

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Hadj Lakhdar BATNA 1

Faculté des Sciences de la matière
Département de Chimie



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat

Par:

SKANDERI Zineb

Thème:

**Etude cinétique et analyse numérique de
l'influence des paramètres opératoires de la
réaction d'isomérisation du polyacétylène orienté**

Spécialité: Chimie

Soutenue le : 30 / 09 / 2018

Devant le jury:

Président	Bouzaher Yassine	Prof.	Université de Batna 1
Rapporteur	Djebaili Abdelbaki	Prof.	Université de Batna 1
Examineurs:	Chafaa Salah	Prof.	Université de Sétif 1
	Bourmada Noureddine	Prof.	Université de Batna 2
	Abdelmalek Omar	MCA	Université de Batna 2
	Zeroual Samira	MCA	Université de Batna 1

Remerciements

Mes sincères remerciements au Pr. A. DJEBAILI, de l'Université de Batna, qui m'a dirigé durant la réalisation de cette thèse. Sa disponibilité, sa confiance et ses conseils judicieux m'ont été très utiles pour arriver au terme de ce travail.

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude aux Professeurs Marc Jean Marc ABADIE, de l'USTL de Montpellier, et Jean Paul CHOPART de l'université de Reims Champagne Ardennes, pour leurs enseignements, précieuses collaborations et leur soutien durant mon stage en France.

Je remercie également le Professeur Y. BOUZAHER qui a accepté de me faire l'honneur de présider le Jury et d'apprécier mon travail. Mes remerciements s'adressent aussi aux Messieurs : S. CHAFAA, professeur à l'université de Sétif 1 ; N. BOURMADA, professeur à l'université de Batna 2 ; O. ABDELMALEK Maitre de conférences à l'université de Batna 2 et Mme S. ZEROUAL Maitre de conférences à l'université de Batna 1, qui m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner mon travail avec intérêt.

Je ne saurais oublier mes amies Dr I. KRIBAA et Dr R. HAMZI, pour leur soutien et leurs discussions qui m'ont beaucoup apporté dans mon travail de recherche.

Merci enfin à mes enfants pour m'avoir soutenu sans relâche, et en particulier pour leur patience et leur abnégation durant toutes mes absences.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	2
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE POLYACETYLENE ORIENTÉ PAO	5
I-1- INTRODUCTION.....	5
I-2- SYNTHÈSE DU PA NON ORIENTÉ.....	5
I-2-1- La polymérisation	7
I-2-1-1- Polymérisation par voie directe	8
I-2-1-2- Polymérisation par voie chimique	9
I-2-2- Différents catalyseurs utilisés	10
I-II-2-1- Catalyse hétérogène Ziegler Natta	10
I-II-2-2- Catalyse homogène	10
I-2-3- Effet des différents paramètres sur la synthèse du film PA.....	13
I-2-3-1- Effet de la concentration du catalyseur.....	14
I-2-3-2- Effet de la température.....	15
I-2-3-3- Effet de la température de polymérisation	16
I-2-3-4- Effet de la pression du monomère.....	17
I-2-3-5- Effet du rapport Al/Ti	18
I-2-3-6- Effet de la température et le temps de vieillissement du système catalytique	18
I-2-3-7- Effet de la concentration en monomère	19
I-2-3-8- Effet du temps de polymérisation	19
I-2-3-9- Influence de la pression d'acétylène.....	20
I-2-3-10- Influence de la concentration en amorceur.....	20
I-2-4- Synthèse du poly acétylène orienté -PAo	20
I-2-4-1- Orientation par dopage.....	21
I-2-4-2- Orientation par effet thermique	21
I-2-4-3- Orientation par laminage	21
I-2-5- Préparation, structure cristalline et morphologie du PA	22
I-2-5-1- Le film PA de Shirakawa	22
I-2-5-2- Le film PA Durham	23
I-2-5-3- Structure du PA.....	23
I-2-5-4- Morphologie	27
I-2-5-5- Configuration.....	27
I-2-6- Propriétés électriques et optiques et magnétiques du PA.....	28
I-2-6-1- Etat Semi-conducteur S/C du $(CH)_x$	28
I-2-6-2- Propriétés électriques du PA.....	28
I-2-7- Propriétés optiques du PA.....	29

