

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE: SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE: CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE: CHIMIE PHARMACEUTIQUE

THEME

**Propriétés spectroscopiques des antioxydants
présents dans l'huile d'olive**

Présenté par: M^{elle} BEN SAID LYDIA et M^{elle} DENDANI MANEL

Soutenu publiquement, le 19/09/2021 devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mme AMAR Anissa</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>Mme KRIM Lamia</i>	<i>MAA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>Mme BAKHOUCHE Kahina</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>



REMERCIEMENT

En premier lieu, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné à nous la volonté, la santé, et le courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier la personne sans qui ce présent travail n'aurait jamais vu le jour Mme **BAKHOUCHE KAHINA** enseignante au Département de Chimie, Faculté des Sciences à l'UMMTO, d'avoir encadré et dirigé ce travail avec ses conseils et la confiance qu'elle nous a accordé. Nous la remercions aussi pour sa gentillesse et ses qualités humaines, qu'elle trouve ici le témoignage de notre grand respect et notre estime.

Nous remercions également les membres de jury Mme **AMAR Anissa** et Mme **KRIM Lamia** d'avoir consacré de leur temps pour l'évaluation de ce travail.

Nos remerciements à tous ceux qui, d'une manière ou d'une autre, nous ont aidés et encouragés à la réalisation de ce modeste travail.

Un grand merci à tous.



MANEL et LYDIA



Dédicace

Avant toute chose, je tiens à remercier ALLAH le tout puissant pour m'avoir donné la force, le courage, la volonté et la patience durant la réalisation de ce modeste travail.

Je dédis ce travail :

***A** mes chers parents, pour leurs soutiens inconditionnels, leur patience et leurs sacrifices tout au long de les années d'études.*

Que Dieu leurs prête santé.

À** mon cher frère **RABAH

***À** mes sœurs et leurs maris.*

Au**x petits enfants **CERINE, ADAM et ZILAS

***À** toute ma famille, et mes amies.*

***Â** ma binôme « **Manel** » qui a partagée avec moi les moments difficiles de ce travail.*

***Â** tous ceux qui me sont chers et proches.*

***Â** tous ceux qui m'ont encouragé de près ou de loin.*


***Â** tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail.*

LYDIA ...





Je dédie ce modeste travail



A ma très chère mère, à mon cher père, vous résumez si bien le mot des parents qu'il serait superflu d'y ajouter quelque chose. Tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense gratitude que je vous témoigne pour tous les efforts et les sacrifices que vous n'avez jamais cessé de consentir pour mon instruction et mon bien être. Je vous rends hommage par ce modeste travail en guise de reconnaissance éternelle et de mon infini amour.

J'espère être à la hauteur de vos espérances.

*A mon cher frère **MOHAMED***

*A ma chère sœur **MERIEM***

*Je n'omettrai de dédier ce mémoire à ma collègue **LYDIA***

MANEL ...



« Nous sommes des chimistes (...), nous sommes ici pour cela, pour nous tromper et nous corriger, pour encaisser des coups et les rendre. Il ne faut jamais se sentir désarmés : la nature est immense et complexe, mais elle n'est pas imperméable à l'intelligence ; il faut tourner autour d'elle, la piquer, la sonder, chercher le passage ou s'en frayer un. »

Primo Lévi

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale1

Références4

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Huile végétale.....6

II. Généralités sur l'huile d'olive.....7

1. Définition.....7

2. Classification des huiles d'olives.....7

3. Composition chimique de l'huile d'olive.....8

3.1. La fraction saponifiable.....8

3.2. La fraction insaponifiable.....10

4. Bienfait de l'huile d'olive.....13

5. Extraction de l'huile d'olive.....13

III. Spectroscopie moléculaire.....16

1. Spectroscopie UV-Vis.....17

1.1. Définition.....17

1.2. Principe.....17

1.3. Loi d'absorption de la lumière.....18

1.4. L'intérêt de la spectroscopie UV-Vis.....19

Références.....20

Chapitre II

Les méthodes de la chimie quantique

I. Introduction.....	23
II. Equation de Schrödinger.....	23
1. L'approximation de Born Oppenheimer.....	24
2. L'approximation non relativiste.....	25
3. Approximation LCAO.....	25
III. Méthodes de calculs.....	26
1. Méthodes ab initio.....	26
2. Méthodes semi empiriques.....	26
3. Méthode Hartree –Fock.....	27
4. méthodes post Hartree –Fock.....	29
5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	30
6. TD DFT (Time dependent density functional theory).....	33
Références.....	34

Chapitre III

Résultats et discussion

I. Introduction.....	37
II. Paramètres géométriques.....	37
1. Familles des Alcools Phénoliques.....	37
2. Familles des Acides phénols libres série des cinnamiques.....	39
3. Famille des acides phénols libres série des benzoïques.....	41
III. Paramètres spectroscopiques.....	43
1. Spectres infrarouges.....	43
2. Spectres d'absorption.....	47
VI. Orbitales Moléculaires.....	52
V. Spectre expérimental UV-VIS de l'huile d'olive	53
Références.....	55
Conclusion générale.....	56

Résumé

Tous les composés phénoliques peuvent être considérés comme des agents importants des qualités organoleptiques (saveur, couleur, arôme) et nutritionnelles des produits alimentaires d'origine végétale notamment l'huile d'olive, principale source dans l'alimentation humaine. De plus de multiples facteurs d'ordre génétique, moléculaire, physiologique et environnemental déterminent les teneurs d'accumulation des composés phénoliques dans les végétaux. L'utilisation des composés phénoliques en tant qu'antioxydants naturels dans l'alimentation est en cours de développement en relation avec la prévention de certains cancers et maladies cardiovasculaires.

Dans le cadre de notre étude, nous avons déterminé théoriquement les propriétés spectroscopiques de six composés phénoliques (acide caféique, acide gallique, acide vanillique, acide o-coumarique, acide syringique et tyrosol). Les paramètres physico-chimiques (géométrie, HOMO, LUMO, spectre de vibration) sont calculés en utilisant la méthode DFT et la TD-DFT en utilisant la suite de programme GAUSSIAN 09.

Les résultats obtenus montrent l'existence de nos molécules dans l'huile d'olive vierge, extra vierge et l'huile ordinaire.

Mots clés : DFT, TD-DFT, composés phénoliques, HOMO, LUMO, spectre de vibration.

Abstract

All phenolic compounds can be considered as important agents of organoleptic (flavor, color, aroma) and nutritional qualities of food product of plant origin, especially olive oil, the main source in the inhuman diet. In addition multiple genetic, molecular, physiological and environmental factors determine the levels of accumulation of phenolic compounds as natural in plants. The use of phenolic compounds as natural antioxidant in food is under development in relation to the prevention of certain cancers and cardiovascular diseases.

As a part of our study, we determined the spectroscopic properties of six phenolic compounds (caffeic acid, gallic acid, vanillic acid, o-coumaric acid, syringic acid and tyrosol) the physico-chemical parameters (geometry, HOMO, LUMO, vibration spectrum) are calculated using the DFT and TD-DFT using the GAUSSIAN 09 suit of program.

The results obtained show the existence of our molecules in virgin olive oil, extra virgin and ordinary oil. **Keywords:** DFT, TD-DFT, phenolic compounds, HOMO, LUMO, vibration spectrum.

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure 01 : Composition des corps gras et importance relative des principales classes de composés.....	6
Figure 02 : Réaction d'hydrolyse et libération des acides gras.....	8
Figure 03 : Presse hydraulique.....	14
Figure 04 : Centrifugation.....	14
Figure 05 : Diagramme du système d'extraction traditionnel et moderne.....	15
Figure 06 : Domaines particuliers du rayonnement électromagnétique.....	17
Figure 07 : Diagramme de Jablonski.....	18
Figure 08 : Absorption d'un rayon lumineux par une solution.....	18

Chapitre III

Figure 01 : Structure optimisée du tyrosol.....	38
Figure 02 : Structures optimisées (A) acide caféique (B) acide o-coumarique.....	39
Figure 03 : Les structures optimisées des acides A, B et C.....	41
Figure 04 : Spectre IR du tyrosol calculé par la méthode PBE0/6-31+G*.....	43
Figure 05 : Spectres IR de l'acide caféique (a) et l'acide o-coumarique (b) obtenus au niveau DFT.....	44
Figure 06 : Spectre IR de l'acide gallique (a) et l'acide vanillique (b) et l'acide syringique (c).....	45
Figure 07 : Spectre d'absorption UV-visible du tyrosol calculé au niveau TD-DFT.....	47
Figure 08 : Spectres d'absorption de l'acide caféique (1) et de l'acide o-coumarique (2).....	48
Figure 09 : Spectres d'absorption: acide gallique (A), acide vanillique (B) et acide syringique(C).....	49
Figure 10 : Spectres d'absorption des six molécules dans le méthanol.....	51
Figure 11 : HOMO de l'acide caféique.....	52
Figure 12 : LUMO de l'acide caféique.....	52
Figure 13 : Dispositif expérimental d'analyse UV-visible type SpectraManager II.....	53
Figure 14 : Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des trois types d'huile d'olive.....	53

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I : Classification des huiles d'olive.....	7
Tableau II : Principaux triglycérides présents dans l'huile d'olive (%).....	8
Tableau III : La classification des acides gras présents dans l'huile d'olive (%) selon le degré d'insaturation.....	10
Tableau IV : Les principaux composés phénoliques de l'huile d'olive.....	12

Chapitre III

Tableau I : Résultats de l'optimisation de la structure tyrosol.....	38
Tableau II : Résultats de l'optimisation des structures (A) et (B).....	40
Tableau III : Paramètres géométriques calculés en utilisant la méthode PBE0/6-31+G.....	42
Tableau IV : Quelques propriétés relatives au spectre IR.....	46
Tableau V : Quelques paramètres importants relatifs aux excitations du tyrosol.....	48
Tableau VI : Longueurs d'ondes d'absorption et forces d'oscillateur des deux antioxydants.....	49
Tableau VII : Quelques paramètres relatifs aux premières excitations.....	50
Tableau VIII : λ_{cal} pour les six molécules dans le méthanol.....	51

LISTE DES ABREVIATIONS

AG: Acides gras.

AGMI : Acides gras mono-insaturés.

AGPI : Acides gras polyinsaturés.

AGS : Acides gras saturés.

CI: Configuration des Interactions.

COI: Conseil Oléicole International.

CPG : Chromatographie en phase gazeuse.

DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité.

GGA: approximation générale du gradient.

HF: Hartree Fock.

HOEV: Huile d'Olive Extrat Vierge.

HOMO: Orbitale moléculaire la plus haute occupée.

HOO : Huile d'Olive Ordinaire.

HPLC: La chromatographie en phase liquide à haute performance.

IR: Infrarouge.

LCAO: Combinaison linéaire des orbitales atomiques.

LDA: Approximation de la densité local.

LUMO: Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse.

OA: Orbitale Atomique.

OM: Orbitale Moléculaire.

PA: Principe actif.

RHF: Hartree-Fock restreint.

ROHF: Hartree-Fock restreinte pour couche ouverte.

TD-DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante de temps.

TG: Triglycerides.

UHF: Hartree-Fock sans restriction.

UV: Ultraviolet.

Vis: Visible.

INTRODUCTION GENERALE

L'huile d'olive est l'une des principales composantes du régime dit « méditerranéen », connu pour son action bénéfique sur la santé humaine [1]. C'est un produit intéressant d'un point de vue nutritionnel pour sa composition en acides gras. Outre, cette composition est aussi riche en composés antioxydants tel que les composés phénoliques et la vitamine E [2]. Les composés phénoliques, dont certains sont responsables de la saveur caractéristique d'une huile, ont des propriétés antioxydants marquées. L'huile d'olive, par exemple, contient des composés phénoliques simples et complexes qui augmentent sa stabilité oxydante, et améliorent considérablement sa saveur [3].

Dans les huiles on retrouve le tyrosol [4] et les acides phénoliques tel que l'acide caféique, l'acide o-coumarique ou encore l'acide vanillique, l'acide syringique et l'acide gallique [5-6].

Les bienfaits des composés phénoliques de l'huile d'olive sur le système cardiovasculaire ont été élucidés par plusieurs auteurs. En effet, ils favorisent la réduction de la présence des molécules d'adhérence cellulaire, augmentent la disponibilité du monoxyde d'azote, suppriment l'agrégation plaquettaire, protègent les LDL contre l'oxydation pour retarder l'athérosclérose et réduisent les réactions inflammatoires [7].

Le chimiste théoricien est capable de prédire les structures, les propriétés spectroscopiques des systèmes moléculaires en utilisant les logiciels commerciaux de la chimie quantique [8]. Par exemple, le programme **Gaussian** [9] permet de calculer de multiples propriétés des molécules en phase gazeuse et en solution. Les méthodes de la chimie quantique, en particulier les méthodes DFT, sont capables aujourd'hui de prédire avec une grande précision les spectres moléculaires tel que : IR, UV-Visible et RMN.

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans les domaines ultraviolet et visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'espèces inorganiques et organiques [10]. Elle est connue pour être bien adaptée à l'étude des propriétés spectroscopiques des antioxydants. Elle permet ainsi d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon (via l'ordre de grandeur de λ_{max}) mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert).

Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement réponde en travaux pratiques de chimie (Après construction d'une droite d'étalonnage et report d'une mesure expérimentale) ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique [11].

Le but du présent travail est de mener une étude théorique sur les propriétés spectroscopiques de six antioxydants phénoliques en se basant sur les méthodes de calculs quantiques et à l'aide du logiciel Gaussian 09, en outre nous avons utilisé le logiciel Gauss View 05 [12] pour visualiser les résultats obtenus et de plus les données expérimentales sont visualisées et analysées par le logiciel IGOR [13].

Ce manuscrit est présenté en trois chapitres

- Dans le premier chapitre, nous avons présenté un bref rappel bibliographique sur l'huile d'olive et les composés présents dans cette dernière.
- Deuxième chapitre, il aborde les différents principes théoriques de la chimie quantique, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité DFT et son analogue TD-DFT [14] pour les états excités que nous avons utilisés pour accomplir ce travail.
- Ensuite nous avons présenté et discuté dans le dernier chapitre, les résultats obtenus concernant l'étude théorique des six acides proposés (tyrosol, caféique, gallique, vanillique, syringique et o-coumarique) et une mesure expérimentale de différentes huiles d'olives.

Nous portons enfin, dans la section de conclusion, un regard global sur la signification des résultats présentés dans ce mémoire ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail.

Références

- [1]- L. Chatelain. 2020. L'huile d'olive est-elle vraiment bonne pour la santé, Santé magazine.
- [2]- S. Veillet. 2010. Enrichissement de l'huile d'olive entre tradition et innovation, thèse Doctorat, Université d'Avignon et des pays de Vaucluse.
- [3]- E. Fedeli. 1977. Lipids of olive, Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, 15, p 57.
- [4]- A. Markovic, J. Toric, J. Barbaric, C. Brala. 2019. Hydroxytyrosol, tyrosol and derivatives and their potential effects on human health, Journal Molecules, 24(10), p 1.
- [5]- D.P. Yang, D.X. Kong, H.Y. Zhang. 2007. Multiple pharmacological effects of olive oil, phenols, Agris, 104(3), p 1269.
- [6]- D. Ryan, K. Robards. 1998. Critical review, phenolic compound in olive, Analyst, 123(5), p 31.
- [7]- M. Benlemih, J. Ghanam. 2016. Polyphenols d'huile d'olive, trésors santé. 2^{ème} édition. France.
- [8]- A.R. Leach. 2001. Molecular modeling: principles and applications. 2^{ème} édition. Paris.
- [9]- M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et al. 2009. Gaussian09, Revision D.01. Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA.
- [10] - J.D. Coyle. 1989. Introduction to organic photochemistry, John Wiley & Sons, p 2.
- [11] - A. Eloi. 2012. Introduction à la spectroscopie UV-Visible, Culture SciencesChimie.
- [12]- R. Dennington, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W.L. Hovell, R. Gilliland. 2003. GaussView, Version 3.09, Semichem, Inc.: Shawnee Mission, KS.
- [13]- J.F. Roch, V. Floch. 2003. Préparation à l'agrégation de physique – ENS Cachan, Le logiciel Igor comme boîte à outils pour la représentation et l'analyse de données, 2, p 3.
- [14]- M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub. 1998. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold, Journal of Chemical Physics, 108, p 4439.

