

Investigation théorique ab-initio des molécules organiques

M. Mabrouk*, R. Ben Chaâbane

Université de Monastir, Faculté des Sciences de Monastir, Laboratoire des Interfaces et Matériaux Avancés, Avenue de l'environnement, 5019 Monastir, Tunisie.

*Corresponding author:
mabroukmanel98@yahoo.fr

Received 13 Nov 2016,

Revised 21 April 2017,

Accepted 20 May 2017

Résumé : Dans ce article, nous avons fait l'étude théorique de deux molécules organiques (benzène et naphthalène) par la spectroscopie d'Infrarouge via la fonctionnelle B3LYP (Becke à trois paramètres de Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31+G* dans leurs états stables. Nous avons calculé les fréquences des vibrations et déterminé les modes de vibration pour ces systèmes.

Mots clés : benzène, naphthalène, B3LYP, 6-31+G*, fréquences, mode de vibration.

1. Optimisation des géométries des molécules organiques

Les figures 1 et 2 présentent respectivement les molécules de benzène et de naphthalène optimisées. Les tableaux 1 (1-a et 1-b) et 2 donnent les grandeurs géométriques calculées de benzène et naphthalène en utilisant la fonctionnelle BL3YP avec la base 6-31+G* de logiciel Gaussian 03 [1].



Figure 1 : La structure optimisée de benzène (C_6H_6) avec B3LYP/6-31+G*

Tableau 1-a. Les longueurs des liaisons (Å) de benzène

Méthode	Base	Liaisons (Å)	
		C-C	C-H
B3LYP	6-31+G*	1.3988	1.0872

Toutes les liaisons C-C ont la même longueur de l'ordre de 1.3988 Å alors que les liaisons du type C-H ont la même longueur (1.0872 Å) au niveau de B3LYP/6-31+G*. Les coordonnées internes incluent les longueurs des liaisons, les angles des liaisons et les angles de torsion.

Tableau 1-b. Les angles des liaisons de benzène

Angles (°)	B3LYP/6-31+G*
$C_2 - C_3 - H_9$	119.9966
$C_1 - C_2 - H_8$	119.9953
$C_6 - C_1 - C_2$	119.9980
$C_1 - C_2 - C_3$	120.0048

Les angles des liaisons calculés par la méthode B3LYP/6-31+G* reflètent de façon correcte l'expérience.



Figure 2 : La forme générale optimisée de naphthalène ($C_{10}H_8$)

Tableau 2. Les grandeurs géométriques de naphthalène

Liaisons et angles	B3LYP/6-31+G*
$C_1 - C_6$	1.3783
$C_1 - C_2$	1.4182
$C_2 - C_3$	1.3783
$C_3 - C_4$	1.4222
$C_4 - C_5$	1.4345
$C_5 - C_6$	1.4222
$C_6 - H_{16}$	1.0880
$C_1 - H_{18}$	1.0870
$C_1 - C_6 - C_5$	120.8667
$C_6 - C_5 - C_4$	118.8640
$C_2 - C_1 - C_6$	120.2691
$C_1 - C_6 - H_{16}$	120.3750
$C_2 - C_1 - H_{18}$	119.6250

En utilisant la méthode B3LYP/6-31+G*, l'énergie totale de naphthalène est égale à -385.906926 u.a. Dans notre calcul, les longueurs des liaisons C-H diminuent avec l'augmentation de la distance du centre de la molécule ($CH_\alpha = 1.088$ et $CH_\beta = 1.087$) qui est environ 1 mÅ entre CH_α et CH_β . La plus qualité des calculs est considérée pour la

fonctionnelle B3LYP qui constitue la meilleure alternative pour l'optimisation des géométries des molécules étudiées.