I-2-7-1- Aspect théorique	29
I-2-8- Propriétés magnétiques du PA.....	30
I-2-8-1- Centres paramagnétiques dans le (CH) _x	30
I-2-8-2- Centres paramagnétiques dans le (CH) _x riche en Cis	30
I-2-8-3- Centre paramagnétiques dans le Trans-(CH) _x	30
I-2-9- Dopage du PA.....	31
I-2-9-1- Dopage type p.....	32
BIBLIOGRAPHIE	35
CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES QUANTIQUES	40
II-1- METHODES QUANTIQUES	40
II-2- METHODES AB-INITIO.....	40
II-2-1- Approximation relativiste	41
II-2-2- Approximation de Born –Oppenheimer.....	41
II-2-3- Méthode Hartree-Fock	43
II-2-3-1- Fonctions de bases	45
II-2-3-2- Analyse de population de Mulliken	46
II-2-4- Méthode post Hartree Fock.....	47
II-2-5- Méthode des pseudos potentiels de cœur	48
II-2-6- Méthode de la fonctionnelle de la densité.....	48
II-3- METHODES SEMI-EMPIRIQUE	49
II-3-1- Types de calculs	49
II-3-1-1- Calcul d'optimisation de la géométrie	50
II-3-1-2- Calcul de point simple (single point)	50
II-3-1-3- Recherche de l'état de transition	50
BIBLIOGRAPHIE	51
CHAPITRE III : ETUDE DE L'OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES DU POLYACETYLENE ORIENTE PAO.....	53
III-1- EFFETS DES CONDITIONS DE SYNTHÈSE SUR LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DU PAO	53
III-1-1- Introduction	53
III-1-2- Résultats Expérimentaux.....	53
III-1-2-1-Techniques expérimentales.....	53
III-1-3- Discussions	54
III-1-3-1- Effet du temps de vieillissement et de la pression	54
III-1-3-2- Effet de l'épaisseur du film.....	54
III-1-3-3- Influence de la température de polymérisation	55

III-1-3-4- Effet de la température de vieillissement du système catalytique	56
III-1-3-5- Influence de la Concentration du catalyseur	56
III-1-3-6- Rapport molaire.....	56
III-1-4- Conclusion	57
III-2- ETUDE DU PAO PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE	57
III-2-1- Principe	57
III-2-2- Analyse par D.S.C.....	57
III-2-3- Cinétique d'isomérisation	58
III-2-4- Degré d'isomerisation.....	60
III-2-5- Conclusion	62
BIBLIOGRAPHIE	63
CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU PAO PAR IRTF ET PAR	
SPECTROSCOPIE RAMAN MULTICANAL	66
IV-1- ETUDE DE L'ISOMERISATION DU PAO PAR LA SPECTROSCOPIE RAMAN MULTI CANAL.....	66
IV-1-1- Introduction.....	67
IV-1-2- Bases théoriques, modèles, hypothèses.....	68
IV-1-3- Description de nos expériences	69
IV-1-4- Résultats expérimentaux, leur réduction et exploitation	71
IV-1-5- Estimation de la température $T^{(i)}$ de l'isotherme à partir de $P^{(i)}(\lambda)$	73
IV-1-5-1- Méthode directe	73
IV-1-5-2- Méthode indirecte	73
IV-1-6- Estimation de $k(P(i))$ à travers un polynôme de 3 ^{ème} degré	91
IV-2- ETUDE DE L'ISOMERISATION DU PAO PAR IRTF	95
IV-2-1- Différentes formes de l'isotherme $T^{(i)}$ en fonction de l'ordre n de réaction	95
IV-2-2- Etude par l'absorption IR du PA_{Cis} selon le modèle de MONTANER	98
IV-2-3- Etude par l'absorption IR du PA_{Cis} selon le modèle de ITO et all	99
IV-2-4- Etude par l'absorption IR du PA_{Cis} selon le modèle de GIBBSON et all.....	104
IV-3- CONCLUSION.....	107
BIBLIOGRAPHIE	108
CHAPITRE V : ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU PAO	
SUBSTITUE PAR LA METHODE AB-INITIO ET DFT.	110
V-1- CAS DE L'OCTATETRA-ENE SUBSTITUE ET NON SUBSTITUE	111
V-1-1- Etude des différents conformères de la molécule C_8H_{10}	112
V-1-1-1- Choix des bases de calculs.....	112
V-1-1-2- Molécule Cis-transoide (Ct-PAo).....	112

