

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE EL-HADJ LAKHDAR DE BATNA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présentée pour obtenir le diplôme de :

MAGISTER

Option : Chimie des Matériaux

Par

TAHARCHAUCHE DJAMEL

Thème

Etude Ab-initio et DFT de la cinétique d'isomérisation de polyacétylène substitué par le brome et l'iode

Soutenu le : 29 / 06 / 2008, devant le jury

M^r. Y. Bouzaher
M^r. A. Djebaili
M^r. T. Douadi
M^r. A. Dibi
M^r. M. Belloum

Prof. Université de Batna
Prof. Université de Batna
Prof. Université de Setif
Prof. Université de Batna
M.C Université de Batna

Président
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie physique de l'Université El-Hadj Lakhdar (Batna), dirigé par le professeur A. Djebaili.

Je tiens à le remercier vivement de m'avoir proposé le sujet de ce mémoire et d'avoir suivi ce travail avec beaucoup de rigueur et d'efficacité, pour ses conseils avisés, et son attention constante à mon travail. Je lui exprime ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je tiens à remercier Monsieur Y. Bouzaher, professeur à l'université El-Hadj Lakhdar Batna, qui me fait l'honneur de présider le jury d'examen de mon mémoire.

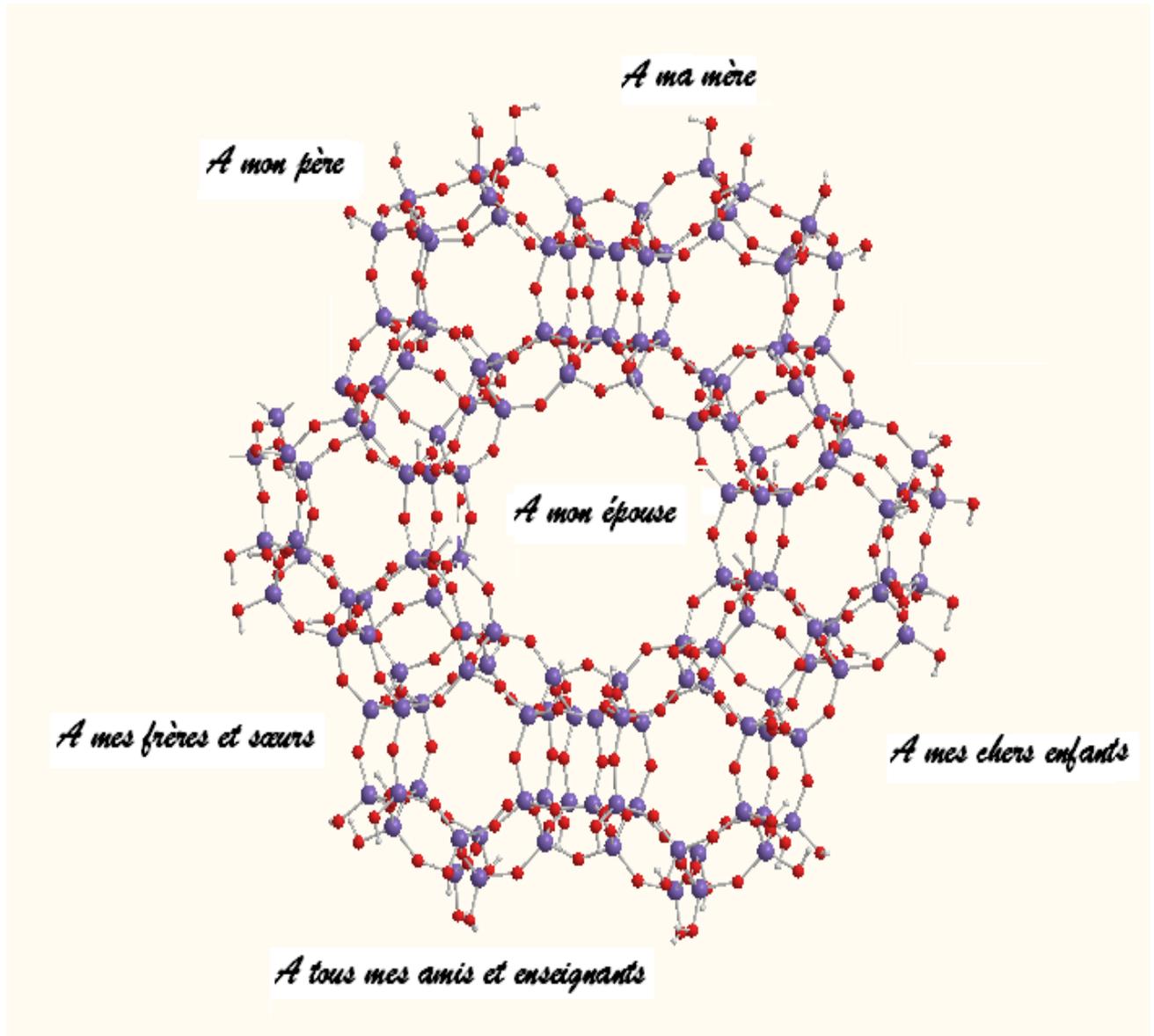
Je tiens à remercier vivement : Mr T. Douadi, professeur à l'université de Sétif, et Mr M. Belloum., Maître de conférences à l'université de Batna, qui ont bien voulu juger ce travail et faire partie du jury.

Je tiens aussi, et avec mes sincères remerciements à monsieur A. Dibi, Professeur à l'université de Banta, pour son aide morale à réaliser ce manuscrit.

Sans oublier mes chers parents et ma femme, que seulement avec leurs sacrifices incessants ; m'ont donné un espoir énorme de vivre les moments les plus précieux.

Enfin je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes amis (les plus chers) de près ou de loin, pour leurs aides et soutiens, et qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Dédicace



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 SYNTHÈSE	4
I-1-1 Introduction	4
I-1-2 voie de synthèse	4
I-1-3 systèmes catalytiques utilisés	4
I-1-3-1 Polymérisation d'acétylène par le catalyseur Ziegler-Natta	4
I-1-3-2 Polymérisation de l'acétylène par le catalyseur de Luttinger...	5
I-2 STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU POLYACÉTYLENE	5
I-2-1 Structure	5
I-3 MORPHOLOGIE	7
I-4 DOPAGE	8
I-4-1 Introduction	8
I-4-2 Dopage chimique	9
I-5 REACTIONS D'ISOMÉRISEMENT	9
Références	10

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LA TECHNIQUE (DSC) ET LES METHODES QUANTIQUES

PARIE I

II-1 CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE À BALAYAGE (DSC)	12
Introduction	12
II-1-1 ANALYSE THERMIQUE	12
a- Analyse thermique différentielle (A.T.D)	12
b- Analyse thermique simple (A.T.S)	12
c- Analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance	12
d- Analyse calorimétrique à compensation de puissance	12

II-1-2 DESCRIPTION DE L'APPAREIL (DSC)	13
II-1-2-1 Etalonnage	13
II-1-3 APPLICATION	13
II-1-4 Etude cinétique du (PA) par la méthode (DSC)	14
PARTIE II	
II-2 METHODES QUANTIQUES	14
II-2-1 Méthodes ab-initio	14
II-2-1-1 Approximation relativiste	15
II-2-1-2 Approximation de born –oppenheimer	15
II-2-2 Méthode de Hartree-Fock	17
II-2-3 Fonctions de bases	19
II-2-4 Analyse de population de Mulliken	21
II-2-5 Méthode post Hartree-Fock	21
II-2-6 Méthode des pseudos potentiels de cœur	22
II-2-7 Méthode de la fonctionnelle de la densité	22
II-2-8 Méthodes semi-empirique	24
II-2-9 Types de calculs	24
II-2-9-1 Calcul d'optimisation de la géométrie	24
II-2-9-2 Calcul de point simple (single point)	24
II-2-9-3 Recherche de l'état de transition	24
Références	25

CHAPITRE III

ETUDE DE LA CINETIQUE D'ISOMERISATION DE POLYACETYLENE PAR LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE (DSC)

PARTIE I

III-1 ETUDE DE LA CINETIQUE D'ISOMERISATION D'APRES LES DONNEES D'ABADIE ET AL	27
Introduction	27
III-1-1 Variation de la température en fonction de la vitesse de chauffe	27
III-1-2 Calcul de l'énergie d'activation pour les deux films de polyacétylène (PA)	29
III-1-3 Estimation de $\ln(HR/T^2)$ en fonction de $(1/T)$	33
III-1-4 Calcul de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel (A)	34
III-1-5 Calcul du degré d'isomérisation (α)	36

PARTIE II

III-2 ETUDE DE L'ISOMERISATION A PARTIR DES DONNEES DE KIOTANY	39
III-2-1 Calcul de l'énergie d'activation (E_a) et du facteur préexponentiel (A)	51
Discussion des résultats	54
Références	56

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA CINETIQUE D'ISOMERISATION DE POLYACETYLENE PAR LA METHODE *Ab-initio* ET DFT

INTRODUCTION	58
--------------	----

PARTIE I

IV-1 Etude de la géométrie et des propriétés électroniques des différentes de conformations polyacétylène (PA)	59
Introduction	59
IV-1-1 Géométrie de différentes structures de polyacétylène substitué et non substitué par les méthodes HF et DFT	61
IV-1-1-1 Etude des molécules $C_{10}H_{12}$ et $C_{12}H_{14}$ (conformation Cis)	61
a)- Etude de la stabilité	61
b)- Optimisation de la géométrie	61
c)- Analyse des charges de Mulliken	63
IV-1-1-2 Etude des molécules $C_{10}H_{12}$ et $C_{12}H_{14}$ (conformation Trans)	65
a)- Etude de la stabilité	65
b)- Optimisation de la géométrie	65
c)- Analyse des charges de Mulliken	67
IV-1-1-3 Etude de (PA) substituée par les halogènes (brome et iode)	69
IV-1-1-3-1 Etude des molécules $C_{10}H_6Br_6$ et $C_{12}H_7Br_7$ (conformation Cis)	69
a)- Stabilité des molécules	69
b)- Optimisation de la géométrie	69
c)- Analyse des charges de Mulliken	72
IV-1-1-3-2 Etude des molécules $C_{10}H_6Br_6$ et $C_{10}H_7Br_7$ (conformation Trans)	73
a)- Stabilité des molécules	73
b)- Optimisation de la géométrie	73
c)- Analyse des charges de Mulliken	76
IV-1-1-3-3 Etude de la molécule $C_{10}H_6I_6$ et $C_{12}H_7I_7$ (conformation Cis et Trans)	76
a)- Stabilité des molécules	76
b)- Optimisation de la géométrie	77
c)- Analyse des charges de Mulliken	79

PARTIE II

IV-2-1 Profils réactionnels en phase gazeuse des réactions d'isomérisation cis-trans du polyacétylène et calcul de l'énergie d'activation (E_a)

IV-2-1-1 Cas de la molécule $C_{10}H_{12}$ 79

IV-2-1-2 Cas de la molécule $C_{10}H_6Br_6$ 83

IV-2-1-3 Cas de la molécule $C_{10}H_6I_6$ 86

Références 89

CONCLUSION GENERALE 90

Annexes 92

INTRODUCTION GENERALE

En général les polymères sont d'excellents isolants. Cependant depuis longtemps, une nouvelle classe de matériaux appelés polymères conducteurs a été développée à travers plusieurs recherches. Ces polymères ont une structure chimique (doubles liaisons conjuguées) qui permettent par dopage d'obtenir des matériaux ayant une conductivité électrique variable et des propriétés exceptionnelles.

Une activité de recherche a été consacrée pour étudier ces polymères, qui présentent un intérêt grandissant, notamment dans le domaine des technologies de l'information et de la communication. Le développement de l'électronique et des dispositifs associés comme les diodes électroluminescentes déjà sur le marché, va conduire à l'apparition d'une électronique probablement peu performante, mais bon marché, souple et légère, qui s'intégrera dans de nouvelles applications à côté des domaines électronique où le silicium continuera d'imposer ses performances.

A plus long terme, la perspective des limites physiques de la microélectronique « silicium » pourrait ouvrir un champ d'action plus important que les molécules (π -conjuguées) celui de l'électronique nano moléculaire. Certains développements sont déjà rendus possibles grâce aux progrès réalisés en chimie qui permettent de concevoir des architectures moléculaires ou des matériaux polymères dont les propriétés électroniques sont contrôlées de manière fine.

Parmi ces matériaux conducteurs, et hautement conjugués, le polyacétylène, synthétisé pour la première fois par Natta [1] sous forme de poudre noire grâce à l'utilisation de catalyseur Ziegler-Natta.

L'importance de ce polymère conducteur a été reconnue par l'attribution du Prix Nobel de chimie [2] à trois scientifiques : H. Shirakawa, A. G. Mac diarmid et A. J. Heeger qui ont été les pionniers de ce nouveau champ du matériaux. Ce trio découvert qu'après une oxydation ou réduction, la conductivité du polyacétylène augmente plus d'un billion de fois. Cette réaction est ménagée comme étant une réaction de dopage. Des conductivités électriques [2] jusqu'à $10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ peuvent être obtenues avec certaines formes de polyacétylènes.

En 1963 un étudiant du groupe de Shirakawa était en train de travailler sur la polymérisation Ziegler-Natta de l'acétylène et par accident, il a préparé une solution 10 fois plus concentrée en catalyseur et il a obtenu un film mince de polyacétylène qui ressemblait à une feuille d'aluminium au lieu du matériau poudreux foncé attendu.

La discussion sur ce matériau et les techniques suivant lesquelles ce polymère passe de l'état neutre à un autre état conducteur nous conduit à de nombreuses questions sur les réactions possibles lors de dopage et les lois thermodynamiques et les cinétiques appliquées à ce niveau.

Dans ce cadre, l'objectif général de ce mémoire est d'apporter des éléments de réponse aux questions soulevées précédemment et d'étudier théoriquement la cinétique d'isomérisation du polyacétylène substitué.

Dans la première partie un rappel bibliographique sur le polyacétylène d'une façon générale : synthèse, morphologie, dopage.....etc.

Dans la deuxième partie de notre mémoire nous rappelons les principes de : la caractérisation par la DSC (calorimétrie différentielle a balayage) et des méthodes de calcul quantique.

La troisième partie est consacrée à la simulation numérique de la cinétique d'isomérisation de PA basée sur l'exploitation des résultats expérimentaux d'Abadie et al [1-2] et Kiotany et al [3], où nous avons déterminé plusieurs grandeurs cinétiques.

Enfin dans La dernière partie, nous présentons les approches théoriques de la cinétique d'isomérisation qui reposent sur la recherche des processus élémentaires expliquant le mécanisme de la réaction étudiée.

CHAPITRE (I)
ETUDE BIBLIORGAPHIQUE

I-1 SYNTHÈSE

I-1-1- INTRODUCTION

La synthèse de polymères (naturels) peut résulter soit de la modification chimique des systèmes macromoléculaires existants, soit de la polymérisation de molécules simples appelées monomères. Le polyacétylène est l'un des membres connus dans la famille des polymères linéaires. Il a été synthétisé pour la première fois par Natta et Coll [1] en 1958. Le catalyseur utilisé alors est le $\text{Ti}(\text{OBu})_4\text{-AlEt}_3$. Le polymère obtenu était sous forme de poudre noire insoluble et instable au contact de l'oxygène.

Par la suite, sous d'autres conditions expérimentales différentes et avec le même catalyseur, Shirakawa et Ikeda, [4], Ito et al. [5] ont réussi par la méthode de polymérisation thermique à préparer le polyacétylène sous forme de film d'aspect métallique, d'où les films minces du polymère obtenu dans les basses températures avaient une couleur rouge et une structure cis. Par contre la polymérisation faite à des températures élevées (145°C - 150°C) mène aux films colorés bleus de structure trans.

I-1-2 VOIE DE SYNTHÈSE

Une variété de différents systèmes catalytiques pour la polymérisation de l'acétylène été décrite en littérature [6].

La synthèse du polyacétylène est possible par plusieurs réactions, dans la plupart des parcours, plusieurs modifications sont employées au cours de synthèse, où la concentration de catalyseur en solution est environ de 0.2 mol/l, par la suite, le gaz d'acétylène est soufflé sur la surface du liquide. En conséquence, un polyacétylène sous forme de film se développe sur la surface de liquide. L'épaisseur du film peut être changée suivant le temps de la réaction entre plusieurs microns [6-7].

I-1-3 SYSTEMES CATALYTIQUES UTILISEES

I-1-3-1 Polymérisation de l'acétylène par le catalyseur Ziegler-Natta

Plusieurs modes de polymérisation conduisent à la formation du polyacétylène $(\text{CH})_x$, selon les conditions expérimentales, ce polymère peut exister sous différents aspects, soit sous forme de poudre, de gel, ou bien sous forme de film d'aspect métallique [8].

La polymérisation de l'acétylène est l'une des premières tentatives [9]. Ce monomère peut être polymérisé à l'aide d'un catalyseur de type Ziegler-Natta [10] dans un réacteur de verre, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

L'utilisation du couple catalytique $Ti(OBu)_4-AlEt_3$, qui représente l'un des meilleurs catalyseurs de polymérisation, grâce à caractéristiques tel-que la sélectivité, et l'activité, nous permet d'obtenir des films fins d'une morphologie fibrillaire. Le tétrabutoxytitanane et le triéthylaluminium sont des composés solubles dans les solvants hydrocarbonés. Ils sont utilisés en solution à des concentrations telles-que le rapport $Al / Ti \sim 3$ à 4. Il existe une valeur critique au dessus de laquelle il n'est plus possible d'obtenir des films, mais seulement une poudre, cette limite correspond a une concentration de 3 mmol/l en $Ti(OBu)_4$ dans le cas où $Al/Ti = 4$.

I-1-3-2 Polymérisation de l'acétylène par le catalyseur de Luttinger

Le catalyseur de Luttinger a été préparé en dissolvant 10 mg de $NaBH_3$ dans 55 ml d'éthanol saturé, la solution obtenue est diluée avec 25 ml de l'éther. Cette solution est mise dans un réacteur porté à une température de polymérisation de $195^\circ K$ à $243^\circ K$ avec 1% d'une solution de $Co(NO_3)_2$. Le mélange de catalyseur est dégazé rapidement et l'acétylène a été ajouté immédiatement, les pourcentages du catalyseur $CoNaBH_3$ étaient 0.7% à $243^\circ K$ et 0.07% à $195^\circ K$ [11].

Pendant la polymérisation, la couleur de solution de catalyseur change du rose au bleue, puis au noir à la fin de la polymérisation.

I-2 STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU POLYACÉTYLENE

I-2-1 STRUCTURE

Le polyacétylène PA a été l'objet de nombreuses études structurales [12]. L'une des références la plus rapportée sur le polyacétylène (date de 1958), avec l'arrivée des films fibrillaires de PA synthétisé par Shirakawa [13].

Quand le polyacétylène PA est synthétisé aux températures relativement basses les chaînes de polymère de PA existent principalement sous une conformation cis. Alors que cette structure est complètement changée dans les températures élevées ($140^\circ C$ - $150^\circ C$), où on rencontre la deuxième conformation Trans. Donc le PA existe sous deux formes planaire principales, l'isomère géométrique Cis et l'isomère Trans (figure 1) :

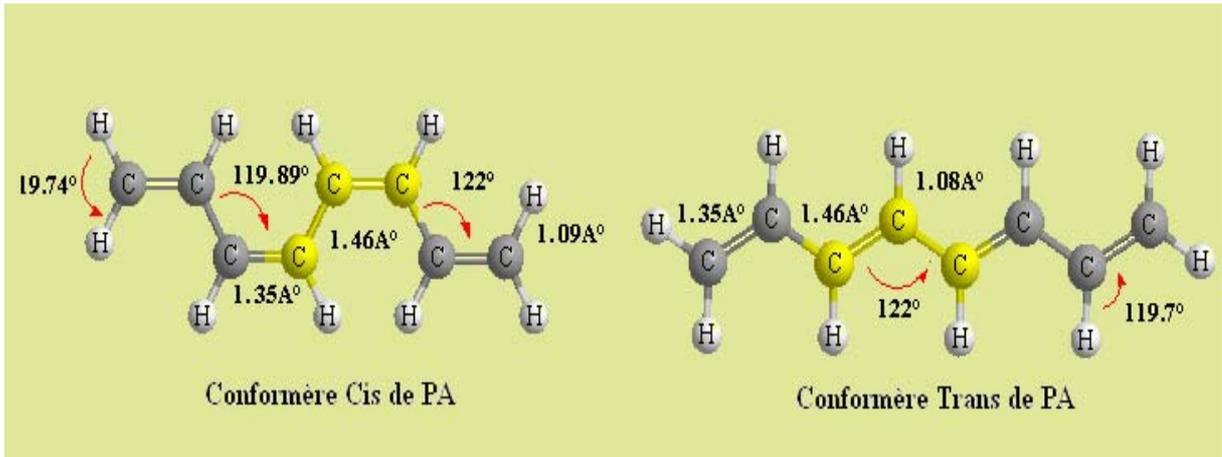


Figure 1 : Structure **Cis** et **Trans** de Polyacétylène (PA)

Comme tout composé éthylénique, l'alternance de la liaison simple et double donne quatre modèles moléculaires du (PA) : trans-transoid, cis-transoid, trans-cisoid et cis-cisoid.

Parmi ces quatre modèles moléculaires le cis-cisoid ne peut pas être compté à cause des contraintes géométriques. Le trans-transoid est connu pour être la configuration la plus stable et la formation des états dégénérés en double dû à la symétrie [14]. Cette propriété exceptionnelle est différente des autres structures (Figure. 2)

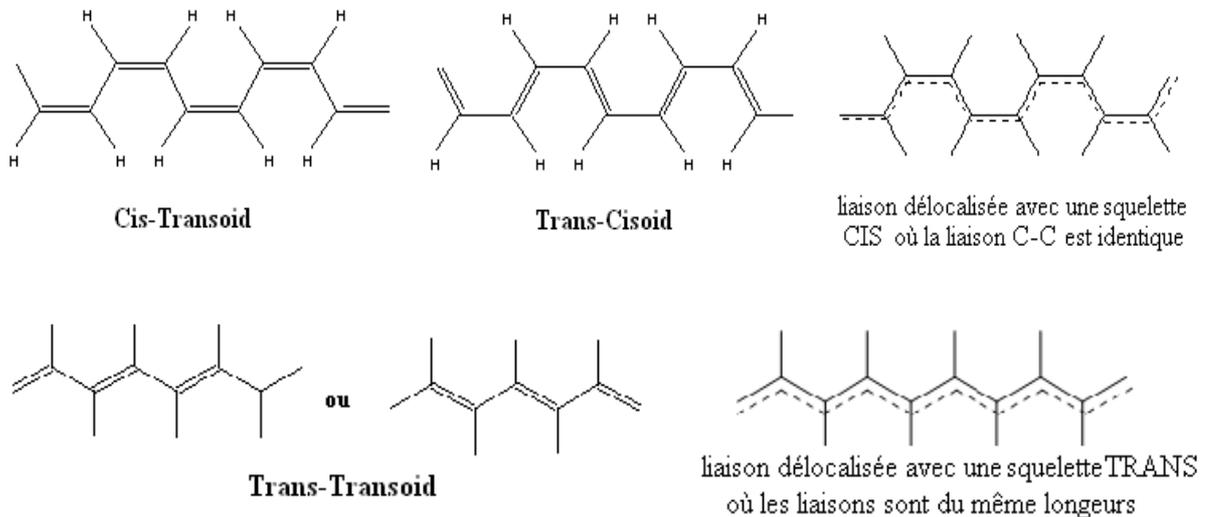


Figure 2 : Différentes structures du (PA)

I-3 MORPHOLOGIE

La morphologie du PA, dépend généralement des conditions expérimentales de synthèse (température de vieillissement du catalyseur, concentration, et le temps de polymérisation).

Les expériences réalisées par Ito et al [5], lors de préparation des films de polyacétyle, montrent que ce matériau se compose de fibrilles de diamètres d'environ 20 nm. L'observation au microscope électronique à balayage *MEB*, montre le polyacétyle PA comme un enchevêtrement de fibrilles qui interfèrent entre elles, dans des directions différentes et aléatoires. Ces fibrilles tordues forment de tresse comme le polyacétyle nanofibre avec un diamètre environ 70 nm -100 nm [15]. Cependant la distance trouvée dans les interconnexions des fibrilles est située entre 200 et 500 Å [16], avec des distances interfibrillaires estimées entre 1200 à 1500Å. Alors que la densité calculée sur la base des films est de l'ordre de 0.4 g/cm³. Cette densité qui diffère d'une méthode à une autre, comme le cas ou la densité obtenue par la méthode de flottation est de l'ordre de 1.2 g/cm³ [17], ceci montre que les fibrilles ont 1/3 d'occupation du volume offert par le film.

La figure 3 montre la morphologie du matériau PA pour les rapports molaires Al/Ti de (4 et 6). Les matériaux obtenus sont très compacts et aucune structure fibrillaire n'est observée même à fort grossissement. Il faut noter ici la remarquable structure compacte ($d = 1.1 \text{ g.cm}^{-3}$) du (CH)_x (Fig 3 (a)) [15].

La structure fibrillaire est retrouvée pour des rapports molaires [Al] / [Ti] = 7 et 8 (fig 3(c) et 3(d)), les diamètres des fibrilles sont de l'ordre de 150 Å pour [Al] / [Ti] = 7 et 400 Å pour [Al] / [Ti] = 8 [15].

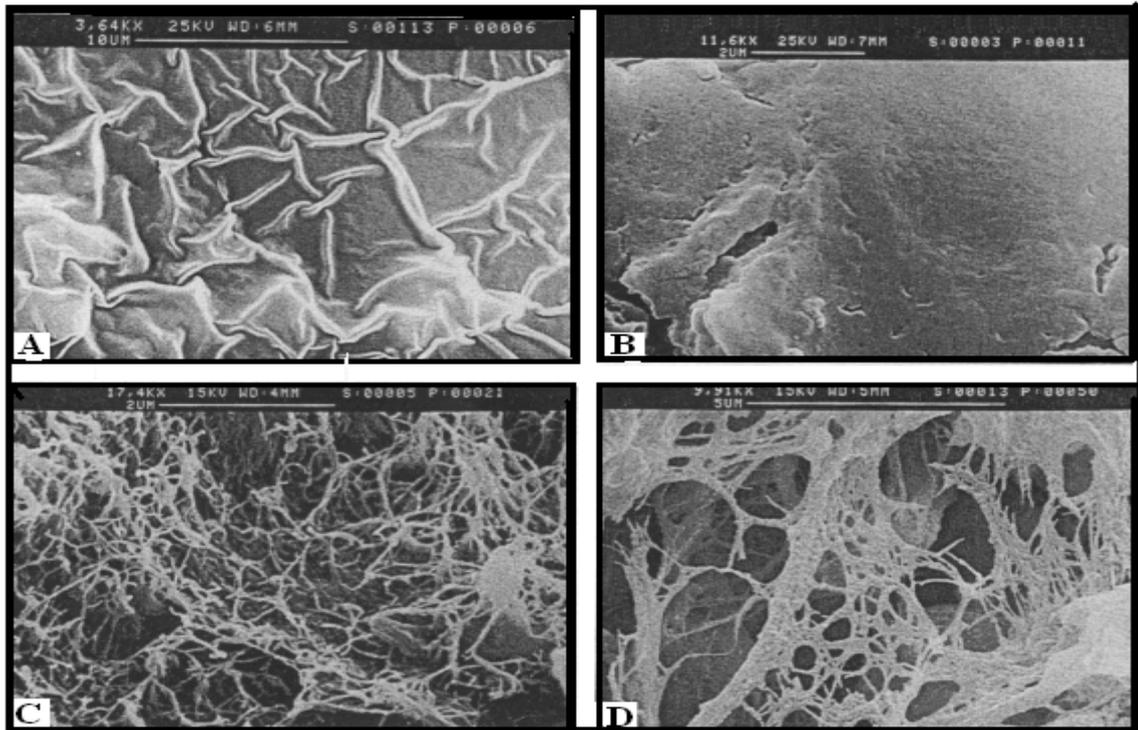


Figure 3 : Images MEB (Microscope électronique a balayage) de films de polyacétylène synthétisés à l'aide de $Ti(OBu)_4/AlEt_3/$ a des rapports molaires Al/Ti : 4(a) ; 6(b) ; 7(c) ; 8(d).

I-4 DOPAGE

I 4-1 Introduction

Les polymères conjugués (comme le cas du polyacétylène) sont des semi-conducteurs. Ils peuvent Cependant être rendus conducteurs par l'introduction de charges sur leurs chaînes, c'est-à-dire en modifiant le système d'électrons π . Ce processus est appelé dopage par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques [18].

Le polyacétylène est le polymère conducteur le plus connu [19], dont la forme dopée présente une conductivité métallique. Pourtant, son insolubilité, son instabilité et son infusibilité limitent ses applications. Le polyacétylène non-dopé possède une conductivité intrinsèque de $1.7.10^{-9} \Omega^{-1}cm^{-1}$ pour l'isomère cis, et $4.4.10^{-5} \Omega^{-1}cm^{-1}$ (légèrement semi-conducteur) pour l'isomère Trans. Le dopage augmente la conductivité du polyacétylène d'une façon remarquable, où elle atteint une valeur de $1.5 10^5 \Omega^{-1}cm^{-1}$ à la température ambiante, cette estimation de conductivité est donnée pour des films orientés de façon adéquate [19].

