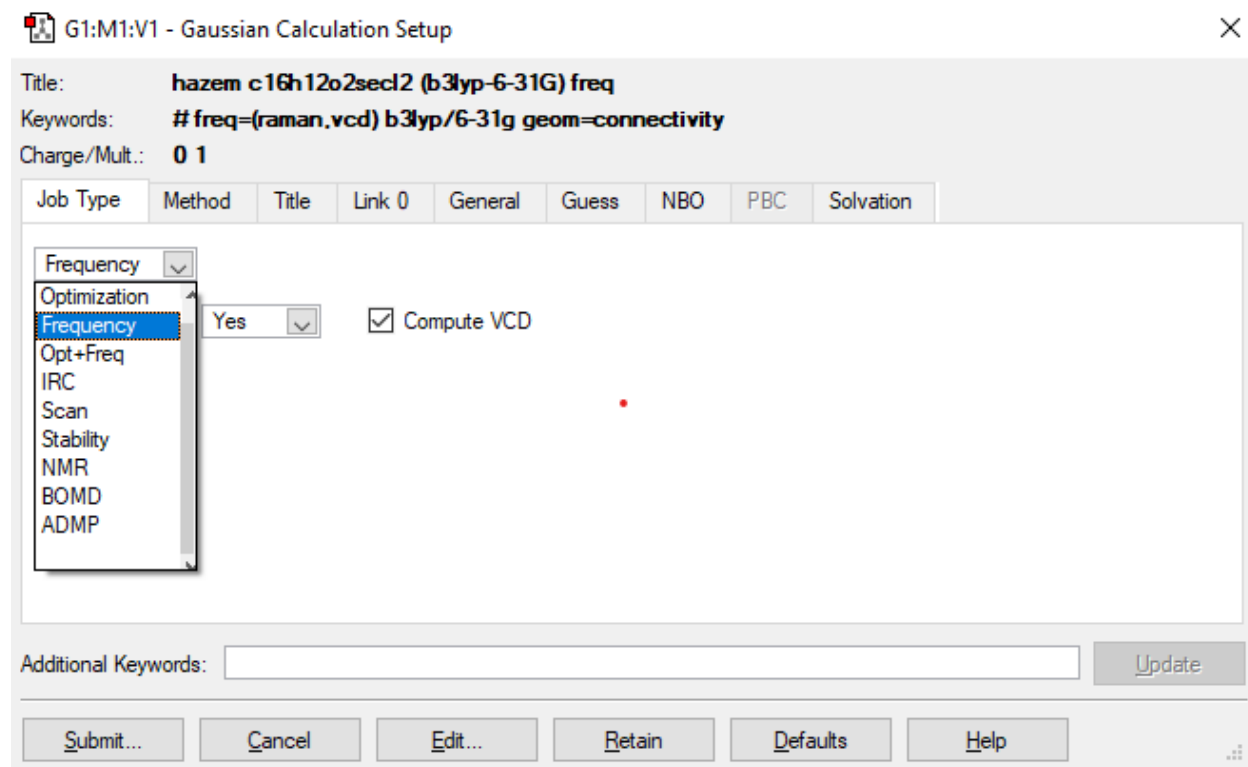


Fig (III-4) : manipulation sur le logiciel GAUSSIAN pour calcul des fréquences et détecter le mode vibrationnel

Parmi les calculs théoriques des fréquences à partir de la DFT du **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** nous avons obtenus 92 fréquences vibrationnelles.

Chapitre III : Etude théorique de spectroscopie (IR et Raman) du bis(4-(2 chloroacteyl)phenyl)selenide et comparaison avec des résultats expérimentales

- Le tableau (V-11) donne les principales valeurs des fréquences expérimentales correspondant aux valeurs théoriques obtenues par la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G.