Chapitre I

Etude bibliographiques

I. Huile végétale

Les huiles végétales présentent un vaste ensemble très varié de corps gras d'origine, de composition, de qualité et de gout différent. Celles –ci sont présentées selon leurs caractéristiques physico –chimiques, leurs modes de fabrication, leurs compositions en acide gras, en vitamine, en composés mineurs, leurs intérêts nutritionnels et leurs usages, toutes ont un intérêt différent. Ce sont des composants majeurs de l'énergie du corps humain, car les matières grasses fournissent des calories en grand nombre [1]. Les huiles végétales sont pour certaines comestibles et pour d'autres seulement utilisées dans l'industrie, en peinture, en savonnerie ou en pharmacie.

On ne peut extraire de l'huile qu'à partir des fruits ou des graines d'une plante oléagineuse.

Il existe plusieurs types d'extraction dont:

- Extraction mécanique à froid;
- Extraction mécanique « industrielle » à chaud;
- Extraction par solvant.

Les huiles végétales se composent de plusieurs constituants comme le montre la **Figure 01**.

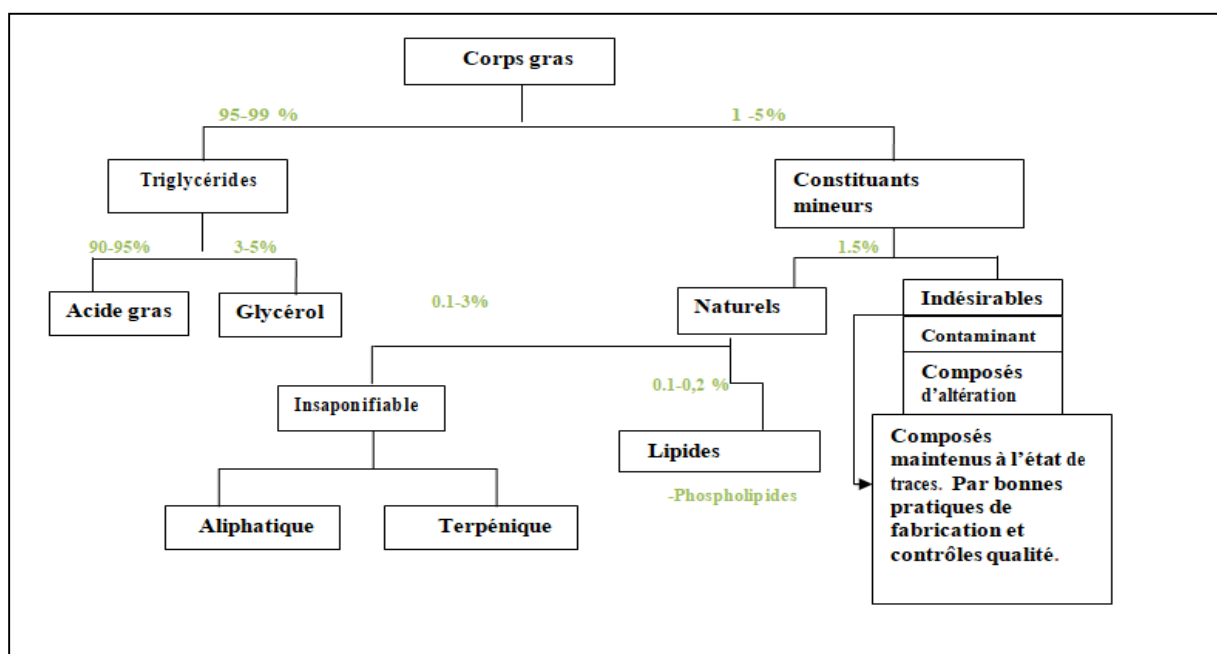


Figure 01: Composition panoramique des corps gras et importance relative des principales classes de composés [2].

II. Généralités sur l'huile d'olive

1. Définition

L'huile d'olive est une huile provenant uniquement du fruit de l'olivier (*Olea europaea* L) à l'exclusion des huiles obtenues par solvant [3].

2. Classification des huiles d'olives

Le **Tableau I** représente les différentes classifications des huiles d'olive.

Tableau I: Classification des huiles d'olive [4].

Types	Définitions	Catégories	Acidité
Huile d'olive vierge	Obtenue à partir de fruit de l'olivier par des procédés mécaniques ou d'autres physiques	-huile d'olive vierge. -Huile d'olive vierge extra. -Huile d'olive vierge courante.	≤ 2.0 ≤ 0.8 ≤ 3.3
Huile d'olive vierge lampante	Elle est destinée aux industries du raffinage ou a des usages techniques.	-huile d'olive raffinée. -huile d'olive : constituée par un coupage d'huile d'olive raffinée et d'huile d'olive vierge.	$\leq 0,3$ $\leq 1,0$
Huile d'olive de grignon	Obtenue par traitement aux solvants ou d'autres procédés physiques à partir des grignons d'huilerie.	-huile de grignons d'olive brute -huile de grignon d'olive raffinée -huile de grignon d'olive	Non limitée $\leq 0,3$ $\leq 1,0$

- ✓ **Huile de grignons d'olive raffinée:** huile obtenue à partir d'huile de grignons d'olive brute par des techniques de raffinage n'entraînant pas de modifications de la structure glycérique initiale.
- ✓ **Huile de grignons d'olive:** huile constituée par le coupage d'huile de grignons d'olive raffinée et d'huiles d'olive vierges.

3. Composition chimique de l'huile d'olive

Comme toutes les huiles végétales, l'huile d'olive est composée d'une fraction saponifiable (triglycérides, acide gras) et d'une fraction insaponifiable (composants mineurs).

3.1. La fraction saponifiable: cette fraction représente 99 % de l'huile d'olive. Elle est composée essentiellement de triglycérides, esters du glycérol et d'acides gras [5].

3.1.1. Triglycérides

Les triglycérides (**Tableau II**) sont présents à près de 99% dans les huiles végétales. Il s'agit de triesters de glycérol et d'acides gras. Les TG sont pour la plupart hétérogènes car ils sont estérifiés par des AG différents qui caractérisent le type spécifique de graisse alimentaire. La **Figure 02** représente la réaction d'hydrolyse et libération des acides gras.

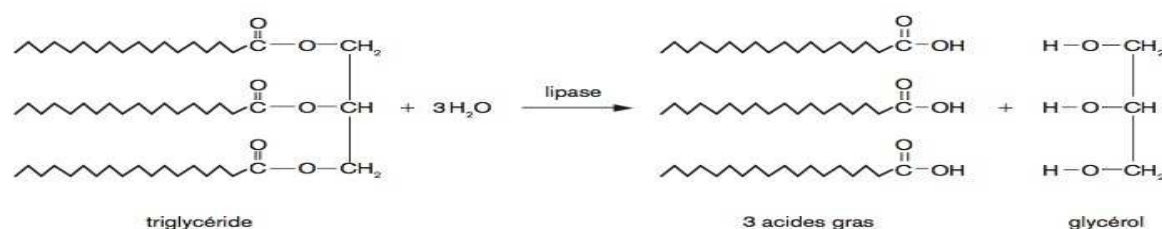


Figure 02 : Réaction d'hydrolyse et libération des acides gras.

Les triglycérides les plus prédominants sont donnés dans le **Tableau II**.

Tableau II : Principaux triglycérides présents dans l'huile d'olive (%) [5].

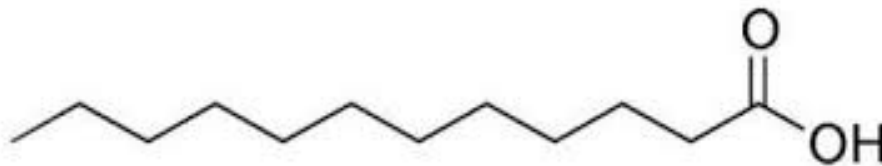
Triglycéride	Teneur (%)
OOO	40-59
POO	12-20
OOL	12,5-20
POL	5,5-7
SOO	3-7

(P: acide palmitique; O: acide oléique; S: acide stéarique; L: acide linoléique).

Les acides gras comme molécules peu abondantes sous forme libre dans les matières grasses fraîches, sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe. Les AG sont classées selon leur degré de saturation.

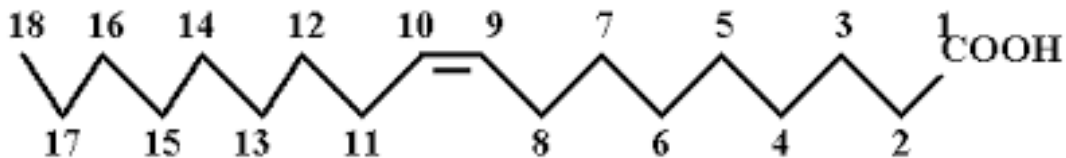
- **Saturés (AGS):** ne contenant aucune double liaison (saturation). Les principaux acides saturés dans les huiles végétales sont l'acide palmitique (C 16) et l'acide stéarique (C 18), accessoirement les acides myristiques (C 14) et lauriques (C 12).

Exemple: Acide laurique.



- **Mono-insaturés (AGMI):** contenant une seule double liaison (insaturation).

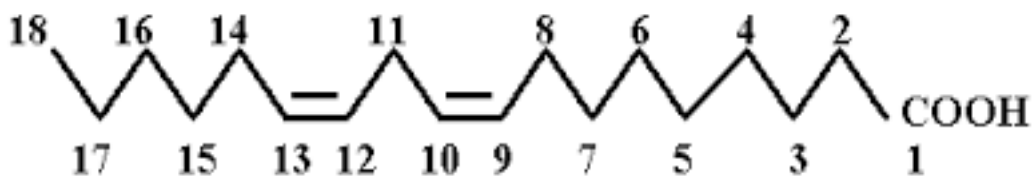
Exemple : Acide oléique.



- **Polyinsaturés (AGPI):** contenant deux, trois doubles liaisons (insaturations).

Les principaux AGPI sont l'acide linoléique, l'acide linoléique et l'acide arachidonique.

Exemple : Acide linoléique.



Le **Tableau III** représente les différents acides gras de l'huile d'olive.

Tableau III: la classification des acides gras présents dans l'huile d'olive (%) selon le degré d'insaturation [6-7].

Acides gras	Formule brute	Teneur (%)
Acide palmitique (acide hexadécanoïque)	C16:0	7,5 – 20
Acide palmitoléique (acide 9-hexadécenoïque)	C16:1 ω 7	0.3 - 3.5
Acide oléique (acide 9-octadécenoïque)	C18:1 ω 9	55 – 83
Acide linoléique (acide 9,12-octadécadiénoïque)	C18:2 ω 6	3,5 – 21
Acide linoléique (acide 9,12,15-octadécatriénoïque)	C18:3 ω 3	< 1

C_x : y ω z ou x est le nombre de carbones, et y le nombre de doubles liaisons, et ω la double liaison, z la position de double liaison.

3.2. La fraction insaponifiable : cette fraction représente de 2 à 4% de l'huile, contient des constituants dits « mineurs » par leur faible proportion dans la composition chimique de l'huile d'olive, mais qui lui apportent une valeur biologique d'une grande richesse [8].

3.2.1. Les constituants mineurs

Les constituants mineurs se retrouvent à hauteur de 1% à 5% pour les plus riches dans les huiles végétales. Ils peuvent être de différentes natures et comprennent:

- d'hydrocarbures
- de stérols
- d'alcools terpéniques
- de tocophérols
- de composés phénoliques

- **Les hydrocarbures**

Ce sont quantitativement les principaux composants de la fraction insaponifiable. Le composant majeur est le squalène qui constitue 30 à 50 % de cette fraction. Il y a également des hydrocarbures aromatiques, parmi lesquels plus de 77 composés, conférant à l'huile d'olive arôme et saveur [9].

- **Les stérols**

Ils représentent environ 15 % de la fraction insaponifiable. La quantité totale de stérols varie suivant la variété des olives et leur degré de maturité. Le principal stérol est le B- sitostérol qui représente jusqu'à 90 à 95 % de tous les stérols présents. L'huile d'olive est la seule huile à contenir un taux particulièrement élevé de ce type de stérols [10].

- **Les alcools terpéniques**

Ils sont présents dans l'huile d'olive à l'état libre ou bien estérifiés avec les acides gras. Parmi eux, le cycloarténol revêt un intérêt particulier: il augmente l'excrétion des acides biliaires, favorisant ainsi l'élimination fécale du cholestérol [8].

- **Les tocophérols**

Ce sont des vitamines liposolubles. Les tocophérols sont des composés importants de l'huile d'olive en raison de leur contribution à la stabilité oxydative et aux qualités nutritionnelles de l'huile. Ce sont de puissants agents antioxydants capables de lutter contre l'attaque des radicaux libres [11].

On distingue 4 types de tocophérols :

✓ les α - tocophérols ou vitamine E qui représente 90 % des formes de tocophérols. Cette forme possède la plus forte activité vitaminique et la plus active. Elle s'oppose au noircissement et à la polymérisation de l'huile, et protège contre les mécanismes athérogènes. Elle est reconnue comme antioxydant, grâce à sa capacité à inhiber les peroxydations lipidiques.

✓ les β - tocophérols,

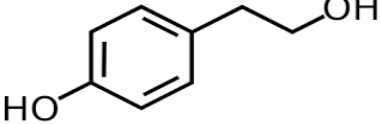
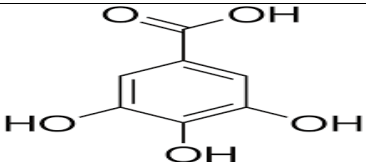
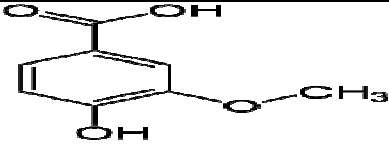
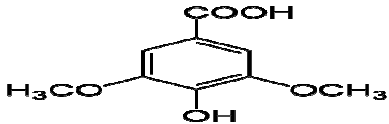
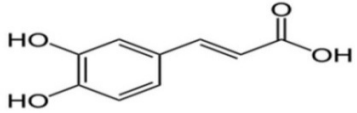
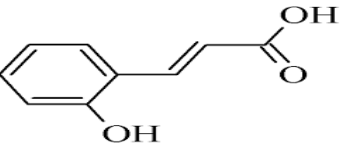
✓ les γ – tocophérols,

✓ les δ – tocophérols.

- **Les composés phénoliques**

Les composés phénoliques sont naturels dans l'huile d'olive et ont une propriété antioxydante qui protège l'huile d'olive du rancissement [12]. Les composés phénoliques les plus importants sont présentés dans le **Tableau IV**.

Tableau IV : les principaux composés phénoliques de l'huile d'olive.

Classification	Exemple	Structure chimique	Définitions
Alcools phénoliques	Tyrosol		Est un antioxydant phénolique naturel présent dans les feuilles d'olivier et dans l'huile d'olive.
Acides phénols libres série des benzoïques	Acide gallique		Est un composé organique aromatique, isomère de l'acide trihydroxybenzoïque.
	Acide vanillique		C'est une forme oxydée de la vanilline, appartenant la famille des acides hydroxybenzoïque.
	Acide syringique		Il se présente sous la forme d'une poudre beige, c'est un métabolite courant dans le monde végétal.
Acides phénols libres série des cinnamiques	Acide caféïque		Est un composé présent dans toutes les parties, c'est un intermédiaire clé de la biosynthèse.
	Acide o-coumarique		Est un composé phytochimique dérivé de l'acide cinnamique.

4. Bienfait de l'huile d'olive

4.1. Sur la santé

- ✓ L'huile d'olive est excellente pour la santé, en raison de sa richesse en Oméga-9, des acides mono-insaturés. Leur consommation est associée à une diminution de risque de maladies cardiovasculaires et à une baisse des taux de cholestérol LDL dans le sang.
- ✓ Elle est également riche en polyphénols; des antioxydants qui freinent le vieillissement cellulaire et en vitamine K (coagulation sanguine et solidité osseuse) et E (élasticité de la peau) [13].

