

## **Etude théorique de la molécule d'anthracène par la spectroscopie Infrarouge**

## **Theoretical study of anthracene molecule by Infrared spectroscopy**

**Manel Mabrouk\*, Rafik 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](mailto:mabroukmanel98@yahoo.fr)

*Received 15 Nov 2017,*

*Revised 18 Nov 2017,*

*Accepted 18 Dec 2017*

**Résumé.** Dans ce travail, la géométrie optimisée, les fréquences de vibration, les intensités infrarouges et les degrés de liberté de la molécule organique d'anthracène sont déterminés dans son état fondamental à l'aide de la fonctionnelle B3LYP (Becke à trois paramètres de Lee-Yang-Parr) avec la base 6-31+G\*. Les résultats calculés sont en meilleure concordance avec les données expérimentales.

**Abstract.** In this work, the optimized geometry, vibration frequencies, infrared intensities and the degrees of freedom of organic molecule of anthracene are determined in the ground state using the functional B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) using the standard 6-31+G\* basis. The calculated results show better agreement with the experimental data.

**Mots clés :** fréquences harmoniques, intensités infrarouges, DFT, B3LYP, 6-31+G\*.

### **1. Introduction**

Les différentes méthodes théoriques de la chimie quantique sont utiles pour l'étude des matériaux organiques conducteurs (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques : PAHs). Les PAHs sont des composés organiques constitués par plusieurs cycles aromatiques condensés. La structure condensée la plus simple contenant deux noyaux aromatiques est le naphthalène. Selon le nombre des cycles, ils sont classés les PAHs soit légers soit lourds. La stabilité chimique des PAHs est due à la présence des systèmes d'électrons  $\pi$  conjugués.

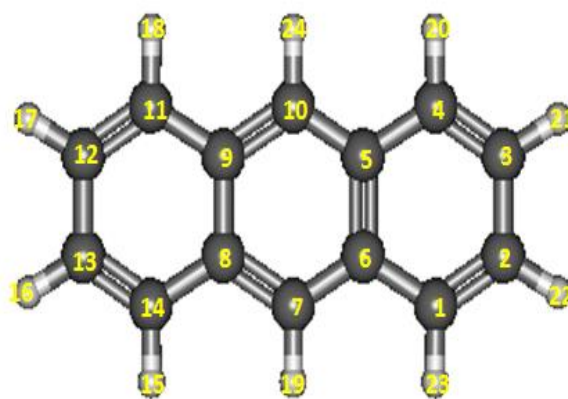
Dans ce travail, nous étudions la molécule d'anthracène en phase gazeuse par la spectroscopie IR [1-5]. On effectue l'optimisation de la géométrie (recherche de la structure d'équilibre). Par la suite, on détermine les

fréquences harmoniques de vibration, les intensités des bandes IR et les modes normaux de l'état vibrationnel fondamental, c'est-à-dire on détermine les différentes propriétés vibrationnelles caractéristiques de cette molécule. Dans le spectre infrarouge, la position des bandes est caractéristique du type de vibration.

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes, il est faiblement énergétique et ne peut affecter principalement que les modes de vibration des molécules. Cette énergie ne sert plus à exciter les électrons de valence mais à exciter les différents modes de vibration des liaisons. L'énergie absorbée en fonction de la longueur d'onde donne un spectre caractéristique de la substance analysée. Les radiations infrarouges de fréquence (nombres d'ondes) comprises entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Les bandes d'absorption IR sont décrites soit par la longueur d'onde de la radiation absorbée ( $\lambda$  en cm), soit par son nombre d'onde  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ). Dans une molécule ayant un centre de symétrie, toutes les vibrations symétriques au centre de symétrie sont inactives en IR. En réalité, l'interprétation du spectre IR est beaucoup plus complexe car les molécules subissent non seulement des vibrations d'élongation mais également des déformations angulaires.

## 2. Optimisation de la géométrie d'anthracène

Dans le cadre de notre étude, l'optimisation de la géométrie de ce composé organique en phase gazeuse se fait par des calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle hybride d'échange-corrélation B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) au niveau de la base 6-31+G\* en utilisant le logiciel Gaussian 03 [6]. Nous avons choisi cette méthode car elle nous donne un bon compromis entre sa performance en précision et le temps de calcul. L'utilisation systématique de B3LYP est justifiée car elle est une partie des fonctionnelles les plus efficaces pour les calculs des structures, des données thermochimiques et des fréquences harmoniques. La figure 1 présente la molécule d'anthracène optimisée ainsi que le tableau 1 donne les grandeurs géométriques.