	freq(DFT)	Infrarouge (DFT)	Freq IR Exp	Raman(DFT)
1	-12.4897	1.2839		4.892
2	17.6885	0.4123		3.8545
3	32.8451	2.2045		6.1413
4	34.1434	0.4854		2.4746
5	51.1339	3.7214		6.5598
6	75.3913	8.2763		1.1591
7	83.4265	6.9859		0.9326
8	89.7208	1.6663		1.0046
9	94.452	1.7574		0.9546
10	100.129	1.0543		1.0705
11	117.308	0.7297		1.2203
12	185.566	0.1093		4.4044
13	203.244	0.0376		1.0607
14	205.631	0.157		1.176
15	232.315	0.0078		4.8533
16	262.647	0.18		1.9033
17	279.69	1.0178		1.3049
18	289.26	3.7757		1.0538
19	319.433	5.0396		0.7182
20	384.935	2.7038		0.9405
21	389.471	11.6736		5.4059
22	437.026	0.1128		0.0067
23	458.533	0.0376		0.0847
24	488.932	4.5931		0.3599
25	497.086	4.8131		1.7896
26	498.464	5.7012		1.5441
27	505.75	9.0841		0.9392
28	597.265	10.3655		1.5776
29	607.109	16.3591	625	1.8943
30	667.279	0.6418	643	5.4134
31	667.848	0.3251	670	6.8346
32	676.328	34.7006		19.0205
33	682.021	53.5871		22.9759
34	757.787	85.3408		39.1649
35	761.329	41.7371		20.8771
36	795.311	0.4134		0.1992
37	799.02	9.6113		23.5222

Chapitre III : Etude théorique de spectroscopie (IR et Raman) du bis(4-(2 chloroacteyl)phenyl)selenide et comparaison avec des résultats expérimentales

38	802.01	1.9708	806	44.6024
39	808.831	2.6062		2.2065
40	868.736	32.9922		2.5818
41	877.083	29.9417		2.5109
42	912.563	14.4853		1.2986
43	917.632	13.0161		4.5556
44	961.661	0.0761		1.5132
45	966.212	0.3503	978	1.2697
46	1028.08	101.606	1005	2.8423
47	1028.63	26.2154		21.2943
48	1042.16	1.3442		0.2744
49	1058.32	49.444		2.8471
50	1062.34	10.5948	1068	4.3469
51	1063.26	4.6541		0.6979
52	1099.88	0.0211		0.615
53	1101.61	21.4358		24.58
54	1103.35	50.2804		41.7919
55	1125.1	3.8013		68.0584
56	1155.26	4.6945		7.0608
57	1169.4	1.4302		1.9111
58	1198.42	1.8715		19.6916
59	1198.6	2.3163		18.7032
60	1236.14	103.621		83.7927
61	1242.95	174.04		177.87
62	1251.26	63.6176		22.7912
63	1265.37	54.3195		58.414
64	1333.22	29.4776	1330	5.4779
65	13334.85	32.8987		5.2899
66	1368.02	2.548		7.1967
67	1370.45	5.5963		1.2252
68	1374.45	6.4432		0.8963
69	1383.08	19.0647	1403	7.7505
70	1447.93	28.374		4.7442
71	1457.77	21.5549		5.8166
72	1487.27	18.8408	1484	10.6898
73	1488.28	16.3038		9.9037
74	1549.51	1.9418		9.006
75	1557.94	13.6747	1575	12.081
76	1610.39	33.8699		40.227
77	1617.82	17.2749		18.9998
78	1646.85	246.517		455.469
79	1653.78	55.1923	1656	526.246
80	1699.74	72.3116		122.388
81	1706.88	84.1335	2845	80.0127

82	3107.87	23.5803		80.0027
83	3108.89	21.2216		99.4869
84	3172.64	0.6268		39.4387
85	3174.09	1.0114		42.81
86	3201.71	5.2296		49.6261
87	3216.58	8.0617		58.3684
88	3222.4	17.2546		154.041
89	3227.53	0.83224		43.881
90	3227.93	0.8454		31.5889
91	3246.64	5.8159		58.8145
92	3243.3	2.8159		57.5406

III.5. Attributions et Illustration de quelques modes normaux du bis(4-(2-chloroacetyl)phenyl)selenide :

Comme nous avons mentionnés précédemment que le principe de la spectroscopie IR repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement IR par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde). Les résultats qui donnent un spectre d'absorption « empreinte chimique » du composé comme nous avons déjà le vu précédemment.

Nous allons faire l'attribution des différents mouvements moléculaires est faite en s'aidant des résultats obtenus à partir des calculs obtenus par la DFT avec la simulation par la chaîne de logiciel GAUSSIAN.