4.2. Autres effets

- ✓ L'huile d'olive est largement utilisée comme excipients dans les produits cosmétiques; on la trouve dans de nombreuses formulations: savon, crèmes, pommades. Elle joue le rôle d'indicateur de pénétration.
- ✓ L'huile d'olive entre aussi dans la composition de lipogels. Les lipogels à base d'huile d'olive contenant la vitamine E permettrait une meilleure libération de PA (Principe actif) que les hydrogels à la vitamine E [14].

5. Extraction d'huile d'olive

L'extraction proprement dite est la séparation entre la phase solide « grignons », la phase aqueuse « margines » et la phase huileuse. Elle se fait soit traditionnellement où moderne [15]. Elle comprend quatre opérations principales (**Figure 05**) :

- Nettoyage des fruits (lavage des olives).
- Préparation de la pâte (broyage malaxage).
- Séparation de la phase solide (grignon) et liquide (huile et eau de végétation).
- Séparation des phases liquides (huile / eau de végétation).

5.1. Extraction par pression

La séparation des composants de la pâte se fait de diverse manière, l'outil le plus ancien encore utilisé de nos jours est la presse à vis ou hydraulique (**Figure 03**). L'extraction par pression est un procédé discontinu et comprend plusieurs phases préparatoires quel que soit la conception

des presses. On opère par la répartition de la pâte en couche sur des disques filtrants en spartes qui, empilés les uns les autres. L'huile et les eaux de végétation sortent par les bords de la colonne et par le canal central. Le mout huileux peut être séparé par décantation naturelle.

5.2. Extraction par centrifugation (procédé continu)

Ce procédé fait appel à des machines appelées centrifugeuses horizontales (**Figure 04**) qui séparent les solides des liquides, cette technique est relativement récente et repose sur la différence entre les poids spécifiques de l'huile, de l'eau et du grignon. Les solides sortent à part et évacués alors que les huileux sont repris par une centrifugeuse verticale qui sépare les liquides: liquide/ huile claire est séparée des eaux de végétation (Margine). La plupart des équipements peuvent fonctionner en deux ou trois phases.



Figure 03 : presse hydraulique.



Figure 04 : centrifugation.

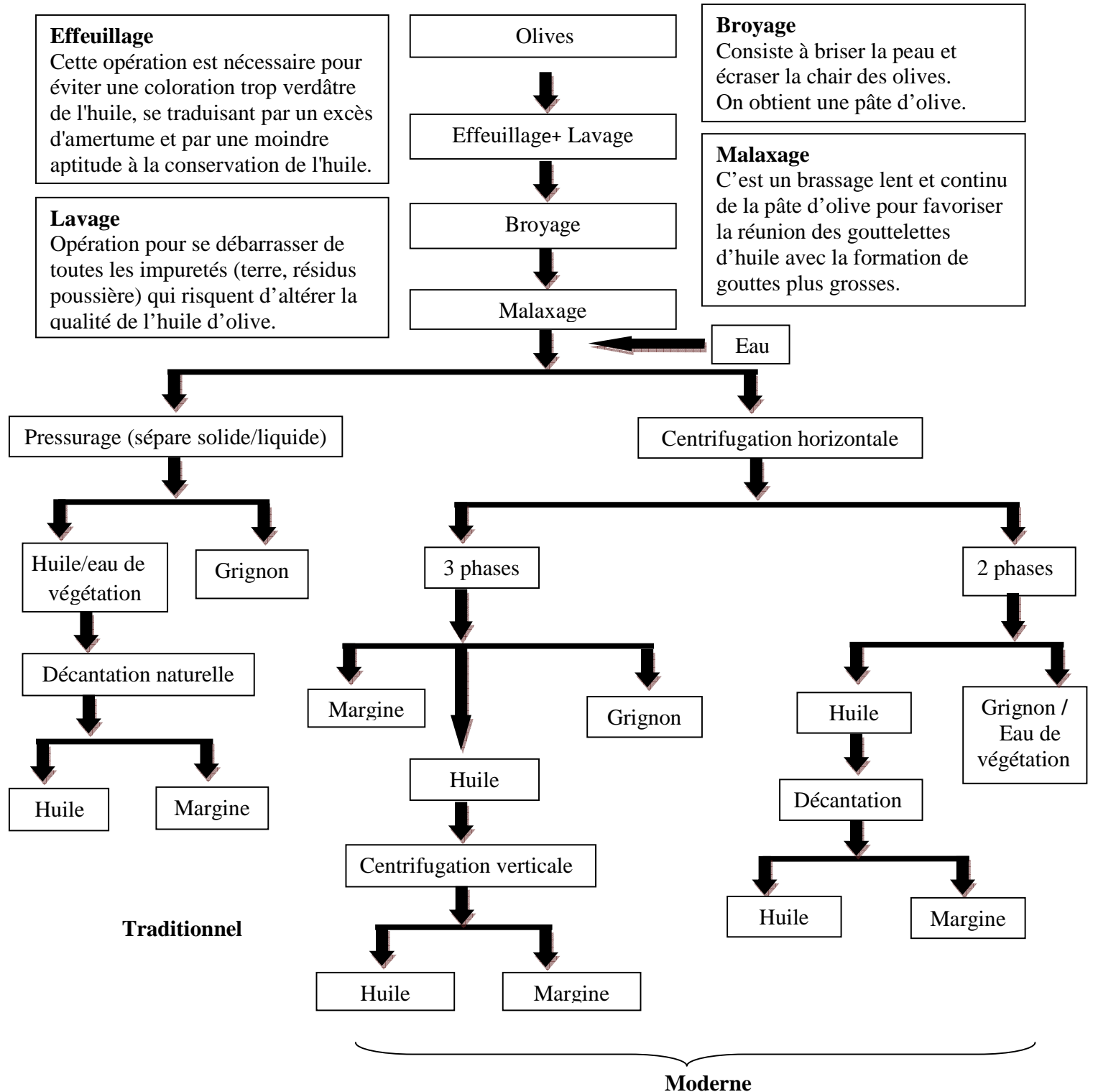


Figure 05 : Diagramme du système d'extraction traditionnel et moderne.

Les différents procédés employés durant les étapes de production ont des conséquences considérables sur la qualité de l'huile végétale.

La qualité des huiles végétales dépend essentiellement des ses constituants mineurs et se traduit par leurs capacités à assurer la stabilité oxydative des acides gras essentiels de l'huile.

Dans le cas de la détermination des composés chimiques des huiles, on utilise souvent les techniques chromatographiques (Chromatographie en Phase Gazeuse - CPG, High Performance Liquid Chromatography -HPLC). Ces techniques permettent d'identifier les composés chimiques des huiles. En ce qui concerne la mesure de l'oxydation, nous citons principalement la mesure de l'indice de peroxyde qui est une méthode sensible utile pour évaluer la phase d'initiation de l'oxydation. Il y a également la technique spectrophotométrique, du K232 et du K270 qui se base sur l'absorption aux longueurs d'onde 232 et 270 nm, pour évaluer l'état de l'oxydation des huiles.

De nombreux travaux de recherche basés sur des techniques tels que: la chromatographie, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et également la spectroscopie fluorescence ont été réalisées dans ce but. La plupart de ces méthodes et techniques d'analyse nécessitent une préparation délicate de l'échantillon à analyser et un matériel très coûteux.

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à la spectroscopie d'absorption moléculaire.

III. Spectroscopie moléculaire

La spectroscopie est l'analyse du rayonnement électromagnétique émis, absorbé ou diffusé par les atomes ou les molécules. Elle fournit des informations sur l'identité; la structure et les niveaux énergétiques des atomes et des molécules du fait de l'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière [16] (COI). La spectrophotométrie UV-visible apparaît comme un des plus sûrs moyens de caractériser l'état d'oxydation d'une huile d'olive, et elle permet de soupçonner une éventuelle altération de l'huile vierge par une huile raffinée ou par une huile de grignon.

1. Spectroscopie UV-Vis

1.1. Définition

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans les domaines ultraviolet et visible constitue une technique de choix pour l'analyse qualitative et surtout quantitative d'espèces inorganiques et organiques.

Les domaines de longueurs d'ondes considérés peuvent être caractérisés par les informations données dans la **Figure 06**, sont compris entre 200 et 400 nm pour la radiation ultraviolette (UV), et entre 400 et 800 nm pour la radiation visible (Vis) [17].

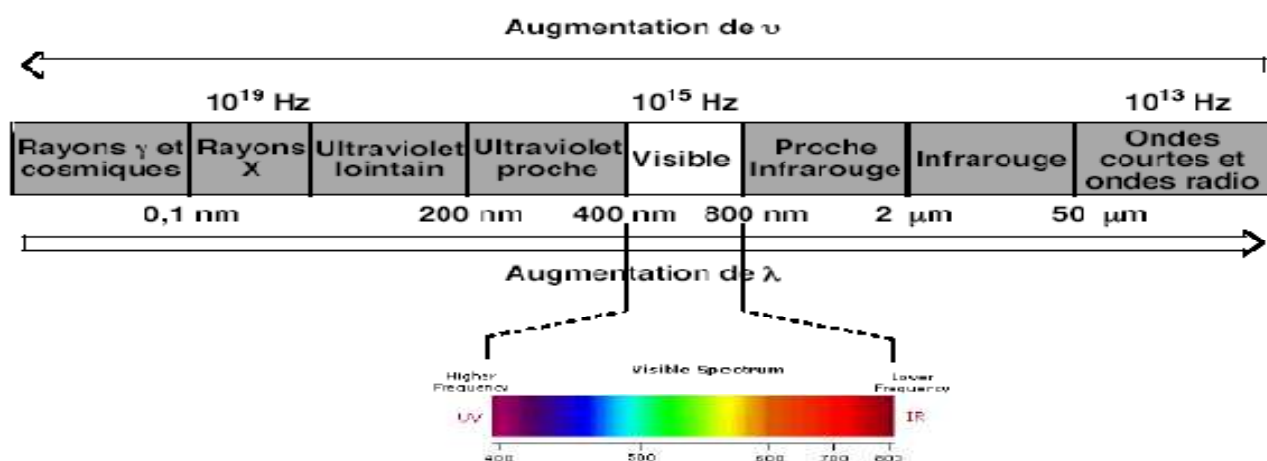


Figure 06: Domaines particuliers du rayonnement électromagnétique.

1.2. Principe

La spectroscopie UV-Visible est une spectroscopie moléculaire d'absorption. A chaque rayonnement de longueur λ absorbé correspond à une énergie.

Pour la différence d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ elle correspond une longueur d'onde λ donnée par la relation: $\Delta E = h c / \lambda$.

h : C^{te} de Plank = $6,624 \cdot 10^{-34}$ j.s⁻¹, C : vitesse de la lumière = $2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹, λ : longueur d'onde en nm.

L'absorption de rayonnement par la molécule a comme conséquence l'excitation des électrons de valence, qui passent d'un état de plus basse énergie vers un état électronique plus haut, par

absorption du rayonnement. Les électrons excités peuvent se placer dans des états vibrationnels élevés et perdre par collision ou relaxation de l'énergie pour aller vers l'état vibrationnel le plus bas, par la suite ils se désexcitent vers l'état électronique fondamental en émettant un rayonnement qui a une longueur d'onde supérieure à celle excitatrice. Si cette émission spontanée du rayonnement se fait dans le visible, on dit alors qu'il y a fluorescence.

L'activation d'une molécule peut être schématisée par le diagramme de Jablonski (**Figure 07**) nommé en l'honneur du physicien polonais Alexander Jablonski [17].

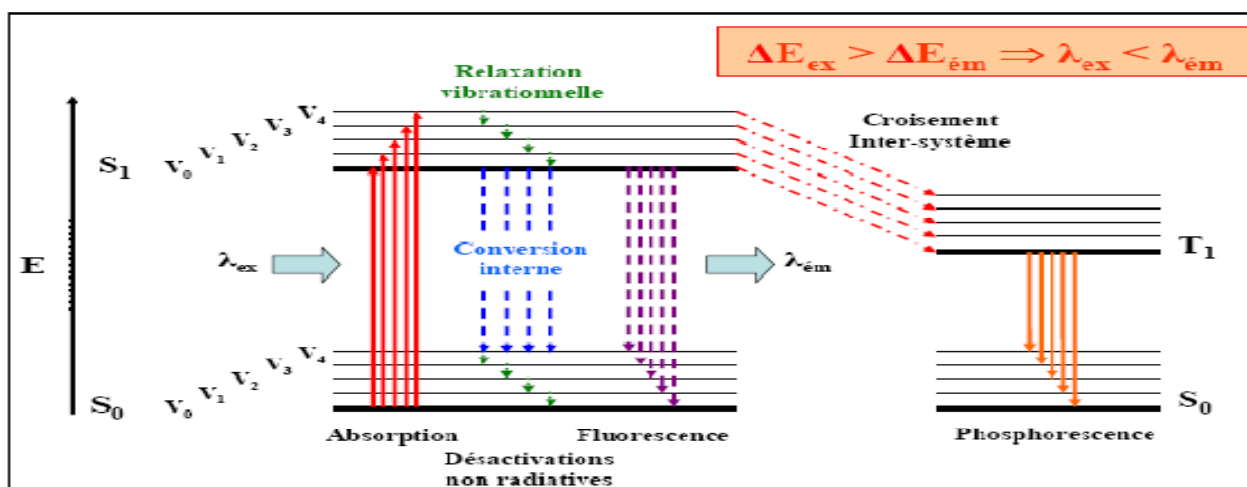


Figure 07 : Diagramme de Jablonski

1.3. Loi d'absorption de la lumière

On utilise les propriétés d'absorption des solutions liquides pour connaître leurs compositions chimiques. Dans un premier temps, on dissout la substance à analyser dans un solvant et la solution obtenue est versée dans une cuve destinée à être placée dans le spectroscope (**Figure 08**) [18].

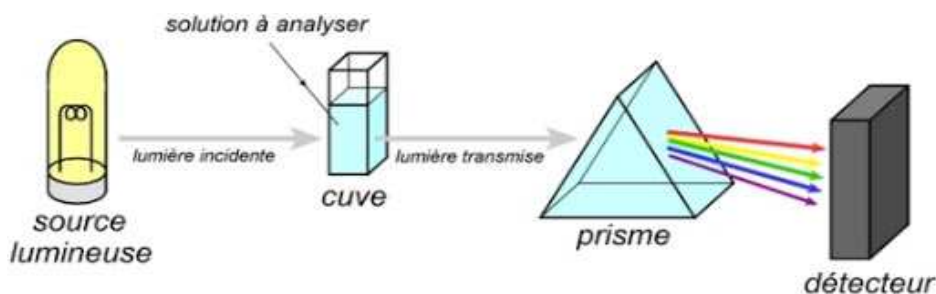


Figure 08 : Absorption d'un rayon lumineux par une solution.

On définit alors l'absorbance : $A = -\log(T) = -\log(I/I_0)$ avec T la transmittance : $T = I/I_0$

I : L'intensité lumineuse après traversée de la solution. I_0 : L'intensité lumineuse de référence; déterminée lors de l'étalonnage de l'appareil.

- ✓ **Loi de Beer-Lambert:** cette loi est donnée par la relation,

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c$$

ε : le coefficient d'absorption moléculaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, l : la longueur d'onde de la cuve en cm ; c : la concentration de l'espèce colorée en $mol \cdot L^{-1}$.

1.4. L'intérêt de la spectroscopie UV-Vis

- ✓ Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.
- ✓ L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.
- ✓ La simulation des spectres UV-Vis par les méthodes de calcul chimique est particulièrement très utile, puisque les approches modernes peuvent fournir de bons résultats comparables à ceux obtenus par l'expérience. Dans ce sens, la méthode basée sur la théorie "Time-Dependent-Density Functional " (TD-DFT) donne des résultats très précis [19].
- ✓ C'est un complément de la spectrométrie infrarouge (concerne les transitions de vibration-rotation des molécules qui mettent en jeu des écarts énergétiques relativement faibles).
- ✓ S'intéresse aux transitions électroniques des molécules caractérisées par des écarts énergétiques plus considérables que les transitions de vibration-rotation.