I-4-2 DOPAGE CHIMIQUE

Avant la fin des années 70, peu de travaux ont été consacrés aux polymères organiques conducteurs. En 1977, le polyacétylène $(CH)_x$ (Fig4 **(a)**) synthétisé par Shirakawa [20], est traité avec des vapeurs d'iode. Le polyacétylène ainsi dopé-n chimiquement ou partiellement oxydé (Fig 4**(b)**) possède une bonne conductivité.



Figure 4 : Dopage chimique de type n de polyacétylène(PA)

I-5 REACTIONS D'ISOMERISATION

Nous avons vu précédemment que le polyacétylène existe sous différentes formes isomériques, où ces microstructures sont : Trans-Transoid, Cis-Transoid, Trans-Cisoid. L'étude comparative entre ces deux dernières montre que la forme trans –cisoïde est la forme la plus stable. Cette stabilité est liée en quelque sorte par l'effet répulsif entre les électrons et les atomes d'hydrogène situés du même côté (le gêne stérique).

Ainsi l'isomérisation cis-trans, est une réaction irréversible et exothermique conduisant à l'isomère le plus stable, et dépend essentiellement des facteurs chimiques ou thermiques, (figure 5) [21].



Figure 5 : Réaction exothermique d'isomérisation Cis-Trans du (PA)

REFERENCES

- [1] G. Natta, G. Mazzanti et P. Corradini. *Atti. Accad. Naz. Lincei Rend. Sci. Fis. Mat. Nat.* 25, 2, (1958).
- [2] H. Shirakawa. *Synthetic Metals*. 125. 3-10 (2002).
- [3] H. Kiotany, M. Shimomura, K. Ito, Y. X. Zhang, K. Akagi, et H. Shirakawa. *J. Polym. Sci*, vol. 32, 581-585 (1995).
- [4] H. Shirakawa, T. Ito and S. Ikeda. *Polym. J.* 4, 460 (1973).
- [5] T. Ito, H. Shirakawa et S. Ikeda. *Polym. J. Sci, Polym. Chem. Ed.* 12, 11 (1974).
- [6] A.J. Epstein, « Ac Conductivity of Polyacetylene », in: T.A.Skotheim (Ed). « Handbook of conducting polymers », Marcel Dekker. New York. 85, (1986).
- [7] H. Naarmann et N. Theophilou. *Synth. Metals*. 22, 1-8 (1987).
- [8] J. C. W. Chien, “polyacetylene chemistry, phys and material science”, New York academic press; 25- 27 (1984).
- [9] réf [8], p 32- 40
- [10] G. Natta. L. Poori, et G. Stoppa. *Makromol. Chem.* 77, 114 (1964).
- [11] K. Sakamaki, K. Akagi, H. Shirakawa, et H. Kyotani, *Synthetic Metals*. 69, 57-58 (1995).
- [12] K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, H. Schirakawa. *synth. Metals*. 14, 199 (1986).
- [13] H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym.*, 2, 231 (1971); T. Ito. H. Shirakawa et S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12 (1974).
- [14] H. Shirakawa, et S. Ikeda. *Synth. Met.* 1, 175 (1979).
- [15] A. Djebaili, M.J. Abadie. *Synthetic Metals*. 119, 605-606 (2001).
- [16] K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamki, H. Shirakawa, M. Kyotani. *J. Science*. 282, 1683 (1998).
- [17] M. Rolland, M. J. M. Abadie, M. Cadene. *Rev. Phys. Appl.* 19, 187 (1984).
- [18] J. A. Chrobozek et S. Summerfield. *J. Phys. Coll. C3 Suppl. Au N° 6*, 44, C3-517 (1983).
- [19] P. Renaud ; Université Joseph Fourier-Grenoble I, Thèse de doctorat (2004), p. 16.
- [20] H. Shirakawa, F. J. Louis, A. G. Macdiramid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Commun.* 578 (1977).
- [21] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau et A.G. MacDiarmid *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098 (1977).

CHAPITRE (II)
GENERALITES SUR LA TECHNIQUE DSC ET
LES METHODES QUANTIQUES

PARIE I

II-1 LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

INTRODUCTION

Quand un matériau subit un changement d'état physique tel qu'une fusion ou une transition d'une forme cristalline en une autre ; ou bien si ce composé réagit chimiquement ; on observe une chaleur dégagée ou absorbée. De tels processus peuvent être initiés simplement en augmentant la température du matériau. Les calorimètres différentiels (D.S.C) sont conçus pour déterminer les enthalpies de ces processus en mesurant le flux de chaleur différentiel.

La méthode D.S.C est utilisée pour mesurer la pureté d'un échantillon, sa capacité calorifique et peut aussi fournir des informations concernant les diagrammes de phases.

II-1-1 ANALYSES THERMIQUES

Différents types d'analyses thermiques ont été développés pour étudier les transformations de phase ou les transformations chimiques des matériaux connus, ces méthodes d'analyse diffèrent par leur mode de mesure. On peut distinguer :

a)-Analyse thermique différentielle (A.T.D) : permettant d'enregistrer en fonction du temps, la différence de température entre un échantillon et un milieu de référence.

b)- Analyse thermique simple (A.T.S) : Technique permettant de mesurer en fonction du temps, la température d'un échantillon placé dans une enceinte chauffée ou refroidie selon un programme de température donné.

c)- Analyse calorimétrique différentielle à compensation de puissance : technique qui Enregistre la puissance nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre le four échantillon et le four de référence lorsqu'ils sont soumis a un même gradient de température.

d)- Analyse calorimétrique à compensation de puissance : appelée aussi Analyse enthalpique différentielle ou analyse calorimétrique différentielle. Elle permet de mesurer les températures de transition et les énergies dégagées lors de réaction exothermique comme par exemple une réaction de cristallisation ou polymérisation, ou une réaction endothermique qui se traduit par une absorption de chaleur par exemple la fusion.

II-1-2 DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE (D.S.C)

L'appareil d'analyse utilisé dans ces travaux est de type (Perkin Elmer modèle 4) basé sur le principe de compensation de puissance, le système est divisé en deux boucles de contrôle, la première sert au contrôle de la température ce qui permet d'augmenter simultanément la température de l'échantillon et de référence à une vitesse de chauffe prédéterminer.

La seconde boucle permet, lorsqu'une différence se produit entre l'échantillon et la référence d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire cette différence. Ainsi, la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que la température de la tête de mesure de la référence s'ajuste de façon continue et automatique à l'aide de la compensation de puissance de chauffe. Un signal proportionnel à l'échantillon et à la référence ($\Delta H/\Delta T$) est enregistré.

II-1-2-1 ETALONNAGE

Avant toute mesure quantitative, le calorimètre doit être étalonné afin d'obtenir une constante d'étalonnage et de fixer une échelle de température exacte.

Des métaux de grande pureté dont les enthalpies de fusion sont précises et bien connues sont souvent employés comme étalons. Le métal le plus couramment utilisé est l'indium (5 à 10 mg) sont pesés dans une coupelle d'aluminium à l'aide d'une microbalance, et un thermogramme de fusion est enregistré à une vitesse de chauffe sélectionnée.

II-1-3 APPLICATIONS

La calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée pour déterminer les constantes physiques et aussi pour mesure à la fois les enthalpies de réaction chimique et les changements de phase. Les applications possibles sont :

* Conductivité électrique ; *Emissivité thermique ; *Détermination de la pureté ; *Points d'ébullition ; *Enthalpies de vaporisation et de sublimation ; * Evaluation des paramètres cinétiques.

II-1-4 ETUDE CINÉTIQUE DU (PA) PAR LA MÉTHODE (D.S.C)

Le calcul des paramètres cinétiques est souvent basé sur l'hypothèse que la réaction peut-être décrite par l'équation différentielle :

$$da/dt = k(T) f(a) \quad (1)$$

Où : $k(T)$ est la constante de vitesse dépendant de la température.

$f(a)$ est une fonction représentant le modèle hypothétique du mécanisme de réaction.

Le mécanisme possible du processus chimique à l'état solide [1] a été décrit par l'équation suivante :

$$da/dt = k(T) (1-a)^\alpha a^\beta (1-a)^\gamma \quad (2)$$

α , β , γ sont les ordres partiels de la réaction d'isomérisation.

Pour $\beta = \gamma = 0$ la relation (2) devient :

$$da/dt = k(T) \cdot (1-a)^\alpha \quad (3)$$

Et n prend les valeurs $\alpha \leq 1$

Théoriquement n peut avoir les valeurs :

1/2 : la réaction se déroule dans un plan mais dans une seule direction.

2/3 : la réaction se déroule dans l'espace mais dans deux directions différentes.

PARTIE II

II-2 METHODES QUANTIQUES

Les calculs quantiques, constituent de nos jours, des outils fiables et utiles dans l'étude de la structure et de la réactivité des systèmes moléculaires. On distingue généralement deux catégories de méthodes quantiques :

- Les méthodes issues du cadre *Hartree-Fock (HF)*, dans lesquelles la détermination des propriétés électroniques d'un système moléculaire à n électrons, nécessite la connaissance de la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(1,2,\dots,n)$.
- La méthode dite de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), basée sur une approximation différente. Cette dernière tient compte de la corrélation électronique, où s'est imposée ces dernières années en chimie, comme un outil de modélisation.

II-2-1 METHODES *Ab-initio*

La chimie quantique consiste à déterminer les différentes propriétés de la matière en utilisant comme base les principes de la mécanique quantique.

L'équation principale dans la mécanique quantique des états stationnaires est l'équation de Schrödinger qui s'écrit :

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (4)$$

Où \mathbf{H} est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons. Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale.

Les valeurs propres de \mathbf{H} sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc la stabilité relative (études des conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadrupolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois compte tenu de la remarque qui suit, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable avec la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

Dans les méthodes ab-initio [2] l'hamiltonien est défini et on choisit une forme (avec des paramètres variables) pour la fonction d'onde. A partir de ce point, la méthode variationnelle est appliquée pour obtenir la meilleure fonction d'onde capable de minimiser l'énergie.

II-2-1-1 Approximation relativiste

Cette approximation consiste à négliger la variation de la masse des particules du système avec leurs vitesses ainsi que les termes de couplage dûs aux spins.

II-2-1-2 Approximation de Born –Oppenheimer

La première étape effectuée en appliquant l'équation de Schrödinger à un problème moléculaire est de séparer les mouvements des noyaux de ceux des électrons en utilisant l'approximation de *Born – Oppenheimer* [3].

Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent leurs positions. Cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes. L'équation (4) devient.

$$\mathbf{H}_{el} \psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathbf{E}_{eff}(\mathbf{R}) \psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5)$$

Ou \mathbf{H}_{el} est l'hamiltonien électronique, $\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons r aussi bien que des coordonnées des noyaux \mathbf{R} et $\mathbf{E}_{eff}(\mathbf{R})$ est l'énergie effective qui dépend des coordonnées des noyaux, \mathbf{H}^{el} l'hamiltonien défini dans l'équation (6) est pour une molécule contenant n électrons, ayant une masse m_e et n noyaux avec les indices i et α respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

$$\mathbf{H}^{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{8\pi^2 m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{I \langle J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (6)$$

Energie cinétique	Attraction	Répulsion
Electrons	électrons noyaux	électrons électrons

C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation de Schrödinger en n équations à un électron qui serait plus simples à résoudre. L'équation (6) peut s'exprimer d'une façon simple en introduisant les unités atomiques.

$$\mathbf{H}_{el} = - \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I \langle J} \frac{1}{r_{ij}} \quad (7)$$

On va se limiter à des systèmes à couche fermée en anglais (*closed-shell*); (c'est à dire n'ayant pas d'électrons célibataires) pour résoudre l'équation de Schrödinger. On va approximer la fonction d'onde Ψ qui est une fonction avec n coordonnées d'électrons (les noyaux étant gelés) par n fonctions mono-électronique avec les symboles χ , Φ ou Ψ le carré de la fonction d'onde, pour une configuration donnée (fonction des orbitales occupées) est interprétée comme la densité électronique en ce point de l'espace. La fonction d'onde n'a pas un terme décrivant le spin, car ce terme est absent de l'hamiltonien électronique. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ξ doit être introduite. La coordonnée de spin ξ prend les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$. La fonction d'onde de spin aligné le long de l'axe (+) z est $\alpha(\xi)$ et celle pour le spin aligné le long de (-) z est $\beta(\xi)$. Le produit de la fonction d'onde spatiale (orbitale atomique) $\Phi(\mathbf{r})$ et de la fonction d'onde de spin $\alpha(\xi)$ ou $\beta(\xi)$ est appelée spin orbitale avec la notation $\chi(\mathbf{r}, \xi)$. Pour un système ayant n électrons la fonction d'onde la plus simple sera sous la forme d'un produit de spin orbitale [4].

$$\Psi_{Produit} = \chi_1(1) \cdot \chi_2(2) \cdot \chi_3(3) \cdot \chi_4(4) \quad (8)$$

Ici $\chi_i(i) = \chi_i(x_i, y_i, z_i, \zeta_i)$ représente la spin orbitale de l'électron i . La fonction d'onde représentée par l'équation (8) n'est pas complète, parce qu'elle ne prend pas en compte

l'indiscernabilité des électrons. L'équation (5) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spins orbitaux pour un atome à couche fermée sont écrits sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\psi_{\text{Déterminant}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_1(1) & \cdot & \chi_1(n) \\ \chi_1(2) & \chi_1(2) & \cdot & \chi_1(n) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \chi_1(n) & \chi_1(n) & \cdot & \chi_1(n) \end{vmatrix} \quad (9)$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est $1/(n!)^{1/2}$, n étant le nombre d'électrons.

II-2-2 METHODE HARTREE-FOCK

A partir de l'hamiltonien électronique, l'équation (7) et de la norme de la fonction d'onde (6), on peut déterminer l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développés de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree Fock. Si on se limite à des systèmes à couche fermée en anglais (closed shell), c'est à dire sans électrons célibataires, le système d'équations de Hartree Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ .

La seule fois où nous faisons référence au spin est lors du remplissage des orbitales où nous plaçons deux électrons par orbitales spatiales (principe de complémentarité)

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (10)$$

Ici ε_i est l'énergie de l'orbitale i et F_i est l'opérateur de Fock donnée par

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j - K_j(1)] \quad (11)$$

Dans l'équation (11) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad (12)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux le terme J_j est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1)\Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (13)$$

Où K_j l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante.

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1)\Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2)\Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (14)$$

L'intégrale de coulomb a un analogue classique, alors que l'intégrale d'échange provient de la nécessité d'antisymétriser la fonction d'onde. Les intégrales de coulomb et d'échange décrivent les interactions entre Electrons. L'énergie électronique totale est obtenue par les sommations sur toutes les orbitales occupées, et s'écri dans l'hypothèse de couches fermées.

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (15)$$

$$\text{Où} \quad I_j = \int \Phi_j(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (16)$$

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intégrro-diffirantielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{ij} et K_{ij} sont définies en fonction des orbitale Φ_i et Φ_j . Ce que veut dire que pour déterminer $F_i(1)$ dans (11) on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_i . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (10) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ autoohérent en anglais (**SCF= Self Consistent Fiel**), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire.

L'équation (10) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques en utilisant la symétrie sphérique. Pour les molécules qui ont des degrés de symétrie plus bas, on utilise une méthode proposée par *Roothaan* et *Hall* [5].

Hall et indépendamment *Roothaan* ont démontrés qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, l'équation intégrro- différentielles peut être transformée en un système d'équations algébriques et ainsi être résolu en utilisant la méthode habituelle des matrices.

Donc, les orbitales moléculaires, $\Psi(\mathbf{r})$ seront exprimées comme une combinaison linéaire de n fonctions mono électronique atomiques, lesquelles seront elles mêmes exprimées en une combinaison linéaire de m fonctions atomiques appelées **f «les fonctions de bases »**.

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (17)$$

Avec $M = \sum^N m$ s'il y a n atomes

Ici $c_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base Φ . Si l'on substitue l'équation (17) dans l'équation (10), en multipliant de chaque côté par Φ_{ν} en intégrant on obtient les équations [6].

$$FC = SC\varepsilon \quad (18)$$

Ici F est la matrice de Fock avec les éléments de matrice suivants :

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\tau \quad (19)$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\tau \quad (20)$$

C est une matrice carrée des coefficients du développement et ε est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (18) est résolue d'une manière identique à celle utilisée pour les équations de Hartree- Fock. Un premier essai est fait en prenant a priori une valeur pour les coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

II-2-3 FONCTIONS DE BASES

Il y a deux sortes de fonctions de bases qui sont d'un usage commun :

* Le premier type de bases est formé d'orbitales de type *Slater (STO)* [7] n, l et m qui sont des nombres quantiques principale effectif, secondaire et magnétique r, θ et φ sont les coordonnées sphériques définissant la position de l'électron, $Y(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques et ξ est l'exposant des Slater, s'inscrivent dans leur forme générale.

$$\chi_{n,l,m}^s(r, \theta, \varphi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi r} \cdot Y(\theta, \varphi) \quad (21)$$

* Le second type de bases est formé de *gaussiennes (GTO)*, ont été proposées par Boys [4]. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multiplié par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques, elles sont de la forme.

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (22)$$

* Les bases gaussiennes, par contre ont une représentation des orbitales atomique assez pauvre car elles n'ont pas le comportement exact à l'origine (dérivée non nulle) ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r) par contre leur intérêt est que toutes les intégrales impliquées dans les calculs peuvent être calculées explicitement sans recours à une intégration numérique.

Pour compenser cette représentation incomplète des orbitales atomiques par les fonctions gaussiennes, on utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiens possibles pour effectuer un calcul

SCF les plus communément utilisées sont celles développées par *Pople et al* [8].

* La base plus simple est STO-3G encore appelée base minimale. Ceci signifie que les orbitales de type slater sont représentées par trois fonctions gaussiennes.

* Le niveau suivant développé par *Pople* [8] comprend les bases split-valence telles que (3-21G, 4-31G et 6-31G) où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composés des nombres de gaussiennes donnée dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base.

Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s. Trois gaussiennes pour une fonction représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre.

Pour une plus grande flexibilité on peut rajouter les fonctions de polarisation. La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G* ; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G (d).

La base 6-31 G* ou 6-31G (d) signifie qu'un jeu de fonction d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G (p, d) signifie qu' jeu de fonctions P a été ajouté aux hydrogénés et que des fonctions d ont été ajoutés aux Autres atomes.

*pour démultiplications de la couche de valence on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la dédoubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période, deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2p. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta « CC-PVTZ », quadruple zêta « CC-PVQZ » [9].

II-2-4 ANALYSE DE POPULATION DE MULLIKEN

Deux quantités utiles qui peuvent être obtenues à partir des résultats d'un calcul *SCF* sont les énergies d'ionisation et les populations de Mulliken. L'analyse de population de Mulliken [10], est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule.

Mulliken divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases Φ_μ et Φ_ν .

$$\Psi = C_\mu \Phi_\mu + C_\nu \Phi_\nu + 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \quad (23)$$

$$Q_{\mu\nu} = 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \quad (24)$$

Les termes c_μ et c_ν sont les coefficients des orbitales moléculaires calculés par méthode *SCF*.

La population totale pour la fonction de base Φ_μ est :

$$P_\mu = C_\mu^2 + \sum_{\nu \neq \mu} C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \quad (25)$$

La somme de toutes les populations associées à chaque fonction de base sur un atome particulier est définie comme la population atomique totale «Gross Atomic Population».

$$P_A = \sum_{\mu} P_\mu \quad (26)$$

A partir de cette valeur, on peut définir la charge atomique totale sur l'atome A comme $q_A = Z_A - P_A$ ou Z_A est le numéro atomique pour A .

L'information qualitative sur la liaison entre l'atome A et B est fourni par la population totale de recouvrement des orbitales.

$$P_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu} \quad (27)$$

En utilisant ces définitions, des concepts comme ceux des «électrons Withdrawing » ou de facilité à la donation, les caractères liants ou antiliants peuvent être étudiés. Un des points faibles de l'analyse de Population de Mulliken est sa dépendance par rapport aux bases utilisées.

II-2-5 LA METHODE POST HARTREE FOCK

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree Fock plusieurs méthodes post Hartree Fock [11] ont été proposées.

Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons, qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant. Les deux familles de

méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (*C*) et la théorie des perturbations (Moller- Plesset) [12]. L'interaction de configuration est la combinaison linéaire du déterminant de Slater dans lesquels quelques orbitales occupées sont remplacées par les orbitales inoccupées, générant ainsi des configurations électroniques qui sont prises en compte lors du calcul.

D'autre part dans la théorie de perturbation de *Moller- Plesset* [12] on partitionne l'hamiltonien total en deux, une partie H_0 qui a les fonctions propres du déterminant *Hartree Fock* et les valeurs propres et une partie perturbée V . L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Ces deux méthodes post-Hartree Fock corrigent les énergies Hartree Fock. On peut noter cependant que l'interaction de configuration est une méthode variationnelle contrairement à la méthode de *Moller -Plesset*. Ce qui implique que les énergies obtenues par interaction de configuration ne peuvent pas être inférieures à l'énergie vraie alors que les énergies calculées par méthode de *Moller -Plesset*.

II-2-6 METHODE DES PSEUDOS POTENTIELS DE COEUR

Tous les électrons d'un atome ne jouent pas le même rôle. Ceux des couches internes (électrons de coeur) ne participent pas directement aux liaisons chimiques, alors que c'est les électrons de la couche de valence sont les plus actifs. Il est parfois avantageux de remplacer les électrons de coeur par des potentiels effectifs. En ne traitant explicitement que les électrons de valence, on ne perd pratiquement aucune information sur les propriétés physicochimiques des molécules, mais on réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds.

Dans le formalisme des pseudos potentiels de coeur [13] les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur mono-électronique appelé pseudo potentiel. Un avantage supplémentaire des pseudos potentiels est que les effets relativistes peuvent être introduits dans le pseudo potentiel lui-même et de ce fait, un programme moléculaire non relativiste peut être utilisé pour le calcul des molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième lignes de la classification de Mendeleïev.

II-2-7 METHODE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

En 1964, Hohenberg et Kohn [14] ont montré qu'il existe une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à n particules à partir de la densité :

$$\rho(r) = \Psi^*(r)\Psi(r) \quad (28)$$

Pour un potentiel donné $V(\mathbf{r})$, l'énergie de l'état fondamental est :

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (29)$$

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux, $V(\mathbf{r})$ correspond à l'attraction coulombienne électron-noyaux et $F[\rho]$ à la somme des contributions des énergies cinétiques, coulombienne d'échange et de corrélation électron-électron. Il est possible de réécrire cette équation sous la forme :

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (30)$$

Avec

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (31)$$

$T(\rho)$ est la contribution de l'énergie cinétique et $E_{xc}[\rho]$ l'énergie d'échange-corrélation. Pour une densité uniforme, on montre que

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))dr \quad (32)$$

Où $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme ρ . Si la densité présente des fluctuations, on développe $E_{xc}(\rho)$ en série ce qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients de la densité. Pour un système à N électrons, Kohn et Sham [15] ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité à partir d'orbitales]. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant construit sur N spin orbitales orthonormées

Φ_i alors :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \Phi_i^*(r)\Phi_i(r) \quad (33)$$

L'application du principe variationnel à l'équation (6) conduit à un système de N équations couplées :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \varphi(r) + v_{xc}(\rho(r)) \right\} \Phi_i = \varepsilon_i \Phi_i \quad (34)$$

Similaires aux équations Hartree Fock et appelées équations de *Kohn–Sham* avec

$$\varphi(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad \text{et} \quad v_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta}{\delta\rho(r)} (\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))) \quad (35)$$

Le problème crucial à résoudre est la détermination de la fonctionnelle $v_{xc}(\rho(r))$ pour laquelle il n'existe pas d'expression analytique.

II-2-8 METHODES SEMI-EMPIRIQUE

Une méthode semi-empirique [16] est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales (l'hamiltonien est toujours paramètre par comparaison avec des composés de références). En générale toutes ces méthodes sont très précisées pour les familles de produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation (*CNDO*, *MINDO/3*, *NDDO*, *INDO*).

II-2-9 TYPES DE CALCULS

Plusieurs procédures peuvent être suivies au cours des calculs ab-initio, semi-empiriques, et DFT, pour cette étude nous avons choisi les procédures suivantes :

II-2-9-1 CALCUL D'OPTIMISATION DE LA GEOMETRIE

Il est préférable pour une investigation détaillée d'un parcours chimique de connaître la géométrie moléculaire, par les outils déjà mentionnés. Il est maintenant possible de calculer l'énergie totale du système moléculaire avec ces paramètres géométriques spécifiques à une symétrie moléculaire bien définie.

Le procédé d'optimisation de la géométrie commence par un ensemble de coordonnées qui décrit la géométrie de départ, puis le calcul cherche à trouver un nouveau jeu de coordonnées qui présente la géométrie de l'énergie minimale [17].

II-2-9-2 CALCUL DE POINT SIMPLE (SINGLE POINT)

Ce procédé calcul l'énergie, la fonction d'onde et d'autres propriétés à une géométrie simple fixe, il est habituellement fait au début de l'étude d'une molécule pour identifier la géométrie et la symétrie du système. Il est aussi fréquemment utilisé après une optimisation de la géométrie.

II-2-9-3 RECHERCHE DE L'ETAT DE TRANSITION

La recherche de l'état de transition consiste à trouver un maximum d'énergie le long des coordonnées de réaction sur la surface d'énergie potentielle, ce point décrit le changement de la configuration du réactif au produit, il caractérise la structure de transition, cette dernière présente une première dérivée de l'énergie égale à zéro comme pour l'optimisation. La deuxième dérivée de l'énergie (matrice hessienne) présente une et seulement une valeur négative [18].

REFERENCES

- [1] Sestak, J., Berggren, G. (1971), *Thermochim. Acta*, 3, 1-12
- [2] E. Donald, Williams, Net Atomic Charge and Multipole Models for the ab-initio Molecular Electric Potential, 219-271 (1991).
- [3] David Feller and Ernest. R. Davidson, Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions, 1-43 (1990).
- [4] S. F. Boys, Proc. Roy. Soc. London, A200, 542 (1950); S. F. Boys, Bernardi. F, *Molec. Phys.*19, 553 (1970).
- [5] F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, (2000).
- [6] D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, (2003).
- [7] Slater. J. C. *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930); *Ibid*, 42, 33 (1930).
- [8] M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 1148. R. Hoffmann, (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 711.
- [9] E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Amer. Chem. Sec.* 85, 1202 (1963).
- [10] Steven., Bachrach, Population Analysis and Electron Densities from Quantum Mechanics, 171-227 (1974).
- [11] J. Rodney, Bartlett and John. F, Stanton, Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial, 65-169 (1994).
- [12] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc. New York, 5eme Edition, 1052, (1988).
- [13] G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A, W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M.Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, F. V. Sergei yboishchikov, Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds Scope and Limitations, 63- 143 (1996).
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, *phys. Rev.*, 140, A1113, (1965).
- [15] F. Matthias Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Kohn-Sham Density Functional Theory Predicting and Understanding Chemistry*, 1- 86 (2000).
- [16] J. P. James, Stewart, *Semi- empirical Molecular Orbital Methods*, 45-81(1990).
- [17] *Computational chemistry manual*, hypercub, Inc. Publication, (1996).
- [18] J. Petre, W. Atkins, *Chimie physique, de boeck université S. A., Paris*, 831, 832, (2000).

CHAPITRE (III)
ETUDE DE LA CINETIQUE
D'ISOMERISATION DU POLYACETYLENE
PAR LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE
(DSC)

ETUDE DE LA CINETIQUE D'ISOMERISATION DE POLYACETYLENE PAR LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE (DSC)

PARTIE I

III-1 EXPLOITATION DES DONNEES D'ABADIE ET AL.

Dans cette partie nous avons exploité les résultats expérimentaux d'Abadie et col [1-2], pour lesquels nous avons établi un programme pour déduire les modèles mathématiques qui reformulent les valeurs expérimentales, nous avons utilisé la régression linéaire pour le calcul de l'énergie d'activation et les constantes de vitesse correspondantes pour les différents films. Ces échantillons ont été étudiés dans le domaine de température de 25°C à 110°C.

Nous avons considéré les températures correspondantes au maximum du pic d'exotherme (T_{\max}) de la réaction d'isomérisation. Les résultats expérimentaux sont portés dans les tableaux III-1, III-2 avec les résultats calculés par la méthode du moindre carré.

III-1-1 Variation de la température en fonction de la vitesse de chauffe (HR)

a)- Film horizontal de (PA)

Pour le film horizontal (PA) les valeurs de la température au maximum de l'exotherme, et les valeurs de la vitesse de chauffe, ainsi les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III-1, (voir la figure III-1).

ln (HR)	1/T_{max} Selon [1]	1/T_{max} Calculé
1,609	2,296	2,297
2,302	2,254	2,252
3,218	2,193	2,192
3,401	2,181	2,180
3,555	2,169	2,170
4,007	2,141	2,141
4,317	2,120	2,121
4,382	2,117	2,116
4,442	2,112	2,113
4,499	2,109	2,109
4,553	2,106	2,105
4,653	2,098	2,099
Erreur relative moyenne		0.35%

Tableau III-1 : Variation de la température au maximum de l'exotherme en fonction de la vitesse de chauffe pour le film horizontal de (PA).