2. Fréquences des vibrations et les modes de vibration

Dans notre travail, tous les fréquences des vibrations harmoniques sont non corrigées (on n'a pas appliqué un facteur d'échelle).

a. Benzène

La molécule de benzène est une molécule plane non linéaire de symétrie D_{6h} , constituée de six atomes de carbone et de six atomes d'hydrogène. Elle présente $(3N-6)$ modes normaux de vibration avec N est le nombre total d'atomes de la molécule étudiée ($N = 12$ dans le cas de benzène). Donc, elle possède 30 modes fondamentales de vibration qui ne sont pas tous distincts (la symétrie élevée de la molécule). Généralement, on a 20 modes de vibration distinctes réparties comme suit :

- 8 vibrations de noyau (6 dans le plan + 2 hors de plan).
- 12 vibrations de C-H (8 dans le plan + 4 hors de plan).

Il existe 14 modes de vibration dans le plan et 6 modes de vibration hors de plan. Le [tableau 3](#) donne les fréquences des vibrations harmoniques, les intensités IR et les types de vibration.

Tableau 3. Les fréquences des vibrations (cm^{-1}) et les intensités IR (Km/mol)

Mode	Sym.	Fréq. de vibration	Int. IR	Type de vibration
ν_1	E''	427.54	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_2	A_2''	609.53	134.40	C-H déformation hors de plan (wagging)
ν_3	E'	610.68	0	C-C-C déformation dans le plan
ν_4	A_1''	720.49	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_5	E''	801.30	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_6	E''	928.41	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_7	A_1'	958.37	0	Mode de respiration (Breathing)
ν_8	A_1''	959.25	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_9	A_2'	1015.19	0	C-H élongation + C-C-C déformation dans le plan
ν_{10}	E'	1017.25	5.85	C-H déformation dans le plan (rocking)
ν_{11}	A_1'	1135.75	0	C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{12}	E'	1162.44	0	C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{13}	A_1'	1238.30	0	élongation $\text{C}=\text{C}$ + C-H élongation (Kekulé)
ν_{14}	A_2'	1349.94	0	C-C-C cycle de vibration (Chubby Checker)
ν_{15}	E'	1473.61	5.81	C-H déformation dans le plan (rocking)
ν_{16}	E'	1564.05	0	$\text{C}=\text{C}$ élongation
ν_{17}	A_2'	3280.00	0	C-H élongation + $\text{C}=\text{C}$ élongation (Kekulé)
ν_{18}	E'	3289.00	0	C-H élongation
ν_{19}	E'	3302.81	39.59	C-H élongation
ν_{20}	A_1'	3311.54	0	C-H élongation

Les fréquences des vibrations sont calculées à l'aide d'une approximation harmonique au niveau de la théorie. D'après ce travail, nous avons 20 modes de vibration qui sont répartis dans les espèces de symétrie suivante :

- $7E' + 4A_1' + 3A_2'$ (mode de vibration dans le plan)
- $3E'' + 2A_1'' + A_2''$ (mode de vibration hors de plan)

Pour le benzène, la bande IR la plus intense se situe à 609.53 cm^{-1} d'intensité de 134.40 km/mol (mode C-H de déformation hors de plan : wagging). En deuxième ordre d'intensité, il s'agit de la bande d'IR de mode C-H

d'élongation se situe à 3302.81 cm^{-1} d'intensité de 39.59 km/mol. La fréquence de vibration 1564.05 cm^{-1} correspond à des vibrations d'élongation C=C et elle indique les effets de la fort couplage présent dans le benzène. En bref, le benzène présente en IR des bandes caractéristiques d'absorption :

- i) vers 3300 cm^{-1} : C-H_{aromatiques} (alors que ces bandes sont observés vers 3200 cm^{-1}).
- ii) entre 1500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} : C=C_{aromatiques} (ces bandes observées vers 1600 cm^{-1}).

❖ Quelques modes de vibration de benzène

Certains modes de vibration de benzène possèdent deux possibilités désignés a et b. Ils se confondent en une seule fréquence mais ils restent distincts pour le mono et di-substitués.