Références

- [1]- J.M. Lecerf. 2011. Les huiles végétales: particularités et utilités, Elsevier, 5 (3), p 257.
- [2]- O. Morin, P. Xatar, X. Parés, OCL 2012. Huile et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel, 19(2), p 63.
- [3]- COI: Conseil Oléicole International. 2005. Norme Commerciale Applicable aux huiles d'olives et aux huiles de grignons d'olive. COI/T.15/NC N°2/Rév.10.
- [4]- COI: Conseil Oléicole International. 2019. Norme Commerciale Applicable aux huiles d'olives et aux huiles de grignons d'olive. COI/T.15/NC N°3/Rév.14.
- [5]- N. Benrachou. 2013. Etude des caractéristiques physicochimiques et de la composition biochimique d'huiles d'olive issues de trois cultivars de l'Est algérien, thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar, Annaba.
- [6]- C. Pinatel. 2014. Composition en acides gras et en triglycerides d'huiles d'olive vierges de 34 variétés et 8 Appellations d'Origine françaises et de 2 variétés étrangères implantées en France, Journal officiel du COI, p 36.
- [7]- Conseil Oléicole International. COI. 2015. Norme Commercial applicable aux l'huiles d'olive et aux l'huiles de grignons d'olives conseil oléicole international, COI/T.15/NC n°3/ Rév.
- [8]- B. Jacotot. 1993. L'huile d'olive de la gastronomie à la santé, Paris : Artulen, p 280.
- [9]- B. Jacotot. 1993. L'huile d'olive de la gastronomie à la santé, Paris : Artulen, p 128.
- [10]- P. Viola. 1997. L'huile d'olive et la santé, Madrid: COI, p 122.
- [11]- A.P. Simo Poulos, F. Visioli. 2000. Méditerrananean diets, World, Rev, Nutr, Diet, 87, p 56.
- [12]- S. Veillet. 2010. Enrichissement nutritionnel d'huile d'olive: Entre tradition et Innovation, thèse de Doctorat, université d'Avignon et des pays de Vaucluse.
- [13]- O. Ahmidou, C. Hammadi. 2007. Guide du producteur de l'huile d'olive, Organisation des Nations unies pour développement industriel, Vienne, p 22.
- [14]- M. Ghelloudj. 2019. Etude des caractéristiques physico-chimiques de deux variétés de l'huile d'olive (chemlal et tabelout) issue de la région de Biskra et évaluation de ses effets sur l'activité antibactériennes, thèse Master, université Mohamed Khider de Biskra.
- [15]- M. Aoukli. 2019. Etude et qualité des huiles d'olive de la région de DJAAFRA, thèse Master, Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi B.B.A.

- [16]- COI : Conseil Oléicole International Norme Commerciale Applicable aux huiles d'olives et aux huiles de grignons d'olive, COI/T.20/NC N°19/Rév.5.p15.
- [17]- K. Bakhouche. 2011. Prédiction théoriques de grandeurs spectroscopiques de composés naturelles, thèse Magister, université de Lhadj Lakhdar Batna.
- [18]- G. Godfery Harrap. 2009. LAROUSSE, Bordeaux.
- [19]- J.P. Perdew, A. Ruzsinsky, J. Tao, V.N. Staroverov, G.E. Scuseria, G. I. Csouka. 2005. Journal Chem, Phys, p 123.

Chapitre II

LES METHODES DE LA CHIMIE QUANTIQUE

I. Introduction

Le développement sans cesse croissant de la technologie des ordinateurs a permis l'essor des méthodes de simulation numérique et de modélisation dans tous les domaines, allant de l'économie, à la météorologie, la biochimie et la physique nucléaire. Dans ce contexte, et pour ce qui concerne les propriétés physico-chimiques de la matière, les méthodes de la chimie quantique permettent, par le calcul en utilisant l'équation de Schrödinger, d'étudier un grand nombre de propriétés moléculaires, et, en particulier, de simuler des réactions chimiques voire même des processus biochimiques [1]. Ainsi, nous pouvons accéder actuellement par le calcul, pour tout système moléculaire aux :

- Grandeurs énergétiques: l'énergie totale, l'énergie d'ionisation, l'affinité électronique.
- Grandeurs géométriques: longueurs et angles de liaison, conformations.
- Propriétés spectroscopiques: spectres ultraviolet-visible, infrarouge et micro-onde, spectres de luminescence.
- Propriétés électriques: moments dipolaires, multipolaires, les polarisabilités et hyper polarisabilités.
- Propriétés magnétiques: déplacements chimiques et constantes de couplage de RMN, susceptibilités et couplages magnétiques, tenseurs g et A de résonance paramagnétique électronique (RPE).

II. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger a été établie sous sa forme primitive en 1926 par Erwin Schrödinger et a été généralisée par Paul Dirac quelques années après. Initialement, elle reprenait les idées des mathématiciens Hamilton et Félix Klein pour prolonger la théorie des ondes de matière de Broglie [2].

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

Où, \hat{H} : opérateur Hamiltonien associé à l'énergie.

Ψ : fonction d'onde qui décrit l'état du système et permet de calculer $|\Psi|^2$ la densité de probabilité de trouver la particule dans le volume dv .

E : énergie totale du système.

Il sera alors possible de déterminer toutes les informations du système étudié.

La résolution exacte de cette équation n'est possible que pour l'atome d'Hydrogène et les systèmes mono-électronique hydrogénoïde.

Pour les systèmes poly électroniques à N corps, il est hors de question de résoudre ce problème directement car les positions des particules (électrons, noyaux) dans une configuration quelconque ne sont pas indépendantes les unes des autres (les particules sont toutes en Interaction électrostatique) [3].

$$\widehat{T}_e + \widehat{N}_e + \widehat{V}_{Ne} + \widehat{V}_{NN} + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} \quad (2)$$

\widehat{T}_e et \widehat{N}_e : énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement.

\widehat{V}_{Ne} : Potentiel attractif ressenti par les électrons placés dans le champ positif des noyaux.

\widehat{V}_{NN} et \widehat{V}_{ee} : respectivement les potentiels électrostatiques répulsifs noyau-noyau et électron-électron.

\widehat{V}_{ext} : Potentiel extérieur imprimé par l'environnement sur les particules du système, il peut s'agir par exemple d'un effet de solvant.

En utilisant les unités atomiques, l'hamiltonien H s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{1}{2} \sum_{K=1}^N \frac{\Delta_K}{M_K} - \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{K<L}^N \frac{Z_K Z_L}{R_{KL}} - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{ki}} \quad (3)$$

Cependant, la résolution analytique exacte de cette équation (Eq.3) est impossible pour les systèmes poly-électroniques. Afin de trouver des solutions approchées à cette équation, certaines approximations doivent être introduites [4].

1. L'approximation de Born Oppenheimer

C'est l'approximation majeure utilisée en chimie quantique, Cette approximation a été avancée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer [5]. Elle est fondée sur le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons. L'énergie cinétique des noyaux peut alors être négligée, ce qui revient à considérer que les électrons se déplacent dans un champ de noyaux fixes dans l'espace [6].

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

$$\hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_e \psi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (4)$$

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

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_K}{r_{ki}} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

2. L'approximation non relativiste

Les effets relativistes sont complètement négligés, l'opérateur quantique de mouvement est supposé être complètement classique: c'est-à-dire, en négligeant la variation de masse des particules avec leurs vitesses, de même que les termes de couplage dus aux spins [7].

3. Approximation LCAO

L'approximation LCAO proposée par Mulliken en 1941 consiste à construire un jeu limité d'orbitales atomiques (OA) χ_μ qui constituera une base sur laquelle seront développées les orbitales moléculaires φ_i (seule la partie spatiale des spin-orbitales est considérée ici). En essayant de résoudre les équations de Hartree-Fock pour des molécules, Hall et Roothaan ont démontré qu'en introduisant un jeu de fonctions spatiales connues, les équations intégrales-différentielles peuvent alors être transformées en un système d'équations algébriques et ainsi être résolues en utilisant la méthode habituelle des matrices [8]. Les nouvelles équations que l'on obtient dans cette approximation sont les équations de Hartree-Fock-Roothaan.

Si on considère un ensemble de m orbitales atomiques ($\chi_\lambda, \chi_\mu, \chi_\nu, \chi_\rho, \dots$) servant de base au développement des m orbitales moléculaires $\varphi_i(\mathbf{r})$ d'un système à couches fermées comportant $2n$ électrons, les orbitales moléculaires seront exprimées comme une combinaison linéaire de ces m fonctions spatiales mono-électroniques atomiques:

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^m C_{\mu i} \chi_\mu \quad (6)$$

φ_i : Orbitale Moléculaire.

$C_{\mu i}$: Sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base.

μ : Correspond à l'atome sur le quel se trouve l'orbital χ_i .

III. Méthodes de calculs

On expose différentes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger, celles basées sur la théorie de Hartree-Fock (HF) ainsi que les techniques corrélées dites post-HF qui permettent la détermination des propriétés électroniques de tout système moléculaire qui nécessitent la connaissance de la fonction d'onde, et aussi celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la DFT dépendante du temps (TD-DFT) qui accèdent à la connaissance de la densité électronique qui détermine ces propriétés.

1. Méthodes ab initio

Les méthodes ab-initio sont des méthodes non empiriques dont toutes les particules (noyaux et électrons) sont traitées explicitement [7].

2. Méthodes semi empiriques

Les méthodes semi-empiriques sont des méthodes de calcul intermédiaire entre le calcul ab-initio et les calculs empiriques, elles sont paramétrées pour reproduire des grandeurs expérimentales [7]. Ces méthodes approchées sont utiles pour l'analyse qualitative des problèmes liés à l'étude des grands systèmes et surtout des molécules biologiques. Les méthodes semi empiriques sont fondées sur les approximations suivantes [9]:

- La base d'orbitales utilisée est constituée par les orbitales de Slater de la couche de valence.
- Toutes les intégrales bi-électroniques à trois ou quatre centres sont soit négligées, soit paramétrées, afin de réduire le nombre d'intégrales à calculer.
- Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF; c'est l'approximation du RDN (Recouvrement Différentiel Nul).
- Les termes non diagonaux de la matrice de l'hamiltonien de cœur sont estimés au moyen de relations empiriques.
- La plupart des intégrales mono ou bi-électroniques à un centre sont souvent estimées à partir de données tirées des spectres.

Plusieurs méthodes semi-empiriques ont été développées telles que: CNDO, MNDO, NDDO, AM1, PM3 ..., qui offrent des avantages réellement significatifs concernant la rapidité du calcul et une plus grande flexibilité dans la dimension du système à étudier [10].

- **Méthode CNDO/2** (Complete Neglecting of Differential Overlap / version 2) : Cette

méthode a été proposée par Pople, Santry et Segal en 1965-1966. Elle est basée sur l'approximation valentielle (Théorie de la liaison de valence) et ZDO (Zero-differential overlap)

- **Méthode MNDO** (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap): proposée par Dewar en 1977.
- **Méthode AM1** (Austin Model 1): proposée par Dewar en 1985. Elle corrige le terme de répulsion cœur-cœur.
- **Méthode PM3** (Parametric Method 3): proposée par Stewart en 1989. Elle utilise une procédure de paramétrisation automatique au cours des calculs.

3. Méthode Hartree-Fock

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen créé par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à-dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux [11].

La théorie HF utilise le principe variationnel. Elle stipule que :

L'énergie calculée pour un état électronique donné d'un système (décrit par une fonction d'onde Ψ quelconque) est toujours supérieure à l'énergie obtenue pour ce même état en utilisant une fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger, dans lequel la fonction d'onde approchée est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater:

$$\Psi^{\text{HF}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\xi_1) & \Phi_2(\xi_2) & \dots & \Phi_N(\xi_1) \\ \Phi_1(\xi_2) & \Phi_2(\xi_2) & \dots & \Phi_N(\xi_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(\xi_N) & \Phi_2(\xi_N) & \dots & \Phi_N(\xi_N) \end{vmatrix} \quad (7)$$

Il est important de noter que la théorie Hartree-Fock ne tient pas compte de tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Grâce au principe d'antisymétrie de la fonction d'onde, les électrons avec un même spin ont une probabilité nulle d'occuper la même position $r_i=r_j$, (Dans ce cas, le déterminant de Slater devient égal à zéro). Cette corrélation entre des électrons de spin parallèles, dite de Fermi, est en partie décrite dans les méthodes Hartree-Fock.

Dans la méthode HF il existe deux formalismes :

➤ **Formalisme RHF (Restricted Hartree Fock) :**

Dans un nombre important de systèmes moléculaires, les niveaux énergétiques sont occupés par deux électrons de spin opposés. Dans chacune de ces couches électroniques, chaque électron est soumis à la répulsion des paires d'électrons des autres niveaux et aussi à la répulsion du deuxième électron de la couche considérée qui est en spin opposé. Dans le cadre de la méthode RHF, on attribue à ces deux électrons la même contribution, donc les mêmes coefficients.

➤ **Formalisme UHF (Unrestricted Hartree Fock) : [12-13]**

Est la méthode orbitale moléculaire la plus courante pour les molécules à coque ouverte ou le nombre d'électron de chaque spin n'est pas égale. Alors que la théorie de HF restreinte utilise deux fois une seule orbitale moléculaire, l'une multipliée par la fonction de spin α et l'autre multipliée par la fonction de spin β dans le déterminant de Slater. La théorie HF sans restriction utilise différentes orbitales moléculaires pour les électrons α et β . Cela a été appelé une méthode d'orbitales différentes pour les spins différents (DODS). Le résultat est une paire d'équations de Roothan couplée, connues sous le nom d'équations de Pople-Nesbet-Berthier :

$$\mathbf{F}^{\alpha}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}^{\alpha}\boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha} \quad (8)$$

$$\mathbf{F}^{\beta}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}^{\beta}\boldsymbol{\varepsilon}^{\beta} \quad (9)$$

\mathbf{F}^{α} et \mathbf{F}^{β} : matrices de Fock pour les orbitales α et β .

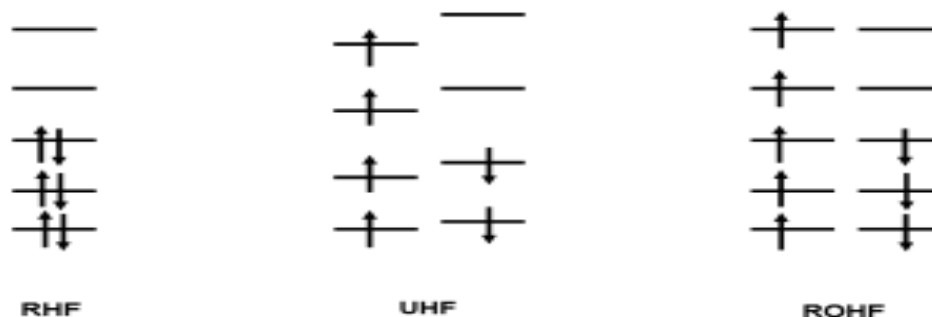
\mathbf{C}^{α} et \mathbf{C}^{β} : matrices de coefficients pour les orbitales α et β .

\mathbf{S} : matrice de recouvrement des fonctions de base.

$\boldsymbol{\varepsilon}^{\alpha}$ et $\boldsymbol{\varepsilon}^{\beta}$: matrices (diagonales par convention) des énergies d'orbitales pour les orbitales α et β .

➤ **Méthode Hartree Fock restreinte pour couche ouverte :**

Un des corollaires à cette méthode est que les électrons α et β d'un même niveau ne partagent pas nécessairement la même fonction d'espace et bien que l'énergie totale s'en trouve améliorée, il est possible que la fonction d'onde ne soit plus une fonction propre de l'opérateur \mathbf{S}^2 . Cet inconvénient peut-être évité si l'on impose une égalité des coefficients pour les spins orbitales α et β de toutes les Orbitales Moléculaires. Cette méthode s'appelle ROHF (Restricted Open Shell Hartree Fock).



4. méthodes post Hartree –Fock

Pour augmenter la précision de nos calculs, il est donc nécessaire de corriger ou de compléter la méthode Hartree-Fock, de nombreuses méthodes existent et on cite certaines [14]:

- **L'Interaction de Configuration (CI : Configuration Interaction)**

La méthode CI [15,16], utilise une combinaison linéaire de déterminants de Slater pour décrire l'état fondamental. Cette combinaison représente les différentes excitations d'un ou plusieurs électrons des orbitales moléculaires occupées vers les orbitales moléculaires vides.

$$\Psi = \sum_K^A C_K \Phi_K \quad (10)$$

Où les déterminants Φ_k , $k = 1, 2, 3, \dots$, décrivent respectivement l'état fondamental et les états mono, bis et tri-excités, A est le nombre de configurations prises en considération. Pour obtenir un résultat satisfaisant, il est nécessaire d'avoir une combinaison très étendue des déterminants. Une valeur exacte de l'énergie demandera, à priori, une infinité de déterminants.