V-1-1-3- Molécule Trans-cissoïde (Tc- C ₈ H ₁₀)	113
V-1-1-4- Molécule Trans-transoïde (Tt- C ₈ H ₁₀)	113
V-1-2- Paramètres structuraux.....	114
V-1-3- Analyse des Charges atomiques totales des trois conformères	117
V-1-4- Détermination des spectres des trois conformères.....	119
V-1-4-1- Spectres de la molécule Ct-C ₈ H ₁₀	119
V-1-4-2- Spectres de la molécule Tc-C ₈ H ₁₀	120
V-1-4-3- Spectres de la molécule Tt-C ₈ H ₁₀	122
V-1-5- Calcul de l'état de transition de la molécule C ₈ H ₁₀	123
V-1-6- L'état de transition de la molécule C ₈ H ₁₀	124
V-1-6-1- Profils réactionnels de la réaction d'isomérisation Cis-Trans du PA-C ₈ H ₁₀ non substitué.	124
V-1-6-2- Spectre infrarouge IR de l'état de transition de la molécule C ₈ H ₁₀	125
V-1-6-3- Calcul des paramètres géométriques de l'état de transition.	126
V-1-7- Etude théorique des différentes structures de PA-C ₈ H ₁₀ substituées par la méthode semi empirique.	126
V-1-7-1- Le moment dipolaire	127
V-1-7-2- Le gap énergétique (Homo-Lumo)	128
V-1-8- Etude de l'influence des substituants sur la géométrie du PA- C ₈ H ₁₀	129
V-1-8-1- Estimation des longueurs des liaisons (Å) pour les molécules O ₂ N-C ₈ H ₈ -X Cis et Trans substituées.....	129
V-1-8-2- Estimation des longueurs des liaisons (Å) pour les molécules O ₂ N-C ₈ H ₈ -X Cis et Trans substituées calculée par la méthode PM6.....	129
V-1-8-3- Calcul du degré d'alternance (BLA) des molécules O ₂ N-C ₈ H ₈ -X Cis et Trans par la méthode AM1	130
V-1-8-4- Calcul des BLA des molécules Y-C ₈ H ₈ -X Cis et Trans par la méthode PM6	131
V-2- CAS DE LA MOLECULE TETRADECAHEPTA-ENE (C ₁₄ H ₁₆) SUBSTITUE ET NON SUBSTITUE	132
V-2-1-Les effets des bases sur les énergies	133
V-2-1-1- Cas de la molécule Cis-C ₁₄ H ₁₆	134
V-2-1-2- Cas de la molécule Trans- C ₁₄ H ₁₆	134
V-2-2- Etude de la l'influence des substitutions sur la stabilité du C ₁₄ H ₈ X ₈	135
V-2-3- Paramètres Géométriques des conformères Cis-Trans-C ₁₄ H ₁₆	136
V-2-3-1- Cas du Cis-C ₁₄ H ₁₆ par la méthode HF.....	137
V-2-3-2- Cas du Trans- C ₁₄ H ₁₆ par la méthode HF.....	138
V-2-3-3- Cas du Cis-C ₁₄ H ₁₆ par la méthode DFT	139
V-2-3-4-Cas du Trans-C ₁₄ H ₁₆ par la méthode DFT.....	140

V-2-4- Calcul des longueurs de liaison du Cis-et Trans- $C_{14}H_{16}$ substituées par les halogènes.....	140
V-2-4-1- Estimation du degré d'alternance (BLA) de la conformation Cis et Trans- $C_{14}H_8X_8$ par la méthode HF	141
V-2-4-2- Estimation du degré d'alternance (BLA) de la conformation Cis et Trans- $C_{14}H_{16}$ par la méthode DFT	142
V-2-5- Profils réactionnels des réactions d'isomérisation Cis-Trans- $C_{14}H_{16}$ non substitué par la méthode HF et DFT et la base 6311G-d	144
V-2-6- Profils réactionnels des réactions d'isomérisation Cis-Trans du tétradecahepta-ène non substitué par la méthode HF/6311G	145
V-2-7- Profils réactionnels des réactions d'isomérisation Cis-Trans du tétradecahepta-ène non substitué par la méthode DFT / 6-311G-d	146
V-2-7-1- Calcul des paramètres structuraux des différents états de transition.....	147
V-2-7-2- Angles de valence des différents états de la réaction d'isomérisation Cis-Trans $C_{14}H_{16}$ calculées par HF et DFT	147
V-2-7-3- Charges atomiques de Mulliken des conformations Cis et Trans du $C_{14}H_{16}$ par HF, DFT et MP2.....	149
V-2-7-4- Charges atomiques des conformations Cis et Trans du $C_{14}H_8X_8$ par la méthode DFT	150
V-2-7-5- Charges atomiques de Mulliken des conformations Cis et Trans du $C_{14}H_8X_8$ par la méthode HF	151
V-2-8- Détermination des différents spectres de la molécule $C_{14}H_{16}$ Cis et Trans.....	152
V-2-8-1- Spectres de la molécule Cis- $C_{14}H_{16}$	152
V-2-8-2- Spectre de la molécule Trans- $C_{14}H_{16}$	153
V-2-8-3- Spectre de l'état de transition la molécule $C_{14}H_{16}$	154
V-2-9- Etude de la réaction d'isomérisation Cis-Trans du PA- $C_{14}H_{16}$ substitué.	156
V-2-9-1- Cas du chlore.....	156
V-2-9-2- Cas du fluor	157
V-2-9-3- Cas du brome	159
V-2-9-4- Cas de l'iode.....	160
V-3- CONCLUSION.....	162
V-3-1- Etude La molécule octatétrène C_8H_{10} non substituée et substituée $C_8H_8X_8$	162
V-3-1-1- La molécule d'octatétra-ène non substituée(C_8H_{10}).....	162
V-3-1-2- La molécule l'octatétra-ène substituée ($C_8H_8X_8$).....	162
V-3-2- Etude La molécule tétradecahepta-ène $C_{14}H_{16}$ non substituée et substituée.....	162
BIBLIOGRAPHIE	164
CONCLUSION GENERALE.....	167