**Figure 1.** La géométrie optimisée d'anthracène ( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ) avec B3LYP/6-31+G\*

**Tableau 1.** Les grandeurs géométriques d'anthracène

Liaisons (Å) et angles	B3LYP 6-31+G*	<sup>a</sup> B3LYP cc-pVDZ	<sup>c</sup> HF 6-31G*	<sup>d</sup> HF 3-21G	Exp. <sup>a</sup> Electron diffraction <sup>b</sup> X-Ray	
$C_1-C_6$	1.4314		1.436			
$C_1-C_2$	1.3718		1.348			
$C_2-C_3$	1.4276	1.4282	1.433	1.430	1.422	<sup>b'</sup> 1.419
$C_3-C_4$	1.3718	1.3721		1.346	1.397	<sup>b''</sup> 1.375
$C_4-C_5$	1.4314	1.4322		1.434	1.437	<sup>b'</sup> 1.433
$C_5-C_6$	1.4458	1.4467	1.425	1.424	1.437	<sup>b'</sup> 1.436
$C_5-C_{10}$	1.4019	1.4029		1.387	1.392	<sup>b''</sup> 1.405
$C_3-H_{21}$	1.0869	1.0924	1.075	1.072		
$C_4-H_{20}$	1.0879	1.0931	1.076	1.073		
$C_{10}-H_{24}$	1.0887	1.0938	1.077	1.047		
$C_5-C_4-C_3$	120.9819		120.9	120.9	120.34	120.57
$C_4-C_3-C_2$	120.4118			120.1	120.43	120.72
$C_9-C_{10}-C_5$	121.8080		121.5	121.5	121.00	121.00
$C_{10}-C_9-C_8$	119.0946		119.2	119.3	118.43	119.5
$C_4-C_5-C_6$	118.6062		118.6	119.3	119.30	
$H_{20}-C_4-C_3$	120.4927			120.8		
$H_{24}-C_{10}-C_5$	119.0959		119.2	119.3		
$H_{21}-C_3-C_2$	119.4478			119.0		

<sup>a</sup> Réf. [7], <sup>b</sup> Réf. [8] ( <sup>b'</sup> : les données de Rayons X de bibliographie Sverdlov et al. 1968; <sup>b''</sup> : les données de Rayons X Kao & Mason 1964), <sup>c</sup> Réf. [9], <sup>d</sup> Réf. [10]

L'énergie totale calculée d'anthracène est égale à -539.548651591 u.a. à travers B3LYP/6-31+G\*. D'une manière générale, on remarque un excellent accord entre les grandeurs géométriques calculées et les données expérimentales. Les longueurs des liaisons C-H diminuent avec l'augmentation de la distance du centre de la molécule. Cette diminution est environ 1mÅ à partir de  $CH_\alpha$  et  $CH_\beta$  (et  $CH_\gamma$ ). Ainsi, les valeurs de  $CH_\alpha$ ,  $CH_\beta$  et  $CH_\gamma$  sont respectivement 1.0887 Å, 1.0879 Å et 1.0869 Å. Pour les angles entre les liaisons, il y a un parfait accord avec une légère différence entre les données expérimentales et les autres calculs ab-initio.

### 3. Etude des fréquences harmoniques de vibration et les différents modes de vibration

On n'applique pas un facteur d'échelle dans notre calcul des fréquences de vibration, c'est-à-dire que, les fréquences harmoniques de vibration sont non corrigées dans notre travail. Il faut noter que les résultats de calcul démontrent que tous les cycles aromatiques possèdent un degré notable de la flexibilité conformationnelle. Les propriétés physiques, par exemple, les fréquences de vibration hors du plan et l'énergie de déformation cyclique peuvent être utilisées comme indices d'aromaticité. Toutefois, les valeurs des fréquences hors du plan sont fortement affectées par les interactions intermoléculaires, la présence des substituants due à des effets cinétiques,... etc.

Le concept du mode normal de vibration est un mouvement indépendant et synchrone d'atomes ou de groupes d'atomes qui peut être excité sans entraîner l'excitation d'un autre mode normal. Nous distinguons deux modes fondamentaux de vibration :

- **Vibration d'élongation** (stretching) qui entraîne des modifications des longueurs de liaison. On a deux types : vibration de valence symétrique notée  $\nu_{sym}$  et vibration de valence asymétrique notée  $\nu_{asym}$ .