- **La méthode MC-SCF (Multi-Configurational SCF).**
- **Les méthodes CASSCF (Compleat Active Space SCF) et RASSCF (Restricted Active Space SCF).**
- **Les méthodes de perturbation Moller- Plesset d'ordre (2, 3 ,4) (MP2, PM3, MP4).**

5. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité ont été posées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en exprimant son énergie cinétique en fonction de la densité. En 1928, Dirac rajoute le terme d'échange prédit par Hartree mais il n'y a toujours aucune prise en compte de la corrélation électronique qui fut finalement rajouté par Winger. Dans le modèle que nous allons décrire, les N_e électrons qui dépendent de $3N_e$ variables d'espace sont remplacés par leur densité locale $n(\mathbf{r})$ qui ne dépend plus que de 3 variables d'espace [17].

• Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.

➤ 1er théorème de Hohenberg et Kohn

Enoncé: « L'énergie moléculaire, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés électroniques de l'état fondamental sont déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental $\varphi_0(x, y, z)$ » [18].

Ce théorème montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique $\varphi(\mathbf{r})$.

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles: celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron:

$$\mathbf{E}[\varphi] = \mathbf{T}[\varphi] + \int \mathbf{V}(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r} + \mathbf{V}_{ee}[\varphi] \quad (10)$$

Par conséquent, la fonctionnelle de l'énergie peut s'écrire :

$$\mathbf{E}[\varphi] = \int \mathbf{V}(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}) \mathbf{d}\mathbf{r} + \mathbf{F}_{\text{HK}}[\varphi] \quad (11)$$

$$\text{Avec } \mathbf{F}_{\text{HK}}[\boldsymbol{\varphi}] = \mathbf{T}[\boldsymbol{\varphi}] + \mathbf{V}_{\text{ee}}[\boldsymbol{\varphi}] \quad (12)$$

$\mathbf{F}_{\text{HK}}[\boldsymbol{\varphi}]$ est la fonctionnelle universelle de hohenberg et kohn.

➤ **2ème théorème de Hohenberg et Kohn**

Enoncé: « Pour une densité d'essai $\bar{\boldsymbol{\varphi}}(\mathbf{r}) \geq \mathbf{0}$ et $\int \bar{\boldsymbol{\varphi}}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \mathbf{N}$ »

L'inégalité suivante est vérifiée :

$$\mathbf{E}_{\text{V}}[\boldsymbol{\varphi}] < \mathbf{E}_{\text{V}}[\bar{\boldsymbol{\varphi}}] \quad (13)$$

Ce théorème est l'équivalent du principe variationnel.

• **Equations de Kohn et Sham**

Kohn et Sham proposèrent en 1965 une méthode exacte pour déterminer la densité électronique de l'état fondamental d'un système ainsi que son énergie [19]. Leur méthode (méthode Kohn-Sham) se fonde sur le constat suivant: l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non interagissant, notée T_s , est connue de manière analytique (alors que la fonctionnelle de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction ne l'est pas). Elle prend la forme de l'équation (13), où nous avons introduit les orbitales moléculaires mono électroniques $\boldsymbol{\phi}_i$

$$\mathbf{T}_s[\boldsymbol{\varphi}] = \sum_i^{\mathbf{N}} \mathbf{n}_i \langle \boldsymbol{\phi}_i | \frac{-1}{2} \boldsymbol{\phi}_i \rangle \quad (14)$$

$\boldsymbol{\phi}_i$ et \mathbf{n}_i sont respectivement les spinorbitales et leur nombre d'occupation.

D'après le principe de Pauli: $\mathbf{0} \leq \mathbf{n}_i \leq \mathbf{1}$.

La densité électronique est donnée par:

$$\boldsymbol{\varphi}(\mathbf{r}) = \sum_i^{\mathbf{N}} |\boldsymbol{\phi}_i(\mathbf{r})|^2 \quad (15)$$

Ils ont réécrit la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn en faisant apparaître un terme d'échange corrélation, soit:

$$\mathbf{F}_{\text{KS}}[\boldsymbol{\varphi}_{\text{r}}] = \mathbf{T}_s[\boldsymbol{\varphi}_{\text{r}}] + \mathbf{j}[\boldsymbol{\varphi}_{\text{r}}] + \mathbf{E}_{\text{XC}}[\boldsymbol{\varphi}_{\text{r}}] \quad (16)$$

Avec $\mathbf{E}_{\text{XC}}[\boldsymbol{\varphi}_{\text{r}}]$: terme d'échange corrélation

➤ **Fonctionnelles d'échange corrélation**

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de façon itérative, et permet de trouver la densité électronique exacte, à condition que la fonctionnelle d'échange et de corrélation

soit $E_{xc}[\rho_r]$ déterminée exactement. En effet, il n'existe pas de forme analytique pour cette fonctionnelle, ce qui impose l'utilisation des approximations où les fonctionnelles utilisées sont déduites à partir de données expérimentales. On distingue trois familles de fonctionnelles: LDA, GGA et hybrides [20].

a. Approximation de la densité locale (LDA) [21]

L'approche LDA se fonde sur le modèle du gaz d'électrons homogènes donc une densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes, c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale.

b. Approximation du gradient généralisé (GGA) [21]

Les méthodes dites GGA parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échange en fonction de la densité mais également de son gradient ' c'est-à-dire sa dérivé première.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (17)$$

c. Fonctionnelles Hybrides [22]

Les fonctionnels hybrides visent à corriger l'erreur de *self-interaction* (interaction de l'électron avec lui-même) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte. Ces deux dernières conduisent à une délocalisation électronique trop importante, et donc à la mauvaise représentation des propriétés de certains matériaux comme les oxydes de transition. La construction des fonctionnels hybrides est basée sur deux considérations. La première est que l'énergie d'échange (E_x) est plus importante que celle de corrélation (E_c), avec : $E_x \approx 10\% E_c$ (l'énergie d'échange-corrélation, E_{xc} , est égale à $E_x + E_c$). La seconde est que si la DFT conduit à une surestimation de grandeurs et la méthode HF à une sous-estimation, alors la fonctionnelle exacte d'échange doit contenir une partie de l'échange HF. Une des versions les plus couramment utilisées est la fonctionnelle élaborée par Perdew, Burke et

Ernzerhof (PBE0), qui s'est montrée très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitation électronique.

$$E_{\text{PBE0}}^x = E_{\text{PBE}}^x + 0.25 (E_{\text{KS}}^x - E_{\text{PBE}}^x) \quad (18)$$

➤ **Les bases d'orbitales atomiques [8]**

La base la plus utilisée est 6-31+ G * contient

- 1 fonction de base pour les états de cœur décrite par 6 gaussiennes
- 2 fonctions de base pour les états de valence décrites respectivement par 3 et 1 gaussiennes

La base 6-31G* (ou 6-31G(d)) contient en plus des fonctions de polarisation.

La base 6-31+G contient en plus des fonctions diffuses.

Le logiciel Gaussian 09 est très utilisé par les chimistes, basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian permet de pronostiquer les énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs propriétés chimiques. Molécules et réactions peuvent être étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition. Par ailleurs les états excités peuvent être également analysés au travers d'un ensemble de méthodes éprouvées et largement reconnues (CASSCF, RASSCF, TDDFT, SAC-CI...) [23].

6. TD DFT (Time dependent density functional theory)

La TD-DFT (densité dépendante du temps) est une méthode qui repose sur la résolution des équations de Kohn et Sham [24]. Elle permet de déterminer les énergies et les longueurs d'onde de transition vers les différents états électroniques excités du composé, ainsi que les dipôles de transition et force d'oscillateur associés.

Elle permet également d'analyser la nature des bandes d'absorption en termes de transitions électroniques entre les différentes orbitales moléculaires (OM) du système, et donc de quantifier le transfert de charge photo-induit [25].

Références

- [1]- G. Boucekkine, A. Boucekkine. 2017. Méthode de la chimie quantique, Physique Chimie.
- [2]- E. Schrödinger. 1926. Ann. Phys. Rev, 28, p 1049.
- [3]- L. Ait Kaci, G. Boufella. 2020. Modélisation du pouvoir antioxydant des composés phénoliques, Thèse Master II, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.
- [4]- E. Schrödinger. 1926. Ann. Phys. Rev, 76, p 361.
- [5]- M. Born and J. R. Oppenheimer. 1927. Ann. Phys, 84, p 458.
- [6]- M. Born and J. R. Oppenheimer. 1927. Ann. Phys, 84, p 457.
- [7]- M. Benmansour. 2019. Cour de chimie informatique, Master II chimie pharmaceutique, UMMTO.
- [8]- P. Chaquin. Pratique de la chimie quantique M1-M2, Université Pierre et Marie Curie.
- [9]- M.F. Ruiz-lopez, M.T.C. Martins Costa. 1994. Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes. 2^{ème} éd. Paris.
- [10]- L. Mostfaoui. 2011. Chapitre 2, Méthodes de la modélisation moléculaire, Université de Tlemcen.
- [11]- V.Z. Fock. 1930. Physics, 61, p 126.
- [12]- B. Gaston. 1954. Extension de la méthode du champ self-consistent à l'étude des couches incomplètes. Compte rendu hebdomadaires des séances de l'académie des sciences, 238, p 91-93.
- [13]- J.A .Pople, R.K .Nesbet. 1954. Self consistent orbitals for radicals. The journal of chemical physics, 22 (3), p 571.
- [14]- J. Weber. 2003. Modélisation de réactions chimiques par des méthodes de chimie quantique, Université de Tlemcen.
- [15]- H.F. Shaefer, I. Shavitt. 1977. The method of configuration interaction. Methods of electronic structure theory, 3, p 189.
- [16]- J.L .Rivail. 1994. Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes. 2^{ème} éd. Paris.
- [17]- L. Caibllabet. 2011. Equations d'état AB initio de l'hydrogène dans la matière dense et tiède et application à l'impulsion de cibles pour la fusion par confinement Inertiel, Ecole Polytechnique, Université De Paris.
- [18]- P. Hohenberg, W. Kohn. 1964. Ann .Phys. Rev, 136, p 846.

- [19]- W. Kohn, L.J. Sham. 1965. Ann .Phys. Rev, 140, p 1133.
- [20]- A. EL-HADJ SAÏD. 2018. Etude théorique thermochimique et cinétique des antioxydants phénoliques et polyphénoliques, doctorat LMD, université Abou-bekr belkaid – Tlemcen.
- [21]- M. Merabet. 2016. Rapport de stage, propriétés structurales, électroniques et Magnétiques des agrégats libres $Mn_n S$ ($n = 1-5$), Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou.
- [22]- A. Beck. 2010. Density Functional .Thermo Chemistry.
- [23]- P. Trouillas. 2009-2011. Méthodes ab initio ou HF, Université Limoges –France.
- [24]- A .Carsten, Ullrich, Z.H.Yang. 2014. A brief compendium of time-dependent density functional theory. Brazilian Journal of Physics, 44, p 154.
- [25]- J. Theilhaber. 1992. Simulations ab initio du sodium à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité en fonction du temps, Phys. Rév, 46, p 1299.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Introduction

L'huile d'olive vierge comporte plusieurs classes de composés phénoliques tels que les acides et les alcools phénoliques. Des composés phénoliques ont été identifiés avec deux structures de base: Hydroxybenzoïque et hydroxycinnamique [1].

Les dérivés hydroxybenzoïques dont la structure de base est C6-C1, incluent l'acide gallique, l'acide vanillique et l'acide syringique alors que les dérivés hydroxycinnamiques dont la structure de base C6-C3 comportent l'acide caféique et l'acide o-coumarique.

Certains de ces composés phénoliques confèrent aux huiles vierges une saveur amère et une sensation de piquant, lui confèrent aussi des propriétés antioxydantes. En effet, la majorité des composés phénoliques existants dans l'huile vierge sont constitués de tyrosol qui est un composé largement étudié en raison de sa grande utilisation dans le domaine pharmaceutique, les traitements cardiovasculaires et les traitements contre le vieillissement [2].

Les antioxydants sont des composés qui interrompent le processus d'oxydation en réagissant préférentiellement avec les radicaux libres pour former d'autres radicaux plus stables et protègent certaines vitamines [3].

Dans ce chapitre, nous allons utiliser la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT afin de déterminer les propriétés structurales qui conduisent à la détermination des propriétés spectroscopiques de quelques antioxydants présents dans l'huile d'olive.

II. Paramètres géométriques

Dans cette partie nous avons choisi six molécules (tyrosol, acide caféique, acide syringique, acide gallique, o-coumarique et l'acide vanillique) afin d'effectuer une optimisation en phase gazeuse de la géométrie de ces dernières. Nous avons effectué des calculs en utilisant le programme Gaussian 09 [4], en outre nous avons utilisé le logiciel Gauss View 05 [5] pour visualiser les résultats obtenus, en utilisant la fonctionnelle hybride PBE0 [6] et la base d'orbitale moléculaire 6-31+G*.

1. Familles des Alcools Phénoliques

Nous pouvons donner comme exemple le tyrosol qui est un très bon antioxydant naturel présent dans les feuilles d'olivier et l'huile d'olive [7].

Nous présentons dans la **Figure 01** la géométrie optimisée du tyrosol. La numérotation des atomes y est aussi indiquée.

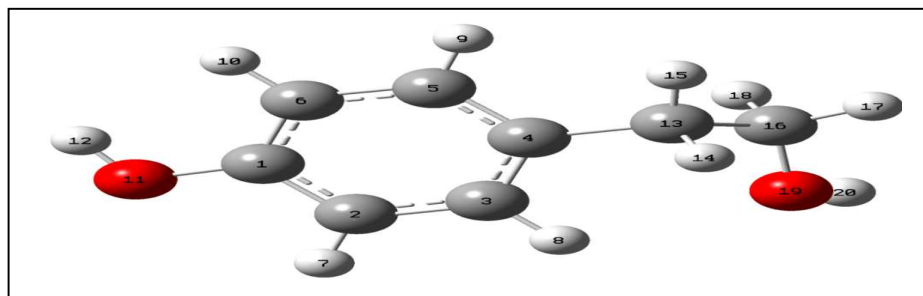


Figure 01 : Structure optimisée du tyrosol.

Les paramètres structuraux (longueurs de liaison, angles de valence et angles dièdres) issus de cette optimisation de géométrie sont reportés dans le **Tableau I**.

Tableau I : Résultats de l'optimisation de la structure du tyrosol.

Paramètres	Valeur	Valeur exp
Longueurs de liaison (Å)		
C5-C6	1.394	1.393
C6-C1	1.393	1.389
C2-C3	1.389	1.390
C4-C13	1.506	1.513
C16-O19	1.417	1.438
Angles de valence (°)		
C4-C5-C6	121.5	121.7
O11-C1-C2	117.5	117.4
C2-C1-C6	119.6	119.5
O11-C1-C6	122.7	123.1
Angles dièdres (°)		
H12-O11-C1-C2	-179.505	/
H10-C6-C5-C4	-179.832	/
H23-O22-C19-H21	64.702	/

Les différents paramètres (longueurs de liaison (Å) et angles de valence (°)) sont calculés avec la fonctionnelle PBE0 et comparés avec les données expérimentales obtenues par diffraction aux rayons X [8]. Le tyrosol a été considéré comme un modèle de référence pour la validation du niveau du calcul utilisé pour les autres antioxydants (acide caféique, acide o-coumarique, acide galliques, acide vanillique et acide syringique).

Et afin de s'assurer que la géométrie optimisée représente bien un état d'équilibre, nous avons effectué un calcul de fréquences des modes normaux de vibration, si ce calcul n'aboutit à aucune fréquence négative alors l'état d'équilibre optimisé représente bien un minimum sur la surface d'énergie potentielle.