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Itinéraires de synthèse du Poly acétylène.....	7
Tableau I-2 : Conductivité et propriétés du PA préparé par différents méthodes	12
Tableau I-3 : Analyse Chimique des polymères.....	12
Tableau I-4 : Cristallinité des différents systèmes de polymérisation	13
Tableau I-5 : Effet de la concentration du catalyseur sur la polymérisation de l'acétylène	15
Tableau I-6 : Variation de la masse volumique du PA en fonction de la concentration	15
Tableau I-7 : Effet de la température sur la polymérisation d'acétylène	16
Tableau I-8 : Effet de la température de polymérisation sur la composition isomérique du PA	16
Tableau I-9 : Variation de la masse volumique et le % Trans du PA en fonction de Tp	17
Tableau I-10 : Effet de la pression d'acétylène sur la polymérisation.....	17
Tableau I- 11 : Effet du rapport Al / Ti sur la polymérisation d'acétylène (C ₂ H ₂).....	18
Tableau I-12 : Effet du temps de vieillissement du système catalytique.....	18
Tableau I-13 : Influence du temps de polymérisation sur la densité du film	19
Tableau I-14 : Influence de la pression d'acétylène sur l'épaisseur et la densité du film	20
Tableau I-15 : Influence de la pression d'acétylène sur l'épaisseur et la densité du film	20
Tableau I-16 : Structure d'équilibre des isomères de PA	24
Tableau I-17 : Energies relatives des trois isomères du PA.....	24
Tableau I-18 : Paramètres de réseau des structures <i>Cis –Trans</i>	24
Tableau I-19 : Structure, cristallinité et la conductivité du PA obtenu par différents catalyseurs	25
Tableau I-20 : Paramètres d'unité de cellules pour le PA- <i>Cis</i>	25
Tableau I-21 : Analyse par diffraction rayon X des films Cis-trans-PA	26
Tableau I-22 : Analyse par diffraction de rayon X du Cis et Trans-PA gels.....	26
Tableau III-1 : Variation des conductivités du PA en fonction du temps de vieillissement pour les trois pressions.....	54
Tableau III-2 : Variation de la conductivité du PA en fonction de l'épaisseur du film	55
Tableau III-3 : Variation de la masse volumique, composition isomérique et de la conductivité du PA en fonction de la température de polymérisation.....	55
Tableau III-4 : Variation de la masse volumique et de la conductivité du PA en fonction de la température de vieillissement.....	56
Tableau III-5 : Variation de la masse volumique et de la conductivité en fonction de la concentration en catalyseur.....	56
Tableau III-6 : Variation de la masse volumique et de la conductivité en fonction du rapport molaire Al/Ti	57
Tableau III-7 : Variation de T _{max} en fonction de la vitesse de chauffe pour le film (PA) ₁	58

Tableau III- 8 : Variation de T_{\max} en fonction de la vitesse de chauffe pour le film $(PA)_2$	58
Tableau III-9 : Facteur pré-exponentiel A pour les deux films $(PA_1$ et $PA_2)$	60
Tableau III-10 : Effet de la température sur le %Trans du PA formé	62
Tableau IV-1 : Isomérisation du PA_{Cis} sous l'impact d'un faisceau laser observé par retro diffusion Raman multi canal	70
Tableau IV-2 : Calcul des valeurs de $N^{(i)}/f_c$ par régression multilinéaire	72
Tableau IV-3 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(1)(\lambda)=30mw, n=1$	74
Tableau IV-4 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(2)(\lambda)=120mw, n=1$	74
Tableau IV-5 : Constante de vitesse d'isomérisation du PA pour $P(3)(\lambda)=120 mw, n=1$	75
Tableau IV-6 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(4)(\lambda)=200mw, n=1$	75
Tableau IV-7 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(5)(\lambda)=300mw, n=1$	76
Tableau IV-8 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(1)(\lambda)=30mw, n=2/3$	76
Tableau IV-9 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo ($P(2)(\lambda)=120mw, n=2/3$)	77
Tableau IV-10 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo ($P(3)(\lambda)=120mw, n=2/3$)	77
Tableau IV-11 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo ($P(4)(\lambda)=200mw, n=2/3$)	78
Tableau IV-12 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo ($P(5)(\lambda)=300mw, n=2/3$)	78
Tableau IV-13 : Constantes de vitesse $k(T)$ et le paramètre Δ_j en fonction de $P(i)$	79
Tableau IV-14 : Valeurs de la fonction $F_{3/4}$ avec $P(1) (\lambda)=30$ et $t \in [0,220]$	80
Tableau IV-15 : Valeurs de la fonction $F_{3/4}$ avec $P(2) (\lambda) =120$ et $t \in [0,220]$	80
Tableau IV-16 : Valeurs de la fonction $F_{3/4}$ avec $P(3)(\lambda)=120$ et $t \in [0,280]$	81
Tableau IV-17 : Isotherme (1) -8 représentations $P(1)(\lambda) = 30 mw$	81
Tableau IV-18 : Isotherme (1) - 8 représentations $P(1) (\lambda) = 30 mw$	82
Tableau IV-19 : Isotherme (2) -8 représentations $P(2) (\lambda) = 120 mw$	82
Tableau IV-20 : Isotherme (2)-8 représentations $P(2) (\lambda) = 120 mw$	83
Tableau IV-21 : Isotherme (3)-8 représentations $P(3) (\lambda) = 200 mw$	83
Tableau IV-22 : Isotherme (3) : 8 représentations. $P(3) (\lambda) = 200 mw$	84
Tableau IV-23 : Isotherme (4) 8 représentations $P(4) (\lambda) = 300 mw$	84
Tableau IV-24 : Isotherme (4) 8 représentations $P(4) (\lambda) = 300 mw$	85
Tableau IV-25 : Estimation des constantes de vitesse $k(P)^*$, E_a et A par régression linéaire	90
Tableau IV-26 : Les valeurs calculées : $Y(i)$, A_0 , T_i et x_0 à partir du d'un programme.....	91
Tableau IV-27 : Estimation des constantes de vitesse pour un Polynôme d'ordre 3	92
Tableau IV-28 : Estimation de la température $T(i)$ en fonction de $P(i)$ selon la méthode indirecte	92
Tableau IV-29 : Etude statistique du coefficient de régression et du facteur de collision en fonction des différents ordres de réaction.....	94
Tableau IV-30 : Estimation de E_a et A pour les deux bandes selon MONTANER.....	98