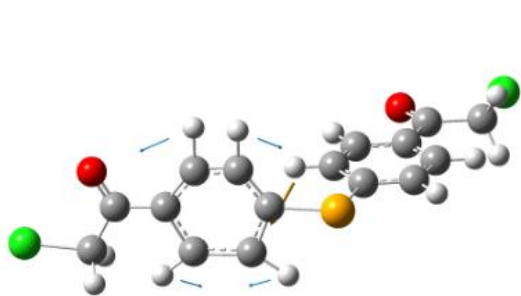


Fig (III-5) : $1155,26\text{ cm}^{-1}$: : Mouvement tangentiel important de la liaison C-H conduisant à l'étirement de la liaison C-C des deux cycles de la molécule.

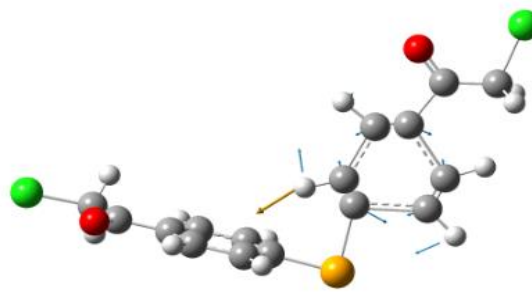


Fig (III-6) : $1368,02\text{ cm}^{-1}$: Mouvement tangentiel de la liaison C-H et élongation de la liaison C-C conduisant à la déformation du structure de la molécule.

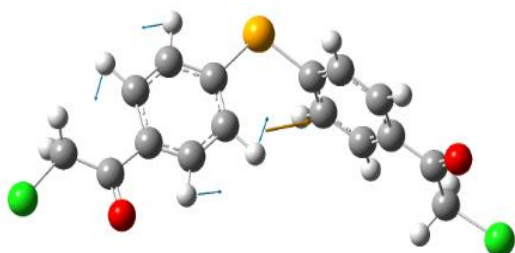


Fig (III-7) : $1359,11\text{ cm}^{-1}$: Mouvement tangentiel des liaisons C-H avec étirement des liaisons C-C des deux cycles conduisant à la déformation de toute la molécule.

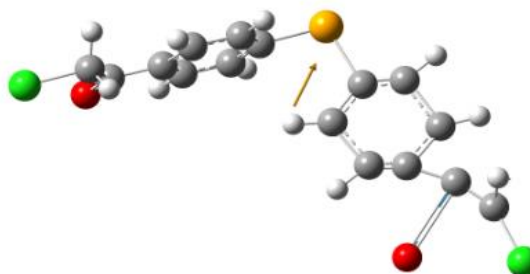


Fig (III-8) : $1699,74\text{ cm}^{-1}$ Mouvement d'allongement de la liaison C-O et la cycle de phenyl avec une déformation de torsion sur la liaison C-H

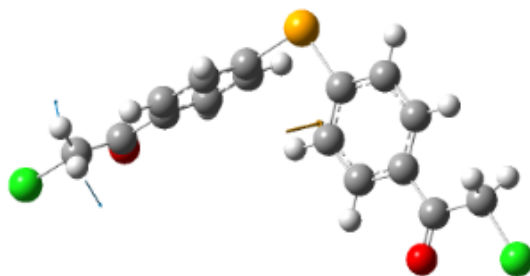


Fig (III-9) : $1487,27\text{ cm}^{-1}$: mouvement de cisaillement des liaisons C-H

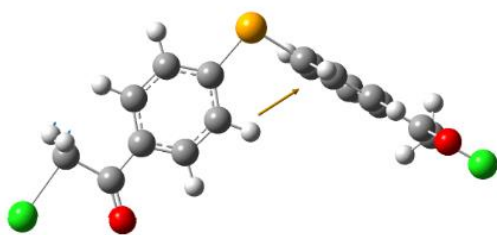


Fig (III-10) : $757,787\text{cm}^{-1}$: mouvement de bascule de Liaisons C-H avec une allongement de la liaison C-Cl.

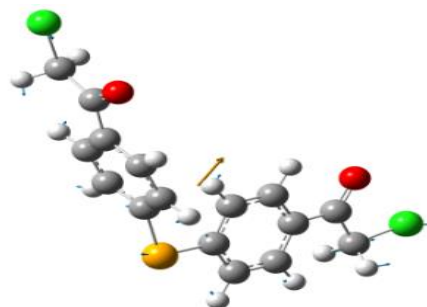


Fig (III-11) : $205,631\text{cm}^{-1}$: mouvement tangential de liaison Se-C et C-H avec une déformation du squelette du molécule.