D'après les valeurs de ce tableau, nous remarquons que les longueurs de liaison, angles de valence et angles dièdres calculées dans les cycles insaturés sont approximativement identiques et très proches des valeurs expérimentales, ce qui indique bien la délocalisation des électrons π dans les cycles aromatiques.

2. Familles des Acides phénoliques libres série des cinnamiques

Dans cette famille on s'intéresse à deux antioxydants importants qui sont l'acide caféique et l'acide o-coumarique. Ces deux molécules se distinguent entre elles seulement par le nombre des groupements OH (la structure de l'acide caféique possède un groupement OH supplémentaire).

Nous montrons sur la **Figure 02** les structures optimisées des deux molécules étudiées.

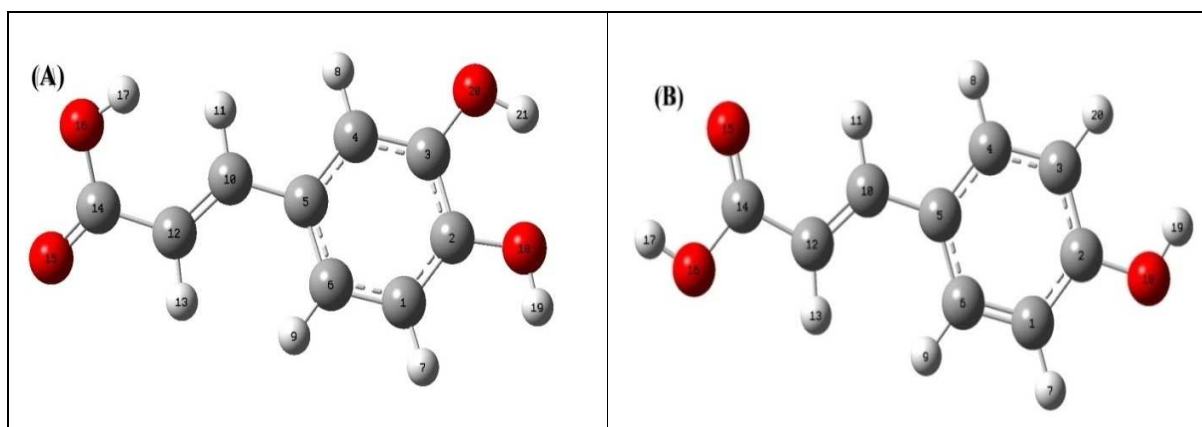


Figure 02 : Structures optimisées (A) acide caféique et (B) acide o-coumarique.

Le **Tableau II** rassemble les principaux paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles de valence et angles dièdres) obtenue après l'optimisation des structures (**A**) et (**B**) au moyen de la méthode DFT (PBE0 /6-31+G*).

Tableau II : Résultats de l'optimisation des structures (**A**) et (**B**).

Paramètres	Valeur	
	Acide caféique	Acide o-coumarique
Longueurs de liaison (Å)		
C1-C6	1.389	1.383
O18--H19	0.966	0.967
C10-C12	1.345	1.346
C14-O15	1.208	1.215
O16-H17	0.967	0.972
Angles de valence (°)		
C1-C6-C5	120.4	121.4
H19-O18-C2	110.7	109.9
O16-C14-O15	119.6	121.8
C12-C10-C5	127.2	127.9
C4-C3-C2	119.3	119.6
Angles dièdres (°)		
O18-C2-C1-C6	179.8	-180.0
C3-C4-C5-C10	-179.7	-180.0
C5-C10-C12-C14	-177.8	179.9
H17-O16-C14-O15	171.1	0.0
H19-O18-C2-C1	0.568	179.9

Les paramètres géométriques obtenus pour les structures des deux antioxydants au moyen de la méthode DFT sont légèrement différent entre elles. Nous remarquons une différence dans les angles dièdre et cela dû à la position de l'atome H19 et O15 (pour l'acide caféique les deux atomes sont dirigés vers le bas par contre pour l'acide o-coumarique sont dirigés vers le haut).

3. Famille des acides phénoliques libres série des benzoïques

Nous représentons dans les figures si- dessous les géométries optimisées des trois antioxydants de cette famille qui sont l'acide gallique, l'acide vanillique et l'acide syringique. La numérotation des atomes y est aussi indiquée.

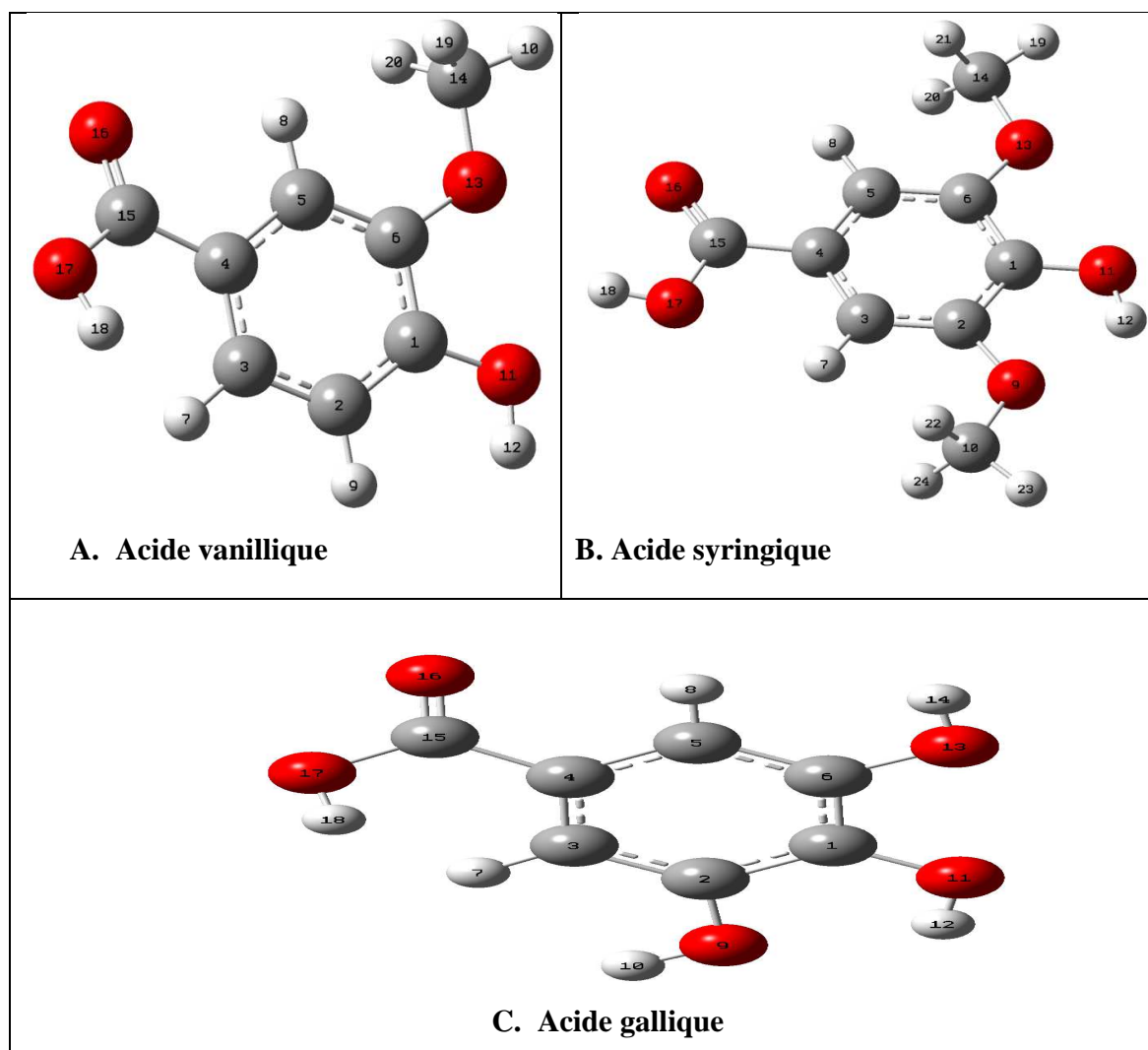


Figure 03 : Les structures optimisées des acides **A**, **B** et **C**.

Les paramètres structuraux (longueurs de liaisons, angles de valence et angles dièdres) issus de cette optimisation de géométrie sont reportés dans le **Tableau III**.

Les différents paramètres (longueurs de liaison (Å), angles de valence (°) et angles dièdres (°)) sont calculés avec la fonctionnelle PBE0.

Tableau III: Paramètres géométriques calculés en utilisant la méthode PBE0/6-31+G*.

Paramètres	Composés		
	Gallique	Vanillique	Syringique
Longueurs de liaisons (Å)			
C6-O13	1.353	1.348	1.351
O11-H12	0.970	0.966	0.971
C3-H7	1.089	1.088	1.083
C4-C5	1.395	1.403	1.398
C15-O16	1.206	1.207	1.214
C5-H8	1.087	1.084	1.083
O17-H18	0.968	0.967	0.971
Angles de valence (°)			
C1-O11-H12	108.1	109.4	107.2
C4-C5-H8	118.5	117.6	118.1
C4-C15-O16	123.5	123.3	125.2
C2-C3-H7	119.0	118.1	121.6
Angles dièdres (°)			
O16-C15-O17-H18	-168.6	-170.8	-0.004
C1-C2-C3-H7	176.4	177.3	179.9
C6-C1-O11-H12	-179.1	-179.7	-179.9
C5-C4-C3-H7	-175.3	-176.3	-179.9

Selon le **Tableau III**, nous voyons que les valeurs des paramètres géométriques (longueurs de liaisons (Å), angles de valence (°) et angles dièdres (°)) des trois acides sont presque proches; mais nous remarquons des petites différences dans les valeurs des angles de valence et des signes dans les angles dièdres cela revient à la position des hydrogènes H18 (Dans les deux antioxydants l'acide gallique et l'acide vanillique l'hydrogène est orienté vers le bas par contre dans l'acide syringique est orienté vers le haut), H7 et H12(Les deux atomes sont orientés vers le bas dans les trois molécules).

III. Paramètres spectroscopiques

1. Spectre infrarouge

Une molécule possédant N atomes, a donc $3N$ degrés de liberté, 3 correspondant à la translation de la molécule et 3 à sa rotation autour de son centre d'inertie. Il reste $3N - 6$ degrés de liberté correspondant aux vibrations de la molécule, donc $3N - 6$ modes normaux de vibration et aussi $3N - 6$ fréquences de vibration calculables.

Les spectres IR des antioxydants étudiés au dessus ont été simulés en utilisant la DFT.

➤ Tyrosol

Le spectre IR de tyrosol donné sur la **Figure 04** permet d'observer les interactions des modes vibrationnels et nous informe sur la dynamique structurale du système. Les groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondent aux fréquences observées.

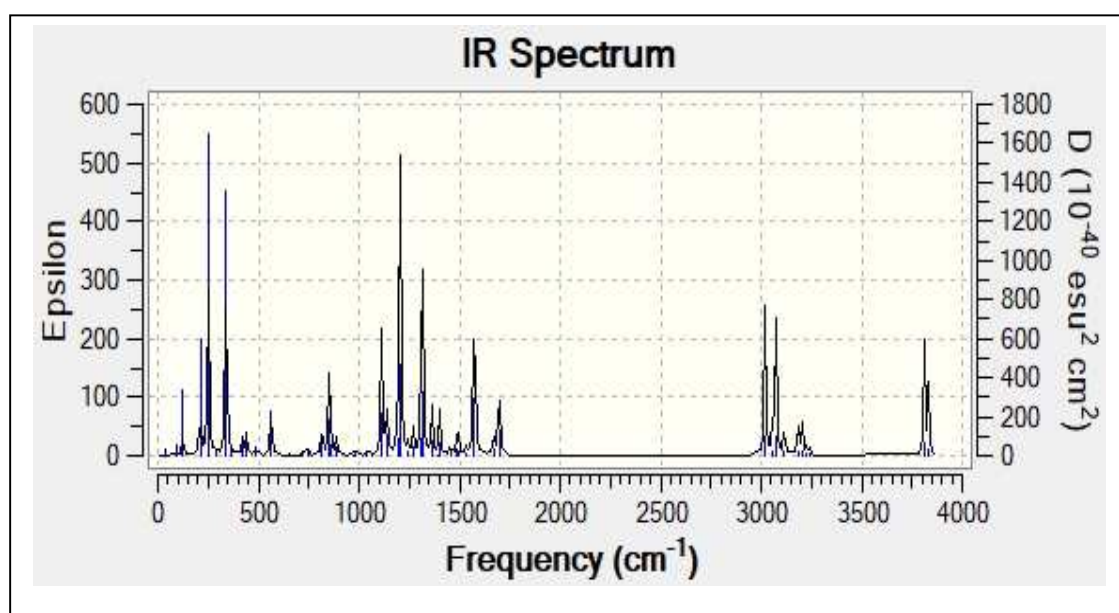


Figure 04 : Spectre IR de tyrosol obtenu par la méthode PBE0 / 6-31+G*.

Nous observons 54 modes vibrationnels, allant de 36.44 à 3832.39 cm^{-1} , où les bandes aux environ de 3812.47 cm^{-1} et 3832.39 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de la liaison O-H de la position 11 et 19 qui sont les fréquences les plus importantes. De plus nous remarquons aussi d'autres bandes allant de 3184 cm^{-1} à 3240.33 cm^{-1} correspondant respectivement à des liaisons C-H de la position 5, 6 et 2, 3.

Les modes normaux de vibration de fréquences plus basses que 1700 cm^{-1} contribuent à la torsion symétrique du benzène, et des liaisons C16-O19, C1-O11 et de quelques liaisons C-C.

➤ Acide caféique et acide o-coumarique

Pour une molécule quelconque, le calcul de vibrations (de fréquences) nous indique la nature de l'état (fondamental ou de transition) de la molécule. Nous montrons sur la **Figure 05** les spectres IR de l'acide caféique et l'acide o-coumarique.

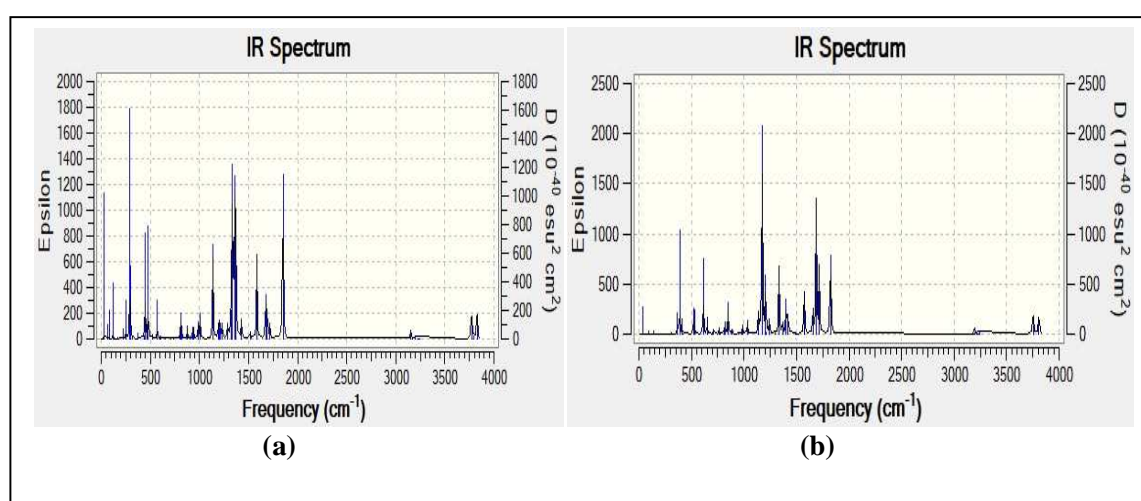


Figure 05 : Spectre IR de l'acide caféique (a) et l'acide o-coumarique (b) obtenu au niveau DFT.

Sur le spectre (a) de l'acide caféique, nous observons 57 modes vibrationnels allant de 27.86 cm^{-1} à 3827.84 cm^{-1} , où le mode 8 présente une intensité maximale de 37.7424 KM/mol et une fréquence de 291.719 cm^{-1} (correspondant aux mouvements des groupements C=C et C-O). Alors que celui de l'intensité minimale 0.2612 KM/mol , correspond à une fréquence de 710.62 cm^{-1} (vibrations autour des cycles aromatiques).

