

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire de master

Filière : chimie

Option : Chimie de l'environnement

Présenté par

M^{elle} ZEMIRLI Anissa et ZEMIRLI Amina

Intitulé :

*Etude théorique d'un hétéroatome sur
le benzène*

Soutenu le 03/10/2017 devant le jury composé de :

Mme BENKHEMOU	Malika	M.A.A	à l'UMMTO	PRESIDENT
Mr SAAL	Amar	M.C.A	à l'UMMTO	EXAMINATEUR
Mme HIKEM	Djamila	M.C.B	à l'UMMTO	EXAMINATRICE
Mme GUECHTOULI	Nabila	M.C.B	à l'UMMTO	PROMOTRICE

Promotion 2016/2017

DEDICACE

A l'âme de ma très chère mère décédée trop tôt que je n'oublierai jamais, Dieu ait son âme dans son vaste paradis, qu'elle aurait été très heureuse de moi si elle était encore en vie.

A la mémoire de ma très chère mère

A celui qui m'a guidé vers la voie de la réussite, qui s'est sacrifié pour me permettre de poursuivre mes études jusqu'à ce jour. Je tiens à lui témoigner ma reconnaissance, mon amour et mon affection. Que Dieu le protège et le bénisse.

Mon très cher père

A mon seul et unique abri, à celle qui n'a jamais cessé de me lancer l'appel d'amour et de tendresse, pour ses sacrifices et son soutien. Que Dieu la garde et la protège.

Ma très chère grand-mère

A mon très cher petit frère ANIS et ma très chère petite sœur SABIHA que Dieu les protège.

A ma grande sœur Yasmine et son mari Malik et leurs adorables filles (RYMA, ANAIS) que Dieu les garde.

A mon grand frère Yacine et sa femme Karima et leurs adorables filles (MIRAL, SARAH, MALAK) que Dieu les protège.

A mes très chères tantes (Souhila, Samira) pour leurs soutiens et le courage, à tous mes oncles.

A mon très cher fiancé Ryadh à qui je dois une grande part de la réussite de mon projet grâce à son soutien et sa compréhension que Dieu le protège, je le dédie également à ma belle famille.

A ma très chère amie, copine et cousine Lylia et son mari.

A ma très chère cousine et binôme AMINA pour sa précieuse collaboration à la réalisation de ce travail

A mes cousin(e)s, amie(s), à qui je souhaite le succès, en les remerciant pour l'amitié qui nous a toujours unis.

A tous ceux qui me sont chers, Je dédie ce travail .

ANISSA

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier DIEU le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force d'accomplir ce modeste travail.

*Nos sincères remerciements vont à notre promotrice Madame **GUECHTOULI Nabila**, pour nous avoir guidés durant l'élaboration de ce modeste travail et de nous avoir bénéficié de ses connaissances dans le domaine de la chimie théorique.*

*Nous remercions Mme **BENKHEMOU Malika**, maître assistante à l'U.M.M.T.O, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.*

*Nous adressons nos vifs et sincères remerciements à Mr **SAAL Amar**, maître de conférences à l'U.M.M.T.O, pour avoir accepté d'être parmi le jury.*

*Nous remercions aussi Mme **HIKEM Djamila**, maître de conférences à l'U.M.M.T.O, pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

On tient à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à mener à bon terme la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale.....	P.1
Chapitre I : Généralités sur le benzène, le silicium, et le germanium	
I .1. Le benzène.....	P.4
I.1.2. Historique.....	P.4
I .1. 3. Structure de la molécule du benzène.....	P.5
I .1. 4. Aromaticité : (loi de Hückel).....	P.6
I .1. 5. Utilisations.....	P.6
I .2. Les hétérocycles.....	P.7
I .3. Le silicium.....	P.8
I .3. 1. Dérivés du silicium.....	P.8
I .3. 1.1. Silicium minéral cristallisé.....	P.8
I .3. 1.2. Silicium mineral soluble.....	P.9
I .3. 1.3. Silicium organique.....	P.9
I .3. 2. Propriétés du silicium.....	P.9
I .3. 3. Utilisations.....	P.10
I.4. Le germanium.....	P.12
I.4.1. Application.....	P.12
I.4.2. Métabolisme et toxicité.....	P.13
I.4.3. Effets thérapeutique	P.14

Chapitre II : Méthodologie.

II. Introduction.....	P.16
II.1. Equation de Schrödinger.....	P.17
II.2.1. Choix de la base.....	P.20
II.2.2. Fonctions de polarisation et fonctions diffuses.....	P.20
II.2.3. Méthodes Post – Hartree Fock.....	P.21
II.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	P.22

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	P.26
III.2. Méthodes de calcul.....	P.26
III.3. Géométrie.....	P.27
III.4. Les spectres infrarouges.....	P.29
III.5. Analyse des charges.....	P.32
III.6. Orbitales moléculaires frontières.....	P.35
III.7. Réactivité globale.....	P.37

Liste des abréviations

LISTE DES ABREVIATIONS

- AM1:** Austin Method 1
- B3:**Becke 3
- BR:**Barrière de Rotation
- CGTO:** Contracted Gaussian Type Orbital
- CNDO:** Complete Neglect of Differential Overlap
- CPHF:** Coupled Perturbed Hartree-Fock method
- DFT:** Density Functional Theory
- DSC:** Dewar-Sabelli-Klopman
- DZ:** Double Zêta
- EHT:** Extended Hückel Theory
- FF:** Finite Field method.
- HF:**Hartree-Fock
- HFCO:**Hartree-Fock Crystal Orbital
- HFR:**Hartree-Fock-Roothaan
- HUZ-SV:**Huzinaga-Split Valence
- HOMO:** Highest Occupied Molecular Orbital
- IC:** Interaction de Configurations
- IR:** Infra Rouge
- GGA:** Generalized Gradient Approximation
- GS:**Groupe de Symétrie
- GTO:** Gaussian Type Orbital
- IDRI:** Intensity Dependent Refractive Index
- INDO:** Intermediate Neglect of Differential Overlap
- LASER:** Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
- LDA:** Local Density Approximation
- LCAO:** Linear Combination of Atomic Orbitals
- LSD:** Local Spin Density
- LUMO:** Lowest Unoccupied Molecular Orbital
- LYP:** Lee-Yang-Parr
- MFP :** Molécule Figée Plane
- MINDO:** Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
- MNDO:** Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
-