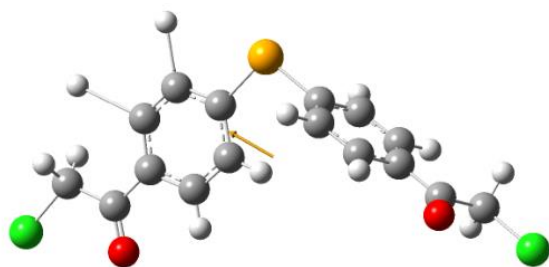


Fig (III-12) : 3222.4cm^{-1} : Mouvement d'allongement de la liaison C-H

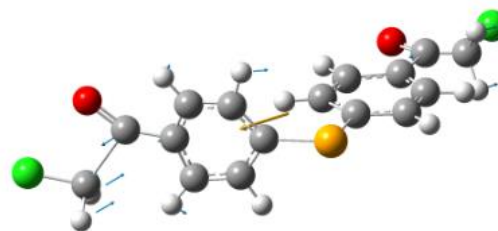


Fig (III-13) : $1028,08\text{cm}^{-1}$: mouvement de bascule de Liaisons C-H avec une allongement de la liaison C-C.

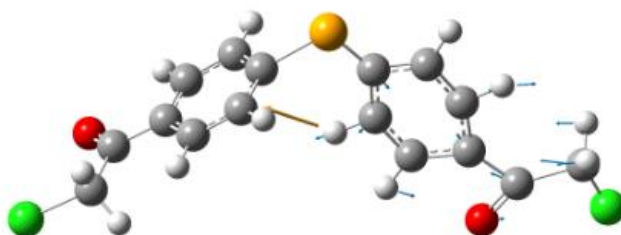


Fig (III-14) : 676.38cm^{-1} : mouvement de cisaillement de entrer les liaisons C-C dans la cycle de phenyl avec une allongement de liaison C-Cl.

III.6. Conclusion :

Lors de ce chapitre, nous avons étudié la spectroscopie Infrarouge et Raman du **bis(4-(2-chloroacetyl)phenyl)selenide**. On a obtenu les fréquences théorique du composé à partir les calculs de DFT utilisant la chaîne de logiciel GAUSSIAN avec la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31G et nous avons aussi fait l'attribution et l'illustration des modes vibrationnelles de ce composé et déduit les spectres théoriques de l'Infrarouge et Raman.

On a les résultats expérimentaux des fréquences du composé données. Donc on conclue que :

- La théorie de la fonctionnelle de la densité est une technique bien adaptée pour le calcul des modes de vibration et donne généralement des résultats très proches de ceux de l'expérience.
- La conjugaison des résultats obtenus à partir de la chimie quantique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.
- L'attribution des différents modes de vibration de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques quelques écarts qu'on peut améliorer par des manipulations à basses températures. [19]

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE :

Dans ce travail on s'est focalisé sur l'étude (Etude théorique de DFT) du **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** par les rayons X (Diffraction des Rayons X) à travers les calculs des angles et les longueurs des liaisons entre les atomes et par la spectroscopie Infrarouge et Raman à travers les calculs des fréquences de vibrations. On a faite aussi une comparaison (Etude comparative) des résultats théoriques avec des résultats expérimentaux (Etude expérimental) donnés .

L'objectif est de déterminer la conformation moléculaire du **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** et conjuguer les résultats obtenus à partir de DFT (utilisant la chaine de logiciel GAUSSIAN avec les fonctionnelle B3LYP et mPW1PW91 et les bases respectivement 6-31G et 6-311G) et les spectres expérimentaux pour faire l'attribution et l'illustration des différents mode de vibrations des différents parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule. Aussi ont à faite la comparaison entre les résultats théorique et les résultats expérimentaux et discuter la différence entre ces résultats pour avoir une idée qui nous permettra d'améliorer notre étude .