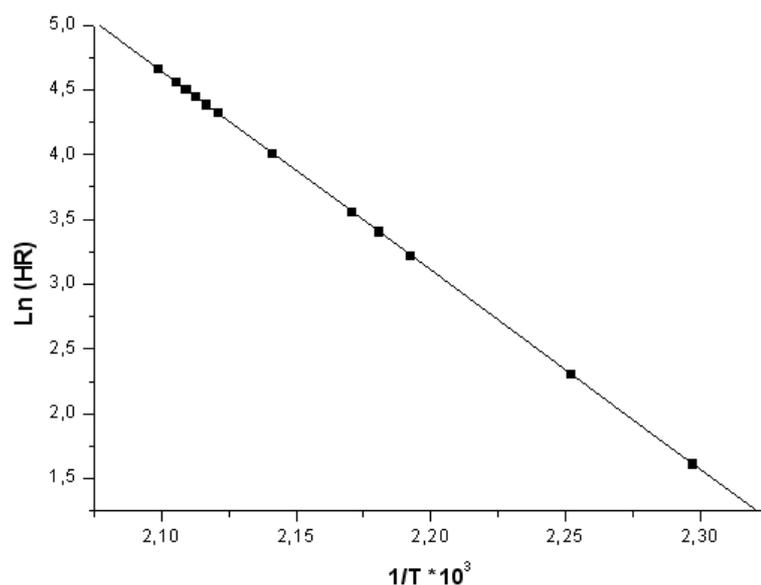


Figure III-1 : Variation de la température au maximum de l'exotherme en fonction de la vitesse de chauffe pour le film horizontal de (PA).

La régression linéaire donne pour le film horizontal de (PA)_h une équation de la forme:

$$\text{Ln}(\text{HR}) = 36,879 - 15,35165/T \quad (1)$$

Avec : $R = -0.99991$ (facteur de corrélation).

b)- Film vertical de(PA)

Pour le film vertical de (PA)_v, la variation de la température au maximum de l'exotherme en fonction de la vitesse de chauffe, le tableau III-2 montre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus de notre calcul.

ln (HR)	1/T_{max} Selon [1]	1/T_{max} Calculé
1,609	2,284	2,284
2,302	2,233	2,233
3,218	2,168	2,168
3,401	2,155	2,155
3,555	2,145	2,145
4,007	2,112	2,112
4,317	2,096	2,096
4,382	2,088	2,088
4,442	2,075	2,078
4,499	2,075	2,068
Erreur relative moyenne		0.67%

Tableau III-2 : Variation de la température au maximum de l'exotherme en fonction de la vitesse de chauffe pour le film vertical de (PA)

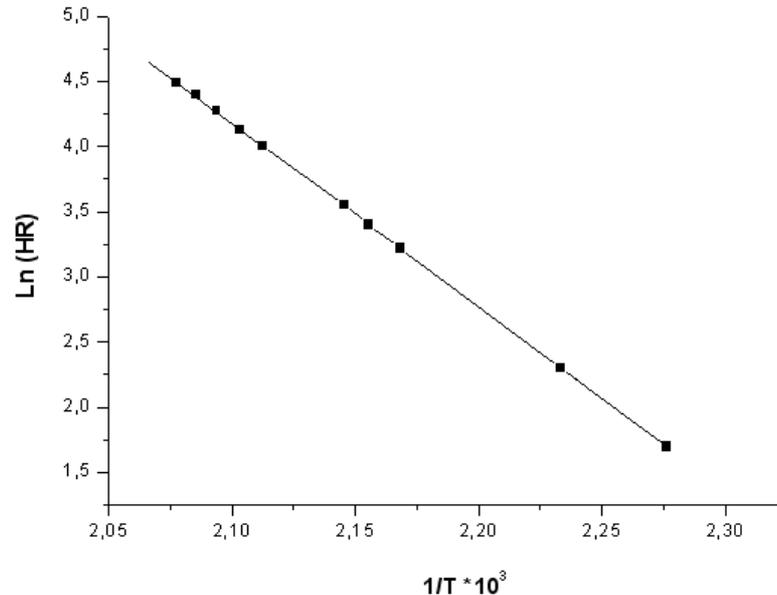


Figure III-2 : Variation de la température au maximum de l'exotherme en fonction de la vitesse de Chauffage pour le film vertical de (PA)

La régression linéaire donne pour le film vertical de (PA) une équation de la forme :

$$\text{Ln}(\text{HR}) = 33.54605 - 13.98271/T \quad (2)$$

Avec : $R = -0.99892$.

III-1-2 CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION POUR LES DEUX FILMS

La variation de $\text{Ln}(\text{HR})$ en fonction de l'inverse de température ($1/T_{\text{max}}$) montre que les points relatifs aux deux échantillons se placent sur la même droite d'Arrhenius.

La pente permet de déterminer, pour la réaction d'isomérisation Cis-Trans l'énergie d'activation d'après la relation de Kissinger [3] qui est donnée sous la forme suivante :

$$A = \frac{[\text{HR} \cdot E_a \cdot e^{E_a/RT}]}{RT_{\text{max}}^2} \quad (3)$$

Où : A : facteur pré exponentiel.

HR : Vitesse de chauffe (Heating rate).

E_a : l'énergie d'activation.

R : Constante de gaz ($1.987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T_{max} : la température au maximum de l'exotherme.

De l'équation (3) on a :

$$\ln(\text{HR}) = \ln \frac{[A.R.T_{\max}^2]}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{\max}} \quad (4)$$

L'équation (4) peut être écrite sous la forme : $Y = a + b.x$

Où : $Y = \ln(\text{HR})$, $x = (1/T_{\max})$ et les constantes a, b sont :

$$a = \ln \frac{[A.R.T_{\max}^2]}{E_a}, \quad b = \frac{E_a}{RT_{\max}}$$

Pour le film (PA)_h :

$$a = -15.35147100 = -(E_a/R) \Rightarrow E_a = 15.35147100 * R = (15.35147100 \cdot 10^3) * (1.98717)$$

$$\Rightarrow E_a = \mathbf{30, 5059826 \text{ Kcal/mol.}}$$

Pour le film (PA)_v :

$$a = -14.23691255 = -(E_a/R) \Rightarrow E_a = 14.23691255 * R = (14.23691255 \cdot 10^3) * (1.98717)$$

$$\Rightarrow E_a = \mathbf{28, 2911655 \text{ Kcal/mol.}}$$

D'après nos calculs nous avons trouvé à partir de la regression linéaire ($\ln(\text{HR})$ en fonction de $(1/T_{\text{MAX}})$) pour les deux échantillons, les résultats suivants :

Pour le film (PA)_h :

La comparaison de l'équation (1) trouvé précédemment :

$$\ln(\text{HR}) = 36,8799 - 15,35165/T_{\max}$$

$$\text{Et l'équation (4) : } \ln(\text{HR}) = \ln \frac{[A.R.T_{\max}^2]}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{\max}}$$

Implique que :

$$a = \ln \frac{[A.R.T_{\max}^2]}{E_a} = 36, 8799 \quad (5)$$

$$b = (E_a/R) = 15, 35165 \quad (6)$$

Pour le film (PA)_v :

La comparaison de l'équation(2) trouvé précédemment :

$$\ln(\text{HR}) = 33.54605 - 13.98271/T_{\max}$$

De l'équation (4) toujours

$$a = \ln \frac{[A.R.T_{\max}^2]}{E_a} = 33.54605 \quad (7)$$

$$b = (E_a/R) = 13.98271 \quad (8)$$

A partir de l'équation (5) et (7) on peut déterminer les valeurs de A (facteur préexponentiel) pour chaque film, en connaissant l'énergie d'activation E_a (Kcal/mol) et la température ($T^\circ\text{K}$) pour les différentes vitesses de chauffe.

Les tableaux (III-3) et (III-4) donnent les valeurs de A calculés pour les films horizontal et vertical.

HR	T_{\max} Selon [1]	A Calculé Selon [1]	T_{\max} de nos calculs	A de nos calculs
5	435,49	8,412 ^E 14	435,254	8,421 E14
10	443,64	8,106 E14	443,979	8,093 E14
25	455,96	7,674 E14	456,064	7,670 E14
30	458,45	7,590 E14	458,548	7,587 E14
35	460,98	7,507 E14	460,669	7,518 E14
55	466,93	7,317 E14	467,004	7,315 E14
75	471,60	7,173 E14	471,451	7,178 E14
80	472,34	7,151 E14	472,387	7,149 E14
85	473,32	7,121 E14	473,270	7,123 E14
90	474,06	7,099 E14	474,106	7,098 E14
95	474,76	7,078 E14	474,899	7,074 E14
105	476,44	7,028 E14	476,374	7,030 E14
Erreur relative moyenne			0.03%	0.06%

Tableau III-3 : Calcul du facteur préexponentiel A pour le film horizontal (PA)_h.

HR	T_{\max} Selon [1]	A Calculé Selon [1]	T_{\max} de nos calculs	A de nos calculs
5	437,823	2,752 E13	437,822	2,752 E13
10	447,767	2,631 E13	447,767	2,631 E13
25	461,167	2,480 E13	461,166	2,480 E13
30	463,899	2,451 E13	463,899	2,451 E13
35	466,053	2,428 E13	466,052	2,428 E13
55	473,358	2,354 E13	473,357	2,35 E134
75	476,923	2,319 E13	476,922	2,319 E13
80	478,788	2,301 E13	478,787	2,301 E13
85	481,879	2,271 E13	481,025	2,280 E13
90	481,906	2,271 E13	483,455	2,257 E13
Erreur relative moyenne			0.05%	0.10%

Tableau III-4 : Calcul du facteur préexponentiel A pour le film vertical (PA)_v.

III-1-3 ESTIMATION DE $\ln(HR/T^2)$ EN FONCTION DE $(1/T)$

D'après l'équation (4) on a : $\ln(HR) = \ln \frac{[A.R.T_{\max}^2]}{E_a} - \frac{E_a}{RT_{\max}}$

$$\Rightarrow \ln(HR/T_{\max}^2) = \ln \frac{[A.R]}{E_a} + \frac{E_a}{R.T_{\max}} \quad (9)$$

C'est une équation linéaire de la forme : $Y = a + b.x$

où : $a = \ln(AR/E_a)$ et $b = E_a/R$.

Les tableaux (III-5) et (III-6) montrent la variation de $\ln(HR/T^2)$ en fonction de $1/T$.

HR	$1/T_{\max}$ Selon [1]	$1/T_{\max}$ de nos calculs	$\ln(HR/T^2)$ Selon [1]	$\ln(HR/T^2)$ de nos calculs
5	2,296	2,297	-10,54	-10,54
10	2,254	2,252	-9,887	-9,889
25	2,193	2,192	-9,025	-9,027
30	2,181	2,180	-8,854	-8,855
35	2,169	2,170	-8,711	-8,710
55	2,141	2,141	-8,285	-8,285
75	2,120	2,121	-7,994	-7,994
80	2,117	2,116	-7,933	-7,933
85	2,112	2,112	-7,876	-7,876
90	2,109	2,109	-7,822	-7,822
95	2,106	2,105	-7,771	-7,771
105	2,098	2,099	-7,678	-7,677
Erreur relative moyenne		0.03%		0.01%

Tableau III-5 : Variation $\ln(HR/T^2)$ en fonction de $(1/T_{\max})$ pour le film horizontal (PA)

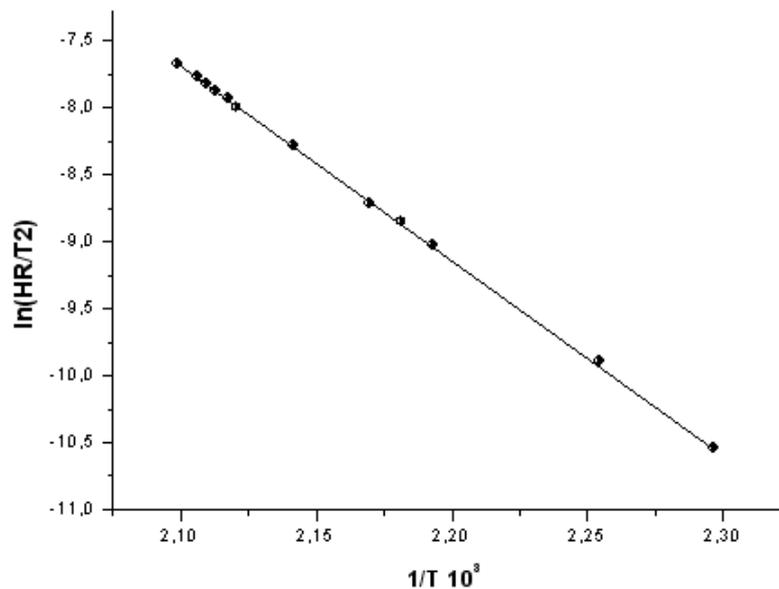


Figure III-3 : Variation $\ln(HR/T^2)$ en fonction de $(1/T_{\max})$ pour le film horizontal (PA).

HR	$1/T_{\max}$ Selon [1]	$1/T_{\max}$ de nos calculs	$\ln (HR/T^2)$ Selon [1]	$\ln (HR/T^2)$ de nos calculs
5	2,284	2,284	-10,55	-10,55
10	2,233	2,233	-9,905	-9,905
25	2,168	2,168	-9,048	-9,048
30	2,155	2,155	-8,878	-8,878
35	2,145	2,145	-8,733	-8,733
55	2,112	2,112	-8,312	-8,312
75	2,096	2,096	-8,017	-8,017
80	2,088	2,088	-7,960	-7,960
85	2,075	2,078	-7,912	-7,909
90	2,075	2,075	-7,855	-7,855
Erreur relative moyenne		0.017%		0.004%

Tableau III-6 : Variation $\ln (HR/T^2)$ en fonction de $(1/T_{\max})$ pour le film vertical (PA)

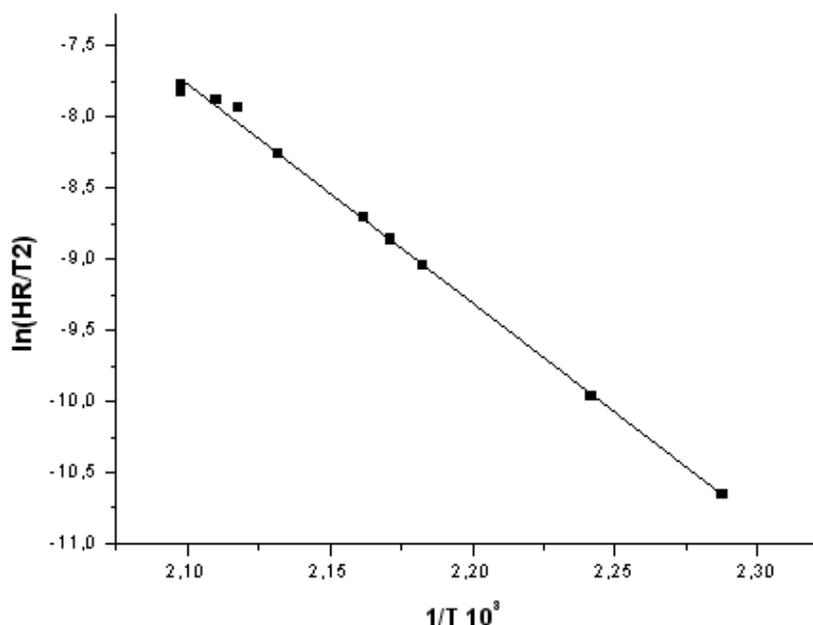


Figure III-4 : Variation $\ln (HR/T^2)$ en fonction de $(1/T_{\max})$ pour le film vertical (PA)

III-1-4 CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION ET DU FACTEUR PRE EXPONENTIEL (A)

On peut calculer les valeurs de l'énergie d'activation en connaissant les valeurs de $\ln (HR/T^2)$ et les valeurs de $(1/T)$, à partir de la régression linéaire pour les films horizontal et vertical.

Film horizontal :

D'après la relation (9) où $a = \ln (AR/E_a)$ et $b = -E_a / R$

La forme générale de l'équation linéaire trouvée à partir de la régression est :

$$\ln (HR/T^2) = 22,6309 -14,43822/T_{\max}$$

Donc : $a = \ln (AR/E_a) = 22.6309$, et $b = -E_a /R = -14,43822$

Alors: $E_a = 28.69119$ kcal/mol.

Film vertical:

La forme générale de l'équation linéaire trouvée à partir de la régression est :

$$\ln (HR/T^2) = 20,77935 -13,72753/T_{\max}$$

Donc : $a = \ln (AR/E_a) = 20.77935$, et $b = -E_a /R = -13.72753$

Alors : $E_a = 27.27893$ kcal/mol.

Film horizontal			Film vertical		
$1/T_{\max} \cdot 10^3$ Selon [1]	$\ln (HR/T^2)$ Selon [1]	A Calculé Selon [1]	$1/T_{\max}$ Selon nos calculs	$\ln (HR/T^2)$ Selon nos calculs	$A \cdot 10^{13}$ Selon nos calculs
2,296	-10,54	9,528 E13	2,284	-10,55	1,482 E13
2,254	-9,887	9,987 E13	2,233	-9,905	1,412 E13
2,193	-9,025	9,808 E13	2,168	-9,048	1,365 E13
2,181	-8,854	9,802 E13	2,155	-8,878	1,352 E13
2,169	-8,711	9,517 E13	2,145	-8,733	1,370 E13
2,141	-8,285	9,776 E13	2,112	-8,312	1,325 E13
2,120	-7,994	9,626 E13	2,096	-8,017	1,433 E13
2,117	-7,933	9,757 E13	2,088	-7,960	1,355 E13
2,112	-7,876	9,687 E13	2,075	-7,912	1,183 E13
2,109	-7,822	9,751 E13	2,075	-7,855	1,250 E13
2,106	-7,771	9,814 E13	-	-	-
2,098	-7,678	9,676 E13	-	-	-

Tableau III-7 : Calcul du facteur préexponentiel A pour le film horizontal et vertical

Connaissant la valeur moyenne de l'énergie d'activation pour le film synthétisé horizontalement $(PA)_h$; $E_a = 29,59852$ kcal/mole, et verticalement $(PA)_v$; $E_a = 27,785047$ kcal/mole, on peut calculer le facteur préexponentiel A et les valeurs de la constante de vitesse pour les deux films à partir de l'équation d'Arrhenius : $k = A \cdot \exp^{(-E_a/RT)}$, et pour les températures (298, 313, 323, 333, 343, 353, 363, 373, 383, 393, 413°K).

$T_{\max}(\text{K})$	A Calculé	La constante de vitesse k (s ⁻¹)
298	9,00757 E14	1,76786E-07
313	8,16491 E14	1,75821E-06
323	7,66717 E14	7,20436E-06
333	7,21361 E14	2,70723E-05
343	6,79911 E14	9,40091E-05
353	6,41935 E14	3,03715E-04
363	6,07054 E14	9,18382E-04
373	5,74940 E14	2,61325E-03
383	5,45309 E14	7,03069E-03
393	5,17911 E14	1,79627E-02

Tableau III-8 : Calcul de la constante de vitesse k et le facteur préexponentiel pour les deux films.

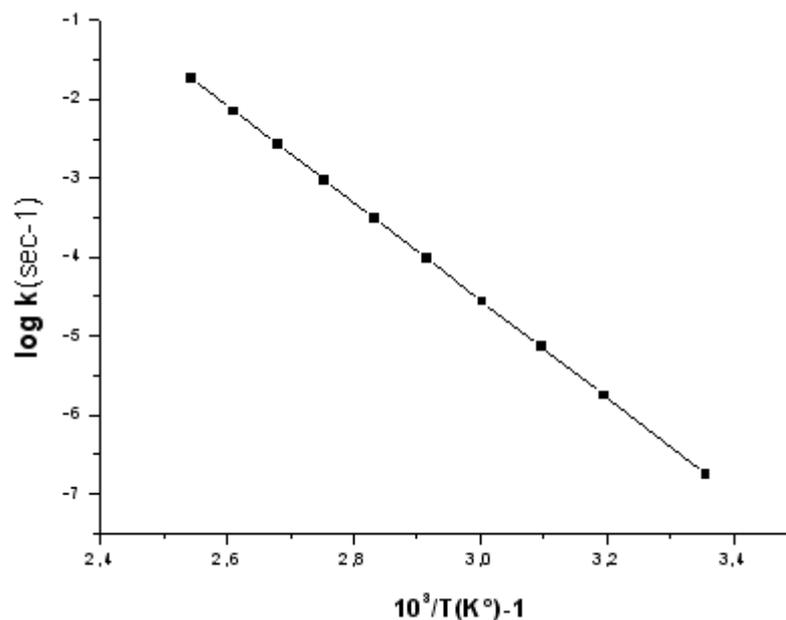


Figure III-5 : Variation $\log(k)$ en fonction de $(1/T_{\max})$ pour les deux films de (PA).

III-1-5 CALCUL DU DEGRE D'ISOMERISATION (α).

La constante de vitesse k de la réaction d'isomérisation, est calculée d'après la relation :

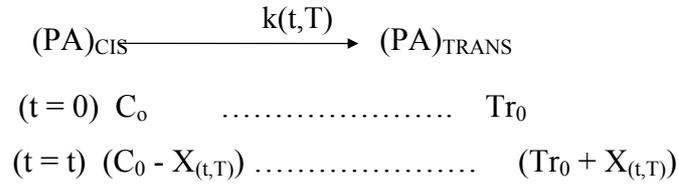
$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (10)$$

Où A : est le facteur préexponentiel déjà calculé

E_a : est l'énergie d'activation

T : est la température correspondante à la réaction d'isomérisation du (PA)_{Cis} en (PA)_{Trans}

Selon Sestak et Berggren [4], c'est l'évolution des centres actifs qui caractérise les trois étapes : initialisation (m), propagation (n) et annihilation (p), de la réaction d'isomérisation. Généralement, la phase 2 (propagation) contrôle la vitesse et $m=p=0$



$$v = -d(C_0 - X_{(t,T)}) / dt = k(C_0 - X_{(t,T)})^\beta \quad (11)$$

Pour $(\beta = 1)$ on a $v = -d(C_0 - X_{(t,T)}) / (C_0 - X_{(t,T)}) = k dt$ (12)

$$-d(1 - (X_{(t,T)} / C_0)) / (1 - (X_{(t,T)} / C_0)) = k dt \quad (13)$$

Si $\alpha_{(t,T)}$ est le taux de conversion (soit X/C_0) on écrit donc:

$$-d(1 - \alpha_{(t,T)}) / (1 - \alpha_{(t,T)}) = k dt \quad (14)$$

$$\Rightarrow d\alpha_{(t,T)} / (1 - \alpha_{(t,T)}) = k dt \quad (\text{puisque } d1 = 0) \quad (15)$$

En intégrant la fonction (15) :

$$\int d\alpha_{(t,T)} / (1 - \alpha_{(t,T)}) = \int k dt \quad (16)$$

$$[-\ln((1 - \alpha_{(t,T)})] = kt + C^{te} \quad (17)$$

Pour $(t=0)$ on a $(C^{te} = 0)$ (puisque $\alpha_{(0)} = (X_{(0)} / C_0) = 0$)

$$(1 - \alpha_{(t,T)}) = e^{-kt} \Rightarrow \alpha_{(t,T)} = (1 - e^{-kt}) \quad (18)$$

Pour $(1 > \beta > 0)$ on a:

$$-d(C_0 - X) / (C_0 - X)^\beta = k dt \quad (19)$$

$$-d(1 - (X/C_0)) / (1 - (X/C_0))^\beta = k dt \quad (20)$$

On pose $U = (1 - X/C_0) \Rightarrow dU = -d(X/C_0)$

$$dU / U^\beta = -k dt \Rightarrow \int U^{-\beta} dU = -\int k dt \quad (21)$$

$$U^{-\beta+1} / (-\beta+1) = -kt + C^{te} \quad (22)$$

Pour $t = 0 \Rightarrow C^{te} = 1 / (-\beta+1)$

$$U^{-\beta+1} / (-\beta+1) - 1 / (-\beta+1) = -kt \quad (23)$$

$$1 / (-\beta+1) [U^{-\beta+1} - 1] = -kt \quad (24)$$

$$U^{-\beta+1} - 1 = (\beta-1) kt$$

$$U=(1-\alpha)\Rightarrow(1-\alpha)^{-\beta+1} -1 = (\beta-1) kt \quad (25)$$

$$\Rightarrow(1-\alpha)^{-\beta+1} =1+ (\beta-1) kt$$

$$\Rightarrow(1-\alpha) = [1+ (\beta-1) kt]^{1/-\beta+1}$$

$$\Rightarrow \alpha = 1-[1+ (\beta-1) kt]^{1/-\beta+1} \quad (26)$$

Pour

$$\beta = 2/3 : \alpha = 1-[1- 1/3 kt]^3 \quad (27)$$

Un échantillon de (PA) a été soumis pendant 15 minutes à des températures différentes (25°C à 110°C), par la suite l'enthalpie de l'exotherme restante est mesurée par la DSC.

Les résultats sont reportés au (tableau III-9)

$$\% \alpha_{\text{exp}} = 100.(\Delta H_0 - \Delta H_X) / \Delta H_0$$

Où $\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_0 : \text{représente l'enthalpie de l'échantillon n'ayant pas subi d'isomérisation} \\ \text{thermique préalablement.} \\ \Delta H_X : \text{l'enthalpie résultante d'un échantillon soumis à un effet de température.} \end{array} \right.$

$$\% \alpha_{\text{th}} = 100.(1 - e^{-kt}) \quad \text{pour } (\beta = 1)$$

$$\% \alpha_{\text{th}} = 100[1-[1- 1/3 kt]^3] \quad \text{pour } (\beta =2/3)$$

HR	(T°K)	k(s ⁻¹)	% α_{the} ($\beta=1$)	% α_{the} ($\beta=2/3$)	$-\Delta H$ (cal/mole)	% α_{exp}
25/15min	298	1,77E-07	0,0052	0,0052	64.11	0
40/15min	313	1,76E-06	0,055	0,055	64.00	0.03
50/15min	323	7,20E-06	0,232	0,233	63.45	0,23
60/15min	333	2,71E-05	0,897	0,899	61.72	0.92
70/15min	343	9,40E-05	3,17	3,191	61.50	4,35
80/15min	353	3,04E-04	10,2	10,3	61.16	10.6
90/15min	363	9,18E-04	28,3	29,8	53.80	5,64
100/15min	373	2,61E-03	62,3	69,2	54.24	67.9
110/15min	383	7,03E-03	93,2	99,9	45.60	17,4

Tableau III-9 : Constantes de vitesses et l'effet de la température sur le % trans de (PA) formé. (% α_{the} : % trans déterminé théoriquement pour ($\beta=1$) et ($\beta=2/3$)).

PARTIE II

III-2 ETUDE DE L'ISOMERISATION A PARTIR DES DONNEES DE KIOTANY

Kiotany et al [5]. Ont étudié le comportement isothermique de l'isomérisation Cis-Trans du polyacétylène par la calorimétrie différentielle pour les films conventionnels de shirakawa (S-PA), et les films fortement étirés de PA (hs-x) synthétisés par la méthode de non solvant. Cette isomérisation exothermique des films par la méthode DSC (perkin Elmer DSC 4) est réalisée sous un écoulement d'azote. Ces films ont été suivis aux températures souhaités entre 80 -120°C à une vitesse de 10°C/min, les diagrammes de DSC des films partiellement isomérisés préparés par cette méthode ont été réalisés afin obtenir le contenu cis restant. Le contenu cis isomérisé dans le processus de préchauffage a été estimé à partir de la différence dans la chaleur de l'isomérisation entre le film polymérisé et un échantillon partiellement isomérisé. Dans le calcul des rapports d'isomérisation, le contenu trans supposé dans les films polymérisés a été pris en considération dans cette opération.

Nous avons pris les résultats expérimentaux de kiotany et al [4], et nous les avons traitées par la méthode des moindres carrés pour évaluer les modèles théorique qui les produisent avec la moindre erreur.

Le rapport d'isomérisation Y est défini par la relation suivante : $Y = (H_0 - H_1) / H_0$

Où : H_0 est la chaleur d'isomérisation pour les films polymérisés pendant le temps t.

H_1 est la chaleur d'isomérisation pour les films préchauffés pendant le temps t.

Le temps de conversion t^* qui est défini par la relation :

$$t^* = s + t \quad (28)$$

Où t : est le temps de chauffe.

s : est le temps réel qui représente une correction de contenu initial en Trans présent dans les matériaux polymérisés.

Les résultats obtenus pour les rapports d'isomérisation selon des différents temps de conversions, et pour les températures $T = 80, 100, 110, 120^\circ\text{C}$ sont comme suit :

Pour le rapport d'isomérisation du film S-PA en fonction de $\log(t^*)$, nous avons les résultats suivantes (tableaux : III-10, III-11, III-12, III-13).