Liste des abréviations

MNF: Molécule Non Figée
MOPAC: Molecular Orbital PACkage.
MP: Møller-Plesset method
NDDO: Neglect of Diatomic Differential Overlap
NLD: Non Local Density approximation
NZ: N-Zêta
OA: Orbitales Atomiques
OM: Orbitales Moléculaires
ONL: Optique Non Linéaire
P86: Perdew 86
PM3: Parametric Method 3
PW91: Perdew-Wang 91
RDN: Recouvrement Différentiel Nul
SCF: Self Consistent Field
SHG: Second Harmonic Generation
STO: Slater Type Orbital
SZ: Simple Zêta
TDHF: Time Dependent Hartree-Fock
TF: Thomas-Fermi
TFD: Thomas-Fermi-Dirac
THG: Third Harmonic Generation.
TZ: triple Zêta
ua: unités atomiques
ues: unités électrostatiques
UV: Ultra Violet
VWN: Vosco-Wilk-Nusair
ZDO: Zero Differential Overlap

δ :Vibration de déformation.

υ :Vibration d'élongation.

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur le benzène, le silicium, et le germanium

Figure 1 : Solution de benzène.....	P.4
Figure 2 : Structure proposées pour le benzène.....	P.5
Figure 3 : Roche de silicium.....	P.8
Figure 4 : Roche de germanium.....	P.12

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure 1 : Structure optimisée du benzène	P.28
Figure 2 : Structure optimisée du Si_6H_6	P.28
Figure 3 : Structure optimisée du Ge_6H_6	P.28
Figure 4 : Spectre infrarouge du benzène.....	P.29
Figure 5 : Spectre infrarouge du Si_6H_6	P.30
Figure 6 : : Spectre infrarouge du Ge_6H_6 chaise.....	P.31
Figure 7 : Diagramme énergétique et formes de OMF.....	P.36

Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres géométriques du benzène, Si_6H_6 et Ge_6H_6	P.28
Tableau 2 : Vibrations caractéristiques du benzène.....	P.30
Tableau 3 : Vibrations caractéristiques du Si_6H_6	P.30
Tableau 4 : Vibrations caractéristiques du Ge_6H_6	P.31
Tableau 5 : Charge de Mulliken et NBO pour le benzène.....	P.32
Tableau 6 : : Charge de Mulliken et NBO pour le Si_6H_6	P.33
Tableau 7 : : Charge de Mulliken et NBO pour le Ge_6H_6	P.34
Tableau 8 : Valeurs de la LUMO et de la HOMO et du gap ΔE	P.35
Tableau 9 : Les indices globaux de réactivité.....	P.37

Introduction générale

Introduction :

Les composés aromatiques constituent un des domaines de la chimie organique où les travaux théoriques et expérimentaux s'influencent le plus mutuellement. Approximativement deux tiers des publications en chimie concernent de près ou de loin les composés aromatiques [1-5]. Ces composés constituent le noyau de base d'un grand nombre de substances naturelles et de divers composés d'intérêt biologique et pharmacologique. Ils jouent aussi un rôle important dans la synthèse organique et peuvent servir de produits de départ dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels.

Les dérivés aromatiques présentent des propriétés physico-chimiques particulières, citons :

- ✓ Leur stabilité. En effet, vu leur aromaticité, ils sont très stables et réagissent difficilement avec d'autres composés chimiques.
- ✓ Leur résistance à l'action des oxydants ; donc difficilement biodégradables.
- ✓ Leur insolubilité dans l'eau. Par ailleurs, se sont de très bons solvants, en particulier des corps gras.
- ✓ Leur toxicité est pour certains, cancérigène.

Le benzène est le composé aromatique par excellence. Au XIX^e siècle et au début du XX^e siècle, il était fréquemment utilisé comme solvant, dans les colles, vernis, peintures, encres, pour le nettoyage à sec, le dégraissage des métaux, ou la décaféination du café. La mise en évidence de sa toxicité a conduit à son remplacement progressif, souvent par le toluène, à partir des années 1950 dans la plupart de ces usages. Mais il est encore employé pour quelques applications spécifiques, comme le dégraissage des circuits électroniques ou l'extraction en parfumerie, ainsi que dans les pays asiatiques [6].

Il possède bien $4n+2$ électrons π ($n=1$) et de plus tous ses électrons π sont bien dans un même plan.

Parallèlement à une intense activité des expérimentateurs, les théoriciens ont tenté d'étudier les propriétés physico-chimiques de différents hétérocycles.

Introduction générale

La substitution des atomes de carbone dans le benzène par des hétéroatomes conduit à de nouveaux composés ayant des propriétés physico-chimiques différentes de celles du benzène.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressées à l'étude théorique de Si_6H_6 et Ge_6H_6 qui ont été obtenus par la substitution du carbone par le silicium et le germanium dans le benzène. Une étude structurale, énergétique, électronique et spectrale a été effectuée. Les résultats obtenus pour ces deux molécules ont été comparés à ceux obtenus pour le benzène.

Les calculs ont été réalisés au moyen de la méthode DFT/B3LYP qui tient compte de la corrélation électronique.

Pour les calculs des structures moléculaires, les fréquences de vibration et les énergies, nous avons utilisé la base 6-31++G^{**}.

Notre mémoire est structuré de cette façon :

- ✓ Des généralités sur les composés étudiés fait l'objet du chapitre I.
- ✓ Dans le 2^{ème} chapitre, nous donnerons un aperçu sur les méthodes de la chimie quantique.
- ✓ Ensuite, dans le troisième chapitre, nous exposerons et nous discuterons les résultats obtenus, et nous terminerons par une conclusion générale.

I .1. Le benzène :

Le benzène (figure 1) est un composé organique de formule brute C_6H_6 , également noté Ph-H, ϕ -H, ou encore ϕ -H. Il appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques monocycliques, car le cycle formé par les six atomes de carbone est plan et comporte six électrons délocalisés. Dans les conditions usuelles, le benzène est un liquide incolore, d'odeur caractéristique, volatil, très inflammable et cancérigène.