A travers cette étude on peut conclue que :

- La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une technique bien adaptée pour le calcul la conformation moléculaire (les angles et les langueurs de liaison entre les atome d'un molécule) et d'obtenir les différents modes de vibrations en donneur généralement des résultats très proches de ceux de l'expérience.
- Le calcul de conformation moléculaire donne un bon accord pour les angles de valence de moyen de contraste égale à 1.00 pour la fonctionnelle mPW1PW91 avec la base 6-311G et de moyen de contraste égale à 0.817 pour la fonctionnelle B3LYP et la base 6-31 G.
- Un écart assez significatif de l'ordre de 5% dans les langueurs de liaisons est observé entre les résultats des calcul théorique et de la diffraction des rayons X.
- Les différences entre les valeurs calculé par la DFT d'une molécule isolée et celles obtenus par la DRX dans le cristal sont dues aux interactions intermoléculaires.

CONCLUSION GENERALE

- La conjugaison des résultats obtenus à partir de l'Etude théorique (DFT) et les spectres expérimentaux (température ambiante) a permis l'attribution des différents modes de vibration des différentes parties du squelette de la molécule et leurs effets sur le reste de la molécule.
- L'attribution des différents modes de vibration de la molécule a montré à partir des fréquences obtenues expérimentalement et des calculs théoriques quelques écarts qu'on peut améliorer par des manipulations à basses températures.
- La spectroscopie Raman et la spectroscopie Infrarouge sont des techniques complémentaire.

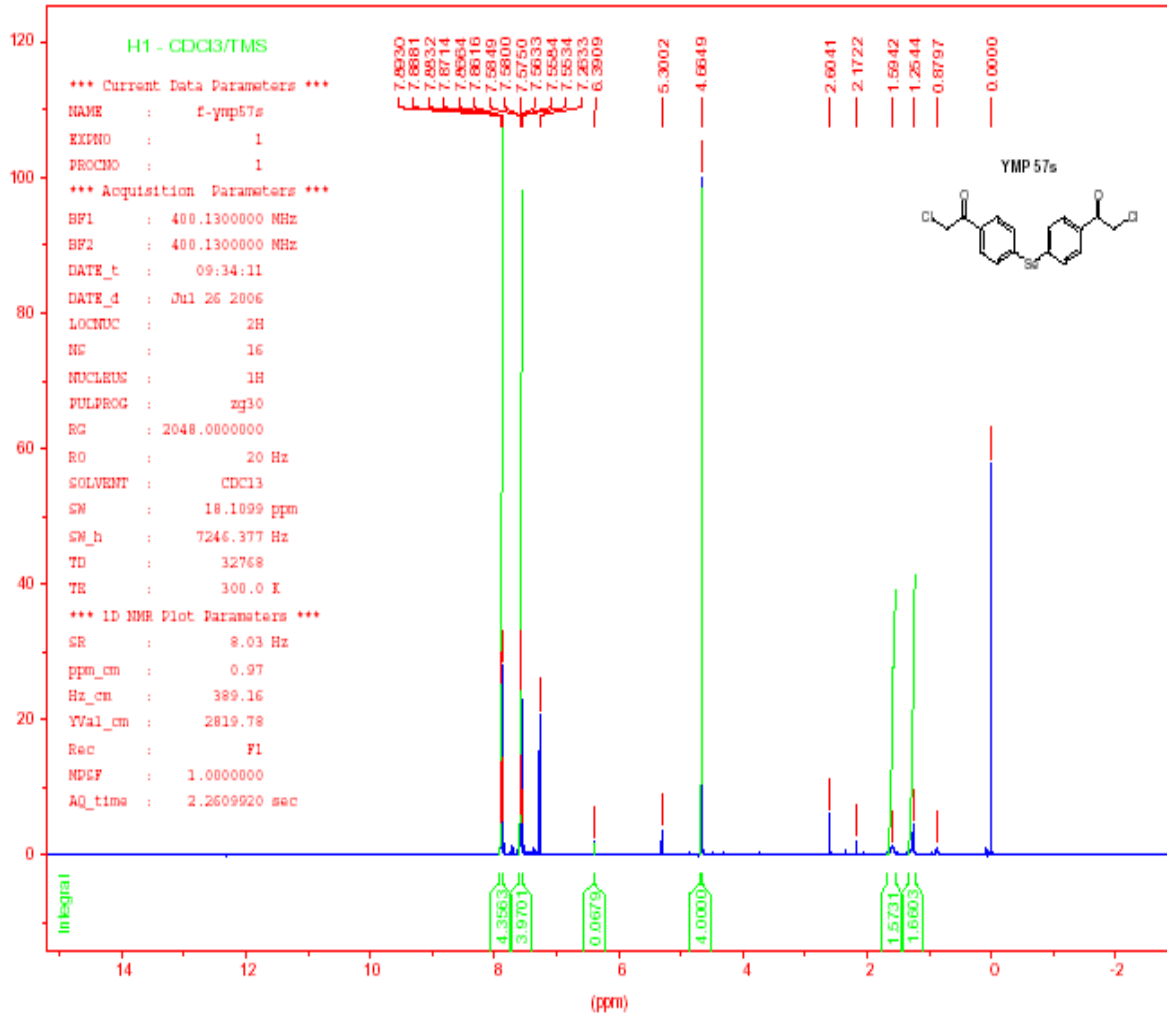
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