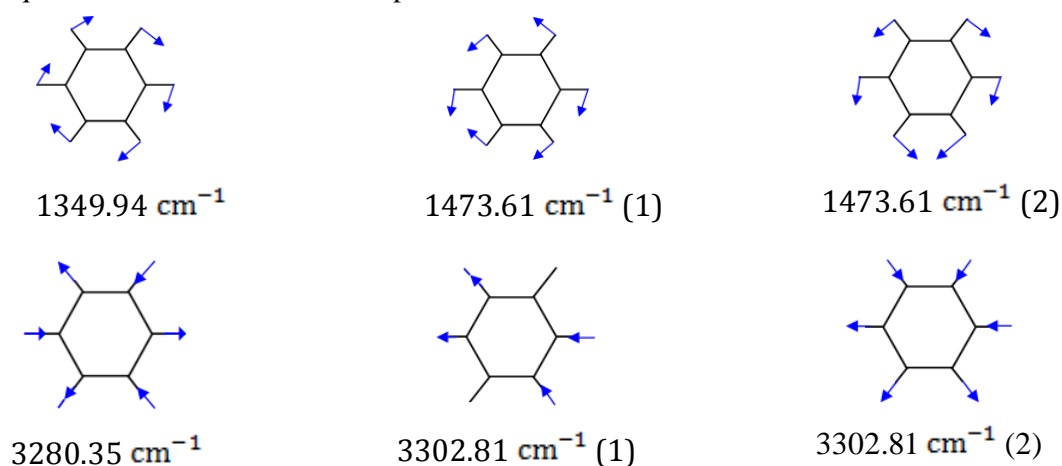


Figure 3 : Modes de vibration de benzène via B3LYP/6-31+G*

b. Naphtalène

Dans cette partie, on s'intéresse à étudier les fréquences des vibrations harmoniques de la molécule de naphtalène à partir des calculs effectués au niveau de B3LYP/6-31+G*. On va attribuer à chaque fréquence un mode normal de vibration. Le tableau 4 donne les fréquences des vibrations harmoniques calculés et les intensités IR. Rappelons que la molécule de naphtalène est une molécule plane de symétrie D_{2h} et non linéaire, constituée de dix atomes de carbone et de huit atomes d'hydrogène, et possède $(3N-6)$ modes normaux de vibration qui sont égaux à 48 modes normaux de vibration ($N = 18$ avec N est le nombre d'atomes) de même symétrie A, sont distribuées en 33 modes de vibration dans le plan et 15 modes de vibration hors de plan.

Tableau 4. Les fréquences des vibrations (cm^{-1}) et les intensités IR (km/mol) de naphtalène

Mode	Sym.	Fréq. de vibration	Int. IR	Type de vibration
ν_1	A	178.90	3.22	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_2	A	188.52	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_3	A	363.76	1.56	C-C-C déformation dans le plan (scissoring)
ν_4	A	399.41	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_5	A	483.01	0	C-H déformation hors de plan (twisting) + C=C déformation hors de plan
ν_6	A	489.15	24.91	C-H déformation hors de plan (wagging)
ν_7	A	516.33	0	C-H élongation
ν_8	A	517.65	0	C-C-C déformation dans le plan (scissoring)
ν_9	A	633.82	3.29	C-H élongation + C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{10}	A	633.85	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_{11}	A	720.64	0	C-H déformation hors de plan (twisting)