Nous remarquons que, le groupement OH de la position 20 à une valeur de fréquence la plus grande égale à 3827.84 cm^{-1} et les bandes aux environs de 3771.72 cm^{-1} et 3798.89 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations de la liaison O-H de la position 16 et 18. Nous remarquons aussi l'apparition d'une bande à 1850.83 cm^{-1} qui monte l'existence d'un groupement C=O. Les fréquences au-dessous de 818.28 cm^{-1} correspondent aux vibrations du noyau aromatique.

Par contre, pour le spectre de l'acide o-coumarique (b), on y observe 54 modes vibrationnels allant de 36.22 cm^{-1} à 3808.40 cm^{-1} , où l'intensité maximale est de 610.09 KM/mol correspond à une fréquence de 1172.52 cm^{-1} et la valeur 0.0058 KM/mol représente l'intensité minimale d'une fréquence de 415.83 cm^{-1} .

De plus, nous faisons remarquer que les bandes de vibrations des liaisons O-H de la position 16 et 18 (3753.32 cm^{-1} et 3808.40 cm^{-1}) et du groupement C=O (1823.37 cm^{-1}) sont très proches à celle de l'acide caféique et cela dû à leur appartenance à la même famille.

➤ Acide gallique, acide vanillique et acide syringique

Pour les trois antioxydants (gallique, vanillique et syringique) nous présentons les spectres IR dans la **Figure 06** qui montre la variation de l'intensité en fonction de la fréquence.

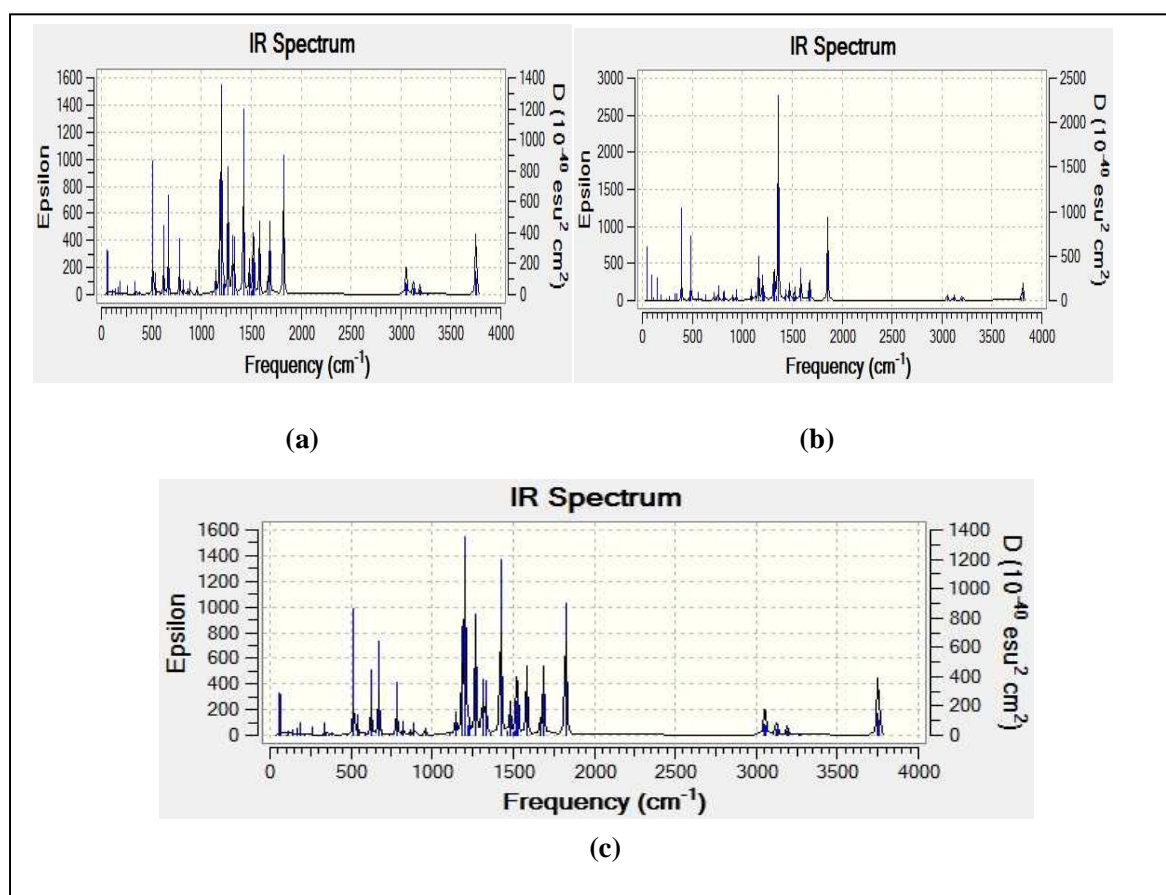


Figure 06: Spectre IR de l'acide gallique (a) et l'acide vanillique (b) et l'acide syringique (c).

Nous présentons les spectres IR obtenus au niveau de calcul PBE0 / 6-31+G*, nous observons 48 modes vibrationnels pour l'acide gallique allant de 58.36 à 3836.16 cm^{-1} . Le mode 18 présente l'intensité minimale 0.6609 KM/mol avec une fréquence de 165.94 cm^{-1} ; alors que celui de l'intensité maximale 461.136 KM/mol correspond à une fréquence de 1417.42 cm^{-1} .

Pour l'acide vanillique et l'acide syringique les modes vibrationnels sont respectivement 54 et 66.

Le tableau suivant présente les intensités maximales et minimales et leurs fréquences.

Tableau IV : Quelques propriétés relatives au spectre IR.

Composé	Intensité Min (KM/mol)	Fréquence Min (cm^{-1})	Intensité Max (KM/mol)	Fréquence Max (cm^{-1})
Acide Vanillique	0.827	246.75	784.540	1360.83
Acide Syringique	0.019	215.68	426.799	1422.83

De plus nous remarquons bien pour les trois antioxydants que tous les modes vibrationnels des groupements C-H et O-H ont de grandes valeurs de fréquences.

Nous observons dans le spectre **(b)** (acide vanillique) des bandes aux environ de 3796.74 cm^{-1} et 3811.73 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations des liaisons OH des positions O11-H12 et O17-H18.

L'apparition des bandes à partir de 3053.03 cm^{-1} à 3261.21 cm^{-1} correspondent aux mouvements des groupements C-H.

La fréquence 1856.64 cm^{-1} revient à la présence de la liaison C=O.

Par contre pour l'acide syringique (spectre **(c)**), les fréquences 3746.77 cm^{-1} et 3760.91 cm^{-1} leurs intensités sont respectivement 135.969 KM/mol et 99.699 KM/mol des liaisons OH.

Les fréquences au dessous de 700 cm^{-1} correspondent aux vibrations du noyau aromatique.

2. Spectre d'absorption

L'absorption de rayonnement par la molécule a comme conséquence l'excitation des électrons de valence, qui passent d'un état de plus basse énergie vers un état électronique plus haut, par absorption du rayonnement.

Pour simuler les spectres d'absorption de ces acides phénoliques, nous avons effectué le calcul de 10 états excités par la méthode de la TD-DFT [9] avec la fonctionnelle PBE0 et la base d'OM 6-31+ G*.

1. Tyrosol

Le spectre d'absorption de tyrosol est représenté sur la **Figure 07** permet de tirer des grandeurs importantes qui sont : l'énergie des transitions électroniques, la force de l'oscillateur (f) correspondante, ainsi que les longueurs d'ondes.

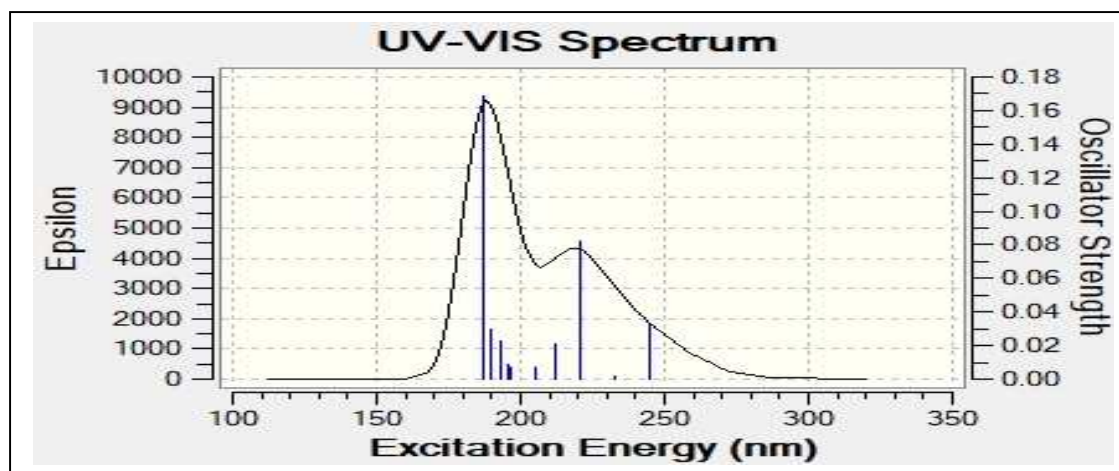


Figure 07 : Spectre d'absorption UV-visible de tyrosol calculé au niveau TD-DFT.

L'examen de ce spectre montre que la première bande d'absorption calculée 187 nm ($f = 0.169$) correspond à une transition HOMO-1 \rightarrow LUMO+1.

Une autre transition HOMO \rightarrow LUMO est aussi calculée à 245 nm ($f = 0.0322$).

Les longueurs d'ondes, les énergies d'excitation, ainsi que les transitions correspondantes aux états excités, sont regroupées dans le **Tableau V**.

Tableau V : Quelques Paramètres importants relatifs aux excitations du tyrosol.

λ_{cal} (nm)	F	E (eV)	Transition
187	0.169	6.6371	HOMO-1 \rightarrow LUMO+1
221	0.0823	5.6142	HOMO-1 \rightarrow LUMO
245	0.0322	5.0624	HOMO \rightarrow LUMO

2. Acide caféique et acide o-coumarique

Chacun de ces antioxydants présente un spectre d'absorption UV-visible spécifique.

La **Figure 08** représente les spectres d'absorption de ces acides (1) et (2).

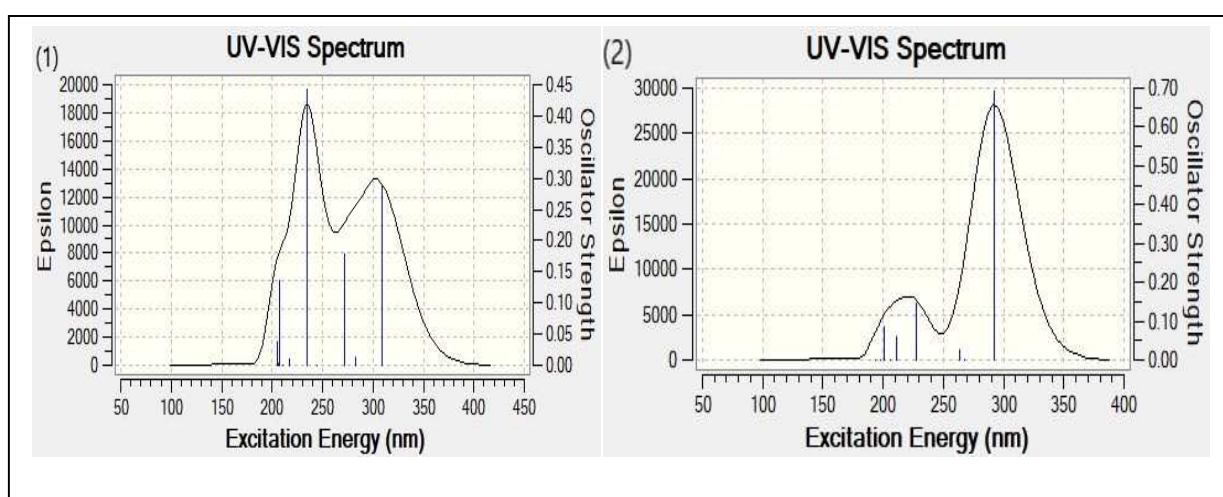


Figure 08 : Spectre d'absorption de l'acide caféique (1) et l'acide o-coumarique (2).

D'après la Figure 08, nous remarquons la différence entre les spectres dans les bandes d'absorption tel que dans le spectre (1) la force d'oscillateur la plus grande correspond à une valeur de 0.4429 (HOMO \rightarrow LUMO+1) avec une longueur d'onde égale à 235 nm.

Le spectre (2) montre que la longueur d'onde la plus importante (λ_{cal}) est égale à 293 nm, elle correspond à la plus forte force d'oscillateur (0.6901).

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les valeurs de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{cal} (nm) et de la force d'oscillateur f, pour les deux antioxydants.

Tableau VI : Longueurs d'ondes d'absorption et forces d'oscillateur des deux antioxydants

Composé	λ_{max} (nm)	f	E (eV)	Transition
Acide caféique	310	0.2864	4.0055	HOMO \rightarrow LUMO
Acide o-coumarique	293	0.6901	4.2376	HOMO \rightarrow LUMO

D'après les résultats montrés dans le tableau VI nous constatons que plus le composé phénolique possède plus de groupes hydroxyles (OH) plus les doublets non liant de l'oxygène entrent à la conjugaison du cycle plus la longueur d'onde est élevée d'où λ_{cal} de l'acide caféique $>$ λ_{cal} de l'acide o-coumarique.

3. Acide gallique, acide vanillique et acide syringique

Les spectres d'absorption pour les trois molécules sont illustrés dans la **Figure 09**.

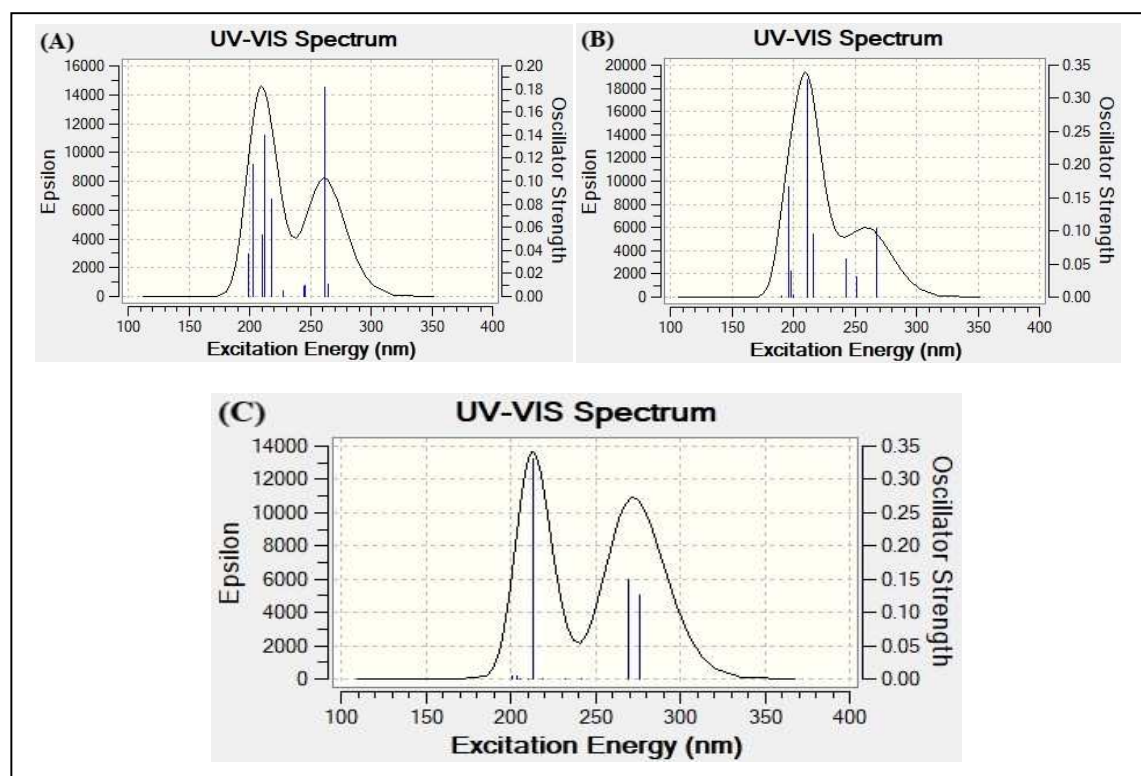


Figure 09: Spectres d'absorptions : acide gallique (A), acide vanillique (B) et acide syringique (C).