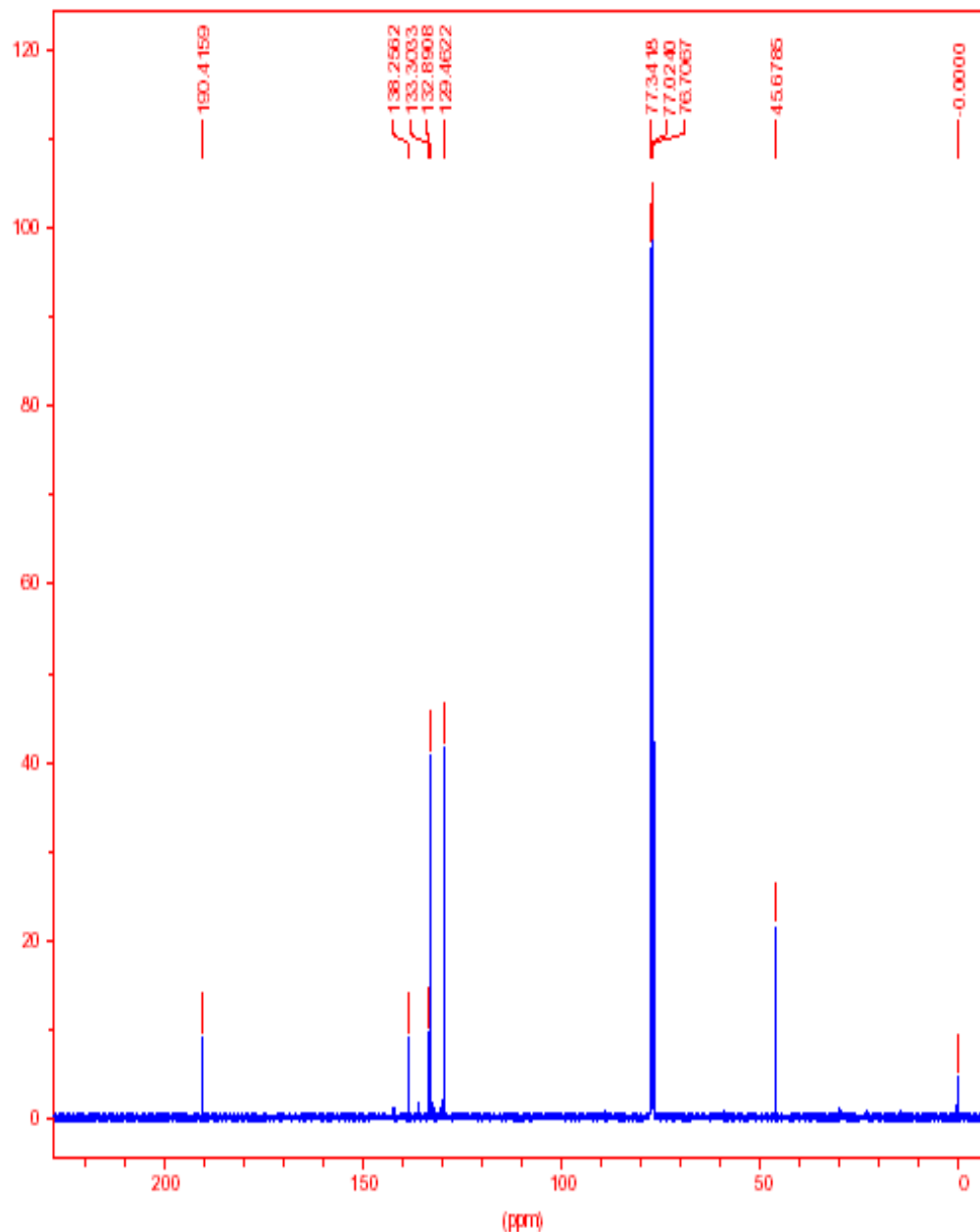
- [1] Lien vers une description des domaines du spectre électromagnétique dans le cadre des observations astrophysiques en ligne sur le site de l'Observatoire de Paris.
- [2] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, « Principes d'analyse instrumentale », 2003, De Boeck
- [3] these de doctorat Conformation moléculaire, structure cristalline, Spectroscopie, des produits polycycliques benzéniques organoséléniés realise par Dr.BOURAWI Hazem
- [4] Université du Maine-Faculté des science /la diffractométrie de poudres
- [5] Rouessac, F.; Rouessac, A.; Cruché, D. Analyse chimique: méthodes et techniques instrumentales modernes: cours et exercices corrigés, 6th ed.; Dunod: Paris, 2004.
- [6] Atkins, P. W.; Paula, J. D. Chimie physique; De Boeck Université, 2004 .
- [7] Grégory Lefèvre ,Thèse de doctorat de Chimie, Université Pierre et Marie Curie
- [8] R.L. Byer, “Quasi-phasematched nonlinear interactions and devices”, J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 6, 549 (1997).
- [9] L.-H.Peng, “Ferroelectric and dielectric thin films: Polarization switching of ferroelectric crystals”. In: Nalwa HS, eds. Handbook of thin films materials, vol. 3. Academic press; (2002).
- [10] M. Houé and P.D. Townsend, “An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation”, J. Phys. D: Appl. Phys. 28, 1747 (1995)
- [11] E. Laubacher, Y. Guan, P. Yaney, “Study of periodically poled lithium niobate using scanning Raman microprobe spectroscopy”, Abstract for the OSS00 Meeting of the American Physical Society: Ohio Section Spring Meeting. May 2000 University of Cincinnati: Cincinnati, Ohio USA.
- [12] R. Loudon, “The Raman effect in crystals” Adv. Phys. 13, 423 (1964)