Figure 1. Solution de benzène.

I .1.2. Historique :

En 1825, le scientifique britannique Michael Faraday isole, dans le liquide résiduel du fond des bouteilles d'éclairage, un composé qu'il nomme « *bicarburet of hydrogen* ». Il le caractérise, en déterminant son point d'ébullition (80 °C), son point de fusion (5,5 °C), les proportions massiques de carbone et d'hydrogène (12:1) et en testant sa réactivité avec différents réactifs, tels que le dichlore, le diiode, le potassium, l'acide nitrique et l'acide sulfurique.[7,8]

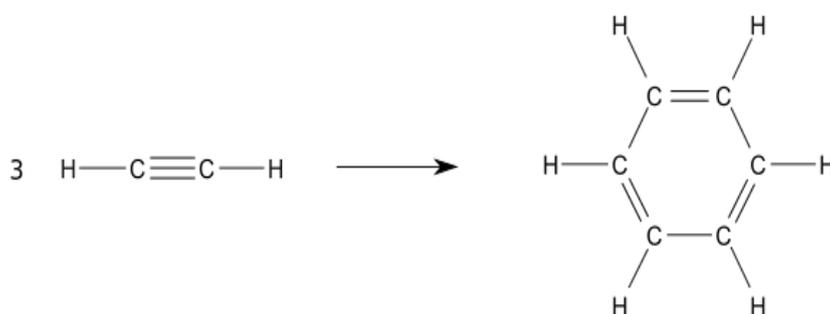
La première synthèse du benzène revient au chimiste allemand Eilhard Mitscherlich qui le produit en 1833 par réaction de l'acide benzoïque et de la chaux[9]. Mitscherlich baptise ce composé « *benzin* » en référence à la gomme benjoin, dont il a extrait l'acide benzoïque, mais l'éditeur Liebig lui préfère le nom « *Benzol* », la terminaison -ol faisant référence à l'huile (Öle en allemand); le composé sera finalement dénommé « *Benzol* » en allemand, mais « benzène » en français et « *benzene* » en anglais. Le chimiste français Auguste Laurent propose de son côté le nom « phène » (du grec ancien φεινω / *pheino*, « j'éclaire »),

CHAPITRE I :Généralités sur le benzène, le silicium, et le germanium

le composé étant issu du gaz d'éclairage ; cette racine restera dans le nom du radical phényle et dans celui de l'alcool dérivé, le phénol.[10,11]

En 1845, le chimiste britannique Charles Mansfield, travaillant sous la direction d'August Wilhelm von Hofmann, l'isole dans le goudron de houille.[12] Quatre ans plus tard, il lance la première production de benzène à l'échelle industrielle à partir de goudron de houille.[13,14]

Marcellin Berthelot le synthétise à son tour en 1868 par trimérisation de l'acétylène (ci-dessous) [15]



I .1.3. Structure de la molécule du benzène :

La figure 2 représente les structures du benzène historiquement proposées par : (1) Claus (1867), (2) Dewar (1867), (3) Ladenburg (1869), (4) Armstrong (1887), (5)Thiele (1899) et (6) Kekulé (1865).

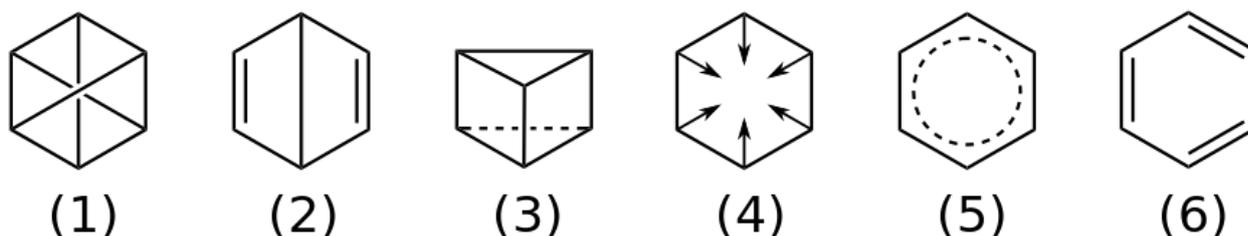


Figure 2. Structures proposées pour le benzène

CHAPITRE I : Généralités sur le benzène, le silicium, et le germanium

Des méthodes physiques telles que les rayons X ont permis de déterminer la structure de la molécule de benzène :

- C'est une molécule plane ; les centres des noyaux des douze atomes se trouvent dans un même plan.
- La chaîne carbonée est cyclique.
- Les longueurs des liaisons carbone-carbone sont égales et mesurent 140 pm. La chaîne carbonée forme donc un hexagone régulier.
- Les longueurs des liaisons carbone- hydrogène sont égales et mesurent 105pm.
- Tous les angles de liaison sont égaux à 120°.

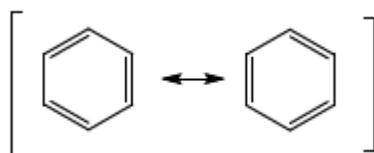
I .1.4. Aromaticité : (loi de Hückel)

Les composés planaires cycliques ayant un système π ininterrompu avec $4n + 2$ électrons sont aromatiques (n, nombre entier).

Les composés planaires cycliques ayant un système π ininterrompu avec $4n$ électrons sont anti aromatiques (n, nombre entier).

Les composés non planaires ou acycliques ou n'ayant pas un système π ininterrompu contenant $4n + 2$ ou $4n$ électrons sont non aromatiques.

Le benzène : 6 électrons π délocalisés donc aromatique



I .1.5. Utilisations :

Avant les années 1920, le benzène était fréquemment utilisé comme solvant industriel, particulièrement pour dégraisser les métaux. Lorsque sa toxicité devint évidente, il fut remplacé par d'autres solvants pour les applications nécessitant une exposition directe de l'utilisateur.