Tableau IV-31 : Isotherme T(1) = 75°C (selon ITO et all) avec 6 représentations	99
Tableau IV-32 : Les valeurs calculées : Y(i), Ai, Ti à partir du d'un programme (selon les données de Ito et all (cinétique en mn).....	103
Tableau IV-33 : Estimation des constantes de vitesse pour les températures T(i)	104
Tableau IV-34 : Isotherme T(i) = 90 °C (selon GIBSON et all)	105
Tableau IV-35 : Les valeurs calculées : Y(i), Ao, Ti à partir du d'un programme (selon les données de Gibson(cinétique en heure).....	105
Tableau V-1 : Energie totale de la molécule Cis-transoïde (Ct- C ₈ H ₁₀).....	112
Tableau V-2 : Energie totale de la molécule trans-cissoïde (Tc- C ₈ H ₁₀)	113
Tableau V-3 : Energie totale de la molécule Trans-transoïde (Tt- C ₈ H ₁₀).....	113
Tableau V-4 : Longueur de liaison de la molécule (Ct-C ₈ H ₁₀)	114
Tableau V-5 : Longueur de liaison de la molécule (Tc- C ₈ H ₁₀).....	115
Tableau V-6 : Longueur de liaison de la molécule (Tt- C ₈ H ₁₀).....	116
Tableau V-7 : Charges atomiques totales des molécules Ct- C ₈ H ₁₀ , Tc- C ₈ H ₁₀ et Tt- C ₈ H ₁₀	117
Tableau V-8 : Valeurs des différentes énergies de l'état de transition de la molécule C ₈ H ₁₀	124
Tableau V-9 : Longueurs des liaisons, angles et angles dièdre pour l'état de transition <i>Cis-Trans</i> de la molécule C ₈ H ₁₀ , calculé par la méthode semi empirique AM1	126
Tableau V-10 : Energie des conformères <i>Cis-Trans</i> de la molécule C ₈ H ₁₀ substituée	127
Tableau V-11 : Moment dipolaire des conformères <i>Cis-Trans</i> -C ₈ H ₁₀ substituées	127
Tableau V-12 : Le gap énergétique des conformères Ct-C ₈ H ₁₀ et Tt- C ₈ H ₁₀ substituées.....	128
Tableau V-13 : Longueur des liaisons (Å) pour les molécules O ₂ N-C ₈ H ₈ -X <i>Cis</i> et <i>Trans</i> substituées calculée par la méthode AM1	129
Tableau V-14 : Longueur des liaisons (Å) pour les molécules O ₂ N-C ₈ H ₈ -X <i>Cis</i> et <i>Trans</i> calculée par la méthode PM6	130
Tableau V-15 : BLA calculés pour les conformations <i>Cis</i> et <i>Trans</i> des molécules O ₂ N-C ₈ H ₈ -X substituées au niveau théorique AM1	130
Tableau V-16 : BLA calculés pour les conformations <i>Cis</i> et <i>Trans</i> des molécules O ₂ N-C ₈ H ₈ -X substituées au niveau théorique PM6.....	131
Tableau V-17 : Energie totale , et ΔE(HOMO-LUMO) de la molécule Cis -C ₁₄ H ₁₆ calculée par la méthode HF et DFT.....	134
Tableau V-18 : Energie totale et ΔE(HOMO-LUMO) de la molécule Trans- C ₁₄ H ₁₆ calculée par la méthode HF et DFT	135
Tableau V-19 : Energie totale , et ΔE(HOMO-LUMO) des conformations <i>Cis</i> et <i>Trans</i> - C ₁₄ H ₈ X ₈ calculée par la méthode HF et DFT aux niveaux 6311G-d	136
Tableau V-20 : Distances interatomiques du Cis- C ₁₄ H ₁₆ par la méthode HF/6311G-d.....	137
Tableau V-21 : Distances interatomiques du Trans- C ₁₄ H ₁₆ par la méthode HF/6311G-d	138