- [13] P. Capek, G. Stone, V. Dierolf, C. Althouse, and V. Gopalan, “Raman studies of ferroelectric domain walls in lithium tantalate and niobate” *phys. stat. sol. (c)* 4, 830 (2007)
- [14] V. Dierolf and C. Sandmann, “Inspection of periodically poled waveguides devices by confocal luminescence microscopy” *Appl. Phys. B* 78, 363 (2004)
- [15] V.Ya. Shur, “Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO₃ and LiTaO₃”, *J Mater. Sci.* 41, 199 (2006)
- [16] C.A. Arguello, D.L. Rousseau and S.P.S. Porto, “First-order effect in wurtzite-type crystals” *Phys. Rev.* 181, 1351 (1969)
- [17] M. Veithen and P. Ghosez, “First-principles study of the dielectric and dynamical properties of lithium niobate” *Phys. Rev. B* 65, 214302 (2002)
- [18] D. A. Devito, Thèse Doctorat d’Etat, Université de Genève (2003).
- [19] Hazem BOURAWI ,These de magistère ,Université mentouri constantine.
- [20] D. A. Devito, Thèse Doctorat d’Etat, Université de Genève (2003).
- [21] These de doctorat , UNIV de Joseph Fourier Grenoble I.
- [22] Hayat SEDIKI , These de doctorat , UNIV de Ahmed Ben Bella ORAN 1.
- [23] Bouraoui, H., Boudjada, A., Noudjoud, H., Mechehoud, Y. & Meinel, J. (2015). *Acta Cryst.* E67, o941.