- **Vibration de déformation** ou bending, qui entraîne des modifications des angles de liaison.

Dans le plan : balancement (rocking) et cisaillement (scissoring).

Hors du plan : agitation (wagging) et torsion (twisting).

**Tableau 2.** Les fréquences de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ ) et les intensités IR ( $\text{km/mol}$ ) d'anthracène

Modes et Symétries		Fréquences de vibration	Int. IR	<sup>a</sup> Exp.	Types de vibration
$\nu_1$	A	92.20	1.45	96	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> ) + C=C déformation hors du plan
$\nu_2$	A	122.66	0	137	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> ) + C=C déformation hors du plan
$\nu_3$	A	235.00	1.52	234	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C-H élongation
$\nu_4$	A	238.96	0	242	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> ) + C=C déformation hors du plan
$\nu_5$	A	271.15	0	284	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> ) + C=C déformation hors du plan
$\nu_6$	A	392.87	0.03	383	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$\nu_7$	A	394.23	0	397	C-C-C déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> )
$\nu_8$	A	397.64	0	397	C-C-C déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C-H élongation

$v_9$	A	484.41	25.32	<sup>b</sup> 479	C=C déformation hors du plan + C-H déformation hors du plan ( <b>wagging</b> )
$v_{10}$	A	490.03	0	504	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> ) + C=C déformation hors du plan
$v_{11}$	A	507.06	0	521	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> ) + C=C élongation
$v_{12}$	A	534.05	0	552	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C-H élongation
$v_{13}$	A	589.09	0	577	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> ) + C=C déformation hors du plan + C-H élongation
$v_{14}$	A	616.56	8.34	601	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C-H élongation
$v_{15}$	A	640.81	0	625	C-H élongation + C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> )
$v_{16}$	A	660.45	0.61	653	C H élongations + C=C élongation + C-C élongation
$v_{17}$	A	742.67	93.21	<sup>b</sup> 737	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$v_{18}$	A	753.01	0	743	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> ) + C=C déformation hors du plan
$v_{19}$	A	764.21	0	754	C H déformations dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation + C-C élongation
$v_{20}$	A	772.39	0	<sup>b</sup> 760	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$v_{21}$	A	778.29	0	771	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> ) + C=C déformation hors du plan
$v_{22}$	A	822.99	0.11	809	C H déformations dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation + C-C élongation
$v_{23}$	A	846.90	0	858	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$v_{24}$	A	868.99	0	892	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$v_{25}$	A	901.45	63.28	896	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$v_{26}$	A	916.61	1.87	903	C-H élongation
$v_{27}$	A	919.70	0	906	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )

$v_{28}$	A	926.80	0	916	C-C-C déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C-H élongation
$v_{29}$	A	968.43	0	956	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$v_{30}$	A	975.20	10.04	958	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$v_{31}$	A	994.30	0	<sup>b</sup> 977	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$v_{32}$	A	995.66	0	<sup>b</sup> 988	C-H déformation hors du plan ( <b>twisting</b> )
$v_{33}$	A	1032.20	8.05	998	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C-C élongation
$v_{34}$	A	1035.91	0	1007	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C-C élongation
$v_{35}$	A	1130.28	0	1102	C-H déformation dans le plan ( <b>rocking</b> )
$v_{36}$	A	1172.28	1.44	1124	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> )
$v_{37}$	A	1178.33	7.32	1147	C-H déformation dans le plan ( <b>rocking</b> )
$v_{38}$	A	1197.35	1.65	1164	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> )
$v_{39}$	A	1197.47	0	<sup>b</sup> 1167	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> )
$v_{40}$	A	1219.93	0	1187	C-H déformation dans le plan ( <b>rocking</b> )
$v_{41}$	A	1295.65	7.22	1264	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation + C-C élongation + C-H élongation
$v_{42}$	A	1297.40	0	1272	mode de respiration ( <b>breathing</b> )
$v_{43}$	A	1305.71	0	1273	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation + C-C élongation
$v_{44}$	A	1343.11	4.02	1317	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation + C-C élongation
$v_{45}$	A	1389.72	3.80	1346	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation + C-H élongation
$v_{46}$	A	1423.57	0	1397	C-H déformation dans le plan ( <b>rocking</b> )
$v_{47}$	A	1428.96	1.24	1412	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation
$v_{48}$	A	1439.11	0	1433	C=C élongation + C-C élongation ( <b>kékulé</b> )