Log (T*)	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Exponentiel Dec1	Logistique
-2,0000	0,00039796	2,62E-04	-
0,5000	0,00837731	8,44E-03	0,00942
0,7375	0,01117806	1,13E-02	0,01116
0,8461	0,01275202	1,28E-02	0,01240
1,0769	0,01686548	1,69E-02	0,01614
1,3461	0,02334764	2,34E-02	0,02275
1,5000	0,02810313	2,81E-02	0,02780
1,6923	0,03540343	3,54E-02	0,03556
1,9149	0,04619523	4,61E-02	0,04677
2,0384	0,05350517	5,34E-02	0,05410
2,1538	0,06134367	6,13E-02	0,06171
2,3461	0,07693008	7,71E-02	0,07613
Erreur relative moyenne		3.10%	2.21%

Tableau III-10 : Rapport d'isomérisation (Y) du S-PA en fonction de $\log(t^*)$ pour T=80°C.

Log (t*)	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Exponentiel Dec1	Logistique 1
-2	0,0013400	0,00064	0,00133
-0,6923	0,0065925	0,00647	0,00658
-0,3076	0,0105216	0,01061	0,01051
-0,1923	0,0121017	0,01225	0,01209
-0,0384	0,0145837	0,01480	0,01458
0,1530	0,0183854	0,01866	0,01838
0,3075	0,0221577	0,02245	0,02215
0,5000	0,0279426	0,02821	0,02794
0,6925	0,0352104	0,03538	0,03521
0,8846	0,0443038	0,04429	0,04430
1,3389	0,0758587	0,07502	0,07585
2,2307	0,2088351	0,20896	0,20883
Erreur relative moyenne		5.21%	0.03%

Tableau III-11 : Rapport d'isomérisation (Y) du S-PA en fonction de $\log(t^*)$ pour T=100°C

Log (t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Exponentiel Dec1	Logistique 1
-2	0,0039840	3,62E-03	0,003980
-1,1153	0,0116825	1,19E-02	0,011680
-0,9230	0,0147497	1,51E-02	0,014748
-0,6153	0,0213992	2,20E-02	0,021399
-0,3461	0,0295975	3,03E-02	0,029600
0	0,0448003	4,55E-02	0,044804
0,3846	0,0706670	7,11E-02	0,070663
1,2307	0,1860125	1,89E-01	0,186012
Erreur relative moyenne		2.75%	0.02%

Tableau III-12 : Rapport d'isomérisation (Y) du S-PA en fonction de Log (t^{*}) pour T=110°C.

Log (t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Exponentiel Dec1	Logistique 1
-2	0,0023441	1,87E-03	0,00234
-0,9962	0,0079573	7,99E-03	0,00795
-0,8461	0,0095493	9,66E-03	0,00954
-0,4615	0,0152252	1,55E-02	0,01522
-0,0769	0,0242333	2,46E-02	0,02423
0,3910	0,0424934	4,26E-02	0,04249
0,7524	0,0652657	6,48E-02	0,06526
1,7658	0,2074237	2,07E-01	0,20742
Erreur relative moyenne		3.16%	0.03%

Tableau III-13 : Rapport d'isomérisation (Y) du S-PA en fonction de Log (t^{*}) pour T=120°C

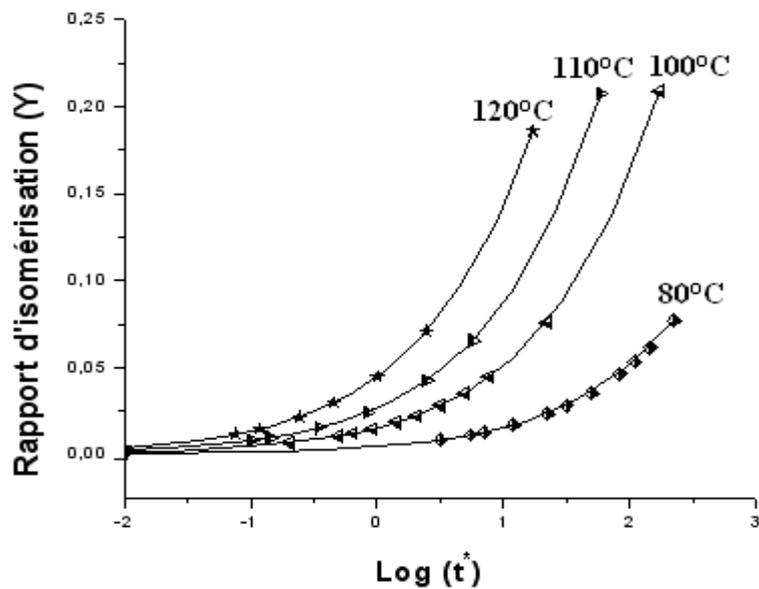


Figure III-6 : Rappart d'isomérisation (Y) du S-PA en fonction de $\text{Log}(t^*)$ pour les températures $T= 80, 100, 110, 120^\circ\text{C}$

Pour le rappart d'isomérisation du film **sh-3** en fonction de $\text{log}(t^*)$, nous avons les résultats :

Log (t^*)	Rappart d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Exponentiel Dec1	Logistique 1
-2	8,93079E-05	7,45E-05	8,9300E-05
-1	0,000538013	5,37E-04	0,00053799
-0,459	0,001420446	1,43E-03	0,00142043
0	0,003237466	3,26E-03	0,00323749
0,219	0,004794728	4,82E-03	0,00479478
0,599	0,009477354	9,48E-03	0,00947744
0,777	0,013010221	1,30E-02	0,01301028
1,457	0,043457926	4,35E-02	0,04345811
Erreur relative moyenne		2.39%	0.003%

Tableau III-14 : Rappart d'isomérisation (Y) du sh-3 en fonction de $\text{Log}(t^*)$ pour $T=80^\circ\text{C}$.

Log (t*)	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée
		Exponentiel Decl
-2	0,000503165	4,67E-04
-1	0,00302804	3,03E-03
-0,6923	0,005256324	5,27E-03
-0,5657	0,006593838	6,61E-03
-0,4744	0,007764198	7,77E-03
0,07692	0,020762026	2,07E-02
0,5238	0,045735978	4,57E-02
Erreur relative moyenne		1.15%

Tableau III-15 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-3 en fonction de Log (t*) pour T=100°C.

Log (t*)	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée
		Exponentiel Dec 1
-2	0,002375669	2,35E-03
-1,6923	0,004124877	4,12E-03
-1,4007	0,006954114	6,97E-03
-1	0,014229638	1,42E-02
-0,6923	0,024598643	2,46E-02
-0,6156	0,028180062	2,82E-02
-0,3822	0,042538397	4,25E-02
Erreur relative moyenne		0.22%

Tableau III-16 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-3 en fonction de Log (t*) pour T=120°C.

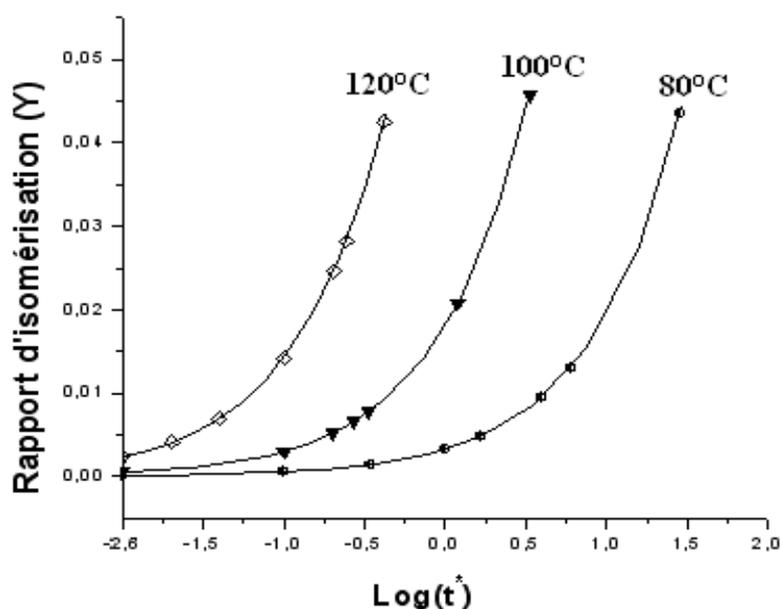


Figure III-7 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-3 en fonction de Log (t*) pour les températures T= 80, 100, 120°C.

Pour le rapport d'isomérisation du film **sh-2** en fonction de $\log(t^*)$, nous avons obtenue les résultats regroupées dans les (Tableaux III-17, III-18, III-19, III-20, III-21).

Log (t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Logistique 1	Dose resp
-2	0,01066	0,01046	0,01067
0,3846	0,10200	0,10198	0,10192
0,7307	0,13960	0,13966	0,13962
0,9615	0,17136	0,17144	0,17141
1,2692	0,22362	0,22365	0,22367
1,5384	0,27991	0,27982	0,27988
1,8846	0,36806	0,36794	0,36797
2,0384	0,41291	0,41302	0,41297
Erreur relative moyenne		0.25%	0.05%

Tableau III-17 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-2 en fonction de Log (t^{*}) pour T=80°C.

Log (t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Sigmoïdal de Boltzmann	Dose Resp
-2	0,02637	0,02655	0,02651
-1,1538	0,05877	0,05861	0,05861
-0,8076	0,08117	0,08100	0,08102
-0,4230	0,11556	0,11551	0,11551
0	0,16880	0,16897	0,16897
0,3461	0,22772	0,22793	0,22793
0,5769	0,27604	0,27609	0,27610
0,7692	0,32229	0,32204	0,32204
1,7692	0,64059	0,64061	0,64061
Erreur relative moyenne		0.17%	0.17%

Tableau III-18 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-2 en fonction de Log (t^{*}) pour T=85°C

Log (t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Logistique 1	Dose resp
-2	0,01350	0,01346	0,01351
-0,4615	0,05844	0,05844	0,05843
-0,1538	0,07789	0,07791	0,07789
0,3461	0,12322	0,12324	0,12324
0,8076	0,18574	0,18571	0,18573
1,2307	0,26608	0,26609	0,26609
Erreur relative moyenne		0.06%	0.012%

Tableau III-19 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-2 en fonction de Log (t^{*}) pour T=100°C.

Log (t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y Calculée	
		Logistique 1	
-2	0,03989	0,03984	
-1,0769	0,09462	0,09465	
-0,7307	0,12972	0,12976	
-0,423	0,17063	0,17064	
0,3076	0,31562	0,31563	
Erreur relative moyenne		0.04%	

Tableau III-20 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-2 en fonction de Log (t^{*}) pour T=110°C.

Log(t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Exponentiel Dec1	Logistique 1
-2	0,05889	0,05868	0,05888
-1,3461	0,10796	0,10839	0,10798
-1,1153	0,13309	0,13329	0,13310
-0,8461	0,16913	0,16890	0,16913
-0,6153	0,20676	0,20632	0,20673
-0,3462	0,25953	0,25982	0,25954
Erreur relative moyenne		0.0023%	0.0023%

Tableau III-21 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-2 en fonction de Log (t^{*}) pour T=120°C.

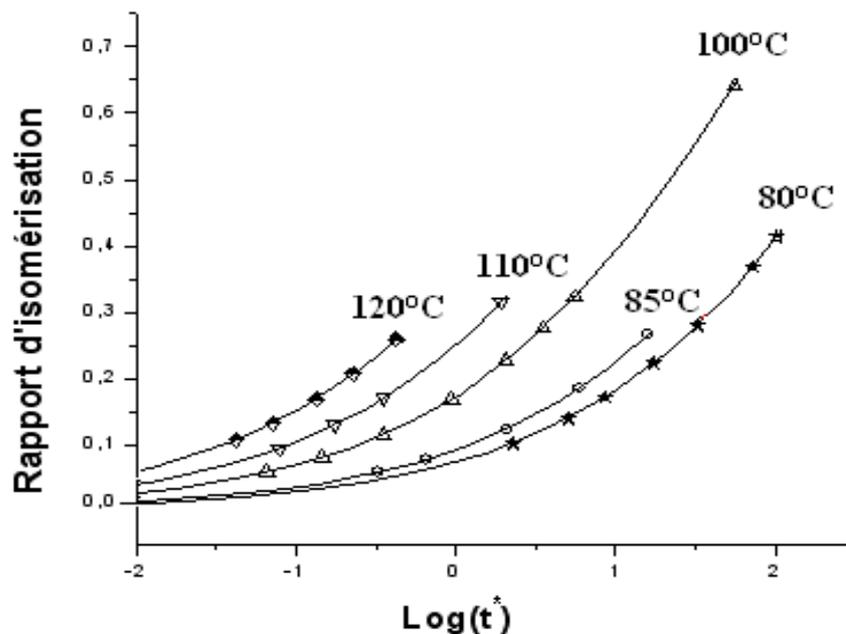


Figure III-8 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-2 en fonction de Log (t^{*}) pour les températures T= 80, 85, 100, 110, 120°C.

Pour le rapport d'isomérisation du film **sh-1** en fonction de $\log(t^*)$, nous avons les résultats suivantes (tableaux : III-22, III-23, III-24).

Log (t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Exponentiel Dec 1	Exponentiel Dec 2
0	0,0114	0,0117421	0,0117301
0,8461	0,0414	0,0422003	0,0421670
1,173	0,0676	0,0679433	0,0678904
1,4231	0,0979	0,0975066	0,0974311
1,6538	0,1367	0,1358486	0,1357438
1,9615	0,2105	0,2110741	0,2109118
Erreur relative moyenne		1.10%	1.07%

Tableau III-22 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-1 en fonction de Log (t^{*}) pour T=80°C.

Log (t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Exponentiel Dec 1	Logistique 1
-2	0,0022	0,00211	0,00228
-0,8416	0,0135	0,01375	0,01358
-0,4615	0,0243	0,02446	0,02429
0	0,0488	0,04882	0,04889
0,3461	0,0819	0,08169	0,08194
0,5769	0,1149	0,11506	0,11491
Erreur relative moyenne		1.73%	0.03%

Tableau III-23 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-1 en fonction de Log (t^{*}) pour T=100°C.

Log(t [*])	Rapport d'isomérisation selon [5]	Y calculée	
		Exponentiel Dec 1	Poly 5
-2	0,0085	0.00857	0,00858
-1,6923	0,0137	0,01379	0,01375
-1,3069	0,0248	0,02483	0,02479
-1,1153	0,0331	0,03318	0,03318
-0,9615	0,0418	0,04183	0,04187
-0,5384	0,0788	0,07889	0,07888
Erreur relative moyenne		0.10%	0.01%

Tableau III-24 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-1 en fonction de Log (t^{*}) pour T=120°C.

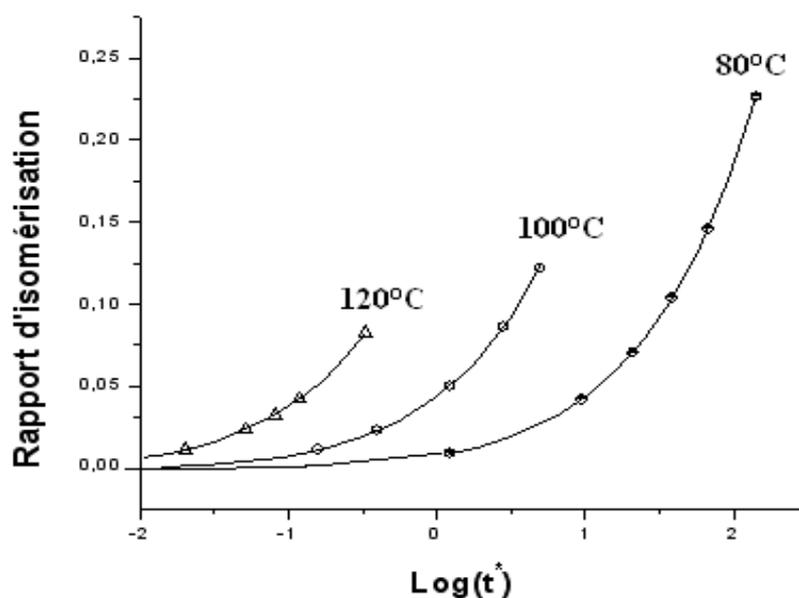


Figure III-9 : Rapport d'isomérisation (Y) du sh-1 en fonction de $\text{Log}(t^*)$ pour les températures $T= 80, 100, 120^\circ\text{C}$.

L'analyse des paramètres des moindres carrés donne les rapports d'isomérisation sous forme d'un exponentiel de type : $Y=1- \exp [-(kt^*)^n]$, où k et n sont des paramètres variables.

La transformation de cette équation sous une forme logarithmique donne :

$$\log [\log (1/(1-Y))] = n[\log(t^*)+\log(k)]- \log 2.303 \quad (29)$$

Les tableaux : III-25, III-26, III-27, III-28, regroupes les résultats de nos calculs, où on a étudié la variation de $\text{Log} [\log (1/ (1-Y))]$ en fonction du temps $\text{log}(t^*)$.

T= 80°C		T= 100°C		T= 110°C		T= 120°C	
$\text{log}(t^*)$	$\text{Log} [\log (1/ (1-Y))]$						
-2	-3,762	-2	-3,234	-2	-2,991	-2	-2,761
0,500	-2,437	-0,692	-2,541	-0,996	-2,459	-1,115	-2,292
0,737	-2,311	-0,307	-2,337	-0,846	-2,380	-0,923	-2,190
0,846	-2,253	-0,192	-2,276	-0,461	-2,176	-0,615	-2,027
1,076	-2,131	-0,038	-2,195	-0,076	-1,972	-0,346	-1,884
1,346	-1,988	0,153	-2,093	0,391	-1,724	0	-1,701
1,500	-1,907	0,307	-2,011	0,752	-1,532	0,384	-1,497
1,692	-1,805	0,500	-1,909	1,765	-0,995	1,230	-1,048
1,914	-1,687	0,692	-1,807	-	-	-	-
2,038	-1,621	0,884	-1,705	-	-	-	-
2,153	-1,560	1,338	-1,465	-	-	-	-
2,346	-1,458	2,230	-0,992	-	-	-	-

Tableau III-25 : Double logarithme du rapport d'isomérisation (Y) en fonction de $\text{log}(t^*)$ à différentes Températures pour le film (S-PA).

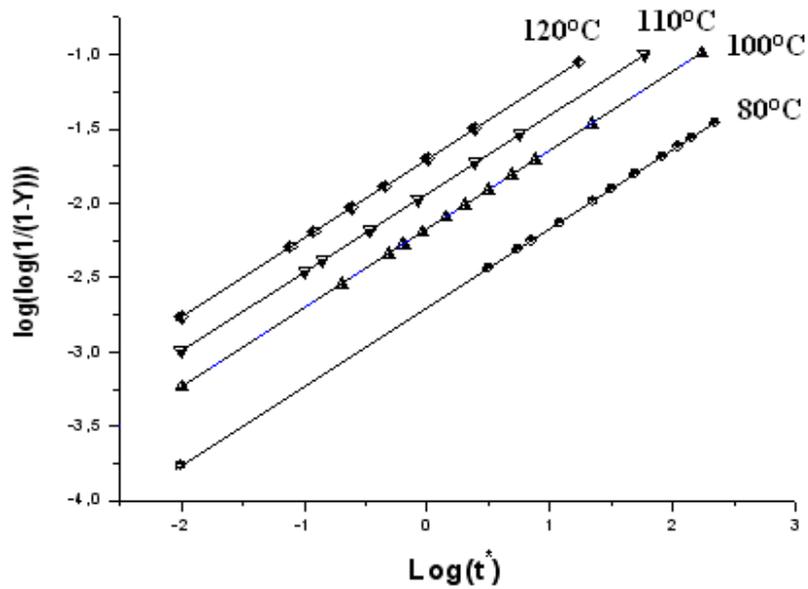


Figure III-10 : Double logarithme du Rapport d'isomérisation (Y) du (S-PA) en fonction de $\text{Log}(t^*)$ pour les températures $T= 80, 100, 110, 120^\circ\text{C}$.

T= 80°C		T= 100°C		T= 120°C	
$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$	$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$	$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$
-2	-4,411	-2	-3,660	-2	-2,985
-1	-3,631	-1	-2,880	-1,692	-2,745
-0,459	-3,209	-0,692	-2,640	-1,400	-2,518
0	-2,851	-0,565	-2,541	-1	-2,205
0,219	-2,680	-0,474	-2,470	-0,692	-1,965
0,599	-2,383	0,076	-2,040	-0,615	-1,906
0,777	-2,245	0,523	-1,691	-0,382	-1,724
1,457	-1,714	-	-	-	-

Tableau III-26 : Double logarithme du rapport d'isomérisation (Y) en fonction de $\text{log}(t^*)$ à différentes températures pour le film (sh-3).

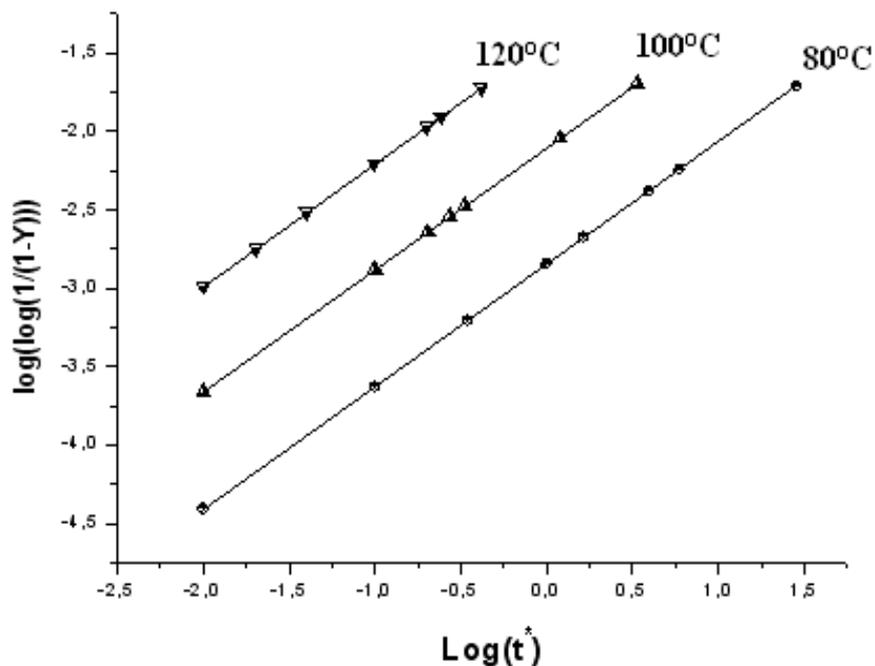


Figure III-11 : Double logarithme du Rapport d'isomérisation (Y) du (sh-3) en fonction de $\text{Log}(t^*)$ pour les températures $T= 80, 100, 120^\circ\text{C}$.

T= 80°C		T= 85°C		T= 110°C		T= 120°C	
$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$	$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$	$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$	$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$
-2	-2,332	-2	-2,228	-2	-1,752	-2	-1,579
0,384	-1,330	-0,4615	-1,582	-1,076	-1,364	-1,346	-1,304
0,730	-1,185	-0,1538	-1,453	-0,730	-1,219	-1,115	-1,207
0,961	-1,088	0,3461	-1,243	-0,423	-1,090	-0,846	-1,094
1,269	-0,958	0,8076	-1,049	-0,115	-0,960	-0,615	-0,997
1,538	-0,845	1,2307	-0,871	0,307	-0,783	-0,346	-0,884
1,884	-0,700	-	-	-	-	-	-
2,038	-0,635	-	-	-	-	-	-

Tableau III-27 : Double logarithme du rapport d'isomérisation (Y) en fonction de $\text{log}(t^*)$ à différentes températures pour le film (sh-2).

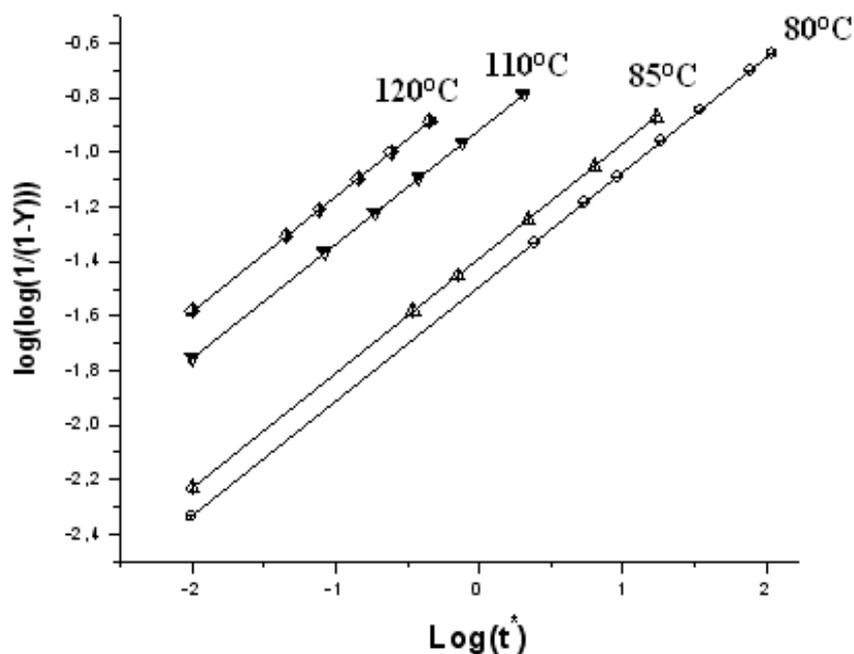


Figure III-12 : Double logarithme du Rapport d'isomérisation (Y) du (sh-2) en fonction de $\text{Log}(t^*)$ pour les températures $T= 80, 82, 110, 120^\circ\text{C}$.

$T= 80^\circ\text{C}$		$T= 100^\circ\text{C}$		$T= 120^\circ\text{C}$	
$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$	$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$	$\text{log}(t^*)$	$\text{Log}[\text{log}(1/(1-Y))]$
0	-2,302	-2	-3,019	-2	-2,430
0,846	-1,736	-0,8416	-2,228	-1,6923	-2,222
1,173	-1,517	-0,4615	-1,971	-1,3069	-1,962
1,423	-1,349	0	-1,662	-1,1153	-1,835
1,653	-1,194	0,3461	-1,430	-0,9615	-1,731
1,961	-0,988	0,5769	-1,275	-0,5384	-1,447

Tableau III-28 : Double logarithme du rapport d'isomérisation (Y) en fonction de $\text{log}(t^*)$ à différentes températures pour le film sh-1.

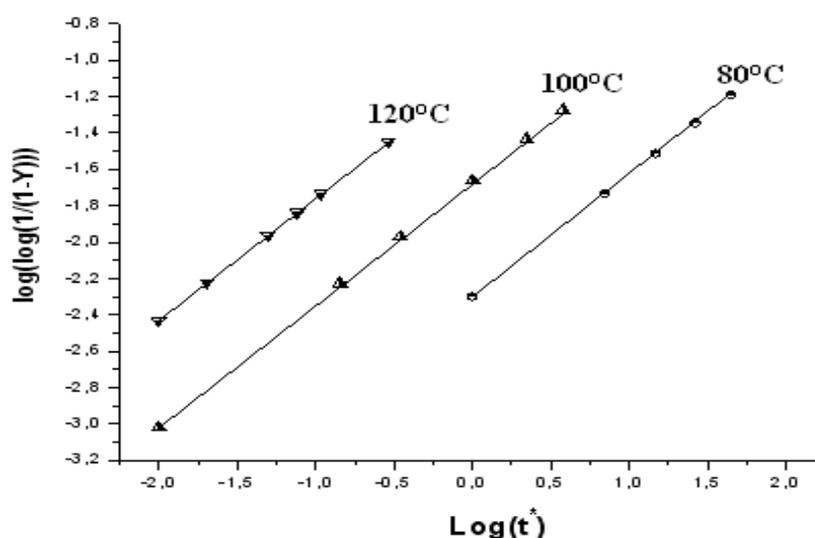


Figure III-13 : Double logarithme du rapport d'isomérisation (Y) en fonction de $\log(t^*)$ à différentes températures pour le film (sh-1).

III-2-1 CALCUL DE L'ENERGIE D'ACTIVATION (E_a) ET DU FACTEUR (A)

D'après l'équation : $\log [\log (1/(1-Y))] = n[\log(t^*)+\log(k)] - \log 2.303$ qui est une droite de la forme : $Y = a + b.x$,

où $A = n.\log(k) - \log 2.303$, et $B = n$.

On peut tirer les différentes valeurs de $\log(k)$ pour chaque film d'après la régression linéaire de droites obtenues précédemment. Le tableau (III-2-20) montre ces valeurs pour des différents films et températures.

Film	T°K	B = n	k
S-PA	353	0,53	7,9678E-06
	373	0,53	0,00007961
	383	0,53	0,00022658
	393	0,53	0,00061734
sh-3	353	0,78	0,00022113
	373	0,78	0,00202852
	393	0,78	0,01485628
sh-2	353	0,42	0,00028047
	358	0,42	0,00049462
	383	0,42	0,00672178
	393	0,42	0,01740401
sh-1	353	0,67	0,00036542
	373	0,67	0,00347629
	393	0,67	0,02429635

Tableau III-29 : Valeurs de $\log(k)$ est n pour les différents films et températures.