CHAPITRE I :Généralités sur le benzène, le silicium, et le germanium

Le benzène est utilisé en majeure partie comme intermédiaire dans la synthèse d'autres composés chimiques. Les dérivés du benzène produits dans les plus grandes quantités sont le styrène, utilisé pour fabriquer des polymères et des plastiques, le phénol, utilisé pour fabriquer des résines et des adhésifs, et le cyclohexane, utilisé pour fabriquer le nylon. Des quantités moins importantes de benzène sont utilisées dans la fabrication de pneus, de lubrifiants, de colorants, de détergents, de médicaments, d'explosifs ou de pesticides. Dans les années 1980, les principaux composés produits à partir de benzène étaient l'éthylbenzène (intermédiaire pour la fabrication du styrène) avec 48 % de la consommation du benzène utilisé pour la synthèse, le cumène 18 %, le cyclohexane 15 % et le nitrobenzène 7 %.

En tant qu'additif à l'essence, le benzène permet d'augmenter l'indice d'octane, agissant donc comme antidétonant. De ce fait, jusque dans les années 1950 l'essence contenait fréquemment quelques pour cent de benzène, quand il fut remplacé par le tétraéthylplomb dans les additifs antidétonants les plus utilisés. Cependant, le benzène a fait son retour dans de nombreux pays suite aux réglementations concernant la teneur en plomb de l'essence [16].

I .2. Les hétérocycles :

Un hétérocycle est un composé cyclique dans lequel il y a au moins un hétéroatome constituant le cycle. Les hétérocycles constituent le noyau de base d'un grand nombre de substances naturelles et de divers composés d'intérêt biologique et pharmacologique. Ils jouent aussi un rôle important dans la synthèse organique et peuvent servir de produits de départ dans la préparation de nouveaux dérivés fonctionnels

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressant plus particulièrement aux Si_6H_6 et Ge_6H_6 nés de la substitution des carbones du benzène par le silicium et le germanium.

I .3. Le silicium :

Le silicium (figure 3) est un métalloïde, de masse atomique = 28, il occupe la position n°14 dans le classement périodique de Mendeleïev.



Figure 3. Roche de silicium

➤ Il appartient au même groupe de la classification que le carbone, avec lequel il a donc des points communs, notamment la tétravalence (c'est-à-dire la capacité de former 4 liaisons covalentes).

Il peut notamment établir un plus grand nombre de liaison covalentes, 5 ou 6, mais cela ne se rencontre pas dans les conditions habituelles.

➤ Le silicium s'associe difficilement aux autres métaux (excepté l'aluminium).

➤ À l'état naturel, on trouve toujours le silicium sous forme oxydée. Il a une forte affinité pour l'oxygène dont il est un puissant fixateur.

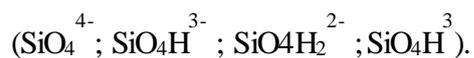
I .3. 1.Dérivés du silicium :

Le Silicium à l'état pur est rare.

On le trouve sous diverses formes que l'on peut répartir en trois familles :

I .3. 1.1. Silicium minéral cristallisé :

Il s'agit de composés oxydés : la silice (SiO_2) et les silicates :



La silice n'est jamais pure, elle est toujours associée à divers composants métalliques qui entrent dans la structure et font la diversité des formes rencontrées.

Les silicates sont des anions qui se lient à divers cations métalliques (sodium, potassium, magnésium...)

I .3. 1.2. Silicium minéral soluble : l'acide silicique.

En milieu liquide, les dérivés minéraux du silicium sont en équilibre avec des formes solubles, en particulier l'acide orthosilicique Si(OH)_4 .

La neutralisation de l'acide par un métal alcalin (Na, K, Mg...) donne un silicate.

La proportion de forme soluble est toujours faible en rapport à la proportion qui reste insoluble.

L'acide silicique réagit avec le groupe amine des protéines et le groupe ester phosphate des phosph-olipides.

Le silicium peut ainsi s'incorporer dans certaines protéines et réagir avec les structures membranaires.

I .3. 1.3. Silicium organique :

On parle de silicium organique dès lors que le silicium est relié au carbone par une liaison covalente.

Les dérivés organiques du silicium sont particulièrement solubles dans l'eau.

Ils apprécient le milieu acide et supportent un pH légèrement alcalin. En milieu plus fortement alcalin, ils précipitent facilement.

Ils sont très réactifs avec le verre, les métaux.

Ils sont sensibles au chaud, au froid, aux chocs thermiques et à la lumière.

I .3. 2. Propriétés du silicium :

- Il contribue à l'architecture et l'élasticité du tissu conjonctif et est donc essentiel à la formation et à la régénération de la peau, des articulations mais aussi des ongles et des cheveux.
- Il contribue à la calcification osseuse.
- Il contribue à la cicatrisation.
- Il maintient la flexibilité des vaisseaux et protège les artères du risque cardio-vasculaire.
- Il améliore le fonctionnement du système immunitaire.
- Il améliore le fonctionnement endocrinien.
- Il protège vis-à-vis des inflammations.
- Il s'oppose à la prolifération de tissu graisseux.

CHAPITRE I :Généralités sur le benzène, le silicium, et le germanium

- Il protège contre les effets néfastes de l'aluminium (au niveau de l'os et du cerveau).
- Il protège contre le vieillissement des tissus [17].

I .3. 3. Utilisations :

Le silicium est utilisé dans :

- Les céramique Céramiques :

Les produits de la vie quotidienne tels que la vaisselle, les sanitaires, les objets décoratifs, les carrelages, les céramiques à haute technologie contiennent de la poudre de silice finement broyée. Cette poudre est un constituant important des émaux céramiques mais également des briques réfractaires, des revêtements de creuset et des flux.

- Le verre :

La silice est le composant principal de presque tous les types de verres pour les récipients (bouteilles et pots), le verre plat (vitres, miroirs, pare-brise), la vaisselle (verres, récipients, carafes), le verre d'éclairage (ampoules, tubes fluorescents), les écrans de TV et d'ordinateurs (y compris les écrans plats), le verre de décoration, le verre optique, etc. Les fibres de verre, utilisées surtout pour renforcer les matériaux composites ou dans les tissus décoratifs sont fabriqués à partir de poudre finement broyée. Quant à la laine de verre, elle est utilisée pour l'isolation.