L'examen du spectre (a) montre que l'absorption HOMO→ LUMO possède une force d'oscillateur la plus grande d'une valeur de 0.18 et une force négligeable égale à 0.0049 correspond à la cinquième absorption .

Le spectre (b) montre que la force d'oscillateur la plus grande est de 0.327 (HOMO-1→ LUMO) avec une longueur d'onde égale à 211 nm. Alors que l'acide syringique (spectre c), la longueur d'onde 211 nm correspond à une force d'oscillateur importante de 0.331.

Nous avons rassemblés dans le tableau ci –dessous les valeurs de la longueur d'onde calculée λ_{cal} (nm) , la force d'oscillateur f, les energies (eV) et les excitations électroniques des trois antioxydants.

Tableau VII: Quelques paramètres relatifs aux premières excitations.

Composé	λ_{cal} (nm)	Energie (eV)	Force d'oscillateur	Type d'excitation
Acide gallique	265	4.682	0.011	HOMO-1→ LUMO
Acide vanillique	267	4.640	0.104	HOMO→ LUMO
Acide syringique	276	4.489	0.125	HOMO→ LUMO

Nous remarquons que λ_{cal} (nm) syringique est la plus importante cela revient à la présence d'un grand nombre de groupements OCH₃ ce qui fait que les doublets non liants de l'oxygène contribuent à la conjugaison électronique du cycle aromatique par conséquence la longueur d'onde d'absorption augmante.

Selon les valeurs reportées dans les tableaux V, VI et VII; nous remarquons que l'acide caféique représente la longueur d'onde calculée λ_{cal} (nm) la plus grande égale à **310 nm**.

Nous avons ensuite décidé d'effectuer les calculs dans un solvant (le méthanol) des 10 états excités en utilisant la fonctionnelle PBE0 et la base 6-31 +G(d).

La prise en compte des effets de solvant sur un système chimique a pour conséquence une perturbation du nuage électronique, qui conduit à une modification de la molécule et des longueurs d'onde des transitions électroniques.

Pour déterminer l'influence du solvant sur les antioxydants étudiés, nous avons percidé à comparer les spectres d'absorption des six molécules dans la phase gazeuse et dans le méthanol. Les six spectres UV-Visible des acides phénoliques dans le méthanol sont regroupés et schématisés dans la **Figure 10**.

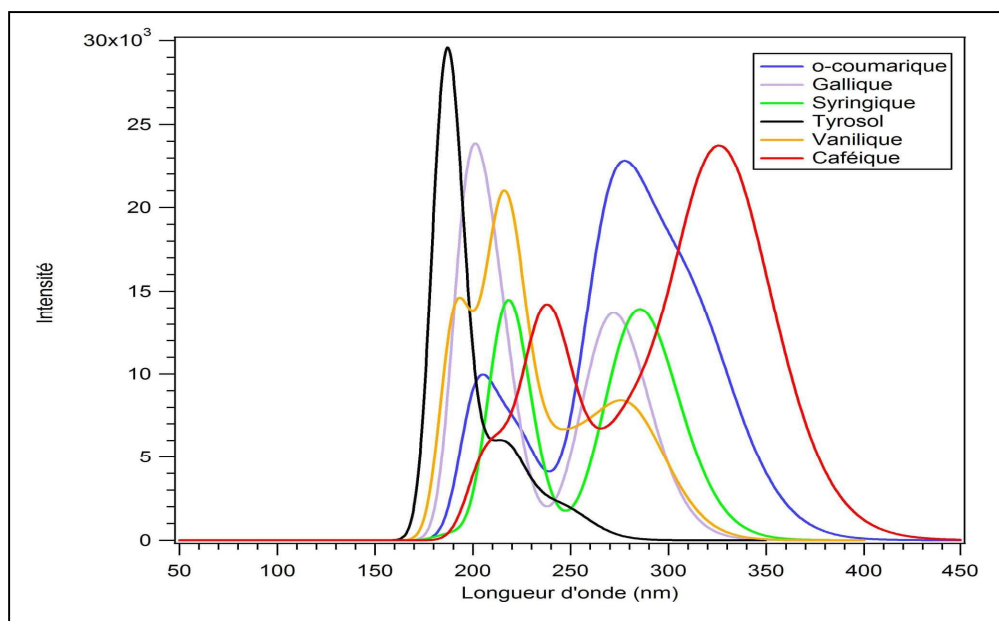


Figure 10 : Spectres d'absorption des six molécules dans le méthanol.

D'après la figure 10, les longueurs d'onde d'absorption sont très proches à nos résultats dans le gaz, la petite différence remarquée revient à l'influence légère du solvant sur les propriétés spectroscopiques.

Nous avons rassemblé dans le **Tableau VIII** les valeurs de la longueur d'onde calculée λ_{cal} (nm) des six antioxydants étudiés dans méthanol.

Tableau VIII : λ_{cal} pour les six molécules dans le méthanol

Molécule	tyrosol	Acide caféique	Acide o-coumarique	Acide gallique	Acide syringique	Acide vanilique
λ_{cal} (nm)	246	327	311	278	288	280

Nous constatons que la longueur d'onde la plus importante correspond à celle de l'acide caféique égale à 327 nm ce qui implique que l'acide caféique a une conjugaison la plus importante des électrons π .

4. Orbitales Moléculaires

Les concepts d'orbitales moléculaires et d'interaction entre orbitales frontières sont mis en œuvre pour rationaliser la géométrie moléculaire, les mécanismes de réaction et les transferts électroniques dans divers molécules ou complexes inorganiques [10].

Les orbitales frontières sont deux types d'orbitales moléculaires (OM) particulières:

1. L'orbitale **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital) qui est l'orbitale moléculaire la plus haute en énergie occupée par au moins un électron.
2. L'orbitale **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) qui est l'orbitale la plus basse en énergie non occupée par un électron.

Nous avons étudié la population de l'acide caféique comme étant la molécule qui a la longueur d'onde d'absorption la plus élevée.

L'acide caféique possède 48 orbitales moléculaires et 263 électrons. La transition de l'électron, allant de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée (LUMO), porte la molécule d'un état fondamental S_0 vers le premier état excité singulet S_1 . Nous représentons dans les **Figures 11** et **12** les deux orbitales moléculaires (OM) mises en jeu lors de cette transition dans le méthanol.

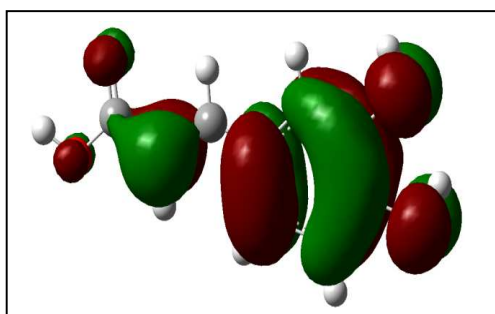


Figure 11 : HOMO de l'acide caféique

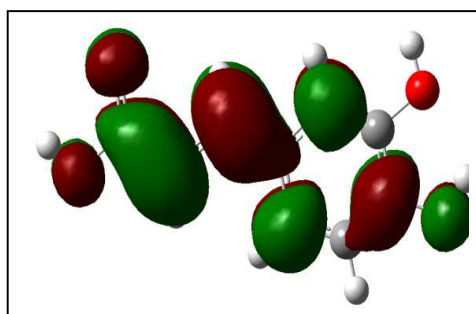


Figure 12 : LUMO de l'acide caféique.

D'après la figure 11, nous remarquons que la HOMO, qui possède une énergie de -0.23276 eV, est centrée principalement sur le noyau benzoïque et les trois atomes d'oxygènes, dans une orbitale moléculaire de type π . Par contre, dans la figure 12, la LUMO est une orbitale de type π^* , son énergie est de -0.07381 eV, est délocalisée sur le système moléculaire.

IV. Spectre expérimental UV-VIS de l'huile d'olive

Cette analyse peut donc venir en complément de la précédente (calculs théoriques) ou peut intervenir en amont afin de vérifier si les six composés étudiés sont présents dans l'huile d'olive. Pour cela nous avons choisis trois variétés d'huile d'olive telles que « Huile d'olive extra vierge dans méthanol », « Huile d'olive extra vierge » et « Huile d'olive ordinaire ».

Cette étude a été réalisée conjointement au niveau du laboratoire d'électrochimie corrosion métallurgie chimie minérale, de la Faculté de Chimie, à l'USTHB d'Alger. Nous avons utilisé un spectromètre d'absorption UV-visible qui est le SpectraManager II (**Figure 13**).



Figure 13 : Dispositif expérimental d'analyse UV-visible type SpectraManager II.

Les données expérimentales sont analysées par le logiciel IGOR [11].

La **Figure 14** présente le spectre d'absorption UV-visible des trois types d'huile d'olive (HOEV dans méthanol, HOEV et HOO).

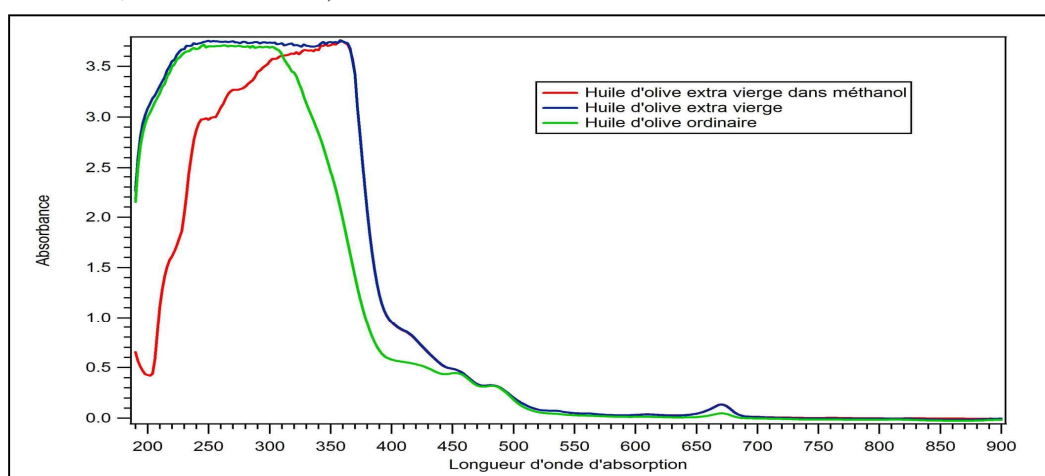


Figure 14: Spectres d'absorption UV-visible expérimentaux des trois types d'huile d'olive.

D'après la figure 14, nous remarquons que les trois types de l'huile d'olive présentent un ensemble de trois zones principales comme:

- Une première zone autour de 200 à 400 nm (se présentant sous forme d'une bande large s'étalant de 200 à 380 nm pour HOEV) correspond aux composés phénoliques.
- Une deuxième zone autour de 400 à 500 nm correspond à la vitamine E.
- Une troisième zone autour de 670 nm correspond à chlorophylle.

Les trois huiles ont les mêmes constituants avec différence dans la valeur de λ et l'intensité.

En comparant les résultats expérimentaux avec ceux obtenus théoriquement, nous observons que les six antioxydants choisis : tyrosol, acide caféique, acide o-coumarique, acide gallique, acide vanillique et acide syringique qui ont des valeurs de λ_{cal} allant de 244 nm à 310 nm se situent dans la première zone (expérimentale) ou les longueurs d'ondes sont entre 200 nm et 400 nm , et cela pour les trois types d'huile d'olive.

Références

- [1]- D. Ollivier¹, E. Boubault, C. Pinatel, S. Souillol, M. Guérère¹, J. Artaud. 2004. Analyse de la fraction phénolique des huiles d'olive vierges. Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique, 965, p 169.
- [2]- H. Louanas .2011. Prédiction théorique de l'activité antioxydante de composés d'espèces naturelles, thèse Magister, Université El Hadj Lakhdar BATNA.
- [3]- A. Moure, D. Franco, J.M. Domoanguez, J. Sinero, H. Dominguez, M.J. Nuana, J.C. Parajoa. 2001. Natural antioxidants from residual sources, Food Chemistry, 72, p 145.
- [4]- M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, et al. 2009. Gaussian09, Revision D. 01. Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA.
- [5]- R. Dennington, T. Keith, J. Millam, K. Eppinnett, W.L. Hovell, R. Gilliland. 2003. GaussView, Version 3.09, Semichem, Inc.: Shawnee Mission, KS.
- [6]- C. Adamo, V. Barone. 1999. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. Journal of Chemical Physics, p110.
- [7]- K. Maurent. 2017. Synthèse de composés phénoliques de type diarylheptanoïde. Evaluation de leurs propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires, thèse Doctorat, Université de Toulouse.
- [8]- Y. Peizhong, H. Changqi, E.J. Meehan, L. Chen, X. Crystal. 2007. Structure and Antioxidant Activity of Salidroside, à Phenylethanoid Glycoside, Chemistry and Biodiversity, 4, p 508.
- [9]- M.E. Casida, C. Jamorski, K.C. Casida, D.R. Salahub. 1998. Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory: Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. Journal of Chemical Physics, 108, p 4439.
- [10]- D. Vivien. 2007. Chimie inorganique et Orbitales Moléculaires, L'actualité Chimique, 305, p 31.
- [11]- J.F. Roch, V. Floch. 2003. Préparation à l'agrégation de physique – ENS Cachan, Le logiciel Igor comme boîte à outils pour la représentation et l'analyse de données, 2, p 3.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce mémoire est l'étude des propriétés spectroscopiques des antioxydants présents dans l'huile d'olive. Les six composés choisis sont :

- Acide caféique
- Acide o-coumarique
- Tyrosol
- Acide gallique
- Acide vanillique
- Acide syringique

Les travaux théoriques de ce mémoire réalisés avec le programme GAUSSIAN 09, nous ont permis d'étudier en détail au niveau de la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle PBE0 ainsi que la base 6-31+G*, les paramètres structuraux (longueurs de liaisons, angles de valence et angles dièdres). Les calculs théoriques effectués ont contribué à l'interprétation des données expérimentales et ont été souvent en bonne cohérence avec ces dernières.

Le calcul de fréquences nous a permis de représenter le spectre de vibration infrarouge (IR) des six molécules, qui montre la variation de l'intensité en fonction de la fréquence. Nous avons constaté que la liaison OH vibre plus fortement que les autres liaisons.

La méthode TD-DFT nous a donné les propriétés spectrales d'absorption. Les longueurs d'ondes obtenues de ces six antioxydants phénoliques, confirment que l'acide caféique est la molécule qui a une conjugaison des électrons π la plus importante. Elle possède la plus grande longueur d'onde par rapport aux autres structures. Les résultats de comparaison entre les spectres d'absorption dans le gaz et dans le méthanol montrent que le solvant influe légèrement sur les propriétés spectroscopiques.

D'autre part, la forme d'orbitales moléculaires HOMO et LUMO de l'acide caféique a montré que la HOMO, est centrée principalement sur le noyau benzoïque et les trois atomes d'oxygènes, dans une orbitale moléculaire de type π . Par contre, la LUMO est une orbitale de type π^* , est délocalisée sur toute la molécule.

Le résultat expérimental obtenu nous confirme l'existence des acides phénoliques étudiés dans l'huile d'olive.

Les résultats obtenus dans ce travail montrent clairement la fiabilité des méthodes quantiques, en particulier les méthodes DFT pour l'étude des propriétés structurales et spectroscopiques des antioxydants.

Néanmoins, beaucoup de choses restent à faire dans ce domaine. Nous envisageons donc de poursuivre ce travail en examinant de près les aspects suivants:

- L'évolution du pouvoir antioxydant des composés phénoliques.
- D'étudier les propriétés spectroscopiques pour d'autres composés (exp: hydroxytyrosol)
- D'étudier l'aspect cinétique de l'activité antioxydante.
- Utilisation d'autres méthodes théoriques et spectroscopiques (fluorescence) plus performantes qui donnent des bons résultats pour ce genre de recherche.