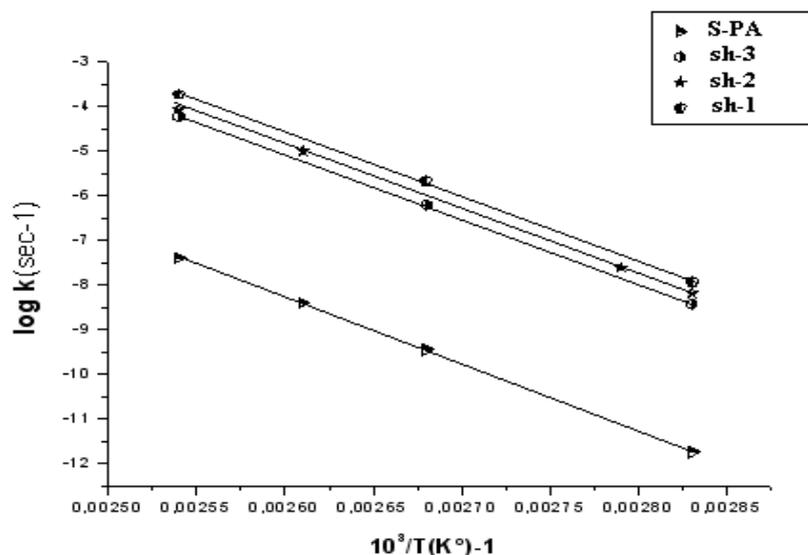


Figure III-14 : Variation de log(k) en fonction de 1/T pour les différents films

On sait que la constante de vitesse d'après la loi d'Arrhenius donnée par :

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

La forme logarithmique de cette équation est comme suit :

$$\log k = \log A - E_a/2.303.RT$$

Comme nous avons vus précédemment, la variation de Logk avec 1/T est linéaire ($Y=a +b.x$) où : $A = \log A$, et $B = -E_a/R.2.303$.

Les résultats obtenus pour l'énergie d'activation et les facteurs préexponentiels sont indiqués dans le tableau III-30.

Film	log(k)	E_a (kcal/mol)	A (s^{-1})	n
S-PA	-5,0986603	29.8991922	0.24950 E14	0.53
	-4,1034150			
	-3,6447735			
	-3,2094717			
sh-3	-3,6553461	28.8421767	7,07946 E14	0.78
	-2,6928205			
	-1,8280897			
sh-2	-3,5521140	28.4244788	1,04713 E14	0.42
	-3,3057202			
	-2,1725155			
	-1,7593505			
Sh-1	-3,4372005	28.777336	2,34423 E14	0.67
	-2,4588840			
	-1,6144589			

Tableau III-30 : Variation de log(k) en fonction de 1/T pour les différents films, et les valeurs de l'énergie d'activation E_a et le facteur pré exponentiel A.

Donc d'après nos calculs les paramètres de la cinétique d'isomérisation obtenus sont comme suit :

a)- Pour les constantes cinétiques k sont de l'ordre de :

* $7.96.10^{-6}(s^{-1})$ à $6.17.10^{-4}(s^{-1})$ pour le PA de shirakawa(S-PA).

* $2.21.10^{-4}(s^{-1})$ à $1.49.10^{-2}(s^{-1})$ pour le film fortement étiré (highly stretchable (PA)) sh-3.

* $2.80.10^{-4}(s^{-1})$ à $1.74.10^{-2}(s^{-1})$ pour le film sh-2.

* $3.65.10^{-4}(s^{-1})$ à $2.43.10^{-2}(s^{-1})$ pour le film sh-1.

b)- Le facteur pré exponentiel pour la majorité des films étudiés est de l'ordre de $0.25.10^{14}(s^{-1})$ à $7.079.10^{14}(s^{-1})$.

c)- L'énergie d'activation moyenne calculée est de 29 kcal/mole.

d)- La constant n qui indiqué le degré d'isomérisation est de 0.53 pour S-PA ,0.78 pour sh-3, 0.42 pour sh-2, et de 067 pour le sh-1.

Discussion des résultats

Dans ce chapitre nous discutons les différents résultats obtenus à partir de la simulation numérique sur les travaux d'Abadie et al, et Kiotany et al.

a)- Abadie et al.

Selon nos calculs le modèle proposé pour les vitesses de chauffe (HR) en fonction de la température pour les deux films (horizontal et vertical) à partir de la régression linéaire est une droite de la forme de $Y = a + b.x$, avec des erreurs moyennes : 0.35% et 0.67%.

À travers cette évolution (variation de la vitesse de chauffe en fonction de la température), on a estimé la valeur de l'énergie d'activation E_a , et les facteurs préexponentiels (A), pour les deux films, qui sont respectivement : $(E_a)_H = 30.505$ kcal/mol, $(E_a)_V = 28.291$ kcal/mol, $(A)_H = 7.438.10^{14}$, $(A)_V = 2.425.10^{13}(s^{-1})$ avec un facteur R de corrélation : -0.9999, et -0.9989.

La deuxième estimation de l'énergie d'activation et du facteur préexponentiel a été extraite à partir de la variation de $\ln(HR/T^2) = f(10^3/T)$, où on a trouvé E_a et A comme suit : 28.691 kcal/mol, et 27.278 kcal/mol et un facteur A : $9.727.10^{13}$, $1.353.10^{13}(s^{-1})$.

Le calcul du degré de conversion ($\% \alpha$) de la réaction d'isomérisation pour les deux films ; pour : $n=1$, et $n=2/3$ est varié d'une manière croissante suivant la croissance de température $T^\circ C$, d'autre part les constantes de vitesse obtenues sont estimées entre $1.76.10^{-7}$ pour une température de $298^\circ K$, et $1.796.10^{-2}(s^{-1})$ pour $393^\circ K$.

b)- Kiotany et al.

Selon nos calculs le modèle proposé pour la composition isomérique en fonction du temps, pour les quatre types de films étudiés (S-PA, sh-3, sh-2, sh-1) et pour les différentes températures, satisfait à une équation de type exponentiel avec les erreurs moyennes respectivement : 3.55%, 1.25%, 1.48%, 0.97%.

Le calcul de l'énergie d'activation est estimée pour les films précédents comme suit : 29.89 kcal/mol, 28.84 kcal/mol, 28.42 kcal/mol, 28.77 kcal/mol.

Les facteurs préexponentiels trouvés pour les films (S-PA, sh-3, sh-2, sh-1) sont respectivement de l'ordre de : $0.24.10^{14}$, $7.08.10^{14}$, $1.04.10^{14}$, $2.34.10^{14}(s^{-1})$.

Enfin et pour les constantes cinétiques k sont de l'ordre de $7.96.10^{-6}(s^{-1})$ à $6.17.10^{-4}(s^{-1})$ pour le PA de shirakawa (S-PA), de $2.21.10^{-4}(s^{-1})$ à $1.49.10^{-2}(s^{-1})$ pour le film fortement étiré (highly stretchable PA) sh-3, de $2.80.10^{-4}(s^{-1})$ à $1.74.10^{-2}(s^{-1})$, et de $3.65.10^{-4}(s^{-1})$ à $2.43.10^{-2}(s^{-1})$.

On peut tirer comme conclusion, suivant l'étude réalisée par l'Abadie et al, que la variation de la vitesse de chauffe, dépend essentiellement de la structure et la morphologie des films étudiés, où notamment la structure des films est différente (structure fibrillaire différente). Ce facteur est influer le déroulement de la cinétique d'isomérisation. On remarque dans ce cas un écart sensible de 1.5 à 3 kcal/mol pour l'énergie d'activation.

Pour les films traités à partir des travaux de Kiotany, on peut dire que le contenu cis diminue avec le temps de chauffe t , et l'exposant n est inférieur à l'unité pour tous les échantillons étudiés. Cependant l'énergie d'activation (E_a expérimentale : 31kcal/mol) est indépendante des échantillons à cause de la différence au niveau structurale.

REFERENCES

- [1] A. Djebaili, PhD - USTL - Montpellier - (1987).
- [2] Marc J.M. ABADIE, A. DJEBAILI & V. TABACIK. *Synth. Polym. J.*, 7, 1-5 (2000)
“ Etude du Polyacétylène (PA) Non Dopé par Calorimétrie Différentielle à Balayage (D.S.C) ”
- [3] H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29, 1702 (1957).
- [4] J. Sestak, G. Berggren, *Thermochim. Acta*, 3, 1-12 (1971).
- [5] H. Kiotany, M. Shimomura, K. Ito, Y. X. Zhang, K. Akagi, et H. Shirakawa. *J. Polym. Sci*,
vol. 32, 581-585 (1995).

CHAPITRE IV

**ETUDE Ab-initio ET DFT DE LA CINETIQUE
D'ISOMERISATION DU POLYACETYLENE
SUBSTITUE**

INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous avons utilisé les calculs de la chimie quantique dans le but de déterminer certains paramètres cinétiques de réaction d'isomérisation cis-trans du polyacétylène. L'un des chemins adoptés pour accéder à ces paramètres (l'énergie d'activation, constante de vitesse, ...etc) est la recherche de l'état de transition qui est basée sur l'exploration des intermédiaires lors du passage de processus d'isomérisation cis-trans.

Notre étude vise à recueillir le maximum d'informations sur les changements produits au niveau structural (rotation, torsion, conversion,...) lors de la transition Cis-Trans (réaction d'isomérisation) d'une part et l'influence des différents dopants sur ces paramètres cinétiques.

Sur le plan théorique, la réalisation des différents états de transition sur plusieurs conformations géométriques ne sera pas claire si nous ne disposons pas d'une conception générale sur la structure et de la stabilité du point de vue énergétique de ces molécules et conformations, c'est pour cette raison que nous avons réparti cette étude en quatre parties :

- a) Une partie consacrée à l'étude de la géométrie de différents conformères, où nous allons déterminer les paramètres géométriques (longueur de liaisons, angles).
- b) Une étude de la stabilité des molécules et l'influence des dopants.
- c) Une analyse des charges topologiques pour les différentes conformations.
- d) Une recherche des produits intermédiaires et de l'énergie d'activation correspondante.

Les méthodes de calculs effectuées dans cette étude sont les méthodes Ab-initio, et DFT, avec les bases (6-31G, 3-21G**).

Les Logiciels utilisés pour réaliser ce calcul sont le Gaussien 03W et Hyperchem 07.

PARTIE I

IV -1 ETUDE DE LA GEOMETRIE ET DES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES DIFFERENTES CONFORMATIONS DE POLYACETYLENE (PA)

INTRODUCTION

Nous avons consacré la première partie de ce chapitre à une étude de quelques structures de polyacétylène à l'état neutre ; où la chaîne moléculaire constituée seulement de carbones et d'hydrogènes, ainsi que dans l'état substitué (atomes d'hydrogènes substitués partiellement par des halogènes (brome, iode)).

Le polymère (a) schématisé dans la figure (1) donne deux formes possibles ; la forme cis et trans. Ces molécules ont été traitées théoriquement par l'équipe de Benoît Champagne [1, 2] et Masayoshi Nakano [3], où ils ont étudié les propriétés optiques et électrique de ces molécules.

L'objectif de cette partie est d'étudier les formes représentés dans la figure 1, où nous déterminons les paramètres géométriques (longeurs de liaison, angles) à partir d'un calcul d'optimisation géométrique, stabilité, énergies totales, le gap énergétique ΔE de la HOMO et la LUMO et enfin une analyse globale sur les charges topologiques.

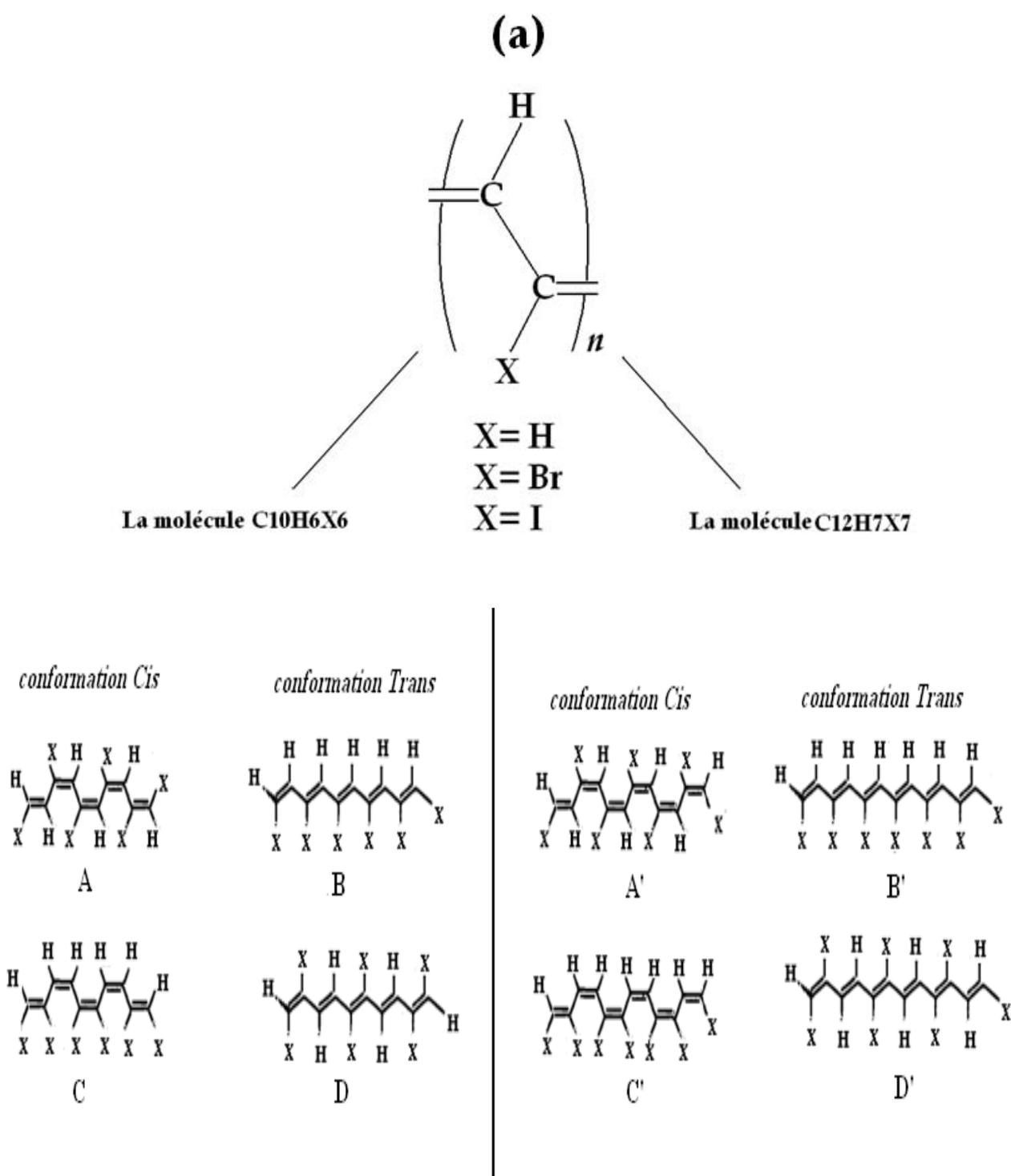


Figure IV-1 : Les différentes structures géométriques de polyacétylène (PA) étudiées

IV-1-1 GEOMETRIE DE DIFFERENTES STRUCTURES DE POLYACETYLENE SUBSTITUE ET NON SUBSTITUE PAR LES METHODES (HF) ET (DFT).

IV-1-1-1 Etude de la molécule C₁₀H₁₂ et C₁₂H₁₄ (conformation Cis).

a)- Etude de la stabilité

Les calculs effectués sur les molécules Cis-C₁₀H₁₂ et Cis-C₁₂H₁₄ à l'aide de la méthode HF (Ab-initio) et DFT (B3LYP) aux niveaux 6-31G et 3-21G** (tableau IV-1), résumant les résultats concernant la stabilité de ces molécules. Cette stabilité a été déterminée à partir de l'énergie totale E_{TOTAL} de chaque molécule et l'écart énergétique ΔE_{HOMO-LUMO}.

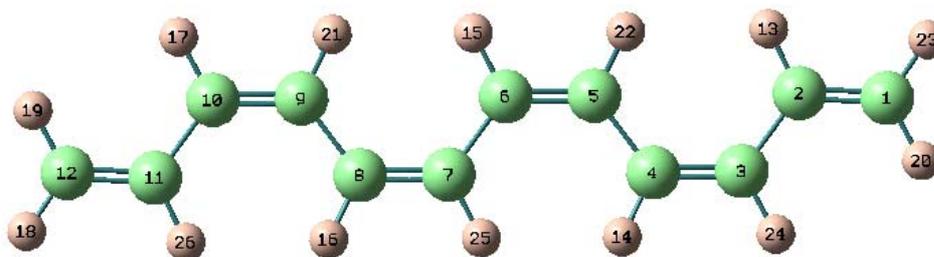
Conformation	Molécule	Méthode	ΔE _{HOMO-LUMO} (eV)		E _{TOTAL} (eV)	
			6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
Cis	C ₁₀ H ₁₂	HF	9.301	9.441	-10487.92	-10434.76
		DFT	3.129	3.238	-10560.74	-10506.57
	C ₁₂ H ₁₄	HF	8.897	9.065	-12579.07	-12515.51
		DFT	2.448	2.628	-12666.25	-12601.48

Tableau IV-1 : Energie totale E_{TOTAL} (eV), et ΔE_(HOMO-LUMO) de la conformation Cis des molécules C₁₀H₁₂, C₁₂H₁₄ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

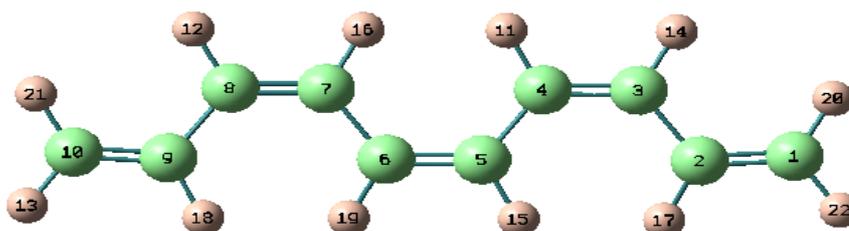
L'analyse des résultats obtenus dans le tableau IV-1 montre que les deux molécules sont très stables ; où les écarts énergétiques de la HOMO et la LUMO obtenus par la méthode HF pour la première et la deuxième sont respectivement : 9.30 eV et 8.89 eV. Cependant cette stabilité a été estimée par la méthode DFT (B3LYP) pour la première par 3.13 eV et 2.45 eV pour la seconde. La diminution de ce gap est due aux énergies totales calculées, où nous remarquons que cette dernière est assez élevée par la méthode DFT par rapport aux énergies calculées par la méthode HF.

b)- Optimisation de la géométrie

Les structures moléculaires optimisées pour les molécules Cis-C₁₀H₁₂ et Cis-C₁₂H₁₄ à l'aide des méthodes précédentes, aux niveaux 6-31G et 3-21G** sont en bonne accord avec les structures expérimentales (voir la figure IV-2).



La conformation Cis de la molécule $C_{12}H_{14}$



La conformation Cis de la molécule $C_{10}H_{12}$

Valeurs expérimentales : C=C : 1.35Å ; C-C : 1.46 Å ; C-H : 1.08 Å ; C=C-C : 122° ; H-C-H : 119.7° [4].

Figure IV-2 : Conformations cis de la molécule $C_{10}H_{12}$ et $C_{12}H_{14}$ optimisées par HF et DFT

Les résultats obtenus via l'optimisation des molécules sont regroupés dans les tableaux IV-2 et IV-3 ; qui nous donne les différentes distances et angles suivant les méthodes et bases appliquées avec une symétrie C_{2v} .

Paramètres géométriques	Molécule $C_{10} H_{12}$ (conformère cis)							
	HF (Ab-initio)				DFT (B3LYP)			
	6-31G		3-21G**		6-31G		3-21G**	
Distances (Å)	C1-C2	1.3292	C1-C2	1.3243	C1-C2	1.3485	C1-C2	1.3441
	C3-C4	1.3385	C3-C4	1.3325	C3-C4	1.3642	C3-C4	1.3590
	C2-C3	1.4612	C2-C3	1.4652	C2-C3	1.4519	C2-C3	1.4532
	C2-H17	1.0740	C2-H17	1.0707	C2-H17	1.0880	C2-H17	1.0831
Angles (°)	C1C2C3	123.37	C1C2C3	122.75	C1C2C3	123.62	C1C2C3	123.07
	C2C3C4	127.50	C2C3C4	127.25	C2C3C4	127.23	C2C3C4	126.84
	C2C1H20	121.85	C2C1H20	121.96	C2C1H20	121.58	C2C1H20	121.60
	H22C1H20	116.37	H22C1H20	116.39	H22C1H20	116.48	H22C1H20	116.62

Tableau IV-2 : Distances interatomiques et angles pour la conformation cis de la molécule $C_{10}H_{12}$ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Paramètres géométriques	Molécule C ₁₂ H ₁₄ (conformère cis)							
	HF (Ab-initio)				DFT (B3LYP)			
Distances (Å)	6-31G		3-21G**		6-31G		3-21G**	
	C1-C2	1.3292	C1-C2	1.324	C1-C2	1.3487	C1-C2	1.3462
	C3-C4	1.3390	C3-C4	1.332	C3-C4	1.3649	C3-C4	1.3641
	C2-C3	1.4613	C2-C3	1.465	C2-C3	1.4516	C2-C3	1.4517
	C2-H13	1.0740	C2-H13	1.0707	C2-H13	1.0880	C2-H13	1.0831
Angles (°)	C1C2C3	123.37	C1C2C3	122.74	C1C2C3	123.64	C1C2C3	123.62
	C2C3C4	127.50	C2C3C4	127.26	C2C3C4	127.24	C2C3C4	127.25
	C2C1H20	121.85	C2C1H20	121.46	C2C1H20	121.61	C2C1H20	121.57
	H18C1H20	116.37	H18C1H20	116.39	H18C1H20	116.47	H18C1H20	116.49

Tableau IV-3 : Distances interatomiques et angles de la conformation cis de la molécule C₁₂H₁₄ calculée par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

L'analyse des résultats du tableau IV-2 et IV-3 montrent que les distances et les angles sont presque identiques pour les deux molécules et en bonne corrélation avec les structures caractérisées par la diffraction des rayons X [4] ; avec une différence de distances calculées C=C, C-C, C-H de l'ordre de 0.0015, 0.0013, 0.002 Å respectivement. Les mêmes résultats peuvent être observés pour les angles, où la différence est comprise entre 1.50 et 5°.

c)- Analyse des charges de Mulliken

Le calcul d'optimisation effectué pour la conformation cis de la molécule C₁₀H₁₂ et C₁₂H₁₄, donne la distribution des charges nettes de Mulliken au niveau de la chaîne, nous remarquons que la charge (négative) obtenue par la méthode HF et DFT au niveau 6-31G est fortement localisée sur les atomes de carbone à cause de son électronégativité, ce qui conduit à un moment dipolaire important et une attraction entre C et H.(voir les tableaux IV-4 et IV-5).

Charges atomiques de Mulliken de la molécule cis-C₁₀H₁₂			
Méthode HF (Ab-intio)		Méthode DFT (B3LYP)	
6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
C ₁ -0.376540	C ₁ -0.207754	C ₁ -0.314381	C ₁ -0.200348
C ₂ -0.120910	C ₂ -0.198491	C ₂ -0.042479	C ₂ -0.146967
C ₃ -0.204297	C ₃ -0.124762	C ₃ -0.145085	C ₃ -0.099855
C ₄ -0.179383	C ₄ -0.156329	C ₄ -0.114159	C ₄ -0.121056
C ₅ -0.190009	C ₅ -0.144210	C ₅ -0.125455	C ₅ -0.113583
H ₁₁ 0.185408	H ₁₁ 0.143626	H ₁₁ 0.121081	H ₁₁ 0.112552
H ₁₄ 0.182100	H ₁₄ 0.142750	H ₁₄ 0.117990	H ₁₄ 0.111631
H ₁₅ 0.183406	H ₁₅ 0.142337	H ₁₅ 0.118916	H ₁₅ 0.111380
H ₁₇ 0.185376	H ₁₇ 0.142512	H ₁₇ 0.124996	H ₁₇ 0.112766
H ₂₀ 0.166692	H ₂₀ 0.125590	H ₂₀ 0.129549	H ₂₀ 0.113046
H ₂₂ 0.168157	H ₂₂ 0.134733	H ₂₂ 0.129049	H ₂₂ 0.120410

Tableau IV-4 : Charges atomiques de Mulliken de la conformation cis de la molécule C₁₀H₁₂ obtenus par les deux méthodes HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Charges atomiques de Mulliken de la molécule cis-C₁₂H₁₄			
Méthode HF (Ab-intio)		Méthode DFT (B3LYP)	
6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
C ₁ -0.376376	C ₁ -0.207452	C ₁ -0.314235	C ₁ -0.200349
C ₂ -0.120942	C ₂ -0.198772	C ₂ -0.042495	C ₂ -0.146968
C ₃ -0.204086	C ₃ -0.123991	C ₃ -0.144988	C ₃ -0.099861
C ₄ -0.178827	C ₄ -0.157125	C ₄ -0.113258	C ₄ -0.121056
C ₅ -0.191110	C ₅ -0.142597	C ₅ -0.127120	C ₅ -0.113583
C ₆ -0.185326	C ₆ -0.145781	C ₆ -0.119914	C ₆ -0.113567
H ₁₃ 0.185523	H ₁₃ 0.142666	H ₁₃ 0.125107	H ₁₃ 0.112632
H ₁₈ 0.168322	H ₁₈ 0.134969	H ₁₈ 0.129172	H ₁₈ 0.112556
H ₁₉ 0.166807	H ₁₉ 0.143705	H ₁₉ 0.129665	H ₁₉ 0.123156
H ₂₀ 0.166808	H ₂₀ 0.125754	H ₂₀ 0.129667	H ₂₀ 0.112748
H ₂₂ 0.183554	H ₂₂ 0.142956	H ₂₂ 0.118920	H ₂₂ 0.120414
H ₂₃ 0.168324	H ₂₃ 0.142664	H ₂₃ 0.129173	H ₂₃ 0.112515

Tableau IV-5 : Charges atomiques de Mulliken de la conformation cis de la molécule C₁₂H₁₄ obtenus par les deux méthodes HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

IV-1-1-2 Etude de la molécule C₁₀H₁₂ et C₁₂H₁₄ (conformation Trans).

a)- Etude de la stabilité

Le tableau IV-6 résume les résultats obtenus à travers les calculs effectués par la méthode HF et DFT ; l'énergie totale et l'écart énergétique (HOMO-LUMO) pour les molécules Trans-C₁₀H₁₂ et Trans-C₁₂H₁₄ aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

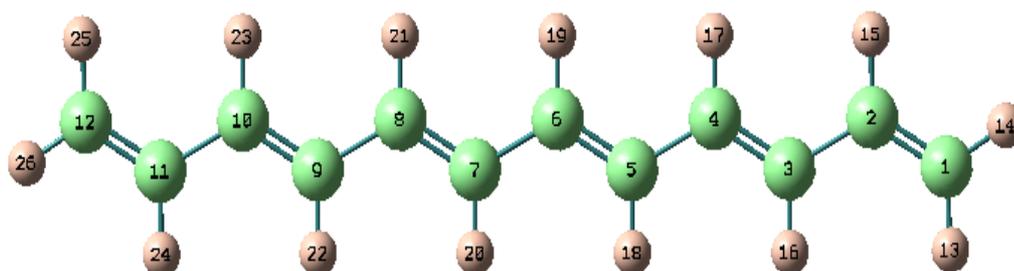
Conformation	Molécule	Méthode	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)		E_{TOTAL} (eV)	
			6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
Trans	C ₁₀ H ₁₂	HF	9.006	9.196	-10488.01	-10435.16
		DFT	3.319	3.401	-10561.02	-10506.81
	C ₁₂ H ₁₄	HF	8.571	8.734	-12579.45	-12515.78
		DFT	2.965	3.047	-12666.79	-12601.74

Tableau IV-6 : Energie totale E_{TOTAL} (eV), et $\Delta E_{\text{(HOMO-LUMO)}}$ de la conformation trans des molécules C₁₀H₁₂, C₁₂H₁₄ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

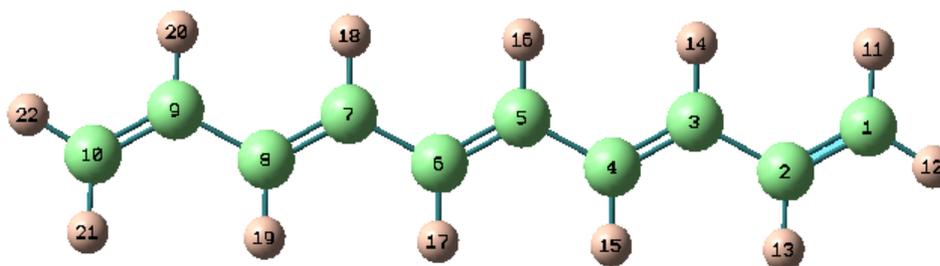
L'analyse des résultats du tableau IV-6 montre que la conformation trans pour les deux molécules est très stable énergétiquement par rapport à la conformation cis, Cette stabilité traduit par les valeurs obtenus de l'énergie totale E_{TOTAL} , l'augmentation de l'énergie de stabilité conduit à un écart énergétique HOMO-LUMO moins important. Nous remarquons alors que le gap obtenu par HF est de 9.0 eV pour la molécule C₁₀H₁₂, et de 8.57 eV pour C₁₂H₁₄.

b)- Optimisation de la géométrie

Les résultats obtenus à travers l'optimisation des molécules trans-C₁₀H₁₂ et trans-C₁₂H₁₄ aux niveaux 6-31G et 3-21G** sont représentés dans les tableaux IV-7 et IV-8. Les distances et les angles obtenus sont comparables à ceux obtenus expérimentalement (voir la figure IV-3).