Tableau V-22 : Distances interatomiques du Cis-C ₁₄ H ₁₆ par la méthode DFT/6311G-d.....	139
Tableau V-23 : Distances interatomiques du Trans-C ₁₄ H ₁₆ par la méthode DFT /6311G-d.....	140
Tableau V-24 : longueurs des liaisons C1=C2 et C2-C3 du Cis et Trans C ₁₄ H ₈ X ₈ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-311G-d	141
Tableau V-25 : Longueur des liaisons (Å) et BLA calculés pour les conformations <i>Cis</i> et <i>Trans</i> des molécules C ₁₄ H ₈ X ₈ au niveau théorique 6311G-d –HF.....	142
Tableau V-26 : Longueur des liaisons (Å) et BLA calculés pour les conformations <i>Cis</i> et <i>Trans</i> des molécules C ₁₄ H ₈ X ₈ au niveau théorique DFT	142
Tableau V-27 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation <i>Cis-Trans</i> du C ₁₄ H ₁₆ calculées par la méthode HF/6-311G-d.	145
Tableau V-28 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation <i>Cis-Trans</i> du C ₁₄ H ₁₆ calculées par la méthode DFT/6-311G	146
Tableau V-29 : Evolution des paramètres structuraux de la réaction d'isomérisation <i>Cis-Trans</i> C ₁₄ H ₁₆ calculées par HF et DFT au niveau 6-311G-d	147
Tableau V-30 : Angles de valence des différents états de la réaction d'isomérisation <i>Cis-Trans</i> C ₁₄ H ₁₆ calculées par HF et DFT.....	148
Tableau V-31 : Charges atomiques de Mulliken des conformations <i>Cis</i> et <i>Trans</i> de la molécule C ₁₄ H ₁₆ obtenues par la méthode HF, DFT et MP2	149
Tableau V-32 : Charges atomiques de Mulliken des conformations <i>Cis</i> et <i>Trans</i> de la molécule C ₁₄ H ₈ X ₈ obtenues par la méthode DFT et la base 6311G-d.....	150
Tableau V-33 : Charges atomiques de Mulliken des conformations <i>Cis</i> et <i>Trans</i> de la molécule C ₁₄ H ₈ X ₈ obtenues par la méthode HF et la base 6311G-d.....	151
Tableau V-34 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation du PA- C ₁₄ H ₈ Cl ₈ calculées par la base AM1	156
Tableau V-35 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation du PA- C ₁₄ H ₈ F ₈ calculées par la base AM1	157
Tableau V-36 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation du PA-C ₁₄ H ₈ Br ₈ calculées par la base AM1	159
Tableau V-37 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation <i>Cis-Trans</i> du C ₁₄ H ₈ I ₈ calculées par la base AM1	160