$\nu_{49}$	A	1493.92	0.94	1448	C-H déformation dans le plan ( <b>rocking</b> )
$\nu_{50}$	A	1494.02	0.90	1480	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> )
$\nu_{51}$	A	1527.78	0	1495	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C-C élongation
$\nu_{52}$	A	1589.02	6.22	1534	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation
$\nu_{53}$	A	1602.53	0	1556	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation + C-C élongation ( <b>Kekulé</b> )
$\nu_{54}$	A	1630.85	0	1574	C-H déformation dans le plan ( <b>scissoring</b> ) + C=C élongation
$\nu_{55}$	A	1676.21	0	1620	C-H déformation dans le plan ( <b>rocking</b> ) + C=C élongation + C-C élongation
$\nu_{56}$	A	1677.60	4.15	<sup>b</sup> 1632	C-H déformation dans le plan ( <b>rocking</b> ) + C-C élongation + C=C élongation
$\nu_{57}$	A	3169.61	12.76	3007	C-H élongation
$\nu_{58}$	A	3171.41	0	<sup>b</sup> 3017	C-H élongation
$\nu_{59}$	A	3174.97	0	3021	C-H élongation
$\nu_{60}$	A	3175.63	18.00	3027	C-H élongation
$\nu_{61}$	A	3179.15	0	3048	C-H élongation
$\nu_{62}$	A	3180.48	0	3048	C-H élongation
$\nu_{63}$	A	3193.27	0	3053	C-H élongation
$\nu_{64}$	A	3193.53	72.05	3054	C-H élongation
$\nu_{65}$	A	3205.66	70.77	<sup>b</sup> 3072	C-H élongation
$\nu_{66}$	A	3206.10	0	3084	C-H élongation

<sup>a</sup> Réf. [7], <sup>b</sup> Réf. [8]

On analyse les fréquences de vibration et les modes de vibration d'anthracène. Le tableau 2 donne les intensités IR et les fréquences harmoniques de vibration comparées aux données expérimentales. La molécule d'anthracène est une molécule plane de symétrie  $D_{2h}$  constituée de quatorze atomes de carbone et dix atomes d'hydrogène ( $N = 24$ ,  $N$  est le nombre total des atomes dans la molécule). Elle a 66 modes normaux de vibration (66 degrés de

liberté). Ces modes sont de même symétrie A et répartis en 21 modes de vibration hors du plan et 45 modes de vibration dans le plan (tableau 2). En raison de la symétrie la plus élevée d'anthracène, les assignations de vibration ont relativement plus faciles dans cette molécule.

De façon significative, il y a un parfait accord entre les données expérimentales et les fréquences harmoniques de vibration calculées avec B3LYP/6-31+G\*. Aussi, les valeurs expérimentales sont inférieures, dans la plupart des cas, des fréquences calculées. On distingue l'existence de quatre domaines importants :

i) Domaine de  $92.20\text{ cm}^{-1}$  à  $995.66\text{ cm}^{-1}$  : cette gamme de fréquence s'intéresse généralement à des vibrations de déformation hors du plan (twisting ou wagging) des liaisons C-H et C=C avec des petites exceptions. La bande la plus intéressante est la plus forte en intensité ( $93.21\text{ km/mol}$ ), apparaît par le calcul au voisinage de  $742.67\text{ cm}^{-1}$  et elle est vue en expérience en  $737\text{ cm}^{-1}$ .

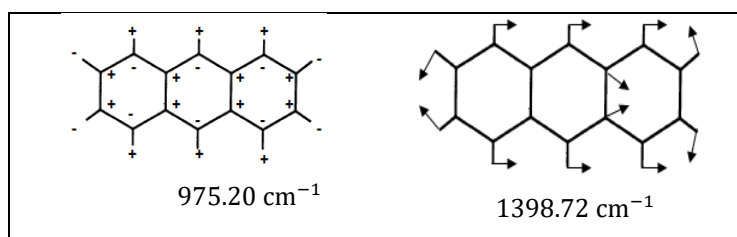
ii) Domaine de  $1032.20\text{ cm}^{-1}$  à  $1527.78\text{ cm}^{-1}$  : il correspond aux vibrations de déformation dans le plan (scissoring ou rocking). Il existe, dans certaines fréquences, un mélange des vibrations de déformation dans le plan avec des vibrations d'élongation des liaisons C-C (C=C). Ainsi, dans cet intervalle de fréquence, la bande IR la plus intense apparaît donc à  $1032.20\text{ cm}^{-1}$  et correspond à des vibrations de déformation dans le plan (scissoring) des liaisons C-H et aussi à des vibrations d'élongation de liaisons C-C.