- Les pièces de fonderie :

La silice cristalline possède un point de fusion supérieur à celui du fer, du cuivre et de l'aluminium. Cette propriété permet de réaliser des pièces moulées par coulage de métal en fusion dans des moules constitués de sable de silice et d'un liant. Les pièces coulées sont utilisées dans les industries mécaniques et les industries de fabrication. Les poudres de quartz et de cristobalite sont les principaux composants utilisés en moulage de précision pour la réalisation de produits dans divers secteurs tels que la joaillerie, les prothèses dentaires, les turbines d'avions et les clubs de golf.

- La filtration :

Le sable de silice préparé avec un faible écart granulométrique est utilisé comme filtre dans le traitement des eaux usées pour séparer les matières solides.

CHAPITRE I :Généralités sur le benzène, le silicium, et le germanium

-Les produits de construction et matières premières :

Le sable et les poudres de silice sont les matériaux de base du secteur de la construction. Parmi les nombreuses applications on peut citer la fabrication du ciment, les enduits, les produits de ragréage, les blocs de silice et de béton cellulaire, les colles pour les revêtements de toiture et de sol, les mortiers pour la pose de carrelage et de gobetis, les marquages routiers, le carton bitumé et les systèmes d'injection de ciment et de résines.

- Sports et loisirs :

Le sable de silice est utilisé pour les terrains d'équitation, ainsi que pour l'aménagement de champs de courses résistant aux conditions climatiques. Il est également utilisé pour la réalisation de couches d'enracinement et comme matériau de drainage pour les terrains de sports professionnels (football, rugby ...) et pour les terrains de golf.

- L'application dans l'exploitation pétrolière :

Le sable de silice à granularité élevée et à grains sphériques est injecté dans les puits de pétrole pour améliorer la perméabilité et la récupération du pétrole dans les champs pétrolifères.

- L'agriculture :

La silice est utilisée dans l'agriculture, les cultures maraîchères, l'horticulture et la sylviculture pour l'amendement des sols, mais aussi comme additifs en alimentation animale.

- Le secteur chimique :

Le sable de cristobalite et le quartz de pureté élevée sont utilisés pour fabriquer des produits chimiques à base de silicium, comme le silicate de sodium, le gel de silice, les silicones, le tétrachlorure de silicium, les silanes et le silicium pur. Le silicium pur est utilisé pour les puces électroniques qui constituent le cœur de l'informatique. Les produits à base de silicium sont employés dans la production de détergents, de produits pharmaceutiques et de cosmétiques.

- L'Industrie métallurgique :

Le quartz est utilisé comme matière première dans la production de silicium métal et de ferrosilicium. Le silicium métal sert à fabriquer des alliages à base d'aluminium, de cuivre et de nickel. Le ferrosilicium est l'un des composants des alliages de fer et d'acier [18].

I.4. Le germanium :

Le germanium (figure 4) est l'élément chimique de numéro atomique 32, de symbole Ge. C'est un membre du groupe des cristallogènes. Ce métalloïde est semi-conducteur et a la structure du diamant, comme le silicium. Il possède cinq isotopes naturels, dont le ^{76}Ge , qui est faiblement radioactif. Au moins 27 radioisotopes ont été synthétisés. La quasi-totalité du germanium est récupérée dans les fonderies de zinc (sous-produit de fusion). Les premiers transistors avaient comme substrat le germanium.



Figure 4. Roche de germanium

I.4.1. Application :

- Fibres optiques : Le germanium est principalement utilisé dans les fibres optiques, qui ont révolutionné le secteur des télécommunications (l'ajout de Ge au verre augmente son indice de réfraction et confine la lumière dans la fibre). Cette application représente 30 à 50 % de la demande mondiale.
- Electronique haute-fréquence : Les transistors SiGe combinent les propriétés de hautes vitesses du germanium et le moindre coût de production du silicium. Par ailleurs SiGe nécessite moins d'énergie que Si à fonctions équivalentes. Ce secteur, notamment la téléphonie mobile, présente un fort potentiel d'utilisation de germanium.
- Vision nocturne infrarouge : Ge est utilisé en optique infrarouge (transparent à ces rayonnements), dans les secteurs militaire et civil (caméras, lentilles et fenêtres pour détecteurs). Les verres au germanium sont aussi utilisés dans la vision nocturne, les systèmes satellite...

CHAPITRE I :Généralités sur le benzène, le silicium, et le germanium

- Catalyse PET : Le dioxyde de germanium (GeO_2) est un catalyseur de polymérisation des polyesters pour bouteilles plastiques. Le germanium a par ailleurs de nombreuses autres applications en chimie organique).

- Détecteurs de rayons gamma : avec plaques ou monocristaux de Ge.

- Cellules solaires « multi jonctions » : développées pour le photovoltaïque satellitaire.

En raison des forts rendements obtenus, les applications au sol sont appelées à se développer, pouvant à moyen terme influencer sur la consommation de germanium.

- Élément d'alliages : l'ajout de 0,35 % de Ge double la dureté de l'étain et des alliages Al-Mg.

- Dentisterie : pour le soudage des prothèses dentaires en or, on utilise un alliage eutectique germanium-or.

- Médecine : certains composés organiques de germanium ont des vertus anti-oxydantes et immunitaires, anti-cancérigènes et permettraient de lutter contre les hépatites et les virus respiratoires [19].

I.4.3. Métabolisme et toxicité :

Le germanium existe en quantités infimes dans la plupart des aliments mais peut entraîner les troubles suivants :

- malaise général ;
- troubles gastro-intestinaux avec vomissements, anorexie, perte de poids ;
- atteinte musculaire avec faiblesse musculaire généralisée, atrophie musculaire diffuse, myopathie, troubles de la marche ;
- anémie, acidose lactique sévère ;
- atteinte neurologique avec neuropathie périphérique, paresthésies des extrémités (picotements et engourdissements), dysarthrie (mauvaise coordination de la parole) et ataxie, destruction des fibres nerveuses, dysfonctions du système nerveux autonome etc. ;
- néphropathie avec dysfonction rénale sans protéinurie ni hématurie, insuffisance rénale sévère, arrêt de la fonction rénale persistant quelque temps après l'intoxication, et dans certains cas définitive ;
- hépato toxicité, hépatomégalie avec dysfonction hépatique, stéatose parfois sévère.