Liste des figures

Figure III-1 : Variation de la température au maximum de l'exotherme en fonction de la vitesse de chauffe pour le film vertical et horizontal.....	59
Figure IV-1 : Isomérisation du PA _{Cis} sous l'impact d'un faisceau laser observé par rétrodiffusion Raman	69
Figure IV-2 : Diagramme représentant l'évolution de la température de la portion de l'échantillon sous une tache de laser pulsé en fonction du temps.....	71
Figure IV-3 : Spectres typiques de diffusion spontanée Stokes du PA; réalisées à l'aide d'un spectromètre multicanal, OMARS 89. λ (Excitatrice) = 514,53 nm	72
Figure IV-4 : Tracé de l'ensemble des $\int C_{istj}, T_i$ en fonction des $\int I_{ranstj}, T_i$	72
Figure IV-5 : Isothermes T(P(i)) pour $n = 1$, $\ln(RTC + 1)$ en fonction du temps l'hypothèse d'une cinétique d'isomérisation du premier ordre.....	85
Figure IV-6 : Isotherme T(P(i)) pour $n=7/10$, $1/(RTC + 1)^{3/10}$ en fonction du temps.....	86
Figure IV-7 : Isotherme T(P(i)) pour $n=17/25$, $1/(RTC + 1)^{8/25}$ en fonction du temps.....	86
Figure IV-8 : Isotherme T(P(i)) pour $n=1/3$, $3/(RTC + 1)^{1/3}$ en fonction du temps.....	87
Figure IV-9 : Isotherme T(P(i)) pour $n=2/3$, $1/(RTC + 1)^{2/3}$ en fonction du temps.....	87
Figure IV-10 : Isotherme T(P(i)) pour $n=1/2$, $2/(RTC + 1)^{1/2}$ en fonction du temps.....	88
Figure IV-11 : Isotherme T(P(i)) pour $n=2/5$, $1/(RTC + 1)^{2/5}$ en fonction du temps.....	88
Figure IV-12 : Isotherme T(P(i)) pour $n=3/4$, $1/(RTC + 1)^{3/4}$ en fonction du temps.....	89
Figure IV-13 : Corrélation linéaire du $\ln Ni / f_{cis}$ en fonction de $1/P$	93
Figure IV-14 : La température de nos isothermes en fonction de la puissance laser	93
Figure IV-15 : L'évolution de deux caractéristiques statistiques relatives aux sept hypothèses de l'ordre de la réaction d'isomérisation du PAo Cis selon les deux caractéristiques.....	94
Figure IV-16 : Isotherme T(i) pour $n = 3/4$, relative aux mesure d'ITO et all	100
Figure IV-17 : Isotherme T(i) pour $n = 7/10$, relative aux mesure d'ITO et all	100
Figure IV-18 : Isotherme T(i) pour $n = 1/2$, relative aux mesure d'ITO et all	101
Figure IV-19 : Isotherme T(i) pour $n = 17/25$, relative aux mesure d'ITO et all	101
Figure IV-20 : Isotherme T(i) pour $n = 2/3$, relative aux mesure d'ITO et all	102
Figure IV-21 : Isothermes T(i) pour $n = 3/4$, relative aux mesures de Gibson et all.....	106
Figure IV-22 : Isothermes T(i) pour $n = 2/3$, relative aux mesures de Gibson et all.....	106
Figure IV-23 : Isothermes T(i) pour $n = 1/4$, relative aux mesures de Gibson et all.....	107
Figure V-1 : Les différentes structures du PA-C ₈ H ₁₀	111
Figure V-2 : Distribution des charges des molécules Ct, Tc et Tt -C ₈ H ₁₀	118
Figure V-3 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du Ct-C ₈ H ₁₀	119

Figure V-4 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du Ct-C ₈ H ₁₀	119
Figure V-5 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde du Ct-C ₈ H ₁₀	120
Figure V-6 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du Tc-C ₈ H ₁₀	120
Figure V-7 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du Tc-C ₈ H ₁₀	121
Figure V-8 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde du Tc-C ₈ H ₁₀	121
Figure V-9 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du Tc-C ₈ H ₁₀	122
Figure V-10 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde de la molécule Tt-C ₈ H ₁₀	122
Figure V-11 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde du Tt-C ₈ H ₁₀	123
Figure V-12 : Diagrammes d'énergies des états de la réaction d'isomérisation de la molécule C ₈ H ₁₀ avec la méthode semi empirique AM1.	124
Figure V-13 : Etat initial, intermédiaire et final de la molécule C ₈ H ₁₀	125
Figure V-14 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'état de transition du C ₈ H ₁₀	125
Figure V-15 : Evolution des BLA <i>Cis</i> et <i>Trans</i> en fonction des molécules O ₂ N-C ₈ H ₈ -X substituées.....	131
Figure V-16 : Evolution des BLA <i>Cis</i> et <i>Trans</i> en fonction des molécules O ₂ N-C ₈ H ₈ -X substituées PM6.....	132
Figure V-17 : Les différentes structures du PA-C ₁₄ H ₁₆	133
Figure V-18 : Degré d'alternance (BLA) des conformations <i>Cis/Trans</i> du C ₁₄ H ₈ X ₈ (X=Cl, F, Br et I) calculés au niveau théorique HF et la base 6311-G-d	143
Figure V-19 : Etat initial, intermédiaire et final de la molécule C ₁₄ H ₁₆	144
Figure V-20 : Diagrammes d'énergies en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule C ₁₄ H ₁₆ par la méthode HF/6311G.....	145
Figure V-21 : Diagrammes d'énergies en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule C ₁₄ H ₁₆ par la méthode DFT / 6-311G-d	146
Figure V-22 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du <i>Cis</i> -C ₁₄ H ₁₆	152
Figure V-23 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du <i>Cis</i> -C ₁₄ H ₁₆	152
Figure V-24: Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du <i>Trans</i> -C ₁₄ H ₁₆	153
Figure V-25 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du <i>Trans</i> -C ₁₄ H ₁₆	153
Figure V-26 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du C ₁₄ H ₁₆	154
Figure V-27 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du C ₁₄ H ₁₆	154
Figure V-28 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde <i>Cis</i> -C ₁₄ H ₁₆	155
Figure V-29 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde du <i>Trans</i> -C ₁₄ H ₁₆	155
Figure V-30 : Diagrammes d'énergies en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule <i>Cis-Trans</i> du C ₁₄ H ₈ Cl ₈ calculées par la base AM1	156
Figure V-31 : Etats Initial, intermédiaire et final de la molécule C ₁₄ H ₈ Cl ₈	157