iii) Domaine de  $1589.02\text{ cm}^{-1}$  à  $1677.60\text{ cm}^{-1}$  : on traite dans ce domaine les vibrations d'élongation des liaisons C=C aromatiques. Nos fréquences calculées surestiment les valeurs expérimentales. Les modes de vibration sont principalement des vibrations d'élongation des liaisons C=C et dans certains cas des vibrations de déformation dans le plan. Notons que la bande la plus forte se situe à  $1589.02\text{ cm}^{-1}$  d'intensité de  $6.22\text{ km/mol}$ , observée expérimentalement à  $1534\text{ cm}^{-1}$  et, correspond à des vibrations d'élongation intenses des liaisons C=C et des vibrations de déformation dans le plan (scissoring) des liaisons C-H.

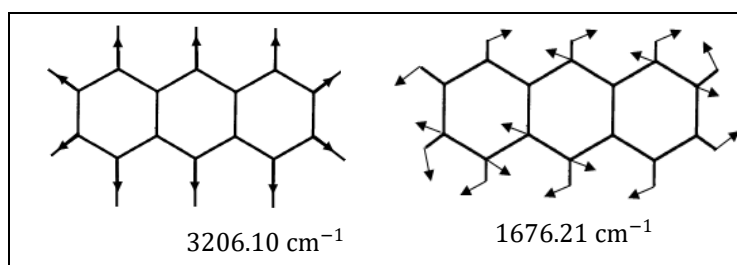
iiii) Domaine de  $3169.61\text{ cm}^{-1}$  à  $3206.10\text{ cm}^{-1}$  : dans cette région, il existe les vibrations d'élongation des liaisons C-H. (on a dix bandes de vibration d'élongation). De plus, on remarque que les fréquences harmoniques de vibration calculées via B3LYP/6-31+G\* sont toutes supérieures aux valeurs expérimentales (ces fréquences sont non corrigées). La bande la plus intense est au voisinage de  $3193.53\text{ cm}^{-1}$ , d'intensité de  $2.05\text{ km/mol}$ , observée expérimentalement à  $3054\text{ cm}^{-1}$ , et correspond à des vibrations d'élongation très intense des liaisons C-H.

#### - Quelques modes de vibration d'anthracène

Cette partie est consacrée pour représenter certains modes de vibration d'anthracène.







**Figure 2.** Modes de vibration d'anthracène via B3LYP/6-31+G\*

#### 4. Conclusion

Dans cet article, on a effectué l'optimisation de la géométrie d'anthracène, cherché les fréquences harmoniques de vibration, les intensités d'IR et les modes normaux de vibration de son état fondamental. Ces caractéristiques nous a permis de comparer la validité de notre méthode (la précision de calcul (choix de base + choix de méthode) + temps de calcul) grâce à la comparaison aux résultats expérimentales.

#### Références

1. H. G. Kjaergaard, T. W. Robinson, A. Karleen. Brooking, **J. Phys. Chem. A** 104, 11297-11303 (2000).
2. O. Pirali, N-Thi Van-Oanh, P. Parneix, M. Vervloet, P. Bréchnignac, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 8, 3707–3714 (2006).
3. M. S. Deleuze, L. Claes, E. S. Kryachko, and J.-P. François, **J. Chem. Phys.** 119, 3106-3119 (2003).
4. F. Pausat, and Y. Ellinger, **Mon. Not. R. Astron. Soc.** 324, 355–366 (2001).
5. K. Ohno, R. Takahashi. **Chem. Phys. Lett.** 356, 409–422 (2002).
6. 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).
7. Jan M. L. Martin, J. El-Yazal, J.-Pierre François, **J. Phys. Chem.** 100, 15358-15367 (1996).
8. D. J. De Frees, M. D. Miller, D. Talbi, F. Pausat and Y. Ellinger, **Astrophysical J.** 408, 530-538 (1993).
9. G.S. Jas, K. Kuczera. **J. Chemical Physics** 214, 1997, 229-241.
10. S. Zilberg, Y. Haas, S. Shaikt. **J. Phys. Chem.** 99, 16558-16565 (1995).

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