I.4.4. Effets thérapeutiques :

Lorsqu'il est pris à de très faibles concentrations, le germanium paraît justifier son action thérapeutique dans les domaines suivants :

- protection contre les polluants, tels que le mercure, le plomb, le cadmium et les irradiations, en " capturant " les ions positifs des métaux lourds dans ses ions oxygène chargés négativement et en éliminant les molécules toxiques ;
- protection contre les mutations génétiques dues aux rayons gamma et aux mutagènes chimiques, et contre la lyse cellulaire chez des patients subissant une radiothérapie ;
- action analgésique et neuro-modulatoire par la stimulation de la sécrétion de sérotonine ;
- action contre le cancer par inhibition de la synthèse de l'ADN, de l'ARN et des protéines des cellules cancéreuses ;
- action contre la polyarthrite rhumatoïde par la modulation de la fonction des macrophages, impliqués dans la régulation immunitaire et inflammatoire ;
- action dans les maladies mentales grâce à son effet oxygénateur et ses propriétés anti oxydantes.

On lui prête également une action sur d'autres affections telles que les candidoses, le paludisme, l'ostéoporose, les maladies de cœur et l'angine de poitrine, les troubles circulatoires et la maladie de Raynaud, certains troubles oculaires, l'épilepsie [20].

I. Introduction

Avec l'accroissement fulgurant des possibilités de calcul numérique, nous assistons à un perfectionnement continu des méthodes de la chimie théorique. Les méthodes fondées sur les principes de la mécanique quantique, visent à déterminer la fonction d'onde du système poly électronique considéré, atome ou molécule, en résolvant l'équation de Schrödinger correspondante. Cette équation ne peut être résolue rigoureusement que pour des systèmes mono électroniques à cause du terme de répulsions électroniques figurant dans l'hamiltonien. Dans le cas général, on doit donc se contenter de solutions approchées, qui doivent cependant être suffisamment proches de la solution exacte pour être utilisables et permettre l'interprétation des phénomènes étudiés. Ces méthodes permettent donc aussi bien l'interprétation des résultats expérimentaux, que la prédiction de propriétés pour lesquelles aucune expérience n'a pu encore fournir d'informations.

Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement l'ensemble des principes de base de la chimie quantique.

II. Equation de Schrödinger

En mécanique quantique, le traitement de tout système polyélectronique moléculaire, comportant n électrons et M noyaux, passe par la résolution de l'équation de Schrödinger [21] relative aux états stationnaires. Celle-ci s'écrit :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (\text{II-1})$$

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien décrivant les interactions entre les particules constituant le système étudié. E est l'énergie totale et Ψ la fonction d'onde décrivant l'état du système.

L'opérateur hamiltonien pour un système moléculaire comprenant des électrons de coordonnées (r) et des noyaux de coordonnées (R) s'écrit (en ua):

$$\hat{H} = \hat{T}_E(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{EE}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{EN}(r, R) \quad (\text{II-2})$$

Dans cette expression les termes \hat{T}_E et \hat{T}_N sont les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux, s'exprimant tous deux sous la forme de sommes de contributions individuelles, (en ua):

$$\hat{T}_E(r) = -\sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} \quad (\text{II-3})$$

$$\hat{T}_N(R) = -\sum_{K=1}^M \frac{\Delta_K}{2M_K} \quad (\text{II-4})$$

Δ_i est l'opérateur Laplacien relatif à l'électron i et s'écrit:

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II-5})$$

Les termes \hat{V}_{EE} , \hat{V}_{NN} et \hat{V}_{EN} , sont respectivement les opérateurs énergie potentielle électron-électron, noyau-noyau et électron-noyau, d'expressions (en ua):

$$\hat{V}_{EE}(r) = \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-6})$$

$$\hat{V}_{NN}(R) = \sum_{K < L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} \quad (\text{II-7})$$

$$\hat{V}_{EN} = - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II-8})$$

Z_K et Z_L désignent les charges du $K^{\text{ème}}$ et $L^{\text{ème}}$ noyau. Les grandeurs r_{iK} , r_{ij} et r_{KL} caractérisent respectivement la distance entre l'électron i et le noyau K , la distance entre les deux électrons i et j et enfin la distance entre les noyaux K et L .

L'Hamiltonien s'écrira alors en unités atomiques:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_K^M \frac{\Delta_K}{2M_K} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K < L}^M \frac{Z_K Z_L}{r_{KL}} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} \quad (\text{II-9})$$

L'opérateur hamiltonien du système (II-9) étant fonction des coordonnées électroniques et nucléaires, la fonction d'onde totale du système $\Psi_{(r,R)}$ est également fonction des coordonnées électroniques (r) et nucléaires (R), cela rend la résolution mathématique de l'équation de Schrödinger (II-1) pour les systèmes moléculaires, très complexe.

De ce fait, la résolution de l'équation (II-1) nécessite de faire appel aux approximations suivantes :

- L'approximation non relativiste qui consiste à négliger la variation de la masse d'une particule en fonction de sa vitesse ainsi que les couplages spin-spin et spin-orbite.
- L'approximation de Born Oppenheimer [22] (approximation adiabatique) qui permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux du fait de la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois plus faible que celle du proton).

L'utilisation de la dernière approximation permet d'exprimer $\Psi(r,R)$ sous forme de produit de fonctions électroniques $\Psi_e(r,R)$ et nucléaires $\Psi_N(R)$. R et r désignent respectivement l'ensemble des coordonnées nucléaires et électroniques.

CHAPITRE II : Méthodologie

La résolution de l'équation (II-1) se réduit alors à la résolution de l'équation de Schrödinger électronique :

$$\hat{H}_e \Psi_e(r, R) = E_e \Psi_e(r, R) \quad (\text{II-10})$$

E_e est l'énergie électronique et \hat{H}_e représente l'hamiltonien électronique dont l'expression est:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_E(r) + \hat{V}_{EN}(r, R) + \hat{V}_{EE}(r) \quad (\text{II-11})$$

et en (ua) nous obtenons:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\Delta_i}{2} - \sum_{i=1}^n \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{r_{iK}} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-12})$$

Pour un système polyélectronique, l'équation de Schrödinger électronique ne peut pas être résolue exactement à cause du terme de la répulsion électronique $\hat{V}_{EE}(r)$ qui dépend des coordonnées des deux électrons i et j et qui empêche la séparation des variables, ce qui nous conduit à effectuer des approximations, celles-ci portent généralement sur la simplification de l'hamiltonien \hat{H}_e ou de la forme analytique de la fonction d'onde Ψ_e .