La conformation trans de la molécule $C_{12}H_{14}$



La conformation trans de la molécule $C_{10}H_{12}$

Valeurs expérimentales : C=C : 1.35 Å; C-C : 1.46 Å; C-H : 1.08 Å; C=C-C : 122° ; H-C-H : 119.7° [4].

Figure IV-3 : Conformations Trans de la molécule $C_{10}H_{12}$ et $C_{12}H_{14}$ optimisées par HF et DFT

Paramètres géométriques	Molécule C ₁₀ H ₁₂ (conformère trans)							
	HF (Ab-initio)				DFT (B3LYP)			
Distances (Å)	6-31G		3-21G**		6-31G		3-21G**	
	C1-C2	1.3291	C1-C2	1.3242	C1-C2	1.3490	C1-C2	1.3447
	C3-C4	1.3361	C3-C4	1.3320	C3-C4	1.3618	C3-C4	1.3571
	C2-C3	1.4585	C2-C3	1.4626	C2-C3	1.483	C2-C3	1.4507
	C2-H15	1.0769	C2-H15	1.0757	C2-H15	1.0903	C2-H15	1.0932
Angles (°)	C1C2C3	124.50	C1C2C3	123.89	C1C2C3	124.63	C1C2C3	124.04
	C2C3C4	124.15	C2C3C4	123.56	C2C3C4	124.59	C2C3C4	124.10
	C2C1H13	121.83	C2C1H13	121.56	C2C1H13	121.86	C2C1H13	121.74
	H14C1H13	116.45	H14C1H13	116.52	H14C1H13	116.49	H14C1H13	116.65

Tableau IV-7 : Distances interatomiques et angles pour la conformation trans de la molécule C₁₀H₁₂ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Paramètres géométriques	Molécule C ₁₂ H ₁₄ (conformère trans)							
	HF (Ab-initio)				DFT (B3LYP)			
Distances (Å)	6-31G		3-21G**		6-31G		3-21G**	
	C1-C2	1.3291	C1-C2	1.3241	C1-C2	1.3488	C1-C2	1.3446
	C3-C4	1.3352	C3-C4	1.3300	C3-C4	1.3612	C3-C4	1.3566
	C2-C3	1.4587	C2-C3	1.4627	C2-C3	1.4488	C2-C3	1.4512
	C2-H13	1.0902	C2-H13	1.0853	C2-H13	1.0902	C2-H13	1.0852
Angles (°)	C1C2C3	124.49	C1C2C3	123.89	C1C2C3	124.63	C1C2C3	124.05
	C2C3C4	124.15	C2C3C4	123.72	C2C3C4	124.25	C2C3C4	123.77
	C2C1H11	121.71	C2C1H11	121.56	C2C1H11	121.86	C2C1H11	121.72
	H12C1H11	116.45	H12C1H11	116.15	H12C1H11	116.48	H12C1H11	116.60

Tableau IV-8 : Distances interatomiques et angles de la conformation trans de la molécule C₁₂H₁₄ calculée par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

L'analyse des paramètres géométriques obtenus au tableau IV-7 et IV-8 montre que le calcul réalisé au niveau 6-31G et 3-21G** donne presque les mêmes résultats, ces derniers sont proches aux résultats expérimentaux indiqués sur la figure IV-3, avec des différences d'ordre voisins à celles obtenues à la conformation Cis.

c) Analyse des charges de Mulliken

Pour la conformation trans, le calcul d'optimisation effectué sur les molécules C₁₀H₁₂ et C₁₂H₁₄ montre la distribution des charges nettes de Mulliken. Nous remarquons des valeurs proches de celles obtenues pour le conformère Cis. Une charge négative élevée localisée sur les carbones pour les deux molécules, seulement ces charges sont dans ce cas

Plus importantes en comparaison avec les charges de la conformation précédente, c'est la raison pour laquelle la conformation Trans est plus stable.

Les charges atomiques de Mulliken de la molécule trans-C₁₀H₁₂			
Méthode HF (Ab-intio)		Méthode DFT (B3LYP)	
6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
C ₁ -0.380636	C ₁ -0.217954	C ₁ -0.316651	C ₁ -0.207171
C ₂ -0.133468	C ₂ -0.178236	C ₂ -0.065762	C ₂ -0.134725
C ₃ -0.186545	C ₃ -0.142169	C ₃ -0.117538	C ₃ -0.108240
C ₄ -0.177887	C ₄ -0.132943	C ₄ -0.117859	C ₄ -0.103145
C ₅ -0.181924	C ₅ -0.136120	C ₅ -0.118294	C ₅ -0.104950
H ₁₁ 0.166748	H ₁₁ 0.133737	H ₁₁ 0.121106	H ₁₁ 0.110591
H ₁₂ 0.163805	H ₁₂ 0.124615	H ₁₂ 0.119309	H ₁₂ 0.105396
H ₁₃ 0.181801	H ₁₃ 0.140657	H ₁₃ 0.119992	H ₁₃ 0.105143
H ₁₄ 0.182196	H ₁₄ 0.136315	H ₁₄ 0.119931	H ₁₄ 0.105070
H ₁₅ 0.182949	H ₁₅ 0.136069	H ₁₅ 0.119931	H ₁₅ 0.105070
H ₁₆ 0.182961	H ₁₆ 0.136028	H ₁₆ 0.119992	H ₁₆ 0.105143

Tableau IV-9 : Charges atomiques de Mulliken de la conformation Trans de la molécule C₁₀H₁₂ obtenus par les deux méthodes HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Charges atomiques de Mulliken de la molécule tans-C₁₂H₁₄			
Méthode HF (Ab-intio)		Méthode DFT (B3LYP)	
6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
C ₁ -0.380613	C ₁ -0.217948	C ₁ -0.316678	C ₁ -0.207106
C ₂ -0.133525	C ₂ -0.178247	C ₂ -0.065866	C ₂ -0.134856
C ₃ -0.186646	C ₃ -0.142165	C ₃ -0.117608	C ₃ -0.108125
C ₄ -0.177755	C ₄ -0.132920	C ₄ -0.117905	C ₄ -0.103208
C ₅ -0.182581	C ₅ -0.136270	C ₅ -0.118627	C ₅ -0.105122
C ₆ -0.181383	C ₆ -0.135740	C ₆ -0.118786	C ₆ -0.104790
H ₁₃ 0.166714	H ₁₃ 0.140652	H ₁₃ 0.128371	H ₁₃ 0.112412
H ₁₄ 0.163816	H ₁₄ 0.133779	H ₁₄ 0.127358	H ₁₄ 0.105102
H ₁₅ 0.181678	H ₁₅ 0.124633	H ₁₅ 0.121053	H ₁₅ 0.105063
H ₁₆ 0.182098	H ₁₆ 0.136030	H ₁₆ 0.119265	H ₁₆ 0.105063
H ₁₇ 0.182782	H ₁₇ 0.136013	H ₁₇ 0.119890	H ₁₇ 0.105102
H ₁₈ 0.182800	H ₁₈ 0.136013	H ₁₈ 0.119852	H ₁₈ 0.112412
H ₁₉ 0.182617	H ₁₉ 0.136030	H ₁₉ 0.119681	H ₁₉ 0.119707

Tableau IV-10 : Charges atomiques de Mulliken de la conformation trans de la molécule C₁₂H₁₄ obtenus par les deux méthodes HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

IV-1-1-3 ETUDE DU (PA) SUBSTITUE PAR LES HALOGENES (BROME ET IODE)

Comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre, l'étude de la structure du polyacétylène est répartie en deux sections principales. La première concernant le PA non substitué et la seconde celles des molécules substituées par le brome et l'iode. Pour effectuer cette étude, nous avons choisi quelques structures parmi un grand ensemble des molécules traitées sur le plan théorique et expérimental. Nous nous intéressons donc à l'étude des molécules de type : $C_{10}H_6Br_6$, $C_{12}H_7Br_7$, $C_{10}H_6I_6$ et $C_{12}H_7I_7$.

IV-1-1-3-1 Etude des molécules $C_{10}H_6Br_6$ et $C_{10}H_7Br_7$ (conformation cis).

a)- Stabilité des molécules

Des calculs réalisés par les deux approches HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G** ont été effectués sur les deux molécules $C_{10}H_6Br_6$ et $C_{12}H_7Br_7$, où nous avons étudié la conformation cis pour chaque molécule. Les résultats obtenus dans le tableau IV-11 désignent l'énergie totale E_{TOTAL} et $\Delta E_{HOMO-LUMO}$.

Conformation	Molécule	Méthode	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ (eV)		E_{TOTAL} (eV)	
			6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
<u>Cis</u>	$C_{10}H_6Br_6$	HF	8.544	8.571	-429930.78	-428327.98
		DFT	2.884	3.182	-430297.15	-428685.86
	$C_{10}H_7Br_7$	HF	8.491	8.542	-430122.25	-428424.52
		DFT	2.348	2.557	-510113.58	-500477.39

Tableau IV-11 : Energie totale E_{TOTAL} (eV), et $\Delta E_{(HOMO-LUMO)}$ de la conformation cis des molécules $C_{10}H_6Br_6$ et $C_{12}H_7Br_7$ calculées avec le HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Les valeurs obtenues au tableau IV-11 montrent la stabilité relative des structures étudiées, cette stabilité est justifiée par l'écart de la HOMO et la LUMO observé, pour la molécule $C_{10}H_6Br_6$ l'écart énergétique est de l'ordre de 8.54 eV, les mêmes résultats peuvent être observés pour la molécule $C_{12}H_7Br_7$, où l'écart est presque identique, cependant l'écart obtenu par la méthode DFT varie entre 2.34 et 3.18 eV.

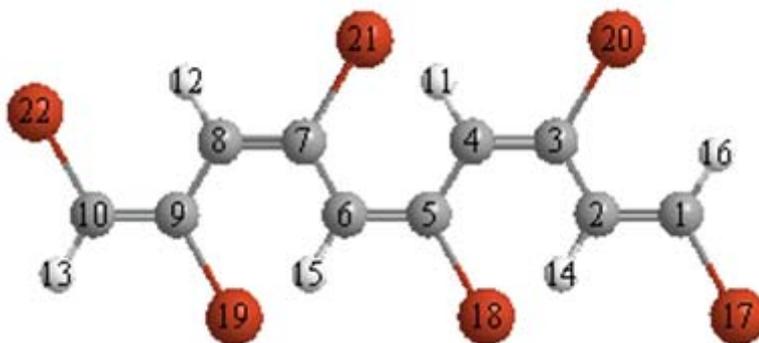
b)- Optimisation de la géométrie

Les géométries optimisées des deux molécules Cis- $C_{10}H_6Br_6$ et Cis- $C_{12}H_7Br_7$ à l'aide de la méthode HF et DFT (B3LYP) avec les bases 6-31G et 3-21G** sont en accord avec les

structures expérimentales caractérisées par la diffraction des rayons X [5]. Les distances moyennes des liaisons C=C, C-H et C-Br optimisées par la base 6-31G ou 3-21G** sont respectivement égales à 1.34 Å, 1.08 Å et 1.92 Å, elles sont comparables aux distances expérimentales qui sont de l'ordre de 1.34, 1.09, 1.96 Å respectivement. D'autre part, nous remarquons d'après ces différents calculs que la variation des distances est moins importante par rapport aux angles, cette variation conduit à une déformation notable au niveau de la chaîne.



La conformation Cis de la molécule $C_{12}H_7Br_7$



La conformation Cis de la molécule $C_{10}H_6Br_6$

Valeurs expérimentales : C=C : 1.34 Å ; C-C : 1.45 Å ; C-H : 1.09 Å ; C=C-Br : 1.96 Å ; C=C-C : 124° ; H-C-H : 116 ; C=C-Br : 121 [5].

Figure IV-4 : Conformations Cis de la molécule $C_{10}H_6Br_6$ et $C_{12}H_7Br_7$ optimisées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Paramètres géométriques	Molécule C ₁₀ H ₆ Br ₆ (conformère cis)							
	HF (Ab-initio)				DFT (B3LYP)			
	6-31G		3-21G**		6-31G		3-21G**	
Distances (Å)	C ₁ -C ₂	1.3200	C ₁ -C ₂	1.3187	C ₁ -C ₂	1.3417	C ₁ -C ₂	1.3409
	C ₃ -C ₄	1.3345	C ₃ -C ₄	1.3320	C ₃ -C ₄	1.3620	C ₃ -C ₄	1.3614
	C ₂ -C ₃	1.4545	C ₂ -C ₃	1.4632	C ₂ -C ₃	1.4408	C ₂ -C ₃	1.4395
	C ₁ -H ₁₆	1.0651	C ₁ -H ₁₆	1.0642	C ₁ -H ₁₆	1.0793	C ₁ -H ₁₆	1.0699
Angles (°)	C ₁ -Br ₁₇	1.9212	C ₁ -Br ₁₇	1.8925	C ₁ -Br ₁₇	1.9288	C ₁ -Br ₁₇	1.9280
	C ₃ -Br ₂₀	1.9630	C ₃ -Br ₂₀	1.9253	C ₃ -Br ₂₀	1.9802	C ₃ -Br ₂₀	1.9800
	C ₁ C ₂ C ₃	125.33	C ₁ C ₂ C ₃	124.53	C ₁ C ₂ C ₃	125.34	C ₁ C ₂ C ₃	125.32
	C ₂ C ₃ C ₄	131.63	C ₂ C ₃ C ₄	130.60	C ₂ C ₃ C ₄	131.47	C ₂ C ₃ C ₄	131.46
	C ₂ C ₁ H ₁₆	125.77	C ₂ C ₁ H ₁₆	125.20	C ₂ C ₁ H ₁₆	125.41	C ₂ C ₁ H ₁₆	125.36
	C ₃ H ₂ H ₁₄	115.57	C ₃ H ₂ H ₁₄	115.94	C ₃ H ₂ H ₁₄	119.44	C ₃ H ₂ H ₁₄	119.40
	C ₂ C ₃ Br ₁₇	120.59	C ₂ C ₃ Br ₁₇	121.34	C ₂ C ₃ Br ₁₇	120.61	C ₂ C ₃ Br ₁₇	120.61
	C ₂ C ₃ Br ₂₀	114.91	C ₂ C ₃ Br ₂₀	115.36	C ₂ C ₃ Br ₂₀	115.22	C ₂ C ₃ Br ₂₀	115.20

Tableau IV-12 : Distances interatomiques et angles de la conformation cis de la molécule C₁₀H₆Br₆ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Paramètres géométriques	Molécule C ₁₂ H ₇ Br ₇ (conformère cis)							
	HF (Ab-initio)				DFT (B3LYP)			
	6-31G		3-21G**		6-31G		3-21G**	
Distances (Å)	C ₁ -C ₂	1.3208	C ₁ -C ₂	1.3185	C ₁ -C ₂	1.3502	C ₁ -C ₂	1.3498
	C ₃ -C ₄	1.3344	C ₃ -C ₄	1.3322	C ₃ -C ₄	1.3645	C ₃ -C ₄	1.3638
	C ₂ -C ₃	1.4545	C ₂ -C ₃	1.4631	C ₂ -C ₃	1.4425	C ₂ -C ₃	1.4392
	C ₁ -H ₁₆	1.0650	C ₁ -H ₁₆	1.0641	C ₁ -H ₁₆	1.0821	C ₁ -H ₁₆	1.0801
Angles (°)	C ₁ -Br ₁₉	1.9210	C ₁ -Br ₁₉	1.9001	C ₁ -Br ₁₉	1.9310	C ₁ -Br ₁₉	1.9287
	C ₂ -Br ₂₀	1.9630	C ₂ -Br ₂₀	1.9250	C ₂ -Br ₂₀	1.9863	C ₂ -Br ₂₀	1.9804
	C ₁ C ₂ C ₃	125.32	C ₁ C ₂ C ₃	124.52	C ₁ C ₂ C ₃	125.37	C ₁ C ₂ C ₃	125.31
	C ₂ C ₃ C ₄	131.63	C ₂ C ₃ C ₄	130.58	C ₂ C ₃ C ₄	131.48	C ₂ C ₃ C ₄	131.46
	C ₂ C ₁ H ₁₆	125.74	C ₂ C ₁ H ₁₆	125.20	C ₂ C ₁ H ₁₆	125.48	C ₂ C ₁ H ₁₆	125.42
	C ₂ H ₃ H ₂₆	115.50	C ₂ H ₃ H ₂₆	115.91	C ₂ H ₃ H ₂₆	119.52	C ₂ H ₃ H ₂₆	119.48
	C ₃ C ₂ Br ₂₀	120.63	C ₃ C ₂ Br ₂₀	121.32	C ₃ C ₂ Br ₂₀	120.68	C ₃ C ₂ Br ₂₀	120.60
	C ₃ C ₄ Br ₂₁	114.93	C ₃ C ₄ Br ₂₁	115.36	C ₃ C ₄ Br ₂₁	115.34	C ₃ C ₄ Br ₂₁	115.24

Tableau IV-13 : Distances interatomiques et angles de la conformation cis de la molécule C₁₂H₇Br₇ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

c)- Analyse des charges de Mulliken

La distribution des charges d'après l'observation du tableau IV-14, montre que les atomes de carbones sont plus chargés négativement. Ainsi, la liaison C-Br résulte d'une donation électronique par l'atome du brome malgré son électronégativité élevée. Le facteur qui est mis en jeu dans ce cas est le rayon atomique de l'halogène (brome et iode). La distribution des charges au niveau d'une chaîne substituée par ces halogènes volumineux, montre qu'il existe une rétrodonation due à ces derniers, où les électrons de valences de l'halogène sont plus éloignés du noyau que le cas des électrons dans l'atome du carbone. Cette situation est traduite en premier lieu par une donation électronique des orbitales occupées du fragment C=C vers les orbitales acceptrices C-Br, suivi par une rétrodonation par ces derniers, vers les orbitales vacantes du même fragment.

Charges atomiques de Mulliken de la molécule cis-C₁₀H₆Br₆			
Méthode HF (Ab-initio)		Méthode DFT (B3LYP)	
6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
C ₁ -0.527208	C ₁ -0.147697	C ₁ -0.465328	C ₁ -0.11547
C ₂ 0.027377	C ₂ -0.157035	C ₂ 0.072146	C ₂ 0.05218
C ₃ -0.418475	C ₃ -0.111002	C ₃ -0.337028	C ₃ -0.10045
C ₄ -0.033198	C ₄ -0.090801	C ₄ -0.018382	C ₄ -0.08426
C ₅ -0.375691	C ₅ -0.143149	C ₅ -0.283214	C ₅ -0.14209
H ₁₁ 0.242746	H ₁₁ 0.217444	H ₁₁ 0.162994	H ₁₁ 0.1611
H ₁₄ 0.256634	H ₁₄ 0.210846	H ₁₄ 0.179046	H ₁₄ 0.14872
H ₁₆ 0.266379	H ₁₆ 0.205868	H ₁₆ 0.210562	H ₁₆ 0.15698
Br ₁₇ 0.110551	Br ₁₇ -0.012956	Br ₁₇ 0.121631	Br ₁₇ -0.01399
Br ₁₈ 0.148779	Br ₁₈ 0.000999	Br ₁₈ 0.124597	Br ₁₈ 0.00114
Br ₂₀ 0.131302	Br ₂₀ -0.012263	Br ₂₀ 0.114253	Br ₂₀ -0.01371

Tableau IV-14 : Charges atomiques de Mulliken de la conformation cis de la molécule C₁₀H₆Br₆ obtenus par la méthode HF et DFT (B3LYP) aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

IV-1-1-3-2 Etude des molécules C₁₀H₆Br₆ et C₁₀H₇Br₇ (conformation trans).

a)- Stabilité des molécules

Le tableau IV-15 présente les résultats obtenus des énergies totales et les écarts HOMO-LUMO des molécules trans- C₁₀H₆Br₆ et Trans- C₁₂H₇Br₇ calculées par les deux méthodes HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Conformation	Molécule	Méthode	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)		E_{TOTAL} (eV)	
			6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
Trans	C ₁₀ H ₆ Br ₆	HF	8.573	8.602	-429931.41	-428328.93
		DFT	3.304	3.374	-430297.85	-428686.22
	C ₁₀ H ₇ Br ₇	HF	8.519	8.571	-429932.10	-428329.61
		DFT	2.302	2.541	-510113.71	-500477.75

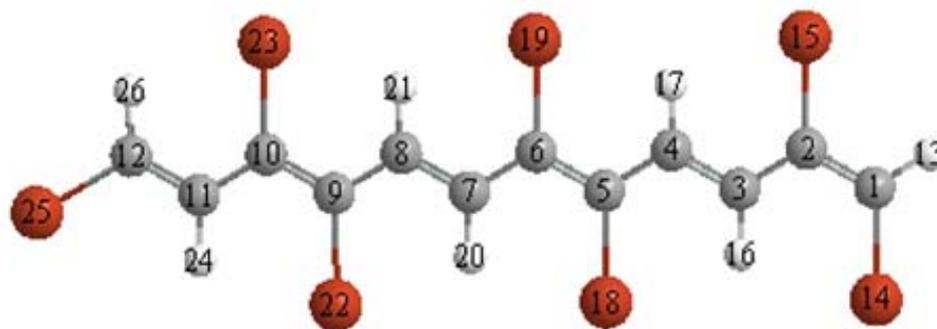
Tableau IV-15 : Energie totale E_{TOTAL} (eV), et $\Delta E_{\text{(HOMO-LUMO)}}$ de la conformation **Trans** des molécules C₁₀H₆Br₆ et C₁₂H₇Br₇ calculées avec le HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

D'après l'examen des résultats du tableau IV-15, nous pouvons constater que les énergies pour ces conformations sont conformément importantes, si nous les comparons à celles obtenus de la cis. Concernant C₁₀H₆Br₆ par exemple (calcul HF au niveau 6-31G) son énergie $E_{\text{TOTAL}} = -429931,60$ eV est un peu élevée par rapport à l'énergie de C₁₂H₇Br₇ où $E_{\text{TOT}} = -429932,10$ eV. La remarque peut se généraliser sur la plupart des calculs réalisés à ce niveau, soit par la méthode HF ou DFT.

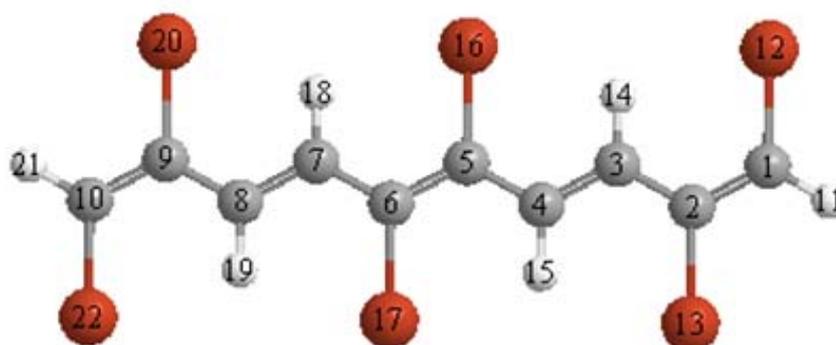
Pour l'écart HOMO-LUMO, nous ne remarquerons pas un grand changement pour cette conformation par rapport au précédente et il reste de l'ordre de 8.51 eV par le HF et de 2.3 à 3.3 eV par la méthode DFT.

b)- Optimisation de la géométrie

Les paramètres géométriques obtenus à travers les deux méthodes sont représentés dans les tableaux IV-16 et IV-17, ces derniers restent dans l'ensemble identiques et proches à ceux trouvés pour la conformation cis. D'autre part, ils sont comparables aux paramètres expérimentaux donnés dans les littératures.



La conformation Trans de la molécule $C_{12}H_7Br_7$



La conformation Trans de la molécule $C_{10}H_6Br_6$

Valeurs expérimentales : C=C : 1.34 Å ; C-C : 1.45 Å ; C-H : 1.09 Å ; C=C-Br : 1.96 Å ; C=C-C : 124° ;
H-C- H : 116 ; C=C-Br : 121 [5].

Figure IV-5 : Conformation trans de la molécule $C_{10}H_6Br_6$ et $C_{12}H_7Br_7$ optimisée par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Paramètres géométriques	Molécule C ₁₀ H ₆ Br ₆ (conformère trans)							
	HF (Ab-initio)				DFT (B3LYP)			
	6-31G		3-21G**		6-31G		3-21G**	
Distances (Å)	C ₁ -C ₂	1.3186	C ₁ -C ₂	1.3203	C ₁ -C ₂	1.3368	C ₁ -C ₂	1.3400
	C ₃ -C ₄	1.3300	C ₃ -C ₄	1.3252	C ₃ -C ₄	1.3325	C ₃ -C ₄	1.3401
	C ₂ -C ₃	1.4517	C ₂ -C ₃	1.4600	C ₂ -C ₃	1.4601	C ₂ -C ₃	1.4600
	C ₁ -H ₁₅	1.0653	C ₁ -H ₁₅	1.0647	C ₁ -H ₁₅	1.0774	C ₁ -H ₁₅	1.0785
Angles (°)	C ₁ -Br ₁₂	1.9244	C ₁ -Br ₁₂	1.8933	C ₁ -Br ₁₂	1.9122	C ₁ -Br ₁₂	1.9092
	C ₂ -Br ₁₈	1.9467	C ₂ -Br ₁₈	1.9157	C ₂ -Br ₁₈	1.9214	C ₂ -Br ₁₈	1.9120
	C ₁ C ₂ C ₃	126.64	C ₁ C ₂ C ₃	125.50	C ₁ C ₂ C ₃	126.66	C ₁ C ₂ C ₃	126.81
	C ₂ C ₃ C ₄	125.15	C ₂ C ₃ C ₄	124.62	C ₂ C ₃ C ₄	125.35	C ₂ C ₃ C ₄	126.08
	C ₂ C ₁ H ₁₅	124.68	C ₂ C ₁ H ₁₅	123.20	C ₂ C ₁ H ₁₅	124.67	C ₂ C ₁ H ₁₅	124.61
	C ₂ H ₃ H ₁₁	113.88	C ₂ H ₃ H ₁₁	114.31	C ₂ H ₃ H ₁₁	114.46	C ₂ H ₃ H ₁₁	114.42
	C ₂ C ₁ Br ₁₄	122.65	C ₂ C ₁ Br ₁₄	123.78	C ₂ C ₁ Br ₁₄	122.86	C ₂ C ₁ Br ₁₄	122.86
	C ₃ C ₂ Br ₁₈	115.63	C ₃ C ₂ Br ₁₈	116.21	C ₃ C ₂ Br ₁₈	115.81	C ₃ C ₂ Br ₁₈	115.82

Tableau IV-16 : Distances interatomiques et angles de la conformation trans de la molécule C₁₀H₆Br₆ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

Paramètres géométriques	Molécule C ₁₂ H ₇ Br ₇ (conformère trans)							
	HF (Ab-initio)				DFT (B3LYP)			
	6-31G		3-21G**		6-31G		3-21G**	
Distances (Å)	C ₁ -C ₂	1.3212	C ₁ -C ₂	1.3210	C ₁ -C ₂	1.33.69	C ₁ -C ₂	1.3412
	C ₃ -C ₄	1.3320	C ₃ -C ₄	1.3258	C ₃ -C ₄	1.3332	C ₃ -C ₄	1.3421
	C ₂ -C ₃	1.4541	C ₂ -C ₃	1.4603	C ₂ -C ₃	1.4600	C ₂ -C ₃	1.4603
	C ₁ -H ₁₃	1.0662	C ₁ -H ₁₃	1.0642	C ₁ -H ₁₃	1.0799	C ₁ -H ₁₃	1.0788
Angles (°)	C ₁ -Br ₁₄	1.9288	C ₁ -Br ₁₄	1.9002	C ₁ -Br ₁₄	1.9221	C ₁ -Br ₁₄	1.9110
	C ₂ -Br ₁₅	1.9502	C ₂ -Br ₁₅	1.9157	C ₂ -Br ₁₅	1.9218	C ₂ -Br ₁₅	1.9184
	C ₁ C ₂ C ₃	125.96	C ₁ C ₂ C ₃	125.52	C ₁ C ₂ C ₃	126.63	C ₁ C ₂ C ₃	126.64
	C ₂ C ₃ C ₄	125.19	C ₂ C ₃ C ₄	124.62	C ₂ C ₃ C ₄	125.39	C ₂ C ₃ C ₄	125.38
	C ₂ C ₁ H ₁₃	124.87	C ₂ C ₁ H ₁₃	123.62	C ₂ C ₁ H ₁₃	124.72	C ₂ C ₁ H ₁₃	124.65
	C ₂ C ₃ H ₁₄	113.87	C ₂ C ₃ H ₁₄	114.32	C ₂ C ₃ H ₁₄	114.42	C ₂ C ₃ H ₁₄	114.45
	C ₂ C ₁ Br ₁₄	122.71	C ₂ C ₁ Br ₁₄	123.74	C ₂ C ₁ Br ₁₄	122.86	C ₂ C ₁ Br ₁₄	122.84
	C ₃ C ₂ Br ₁₅	115.65	C ₃ C ₂ Br ₁₅	116.20	C ₃ C ₂ Br ₁₅	115.82	C ₃ C ₂ Br ₁₅	115.81

Tableau IV-17 : Distances interatomiques et angles de la conformation trans de la molécule C₁₂H₇Br₇ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

c) Analyse des charges de Mulliken

Pour la conformation trans, nous observons que la distribution des charges nettes de Mulliken au niveau de la chaîne est du même comportement que celle étudiée précédemment, seulement les charges du carbone dans la première sont les plus chargées négativement, un constat inverse peut être observé pour les charges du brome, Cette remarque a été confirmée par les deux méthodes (HF et DFT).