ν_{12}	A	769.24	0	C-H déformation dans le plan (scissoring) + C-C élongation
ν_{13}	A	781.80	0	C-H déformation hors de plan (twisting) + C=C déformation hors de plan
ν_{14}	A	793.34	128.48	C-H déformation hors de plan (wagging)
ν_{15}	A	805.09	0.19	C-H déformation dans le plan(Rocking) + C-C-C déformation dans le plan
ν_{16}	A	843.32	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_{17}	A	893.83	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_{18}	A	947.87	0	C-H élongation
ν_{19}	A	949.09	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_{20}	A	970.57	5.04	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_{21}	A	985.93	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_{22}	A	993.44	0	C-H déformation hors de plan (twisting)
ν_{23}	A	1035.45	8.7	C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{24}	A	1047.14	0	C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{25}	A	1150.40	5.40	C-H déformation dans le plan (Rocking)
ν_{26}	A	1172.26	0	C-H déformation dans le plan (Rocking)
ν_{27}	A	1175.71	0.83	C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{28}	A	1187.20	0	C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{29}	A	1233.20	0.69	C-H- déformation dans le plan (scissoring)
ν_{30}	A	1270.81	0	C-C-C de cycle vibration (Chubby Checker)
ν_{31}	A	1290.71	7.84	C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{32}	A	1395.71	0.57	C- H déformation dans le plan (Rocking) + C=C élongation
ν_{33}	A	1401.37	0	C=C élongation + C-H élongation
ν_{34}	A	1421.95	3.13	C- H déformation dans le plan (Rocking)
ν_{35}	A	1493.76	0	C-C-C cycle de vibration (Chubby Checker)
ν_{36}	A	1497.54	0	C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{37}	A	1553.03	6.94	C = C élongation C-H élongation + H-C-C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{38}	A	1613.92	0	C=C élongation + C-H élongation (Kekulé) + C-H déformation dans le plan (scissoring)
ν_{39}	A	1640.33	2.77	C=C élongation + C-C élongation
ν_{40}	A	1670.68	0	C=C élongation + C-C élongation
ν_{41}	A	3187.91	0	C-H élongation
ν_{42}	A	3189.91	11.22	C-H élongation
ν_{43}	A	3191.31	0.71	C-H élongation
ν_{44}	A	3194.78	0	C-H élongation
ν_{45}	A	3206.83	0	C-H élongation
ν_{46}	A	3207.83	65.52	C-H élongation
ν_{47}	A	3219.94	54.01	C-H élongation
ν_{48}	A	3220.94	0	C-H élongation

Pour la molécule de naphthalène, on distingue les différentes régions suivantes :

- i) région de 2000 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} : nos calculs DFT prédisent huit fréquences des vibrations d'élongation des liaisons C-H, dont parmi les plus intenses est situé à 3207.83 cm^{-1} .
- ii) région de 1000 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} : Une étude bien détaillée de cette région des vibrations d'élongation des liaisons C-C et des vibrations de déformation des liaisons C-H dans le plan est faite.
- iii) région $< 1000\text{ cm}^{-1}$: la bande d'IR la plus intense du naphthalène apparaît vers 793.34 cm^{-1} dans nos calculs DFT, correspond à des vibrations de déformation hors de plan des liaisons C-H de même phase (C-H bending out of plane).

❖ Quelques modes de vibration de naphthalène

Voici quelques exemples des modes de vibration de naphthalène cités ci-dessous (figure 4).

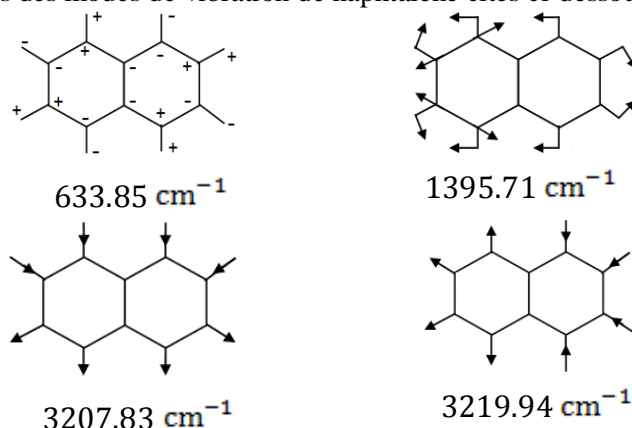


Figure 4 : Modes de vibration de naphthalène via B3LYP/6-31+G*

3. Conclusion

Dans ce travail, nous avons déterminé les principales caractéristiques théoriques de deux molécules organiques (benzène et naphthalène).

Références

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, **Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.**

(2017) ; <http://revues.imist.ma/?journal=mipas&page=index>