Deux catégories de méthodes quantiques sont distinguées :

- La première comprend les méthodes non empiriques (ab initio), semi-empiriques et empiriques.
- La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Dans la première catégorie, la détermination des propriétés électroniques de tout système moléculaire nécessite la connaissance de la fonction d'onde, tandis que dans la seconde, c'est plutôt la connaissance de la densité électronique qui détermine ces propriétés.

II.2.1. Choix de la base :

Théoriquement, pour obtenir l'énergie électronique exacte du système, la meilleure représentation des fonctions monoélectroniques, doit être développée sur une base complète (infinie) de ϕ_r , dans ce cas nous aurions décrit correctement les OM. Mais dans la pratique, nous devons utiliser une base limitée d'OA. Le choix de cette base est déterminant pour obtenir des résultats ab initio fiables. Les fonctions de base doivent satisfaire trois critères essentiels :

- Elles doivent donner des résultats proches de ceux obtenus avec la vraie fonction d'onde.

- Elles doivent permettre le calcul analytique des intégrales afin de faciliter la tâche de calcul.

- Leur nombre ne doit pas être élevé pour ne pas risquer de rendre complexe le calcul des intégrales biélectroniques multicentres de type (rs/tu) .

Nous distinguons deux types de bases habituellement utilisées dans un calcul ab initio:

- Celles formées par les orbitales de Slater.
- Celles formées par les orbitales gaussiennes.

La répulsion coulombienne entre les électrons empêche ceux-ci de s'approcher les uns des autres, il résulte que la position de tous les électrons de système sont corrélés.

II.2.2 Fonctions de polarisation et fonctions diffuses :

Les fonctions de polarisation sont une extension de la base en incluant des OA de nombre quantique l plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental (p pour l'hydrogène, d pour l'oxygène, ..., etc). Elles servent à décrire l'hybridation et la polarisation du nuage électronique. L'inclusion des orbitales de polarisation est représentée par une étoile (*) pour les atomes lourds et deux étoiles (**) pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène.

Par exemple, utiliser une base 6-31G** pour un calcul moléculaire signifie que les électrons de cœur des atomes sont décrits à l'aide d'une combinaison linéaire de 6 gaussiennes, les électrons de valence par 2 fonctions, l'une combinaison linéaire de 3 gaussiennes et l'autre constituée d'une gaussienne, et que, de plus, il y a un jeu de

CHAPITRE II : Méthodologie

fonctions de polarisation sur tous les atomes de la molécule (fonctions de type p sur l'hydrogène et fonctions de type d, ou f ou g sur les autres atomes selon leur nature).

Les fonctions diffuses sont des OA de nombre quantique n plus élevé que celui qui est occupé dans l'état fondamental de l'atome. Elles sont indispensables dans l'étude des ions négatifs et des molécules comportant des liaisons fortement ioniques. L'emploi des fonctions diffuses pour les atomes lourds est spécifié par (+) et pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène par (++). Ainsi, utiliser une base 6-31++G** signifie que les électrons de cœur sont décrits à l'aide d'une combinaison linéaire de 6 gaussiennes, les électrons de valence à l'aide de 2 fonctions, l'une combinaison linéaire de 3 gaussiennes et l'autre constituée d'une seule gaussienne ; de plus, chaque atome porte une fonction diffuse.

II. 3. Méthodes Post – Hartree-Fock :

Dans le cadre du modèle de Hartree-Fock, modèle à particules indépendantes, l'énergie due à la corrélation des mouvements relatifs des électrons est ignorée, donc la résolution du système mène à une énergie HF plus élevée que l'énergie exacte. Par définition, l'énergie de corrélation [23,24] est la différence entre cette énergie exacte, fournie par l'expérience et l'énergie Hartree-Fock du système.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (\text{II-13})$$

Il est donc nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger au-delà de la limite de Hartree-Fock. Cela est possible au moyen de méthodes post- Hartree-Fock, plus élaborées, et qui sont :

- La méthode d'interaction de configurations.
- La méthode des perturbations de Møller-Plesset.

II.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

L'alternative de la DFT (DensityFunctionalTheory) repose sur la description d'un système non pas à l'aide de la fonction d'onde, mais plutôt par la densité électronique $\rho(r)$. La fonction d'onde d'un système à N électrons dépend de 3N coordonnées (trois par électron). La densité électronique s'obtient en intégrant le carré de la fonction d'onde sur le spin ainsi que sur les coordonnées d'espace de N-1 électrons, elle dépend donc de trois coordonnées indépendamment du nombre d'électrons :

$$\rho(r) = N \int \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{II-14})$$

En particulier, l'énergie électronique totale d'un système peut être écrite sous la forme d'une somme de fonctionnelles:

$$E = E[\rho] + E_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II-15})$$

où

$T[\rho]$ est la fonctionnelle énergie cinétique.

$E_{Ne}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau:

$$E_{Ne}[\rho] = \int V(r)\rho(r) dr \quad (\text{II-16})$$

$V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron, qui est décomposée en deux fonctionnelles:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II-17})$$

$J[\rho]$ est la fonctionnelle coulombienne des interactions classiques électron-électron telle que:

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \rho(r_1)\rho(r_2) \frac{1}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II-18})$$

$E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui contient les interactions électron-électron non classiques, cette dernière s'écrit généralement comme la somme

d'une fonctionnelle d'échange $E_x[\rho]$ est d'une fonctionnelle de corrélation $E_c[\rho]$:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (\text{II-19})$$

CHAPITRE II : Méthodologie

Les premiers travaux sur la DFT remontent à 1927, Thomas et Fermi [25,26] eurent l'idée de traiter les électrons d'un système comme un gaz homogène d'électrons libres non interagissant, conduisant à une forme analytique de l'énergie:

$$E_{TF}[\rho(r)] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (\text{II-20})$$

-Le premier terme représente la fonctionnelle énergie cinétique déduite par Thomas et Fermi.

-Le deuxième terme donne la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau.