ANNEXES :

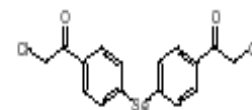
Spectres expérimentaux du **bis(4-(2 chloroacteyl)phenyl)selenide** obtenus par l'RMN :





C13 - DÜc. total H1
CDCl3/TMS

YMP57s



*** Current Data Parameters ***

NAME : f-ymp57s
EXPNO : 10
PROCNO : 1

*** Acquisition Parameters ***

BF1 : 100.6127290 MHz
BF2 : 400.1308000 MHz
DATE_t : 11:54:03
DATE_d : Jul 27 2006
LOCMUC : 2H
NS : 6144
NUCLEUS : 13C
PULPROG : zgpg30
RG : 32768.0000000
RO : 20 Hz
SOLVENT : CDCl3
SW : 236.6192 ppm
SW_h : 23809.524 Hz
TD : 32768
TE : 300.0 K

*** 1D NMR Plot Parameters ***

SR : 41.72 Hz
ppm_cm : 12.72
Hz_cm : 1279.95
YVal_cm : 118219.63
Rec : F1
MPCP : 1.0000000
AQ_time : 0.6881280 sec

RESUME-----

Dans ce travail nous avons présenté une étude théorique du **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** à partir des calculs de DFT pour déduire la conformation moléculaire du composé et l'étude des fréquence pour faire l'attribution et l'illustration des diffèrent mode vibratoire du molécule puis on a comparé ces résultats avec des données expérimentales.

Les fonctionnelles de calcul utilisées sont mPW1PW91 *et* B3LYP avec les bases 6-311G et 6-31G et Utilisant la chaine du logiciel GAUSSIAN dans le cadre de DFT.

A travers cette étude nous avons conclu que La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une technique bien adaptée pour le calcul du conformation moléculaire et d'obtenir les différents modes de vibrations et donne généralement des résultats très proches de ceux de l'expérience. Aussi que les différences entre les valeurs calculé par la DFT d'une molécule isolée et celles obtenus par l'expérience sont dues aux interactions intermoléculaires, les température et les conditions de l'expérience.

Mots clés : les modes vibrationelles, conformation moléculaire, spectre électromagnétique

ABSTRACT -----

In this work we presented a theoretical study of bis **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** from DFT calculations to find the molecular conformation of compound and we have do a frequency study to attribute and illustrate the different molecule vibration mode .Then we compared these results with experimental data.

We used in our study the mPW1PW91 and B3LYP functions with 6-311G and 6-31G bases using the GAUSSIAN software .

Through this study we have concluded that density functional theory (DFT) is a well-suited technique for calculating molecular conformation and obtaining the different modes of vibration and generally gives result very close to those experiment. Also that the differences between the values calculated by the DFT of an isolated molecule and those obtained by the experiment are due to intermolecular interactions , temperature and conditions of the experience.

Key words: vibrational modes, molecular conformation, electromagnetic spectrum

ملخص

قمنا في هذا العمل بتحديد البنية البلورية للمركب **bis(4-(2-chloroacteyl)phenyl)selenide** وذلك اعتمادا على الطريقة النظرية من خلال حسابات ال DFT التي قمنا بها باستخدام برنامج GAUSSIAN03 باختيارنا للقاعدتين 6-31G و 6-311G والوظيفتين B3LYP و mpw1pw91. و قمنا ايضا بايجاد مختلف الازواج الاهتزازية للجزيء من خلال حسابات الترددات و التي امكنتنا من معاينة و تحليل هذه الاهتزازات و بناءا على هذه النتائج تمكنا من مقارنة الدراسة النظرية بالبيانات المعطاة من الدراسات التجريبية السابقة. حيث لا حضا من خلال النتائج ان هناك تقارب كبير واختلاف بسيط بين قيم النتائج النظرية و التجريبية , وتعود هذه الاختلافات الى ان الدراسة النظرية تكون على مستوى جزيء وحيد في درجة حرارة قريبة من الصفر المطلق مما يعطي نتائج دقيقة للغاية اما في الدراسة التجريبية فهناك عدد كبير من الجزيئات مما يؤدي الى حدوث تفاعلات بينها مما يؤثر على نتائج التجربة كما ان درجات الحرارة تكون على مستوى مكان التجربة اي انها تكون غالبا بعيدة عن الصفر المطلق مما يؤدي الى اختلافات بسيطة في النتائج .

الكلمات المفتاحية: الأنماط الاهتزازية، التشكل الجزيئي، الطيف الكهرومغناطيسي.