Charges atomiques de Mulliken de la molécule trans-C₁₀H₆Br₆			
Méthode HF (Ab-intio)		Méthode DFT (B3LYP)	
6-31G	3-21G**	6-31G	3-21G**
C ₁ -0.458253	C ₁ -0,1625	C ₁ -0.416622	C ₁ -0.143978
C ₂ -0.226730	C ₂ -0,1285	C ₂ -0.160050	C ₂ -0.082707
C ₃ -0.146941	C ₃ -0,1355	C ₃ -0.088250	C ₃ -0.104911
C ₄ -0.144087	C ₄ -0,1342	C ₄ -0.089881	C ₄ -0.102196
C ₅ -0.300904	C ₅ -0,0695	C ₅ -0.250264	C ₅ -0.067031
H ₁₁ 0.260553	H ₁₁ 0,1745	H ₁₁ 0.207522	H ₁₁ 0.160452
H ₁₄ 0.264618	H ₁₄ 0,1625	H ₁₄ 0.185421	H ₁₄ 0.159187
H ₁₅ 0.266226	H ₁₅ 0,1765	H ₁₅ 0.186505	H ₁₅ 0.168454
Br ₁₂ 0.138834	Br ₁₂ -0,0019	Br ₁₂ 0.136081	Br ₁₂ -0.001739
Br ₁₃ 0.165286	Br ₁₃ 0,0013	Br ₁₃ 0.134912	Br ₁₃ 0.001413
Br ₁₈ 0.181394	Br ₁₈ 0,0119	Br ₁₈ 0.154628	Br ₁₈ 0.010536

Tableau IV-18 : Charges atomiques de Mulliken de la conformation trans de la molécule C₁₀H₆Br₆ obtenus par la méthode HF et DFT (B3LYP) aux niveaux 6-31G et 3-21G**.

IV-1-1-3-2 Etude de la molécule C₁₀H₆I₆ et C₁₀H₇I₇ (conformation cis et trans).

a)- Stabilité des molécules

Des calculs ont été effectués sur les molécules C₁₀H₆I₆ et C₁₂H₇I₇ avec les méthodes HF et DFT au niveau 3-21G**. Les résultats obtenus pour les deux conformations cis et trans pour la molécule C₁₀H₆I₆ sont présentés dans Le tableau IV-19, et qui nous illustre les paramètres de stabilité de la molécule C₁₀H₆I₆, ces ordres de stabilité sont les mêmes pour la molécule C₁₂H₇I₇.

Molécule	Conformations	Méthode	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	E_{TOTAL} (eV)
			3-21G**	3-21G**
C ₁₀ H ₆ I ₆	cis	HF	0.16	-1134857.26
		DFT	0.13	-1135371.80
	trans	HF	0.19	-1134858.54
		DFT	0.11	-1135372.42

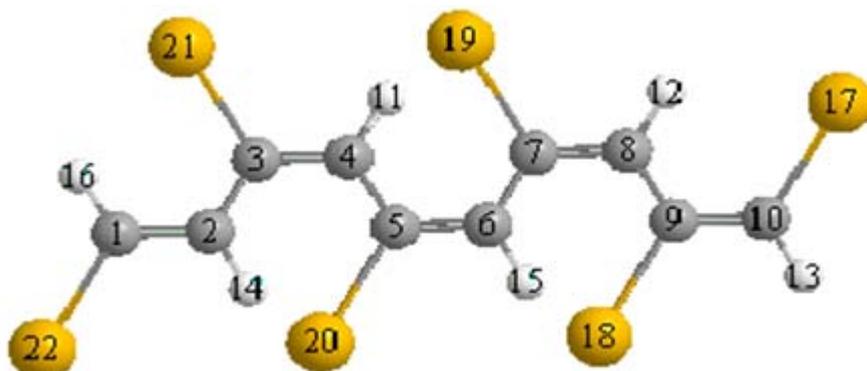
Tableau IV-19 : Energie totale E_{TOTAL} (eV), et $\Delta E_{\text{(HOMO-LUMO)}}$ de la molécule C₁₀H₆I₆ (conformation cis et trans) calculées avec la méthode HF et DFT au niveau 3-21G**.

Vu les résultats indiqués dans le tableau IV-19, montrant que la stabilité est très élevée pour la molécule du polyacétylène partiellement substituée par l'iode, cette remarque illustrée d'après les énergies totales pour les deux conformations, où l'énergie est limitée entre $-1134,85 \cdot 10^3$ eV et $-1135,37 \cdot 10^3$ eV pour la conformation cis et trans.

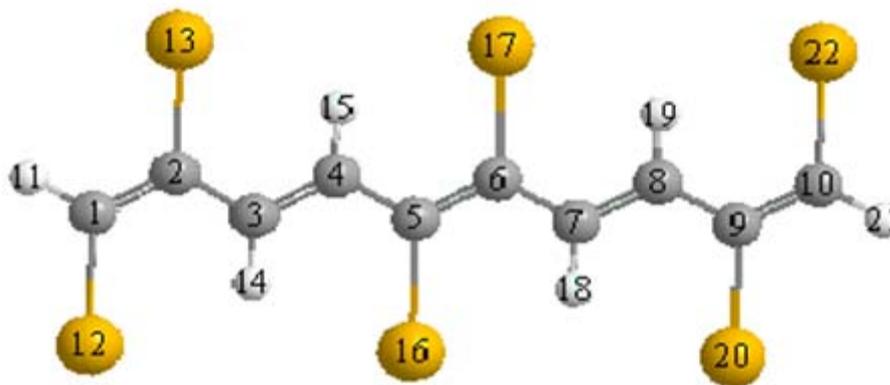
D'autre part, on remarque que la barrière énergétique HOMO-LUMO est extrêmement faible, où le gap énergétique est comprise entre 0.11 et 0.79 eV, cette diminution est due à l'électronégativité basse de l'iode d'une part, et le recouvrement des orbitales atomiques de l'atome d'iode, d'autre part.

b)- Optimisation de la géométrie des deux conformères

Prenons la molécule C₁₀H₆I₆ comme exemple pour cette étude, où nous avons réalisé un calcul HF et DFT sur la conformation cis et trans. Les résultats obtenus des distances et angles sont regroupés dans le tableau IV-20.



La conformation Cis de la molécule C₁₀H₆I₆



La conformation Trans de la molécule $C_{10}H_6I_6$

Valeurs expérimentales : C=C : 1.36 Å ; C-C : 1.44 Å ; C-H : 1.09 Å ; C=C-I : 2.20 Å ; C=C-C : 125° ; H-C-H : 120° ; C=C-Br : 122 [6].

Figure IV-6 : Conformation cis et trans de la molécule $C_{10}H_6I_6$ optimisée par la méthode HF et DFT au niveau 3-21G**.

Paramètres géométriques	Distances et angles pour le cis et trans de La molécule $C_{10}H_6I_6$							
	HF/ 3-21G**				DFT(B3LYP) / 3-21G**			
Distances (Å)	cis		trans		cis		trans	
	C ₁ -C ₂	1.3199	C ₁ -C ₂	1.3218	C ₁ -C ₂	1.3413	C ₁ -C ₂	1.3425
	C ₃ -C ₄	1.3348	C ₃ -C ₄	1.3257	C ₃ -C ₄	1.3615	C ₃ -C ₄	1.3618
	C ₂ -C ₃	1.4660	C ₂ -C ₃	1.4639	C ₂ -C ₃	1.4486	C ₂ -C ₃	1.4512
	C ₁ -H ₁₆	1.0655	C ₁ -H ₁₁	1.0654	C ₁ -H ₁₆	1.0780	C ₁ -H ₁₁	1.0795
	C ₁ -I ₂₂	2.1229	C ₁ -I ₂₂	2.1311	C ₁ -I ₂₂	2.1234	C ₁ -I ₂₂	2.1352
	C ₃ -I ₂₁	2.1625	C ₂ -I ₂₁	2.1529	C ₃ -I ₂₁	2.1735	C ₂ -I ₂₁	2.1654
Angles (°)	C ₁ C ₂ C ₃	125.70	C ₁ C ₂ C ₃	125.47	C ₁ C ₂ C ₃	125.67	C ₁ C ₂ C ₃	125.50
	C ₂ C ₃ C ₄	129.68	C ₂ C ₃ C ₄	125.63	C ₂ C ₃ C ₄	129.54	C ₂ C ₃ C ₄	125.72
	C ₂ C ₁ H ₁₆	124.86	C ₂ C ₁ H ₁₁	122.99	C ₂ C ₁ H ₁₆	124.01	C ₂ C ₁ H ₁₁	122.98
	C ₁ C ₂ H ₁₄	118.96	C ₂ C ₃ H ₁₆	113.66	C ₁ C ₂ H ₁₄	119.26	C ₂ C ₃ H ₁₆	113.61
	C ₂ C ₁ I ₂₂	122.23	C ₂ C ₁ I ₂₂	125.70	C ₂ C ₁ I ₂₂	122.60	C ₂ C ₁ I ₂₂	125.76
	C ₂ C ₃ I ₂₁	116.31	C ₃ C ₂ I ₂₁	119.15	C ₂ C ₃ I ₂₁	116.50	C ₃ C ₂ I ₂₁	119.17

Tableau IV-20 : Distances interatomiques et angles de la conformation cis et trans de la molécule $C_{10}H_6I_6$ calculée par la méthode HF et DFT aux niveaux 3-21G**.

L'analyse des résultats obtenus montrent que les liaisons C=C, C-C, C-I, C-H sont en bon accord avec l'expérience, où les distances expérimentales correspondantes sont 1,36, 1,44, 2,20, 1,09 Å [6], avec une erreur de 0.015, 0.004, 0.02, 0.001 respectivement.

c) Analyse des charges de Mulliken

L'analyse des charges concernant le PA substituée par l'iode est un peu différente, les résultats obtenus dans le tableau IV-21 montrent d'une part que la rétrodonation du fragment C-I est forte par rapport au C-Br, et la charge localisée sur ces atomes augmente. D'autre part, les charges localisées sur les carbones dans le cas de PA substitué par l'iode représente le double par rapport au PA substitué par le brome, ce qui explique l'influence de la taille de substituant sur la distribution de charges.

Les charges atomiques de Mulliken pour la conformation cis et trans			
METHODE HF / 3-21G**		METHODE DFT (B3LYP) / 3-21G**	
cis-C10H6I6	trans-C10H6I6	cis-C10H6I6	trans-C10H6I6
C ₁ -0.300606	C ₁ -0.267650	C ₁ -0.261387	C ₁ -0.256404
C ₂ -0.143528	C ₂ -0.143592	C ₂ -0.134536	C ₂ -0.198142
C ₃ -0.262438	C ₃ -0.125204	C ₃ -0.191104	C ₃ -0.122831
C ₄ -0.076346	C ₄ -0.230492	C ₄ -0.096790	C ₄ -0.104083
C ₅ -0.291669	C ₅ -0.230492	C ₅ -0.214282	C ₅ -0.192645
H ₁₁ 0.201803	H ₁₁ 0.207331	H ₁₁ 0.178573	H ₁₁ 0.181811
H ₁₄ 0.206054	H ₁₄ 0.207329	H ₁₄ 0.174437	H ₁₃ 0.168202
H ₁₆ 0.202846	H ₁₅ 0.203013	H ₁₆ 0.175508	H ₁₄ 0.168301
I ₂₀ 0.139347	I ₁₂ 0.158867	I ₂₀ 0.109263	I ₁₂ 0.134058
I ₂₁ 0.115320	I ₁₃ 0.144373	I ₂₁ 0.092327	I ₁₃ 0.114962
I ₂₂ 0.092095	I ₁₆ 0.114396	I ₂₂ 0.096661	I ₁₆ 0.106770

Tableau IV-21 : Charges atomiques de Mulliken de la conformation cis et trans de la molécule C₁₀H₆I₆ obtenus par la méthode HF et DFT au niveau 3-21G**.

PARTIE II

IV-2-1 Profils réactionnels en phase gazeuse des réactions d'isomérisation

Cis-Trans du polyacétylène et calcul de l'énergie d'activation (E_a).

IV-2-1-1 Cas de la molécule C₁₀H₁₂.

Au début de cette partie, nous avons étudié la réaction d'isomérisation cis-trans du polyacétylène non substitué. Cette étude a permis de présupposer l'existence d'un changement de la géométrie, dû aux rotations produites de la paire d'atomes C=C au niveau de la chaîne moléculaire, où la conformation Cis passe par une série de rotations pour devenir finalement

une autre conformation trans. L'objectif sera donc de rechercher l'un des produits intermédiaires existant lors de la réaction d'isomérisation cis-trans.

Le mécanisme de la réaction d'isomérisation proposée [7] est présenté dans la figure IV-7 qui illustre les différents changements possibles de ce passage.

Remarque :

Tous les calculs effectués dans cette partie sont réalisés avec le logiciel hyperchem, où les paramètres obtenus sont d'un ordre plus proche à ceux obtenus avec le logiciel gaussian 03W.

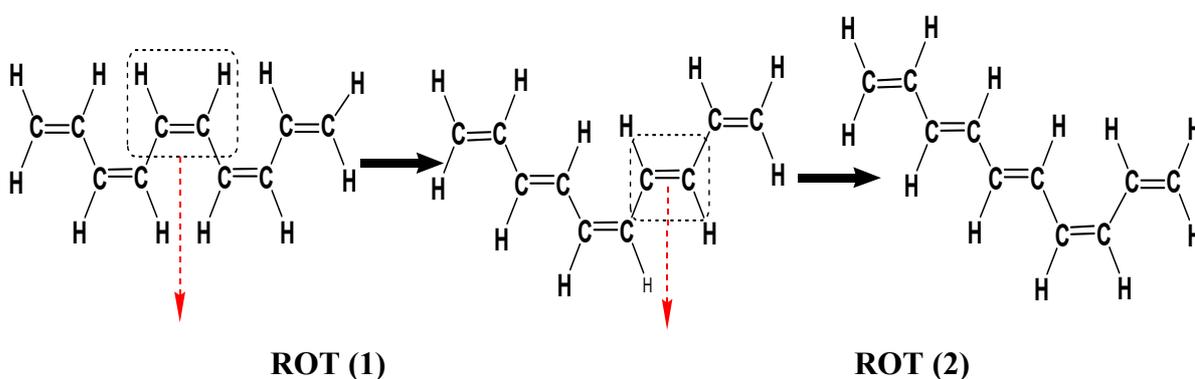
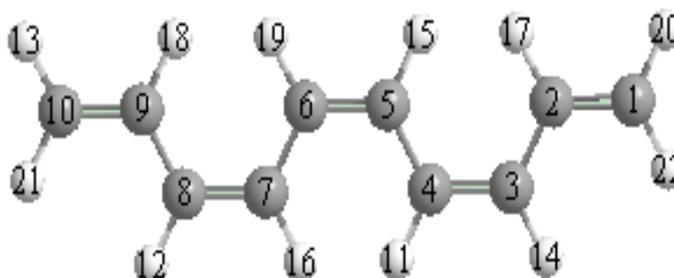


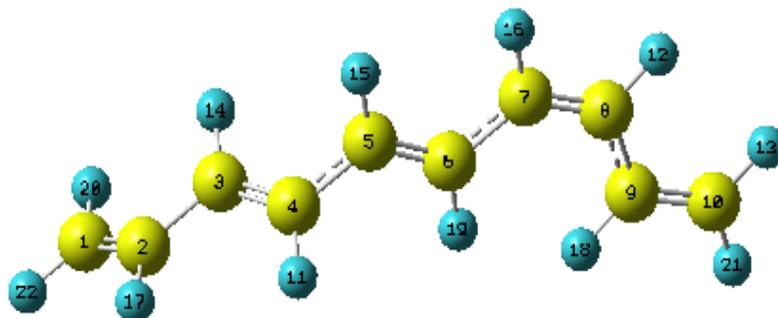
Figure IV-7 : Mécanisme réactionnel de l'isomérisation du polyacétylène

Profil réactionnel de la réaction d'isomérisation.

Etat initiale de la molécule C₁₀H₁₂ (conformère cis)



Etat intermédiaire de la molécule C₁₀H₁₂



Etat finale de La molécule C₁₀H₁₂ (conformère trans)

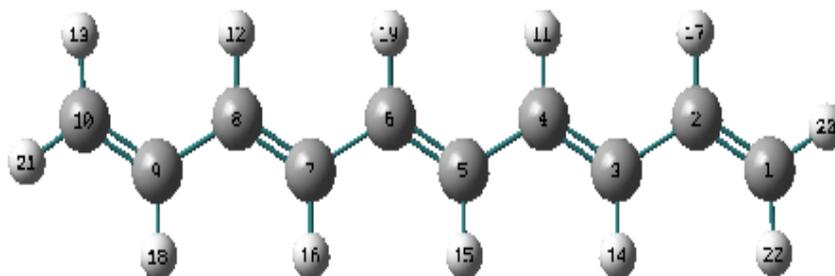


Figure IV-8 : Différents états de la réaction d'isomérisation de PA non substitué

L'examen du tableau IV-22 montre les principaux paramètres géométriques obtenus lors de la réaction d'isomérisation cis-trans de la molécule C₁₀H₁₂. L'énergie totale du produit intermédiaire obtenu (voir la figure IV-8) est de l'ordre de -10487.05 eV, ce qui correspond à une énergie d'activation de 0.87 eV (23.67 kcal/mol).

Avec la même méthode HF et niveau, une géométrie très proche a été obtenue pour le produit intermédiaire lors de la réaction d'isomérisation pour la molécule C₁₂H₁₄, L'énergie totale correspondante est de 0.93 eV (25.30 kcal/mol), voir la figure IV-9 qui montre les différentes valeurs de l'énergie d'activation obtenus par la méthode HF et DFT au niveau 6-31G et qui peut être comparé à ceux obtenus par Ito [8], Montaner [9], Bernier [10,11].

Paramètres de géométrie		Etat initial	Etat de transition	Etat final
Les angles diédres	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	180	<u>-154.21</u>	180
	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	180	<u>-108.22</u>	180
	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	180	<u>-178.15</u>	180
	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	180	<u>178.15</u>	180
Les angles	C ₁ C ₂ C ₃	123.6	<u>123.05</u>	124.25
	C ₂ C ₃ C ₄	127.2	<u>126.18</u>	124.25
	C ₄ C ₅ C ₆	126.4	<u>122.60</u>	124.57
Les distances	C ₅ -C ₆	1.367	<u>1.347</u>	1.361
	C ₁₀ H ₂₁	1.084	<u>1.097</u>	1.09
Energie totale (eV)		-10487.92	-10487.05	-10488.01
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)		9.301	9.305	9.006

Tableau IV-22 : Paramètres géométriques principaux de la réaction d'isomérisation cis-trans du PA non substitué (molécule C₁₀H₁₂) calculé par la méthode HF/6-31G.

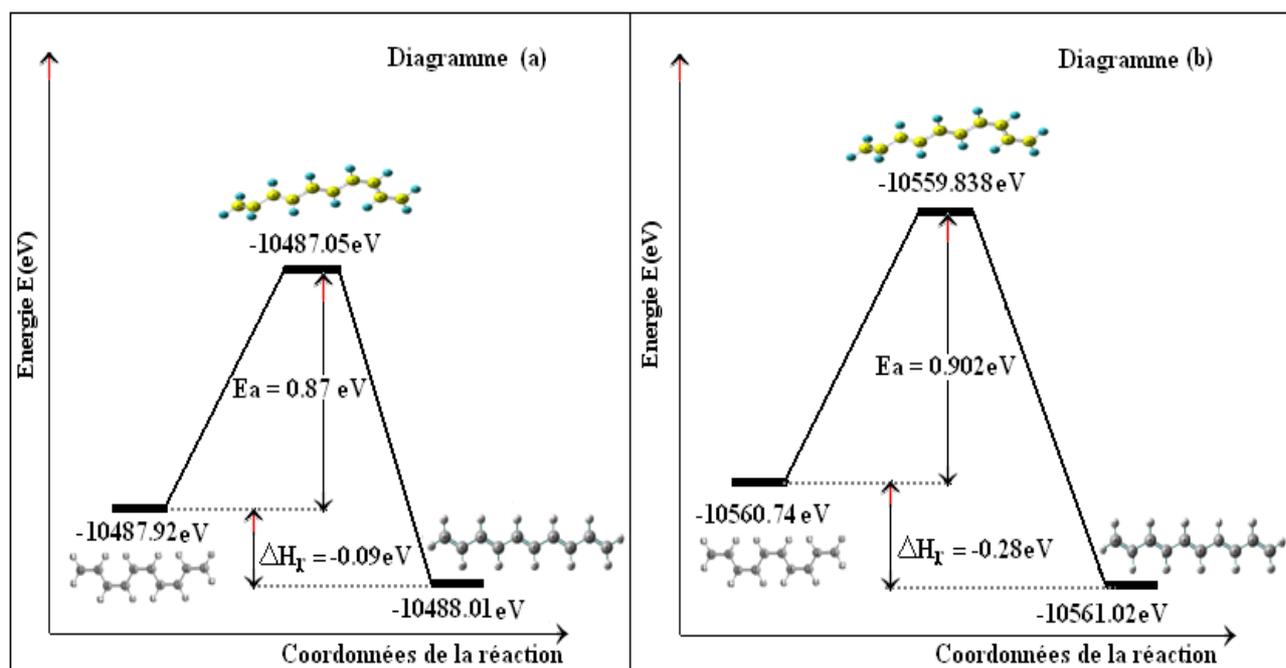


Figure IV-9 : Diagrammes d'énergies E (eV) en fonction de coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule C₁₀H₁₂ ((a) : méthode HF/6-31G, (b) : méthode DFT/6-31G).

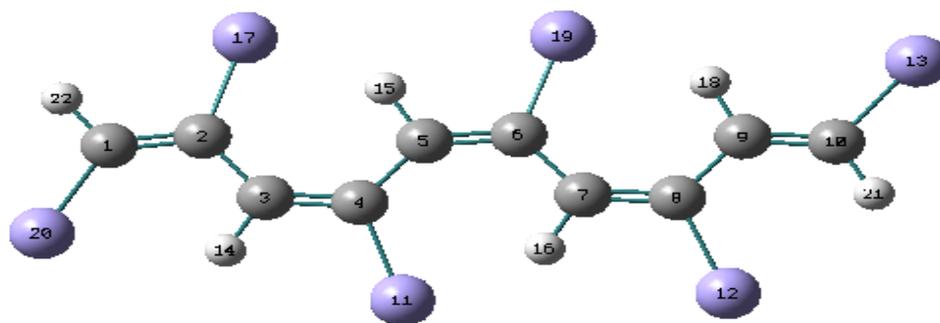
IV-2-1-2 Cas de la molécule $C_{10}H_6Br_6$.

Pour le polyacétylène substitué (cas de la molécule $C_{10}H_6Br_6$), la réaction d'isomérisation cis-trans reste ambiguë car il existe beaucoup de facteurs qui influent sur la géométrie de la molécule et qu'on ne peut pas les expliquer par ces méthodes.

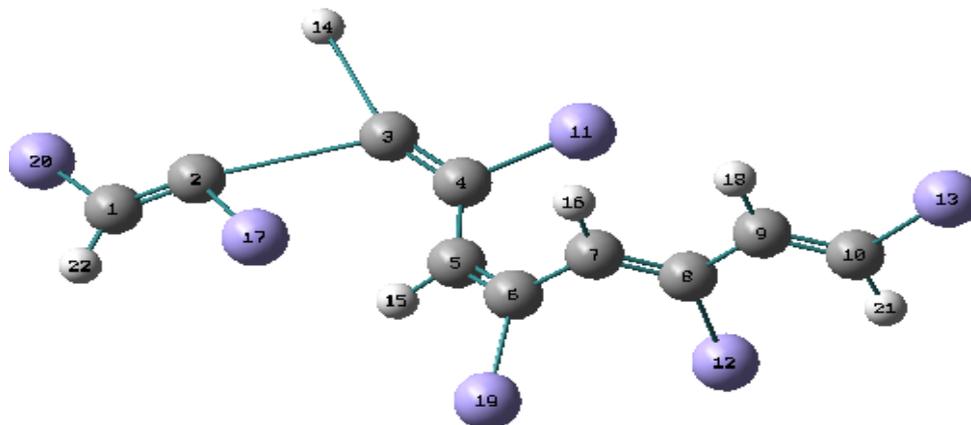
D'autre part, l'objectif de partie effectuée par les méthodes HF et DFT est obtenir un mécanisme explique l'évolution de cette réaction, fondé sur les changements géométriques citée précédemment (angles et angles diédres). Le gap énergétique qui représente l'énergie d'activation dans ce cas est plus important, cette énergie élevée a été vérifiée pour le PA substitué avec les halogènes volumineux, où le gêne stérique et l'interaction halogène-halogène joue un rôle très important pour cette évolution.

Profil réactionnel de la réaction d'isomérisation

Etat initial de la molécule $C_{10}H_6Br_6$ (conformère cis)



Etat intermédiaire de la molécule $C_{10}H_6Br_6$



Etat final de la molécule C₁₀H₆Br₆

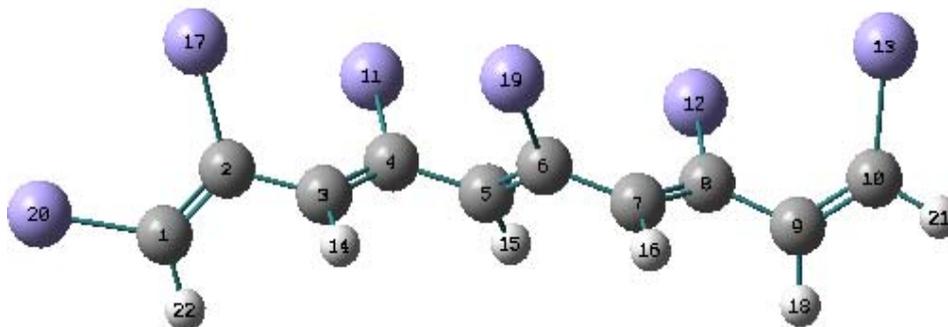


Figure IV-10 : Différents états de la réaction d'isomérisation de PA substitué par le brome.

Distances Å	E _I	E _T	E _F	Angles °	E _I	E _T	E _F	Angles Diédre °	E _I	E _T	E _F
C ₁ -C ₂	1.348	1.328	1.339	C ₁ C ₂ C ₃	121.79	167.41	120.9	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	180	-62.93	111.98
C ₂ -C ₃	1.447	2.806	1.456	C ₂ C ₃ C ₄	133.09	129.98	125.5	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	00	-14.642	-178.15
C ₃ -C ₄	1.353	1.337	1.341	C ₃ C ₄ C ₅	124.87	127.69	122.1	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	180	-146.85	-74.090
C ₄ -C ₅	1.441	1.445	1.456	C ₄ C ₅ C ₆	133.64	128.02	125.8	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	00	-00.195	178.42
C ₅ -C ₆	1.353	1.342	1.341	C ₅ C ₆ C ₇	125.64	126.27	122.1	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	180	-113.34	69.031
C ₆ -C ₇	1.441	1.451	1.456	C ₆ C ₇ C ₈	132.78	125.25	126.0	C ₆ C ₇ C ₈ C ₉	00	-177.13	-179.17
C ₇ -C ₈	1.349	1.348	1.342	C ₇ C ₈ C ₉	127.28	119.96	120.7	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	180	172.81	-112.56
C ₈ -C ₉	1.445	1.454	1.458	C ₈ C ₉ C ₁₀	125.69	125.17	126.0	H ₂₂ C ₁ C ₂ Br ₁₇	00	-1.7159	-179.59
C ₉ -C ₁₀	1.337	1.337	1.334	C ₂ C ₁ Br ₂₀	127.61	128.35	125.7	H ₁₄ C ₃ C ₄ Br ₁₁	00	21.176	179.64
C ₁ -H ₂₂	1.102	1.100	1.100	C ₁ C ₂ Br ₁₇	114.96	123.59	122.6	H ₁₅ C ₅ C ₆ Br ₁₉	00	-02.315	178.87
C ₃ -H ₁₄	1.116	2.462	1.106	C ₃ C ₄ Br ₁₁	113.50	111.21	123.5	H ₁₄ C ₃ C ₂ Br ₁₇	180	-165.24	110.03
C ₅ -H ₁₅	1.120	1.109	1.107	C ₅ C ₆ Br ₁₉	113.29	119.26	123.8	Br ₁₂ C ₈ C ₇ C ₆	180	03.432	-0.5337
C ₇ -H ₁₆	1.119	1.107	1.107	C ₇ C ₈ Br ₁₂	115.50	121.61	123.7	Br ₁₁ C ₄ C ₅ H ₁₅	180	-144.11	-71.040
C ₁₀ -H ₂₁	1.098	1.109	1.099	C ₂ C ₁ H ₂₂	121.41	123.79	120.9	Br ₁₃ C ₁₀ C ₉ C ₈	180	-179.21	0.3669
C ₁ -Br ₂₀	1.853	1.854	1.845	C ₂ C ₃ H ₁₄	110.84	73.570	114.5	H ₁₆ C ₇ C ₆ C ₅	00	68.280	-112.21
C ₂ -Br ₁₇	1.887	1.892	1.871	C ₄ C ₅ H ₁₅	110.52	113.34	114.4	H ₁₄ C ₃ C ₄ C ₅	180	-156.25	1.9095
C ₆ -Br ₁₉	1.898	1.887	1.877	C ₆ C ₇ H ₁₆	110.99	114.71	114.4	H ₁₅ C ₅ C ₄ C ₃	00	33.086	106.89
C ₄ -Br ₁₁	1.896	1.885	1.874	C ₈ C ₉ H ₁₈	114.84	114.17	114.3	H ₂₂ C ₁ C ₂ C ₃	180	87.911	-1.6042

Tableau IV-23 : Paramètres géométriques principaux de la réaction d'isomérisation cis-trans du PA substitué par le brome (molécule C₁₀H₆Br₆) calculés par la méthode HF/6-31G.