-Le dernier terme est l'intégrale coulombienne correspondant à la fonctionnelle énergie de répulsion électronique.

La densité électronique est obtenue par la minimisation de $E_{TF}[\rho(r)]$, sous la contrainte:

$$N = \int \rho(r) d(r) \quad (\text{II-21})$$

N est le nombre total d'électrons.

Toujours à partir du modèle d'un gaz d'électrons libres, Dirac [27] y a ajouté, en 1930, une fonctionnelle d'échange, calculée analytiquement, donnant lieu au modèle Thomas-Fermi-Dirac (TFD).

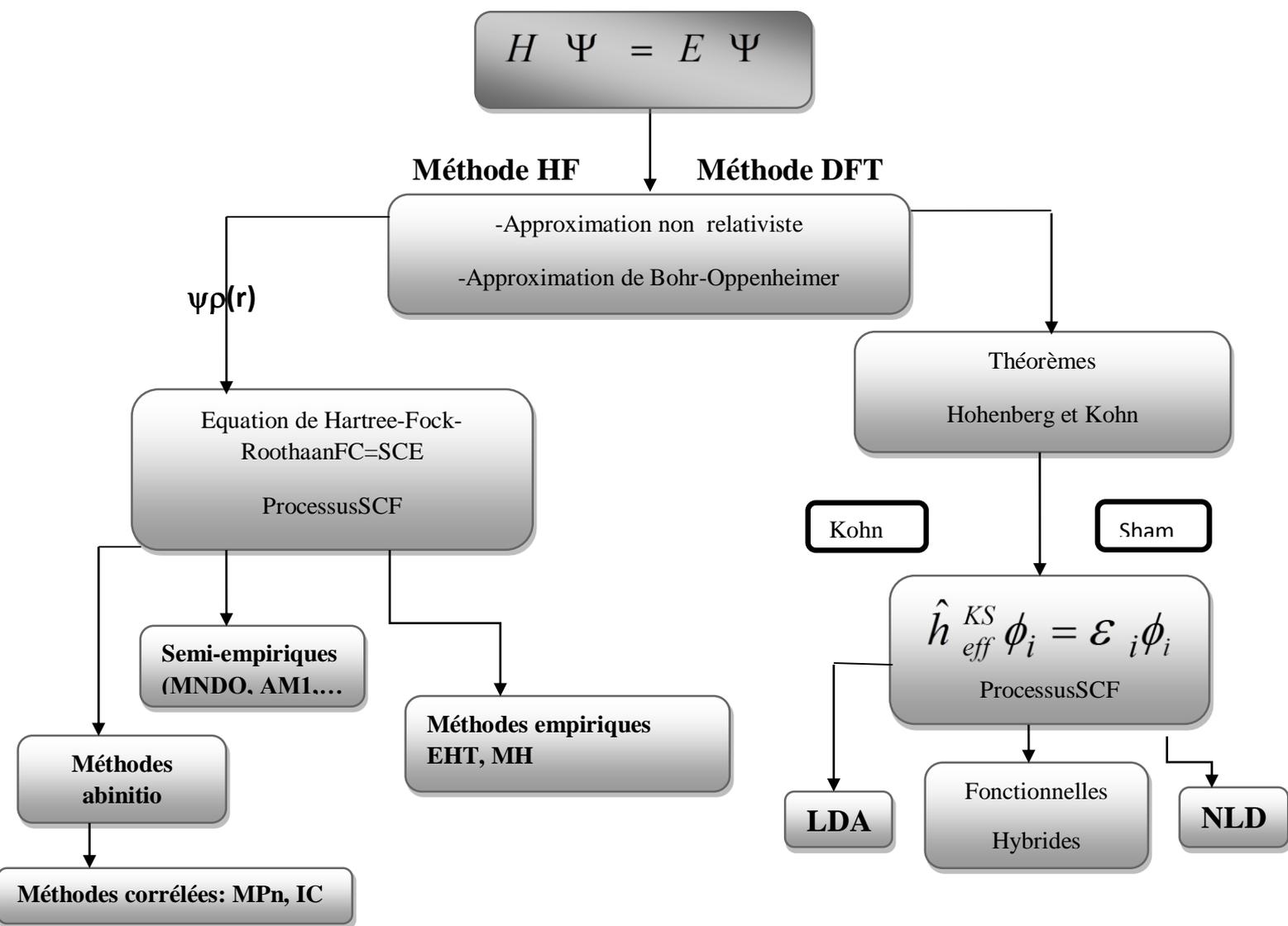
Ces deux modèles (TF, TFD) ne peuvent pas reproduire la structure électronique en couche et en sous couche des atomes et restent incapables de traiter la liaison chimique.

En s'appuyant sur les travaux de Wigner [28], en 1935, Weiszacker[29] a suggéré l'ajout d'un terme non local dépendant directement du gradient de la densité électronique à la fonctionnelle énergie cinétique, corrigeant ainsi l'énergie cinétique dans les modèles (TF, TFD). Cette nouvelle fonctionnelle de Weiszacker décrit correctement la liaison chimique mais ne permet pas de bien décrire les ions chargés négativement du fait de l'absence de la corrélation électronique.

Ce n'est que vers 1964 que fut réellement développée la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité, grâce aux deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn [30].

Etablis pour l'état fondamental non dégénéré, les deux théorèmes furent étendus aux états fondamentaux dégénérés et aux états excités.

Organigramme des méthodes utilisées en chimie quantique.



Conclusion générale

Conclusion :

Les résultats théoriques obtenus, à l'issue de ce travail, montrent que :

Les deux hétérocycles adoptent une conformation chaise et le Ge_6H_6 est plus distordu que Si_6H_6 .

- L'analyse des charges montrent que les charges NBO respectent mieux les valeurs des électronégativités que les charges de Mulliken.
- Le moment dipolaire des trois molécules est nul, ce qui est dû à la symétrie dans la distribution de charges.
- Les valeurs des écarts énergétiques indiquent que le benzène est le composé le plus stable parmi ces homologues.
- Le calcul des indices de réactivité montre que le Ge_6H_6 est le composé le plus électrophile et qu'il est celui qui résiste le moins au transfert de charges contrairement au benzène.