Les énergies totales obtenues d'après le calcul HF et DFT sont regroupées dans les tableaux IV-24 et IV-25 avec les énergies d'activation correspondantes sont : 1.405eV et 1.410eV respectivement.

METHODE HF/6-31G			
	Etat initiale E_I	Etat de transition E_T	Etat finale E_F
Energie totale (eV)	-429930.78	-429929.37	-429931,35
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	8.544	8.518	8.573
Energie d'activatio (eV)	1.410		

Tableau IV-24 : Energies totales et les gaps énérgitiques de différents états de la réaction (méthode HF/6-31G).

METHODE DFT (B3LYP)/6-31G			
	Etat initiale E_I	Etat de transition E_T	Etat finale E_F
Energie totale (eV)	-430297.15	-430295.74	-430297,74
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	2.884	2.704	3.304
Energie d'activatio (eV)	1.405		

Tableau IV-25 : Energies totales et les gaps énérgitiques de différents états de la réaction d'isomérisation (méthode DFT/6-31G).

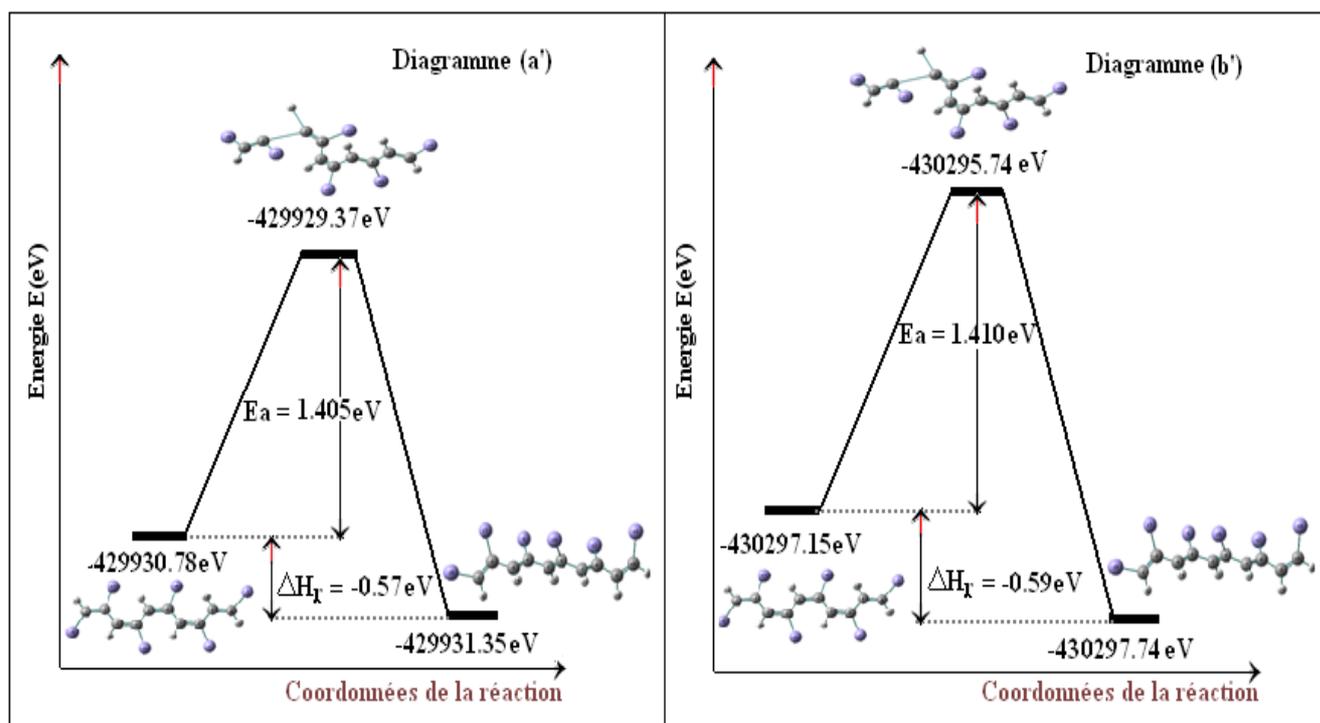
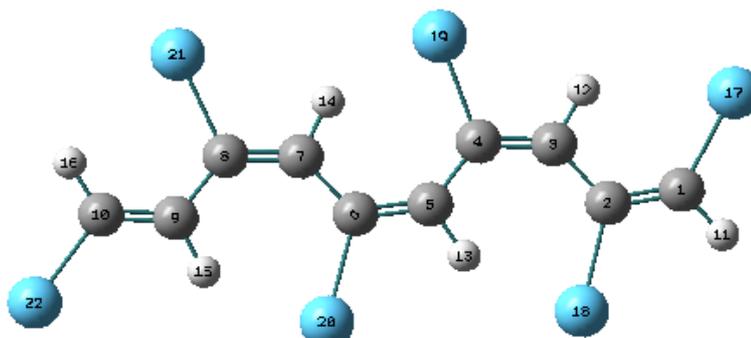


Figure IV-11 : Diagrammes d'énergies $E(\text{eV})$ en fonction de coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Br}_6$ ((a') : méthode HF/6-31G, (b') : méthode DFT/6-31G).

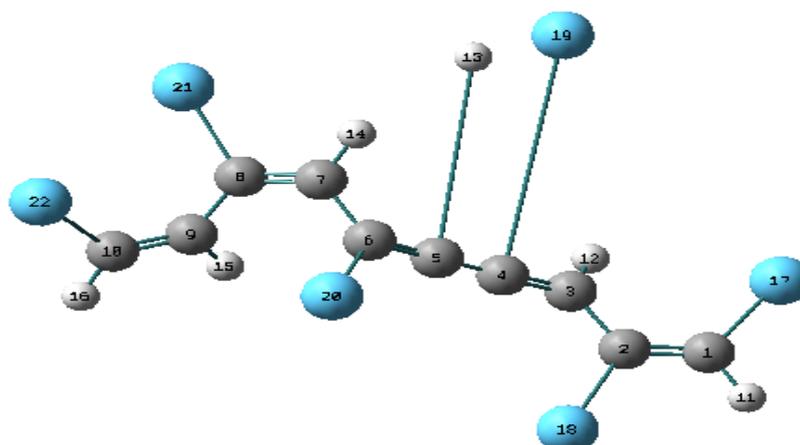
VI-2-1-3 Cas de la molécule C₁₀H₆I₆.

Profil réactionnel de la réaction d'isomérisation

Etat initial de la molécule C₁₀H₆I₆ (conformère cis)



Etat intermédiaire de la molécule C₁₀H₆I₆



Etat final de la molécule C₁₀H₆I₆

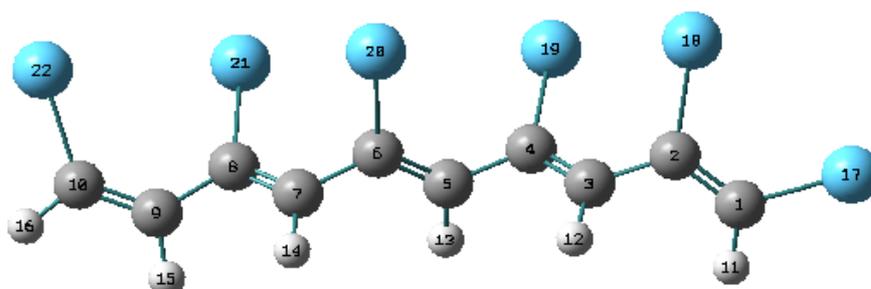


Figure IV-12 : Différents états de la réaction d'isomérisation de PA substitué par l'iode

D'après le tableau IV-26, la structure géométrique de la molécule C₁₀H₆I₆ a subi un changement complet, où la molécule précédente passe à une structure plane dans l'état initial à une autre structure non plane et différente. Ces changements sont dus aux plusieurs rotations de la liaison C=C. Les angles et angles diédres obtenus d'après le tableau ci-dessus montrent cette variation détaillée.

Distances Å°	E _I	E _T	E _F	Angles °	E _I	E _T	E _F	Angles Diédre °	E _I	E _T	E _F
C ₁ -C ₂	1.341	1.335	1.334	C ₁ C ₂ C ₃	121.48	123.81	121.3	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	180	-152.64	-126.7
C ₂ -C ₃	1.447	1.449	1.453	C ₂ C ₃ C ₄	133.81	124.84	126.0	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	00	165.62	178.15
C ₃ -C ₄	1.351	1.311	1.340	C ₃ C ₄ C ₅	124.78	177.99	121.2	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	180	-151.17	108.51
C ₄ -C ₅	1.439	1.261	1.454	C ₄ C ₅ C ₆	134.30	179.35	125.5	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	00	163.01	-179.02
C ₅ -C ₆	1.351	1.307	1.339	C ₅ C ₆ C ₇	125.51	122.96	121.3	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	180	109.17	-110.72
C ₆ -C ₇	1.438	1.454	1.453	C ₆ C ₇ C ₈	133.46	125.27	125.6	C ₆ C ₇ C ₈ C ₉	00	-01.501	179.49
C ₇ -C ₈	1.346	1.341	1.342	C ₇ C ₈ C ₉	127.77	123.79	120.3	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	180	123.91	137.53
C ₈ -C ₉	1.443	1.451	1.452	C ₈ C ₉ C ₁₀	125.60	126.12	127.1	I ₁₈ C ₂ C ₁ H ₁₀	00	00.106	179.45
C ₉ -C ₁₀	1.335	1.332	1.332	I ₁₇ C ₁ H ₁₁	113.71	111.63	113.8	I ₁₉ C ₄ C ₃ H ₁₂	00	-32.092	-179.35
C ₁ -H ₁₁	1.100	1.100	1.099	C ₁ C ₂ I ₁₈	113.70	118.82	121.0	I ₂₀ C ₆ C ₅ H ₁₃	00	-149.56	179.95
C ₃ -H ₁₂	1.118	1.115	1.108	C ₂ C ₁ H ₁₁	121.26	121.51	121.4	I ₂₁ C ₈ C ₇ H ₁₄	00	00.461	-179.45
C ₅ -H ₁₃	1.119	4.151	1.108	C ₂ C ₃ H ₁₂	110.46	116.17	114.2	I ₂₂ C ₁₀ C ₉ H ₁₄	00	179.73	179.26
C ₇ -H ₁₈	1.119	1.108	1.080	C ₃ C ₄ I ₁₉	111.95	90.927	123.5	H ₁₂ C ₃ C ₄ C ₅	180	-13.604	-1.578
C ₉ -H ₁₅	1.098	1.108	1.109	C ₄ C ₅ H ₁₃	110.51	94.323	114.1	I ₂₀ C ₆ C ₅ C ₄	180	-13.746	-0.761
C ₁₀ -H ₁₆	1.098	1.098	1.098	I ₂₂ C ₁₀ H ₁₆	112.97	112.91	112.3	I ₁₇ C ₁ C ₂ I ₁₈	180	-179.38	-0.965
C ₁ -I ₁₇	2.042	2.011	2.003	C ₆ C ₅ H ₁₆	115.18	86.136	120.0	H ₁₅ C ₉ C ₈ C ₇	180	-55.727	-41.757
C ₂ -I ₁₈	2.040	2.035	2.025	I ₂₀ C ₆ C ₇	122.43	117.07	115.5	H ₁₁ C ₁ C ₂ C ₃	180	-179.19	1.4429
C ₄ -I ₁₉	2.044	4.978	2.024	C ₉ C ₁₀ H ₁₆	123.27	120.55	120.0	I ₂₁ C ₈ C ₉ C ₁₀	00	-57.748	-43.987

Tableau IV-26 : Paramètres géométriques principaux de la réaction d'isomérisation cis-trans du PA substitué par l'iode (molécule C₁₀H₆I₆) calculés par la méthode HF/3-21G**.

Les énergies totales obtenues d'après le calcul HF et DFT sont regroupées dans les tableaux IV-27, IV-28. L'énergie d'activation correspondante est de 1.191eV et 1.211eV respectivement.

METHODE HF/3-21G**			
	Etat initiale E _I	Etat de transition E _T	Etat finale E _F
Energie totale (eV)	-1134857.84	-1134856.56	-1134858,56
ΔE _{HOMO-LUMO} (eV)	0.160	0.162	0.160
Energie d'activation (eV)	1.191		

Tableau IV-27 : Energies totales et les gaps énergétiques de différents états de la réaction d'isomérisation (méthode HF/3-21G**).

METHODE DFT (B3LYP)/3-21G**			
	Etat initiale E_I	Etat de transition E_T	Etat finale E_F
Energie totale (eV)	-1135372.65	-1135371.44	-1135373,38
$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	0.130	0.141	0.132
Energie d'activatio (eV)	1.211		

Tableau IV-28 : Energies totales et les gaps énergétiques de différents états de la réaction d'isomérisation (méthode DFT/3-21G**).

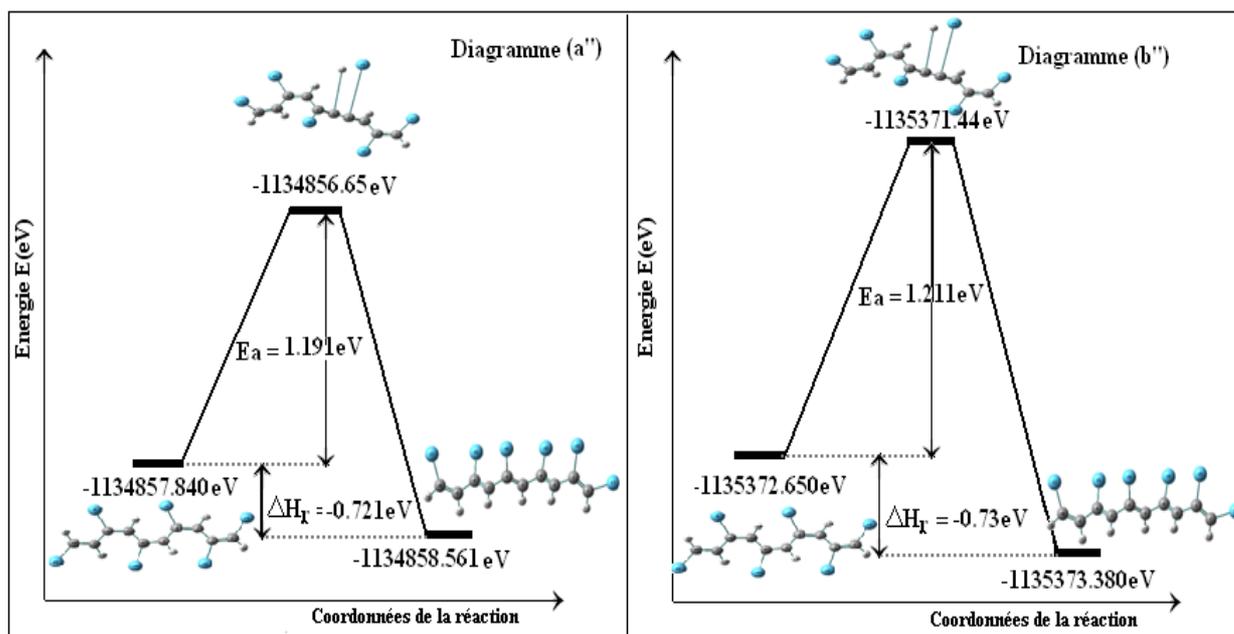


Figure IV-13 : Diagrammes d'énergies E (eV) en fonction de coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule $C_{10}H_6I_6$ ((a'') : méthode HF/6-31G, (b'') : méthode DFT/3 21G**).

REFERENCES

- [1] B. Champagne, M. Spassova, J.B. Jadin, B. Kirtman, *J. Chem.Phys.* 116, 3935, (2002)
- [2] B. Champagne, A. E. Perpete, J. M. Andre, and B.Kirtman. *J. Synthetic Metals* 85. 1047-1050 (1997).
- [3] M. Nakano, I. Shigemoto, S. Yamada, K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* 103, 4175, (1995) .
- [4] J. C. W. Chein, 'Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material science', Academic Press, London. 97-111 (1984).
- [5] Réf [4], p 428-430.
- [6] Réf [4], p 374-380.
- [7] Réf [4], p 202, 203.
- [8] Ito, T., Shirakawa, H., Ikeda, S (1975), *J.Polym.Sci, Polym.Chem, Ed, 13, 194*
- [9] Montaner, A., Galtier, M., Benoit, C., Ald, M. *Solid State Commun* , 39 (1), 99-101(1981).
- [10] Bernier, P., Linaya, C., Rolland, M., Aldi, M - *Polymer* 21(1) 7-8 (1980).
- [11]M. Rolland, P. Bernier, S. Lefrant and M. Aldissi - *Polymer* 21(10) 1111-1112 (1980).

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail est de rechercher les paramètres cinétique de la réaction d'isomérisation du polyacétylène PA par différentes méthodes à savoir la différentielle scanning calorimétrie (tel que l'énergie d'activation, constante de vitesse, facteur de collision ...etc.) pour les deux films, déposés sur les parois du réacteur et sur la surface catalytique) ainsi que d'étudier le profil des intermédiaires (états de transitions) et d'étudier les différents processus (rotations, conversions, torsions, réarrangements,..... etc.).

On résume cette étude dans les observations suivantes :

I- Partie : Etude DSC

* Etude de la réaction d'isomérisation à partir des données d'Abadie et al

- ❖ Selon nos calculs le modèle proposé pour les vitesses de chauffe (HR) en fonction de la température pour les deux films (horizontal et vertical) a partir de la régression linéaire est une droite avec des erreurs moyenne : **0.35%** et **0.67%** soit une moyenne de **0.51%**
- ❖ A travers cette évolution (variation de la vitesse de chauffe en fonction de la température), on a estimé la valeur de l'énergie d'activation E_a , et les facteurs pré exponentiels (A), pour les deux films, qui sont respectivement : $(E_a)_H = 30.505$ kcal/mol, $(E_a)_V = 28.291$ kcal/mol soit une moyenne de **29.40 kcal/mol**, de même $(A)_H = 7.438 \cdot 10^{14}$, $(A)_V = 2.425 \cdot 10^{13}$ soit une moyenne de **$3.84 \cdot 10^{14}$** avec un facteur r de corrélation : -0.9999
- ❖ La deuxième estimation de l'énergie d'activation et le facteur pré exponentiel a été déduite à partir de la variation de $\ln(HR/T^2) = f(10^3/T)$, où on a trouvé une moyenne de **27.98 kcal/mol** en **Ea** et **$0.57 \cdot 10^{14} (s^{-1})$** pour A.
- ❖ Le calcul du degré de conversion ($\% \alpha$) de la réaction d'isomérisation pour les deux films dans le cas $n=1$ et $n=2/3$ est varié d'une manière croissante suivant la croissance de température $T^\circ C$, d'autre part les constantes de vitesse obtenus sont estimés entre **$1.76 \cdot 10^{-7}$** dans une température de $298^\circ K$, et **$1.796 \cdot 10^{-2}$** pour $393^\circ K$ avec une erreur moyenne de **$0.89 \cdot 10^{-2}$**

* Etude de la réaction d'isomérisation à partir des données de Kiotany et al

- ❖ Selon nos calculs le modèle proposé pour la composition isomérique en fonction du temps, pour les quatre types des films étudiés (S-PA, sh-3, sh-2, sh-1) et pour les différentes

températures, est une équation de type exponentiel decl avec les erreurs moyennes respectivement : 3.55%, 1.25%, 1.48%, 0.97% soit une moyenne de **1.81%**

- ❖ Le calcul de l'énergie d'activation est estimé pour les films précédents comme suit : 29.89 kcal/mol, 28.84kcal/mole, 28.42 kcal/mol, 28.77 kcal/mol soit une moyenne de **28.98 kcal/mol**.
- ❖ Les facteurs pré exponentiel trouvés pour les films (S-PA, sh-3, sh-2, sh-1) sont respectivement de l'ordre de : $0.24 \cdot 10^{14}$, $7.08 \cdot 10^{14}$, $1.04 \cdot 10^{14}$, $2.34 \cdot 10^{14}$ soit une moyenne de **$2.675 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$**
- ❖ Enfin et pour les constantes cinétiques k sont de l'ordre de $7.96 \cdot 10^{-6}$ à $6.17 \cdot 10^{-4}$ pour le PA de Shirakawa (S-PA), de $2.21 \cdot 10^{-4}$ à $1.49 \cdot 10^{-2}$ pour le film fortement étiré (highly stretchable PA) sh-3, de $2.80 \cdot 10^{-4}$ à $1.74 \cdot 10^{-2}$, et de $3.65 \cdot 10^{-4}$ à $2.43 \cdot 10^{-2}$ soit une moyenne de **$0.73 \cdot 10^{-2}$**

II- Partie : Etude quantique : calculs Ab-initio et DFT

Les méthodes de calculs effectuées dans cette étude sont les méthodes Ab-initio, et DFT, avec les bases (6-31G, 3-21G**).

- ❖ Les segments étudiés ($C_{10}H_{12}$, $C_{12}H_{14}$, $C_6H_6Br_6$,.....etc.) sont très stables. Cette stabilité est justifiée par l'écart énergétique HOMO-LUMO trouvé. Cependant, l'examen de la stabilité de plusieurs conformations, montre que le conformère Trans est le plus stable que le conformère Cis dans l'ensemble générale.
- ❖ D'après l'étude de différents profils réactionnels, nous avons remarqué que la taille et la nature du dopant (substituant) jouent un rôle très important sur l'évolution de l'énergie d'activation.
- ❖ D'après les valeurs obtenues de l'énergie d'activation, nous ne constatons que les constantes de vitesses de la réaction d'isomérisation sont de l'ordre : $k_{C_{10}H_{12}} \gg k_{C_{10}H_6Br_6} \gg k_{C_{10}H_6I_6}$.
- ❖ La recherche des produits intermédiaires lors du passage Cis-Trans montre que les paramètres géométriques (angles et angles dièdres) sont les paramètres les plus variées, cette remarque a été observée dans le cas de PA substitué et non substitué.

ANNEXE

Forme linéaire : $Y = A + Bx$

Tableau	B	A	r
III-1-1	-15,3516	36,8799	-0,9999
III-1-2	-13,9827	33,546	-0,9999
III-1-5	-14,4382	22,6309	-0,9998
III-1-6	-13,0616	19,2801	-0,9987
III-1-8	-6,1716	13,963	-1
III-2-16 (80°C)	0,53	-2,7022	1
III-2-16 (100°C)	0,53	-2,1748	1
III-2-16 (110°C)	0,53	-1,9317	1
III-2-16 (120°C)	0,53	-1,7011	1
III-2-17 (80°C)	0,78	-2,8511	1
III-2-17 (100°C)	0,78	-2,1004	1
III-2-18 (80°C)	0,78	-1,4259	1
III-2-17 (85°C)	0,42	-1,4921	1
III-2-17 (110°C)	0,42	-1,3887	1
III-2-17 (120°C)	0,42	-0,9125	1
III-2-17 (120°C)	0,42	-0,7389	1
III-2-18 (80°C)	0,67	-2,3028	1
III-2-18 (100°C)	0,67	-1,6613	1
III-2-18 (120°C)	0,67	-1,0853	1
III-2-20 (S-PA)	-6,5508	13,4602	-1
III-2-20 (sh-3)	-6,3373	14,2974	-1
III-2-20 (sh-2)	-6,2169	14,0598	-1
III-2-20 (sh-1)	-6,3239	14,4833	-0,9999

Plynomé (5) : $Y = A + B_1x + B_2x + B_3x + B_4x + B_5x$

Tableau	A	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	B ₅	r
III-2-15	0,0488	0,0735	0,0545	0,0251	0,0062	$5,25 \cdot 10^{-4}$	1

Sigmoïdal Boltzmann: $Y = (A_1 - A_2) / (1 + \exp(x - x_0) / dx) + A_2$

Tableau	A ₁	A ₂	x ₀	dx	r
III-2-10	0,0015	1,5126	2,0795	0,9984	1

Dose Resp : $Y = A_1 + (A_2 - A_1) / (1 + 10^{((\log(x_0) - x) \cdot P)})$

Tableau	A ₁	A ₂	log x ₀	P	r
III-2-8	0,0037	1,6492	3,1543	0,427	1
III-2-9	0,0001	1,7705	3,0112	0,4226	1
III-2-10	0,0015	1,5125	2,0795	0,4349	1

Logistique 1 : $Y = a / (1 + e^{(-k(x-x_c)})$

Tableau	a	k	xc	r
III-2-1	1,9433	1,2206	4,9584	1
III-2-2	1,8782	1,2215	3,9323	1
III-2-3	1,8888	1,2214	3,0435	1
III-2-4	1,884	1,2213	3,4768	1
III-2-5	1,9386	1,7965	3,5584	1
III-2-8	1,6807	0,9784	3,1846	1
III-2-9	1,7998	0,9707	3,0351	1
III-2-11	1,7771	0,9715	1,8851	1
III-2-12	1,7869	0,9716	1,4778	1
III-2-14	1,8556	1,5478	2,3328	1

Exponentiel Dec 1 : $Y = A_1 \cdot e^{(-x/t_1)} + Y_0$

Tableau	A1	t1	Y0	r
III-2-1	0,0047	-0,8418	-0,00018	0,9999
III-2-2	0,0165	-0,8781	-0,00105	0,9999
III-2-3	0,0461	-0,8768	-0,00114	0,9999
III-2-4	0,0279	-0,8784	-0,00121	0,9999
III-2-5	0,0032	-0,5638	-0,00002	1
III-2-6	0,0181	-0,5653	-0,00006	1
III-2-7	0,0836	-0,5671	-0,00011	1
III-2-12	0,3603	-1,2278	-0,01201	0,9999
III-2-13	0,0136	-0,7131	-0,00266	0,9999
III-2-14	0,0493	-0,6771	-0,00057	0,9999
III-2-15	0,0493	-0,6771	-0,00054	0,9999

Exponentiel Dec 2 : $Y = A_1 \cdot e^{(-x/t_1)} + A_2 \cdot e^{(-x/t_2)} + Y_0$

Tableau	A ₁	t ₁	A ₂	t ₂	Y ₀	r
III-2-13	0,00688	-0,7131	0,00682	-0,7131	-0,00266	0,9999

Résumé

Cette mémoire est consacrée à l'étude théorique de la cinétique d'isomérisation de polyacétylène substitué, où on établit deux approches (Ab-initio et DFT).

La première partie de ce travail représente une étude bibliographique générale sur le polyacétylène (synthèse, morphologie.....etc), suivi par d'autre rappel sur la technique DSC (calorimétrie différentielle a balayage) utilisée, ainsi que les différentes méthodes quantiques appliquées.

La troisième partie consacrée à la simulation numérique de la cinétique d'isomérisation de PA basée sur l'exploitation des résultats expérimentaux d'Abadie et al et Kiotany.

Enfin dans La dernière partie, nous présentons les approches théoriques de la cinétique d'isomérisation qui reposent sur la recherche des processus élémentaires expliquant le mécanisme de la réaction étudiée.

Mots clés : *polyacétylène, calorimétrie différentielle DSC, cinétique d'isomérisation, Ab-initio, DFT.*

Abstract

This memory is devoted to the theoretical study of the kinetics of isomerization of polycetylene substituted, where one establishes two approaches (Ab-initio and DFT).

The first part from this work represents a general bibliographical study on the polyacetylene (synthesis, morphology.....etc), followed by other recall on technique DSC (differential scanning calorimetry), follow-up by the various quantum methods applied.

The third part devoted to the digital simulation of the kinetics of isomerization of Pa based on the analysis of the experimental results of Abadie and Kiotany.

Finally in the last part, we present the theoretical approaches of the kinetics of isomerization which rest on the research of the elementary processes explaining the mechanism of the studied reaction.

Key words: *polyacetylene, differential scanning calorimetry, kinetics of isomerization, Ab-initio, DFT.*