Figure V-32 : Diagrammes d'énergies E(eV) en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule <i>Cis-Trans</i> du $C_{14}H_8F_8$ calculées par la base AM1	158
Figure V-33 : Etats Initial, intermédiaire et final de la molécule $C_{14}H_8F_8$	158
Figure V-34 : Diagrammes d'énergies E (eV) en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule <i>Cis-Trans</i> du $C_{14}H_8Br_8$ calculées par la base AM1	159
Figure V-35 : Etats Initial, intermédiaire et final de la molécule $C_{14}H_8Br_8$	160
Figure V-36 : Diagrammes d'énergies en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule <i>Cis-Trans</i> du $C_{14}H_8I_8$ calculées par la base AM1	161
Figure V-37 : Etats Initial, intermédiaire et final de la molécule $C_{14}H_8I_8$	161

Liste des abréviations

PAo : Polyacétylène orienté

[] : Concentration du catalyseur

T_p : Température de polymérisation

Al/Ti : rapport du triéthyl Aluminium AlEt₃ sur le tertibutoxy de Titane Ti(OBu)₄

P_{ac} : pression d'acétylène

T_v : Température de vieillissement

T_p : Température de polymérisation

t_v : temps de vieillissement

t_p : temps de polymérisation

σ : Conductivité

E_a : Energie d'activation

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

α : Degré d'isomérisation

IR : Infra-rouge

IRTF : infra rouge à transformé de Fourier

k : constante de vitesse

μ : Moment dipolaire

T_c : Trans-Cissoïde

T_t : Trans-Transoïde

C_t : Cis-Transoïde

HF : Hartree-Fock

DFT: Méthode de la fonctionnelle de la densité

C₈H₁₀: l'octatétra-ène

O₂N-C₈H₈-X : l'octatétra-ène substitué

C₁₄H₁₆ : tétradecahepta-ène

C₁₄H₈X₈ : tétradecahepta-ène substitué

BLA : Degré d'alternance

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères conducteurs ont été le sujet de l'activité principale de recherches autour du monde pour les trois dernières décennies. Le PA est un des polymères conducteurs le plus attrayant puisque sa conductivité électrique augmente par plus de 12 ordres de grandeur une fois dopé par l'espèce chimique accepteuse ou donatrice [1,2]. Ses propriétés électriques et les mécanismes de transport de transfert de charge ont été étudiés par beaucoup de physiciens et de chimistes.

Parmi ces matériaux conducteurs et hautement conjugués, on trouve le poly acétylène qui a été synthétisé pour la première fois par Natta [1] sous forme de poudre noire grâce à l'utilisation de catalyseur Ziegler-Natta en phase homogène.

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

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

L'utilisation des polymères conducteurs se trouve devant le choix, soit la mise au point de nouveaux polymères, soit essayer d'optimiser les caractéristiques des polymères existants. Parmi ceux-ci le poly acétylène reste un des plus intéressants. C'est à une telle tentative qu'est consacrée cette thèse.

Le but de ce travail est d'étudier la cinétique, les mécanismes et les phénomènes intervenant lors de la réaction d'isomérisation du poly acétylène orienté par simulation numérique.

Dans ce travail, sera repris un fait spectaculaire du poly acétylène : sa conductivité élevée.

Nous avons pu étudier d'une part:

* La cinétique de la réaction d'isomérisation du poly acétylène orienté par les méthodes spectroscopiques tel que : Raman multi canal, IRTF et DSC

* Les différentes isothermes $R_{TC} = f(t)$ pour les différents ordres de réaction.

D'autre part un calcul théorique par les méthodes ab-initio ,Hartree-Fock (HF), méthode de la fonctionnelle de densité (DFT) et semi empirique.

* Une étude complémentaire sur une série de molécules de la famille du poly acétylène orienté substitué avec les différents accepteurs $X = F, Cl, I, Br, CH_3, OH$ et NO_2 pour les deux formes *Cis* et *Trans*.

Dans ce cadre, L'objectif général de cette thèse est d'apporter des éléments de réponses aux questions soulevées précédemment et d'étudier théoriquement la cinétique d'isomérisation du poly acétylène orienté et substitué.

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

La deuxième partie est consacrée aux méthodes de calcul.

Dans la troisième partie, nous présentons l'étude de l'optimisation des paramètres opératoires sur les propriétés électriques à savoir la conductivité électrique.

Dans la quatrième partie, nous présentons les approches théoriques de la cinétique d'isomérisation qui reposent sur la recherche des mécanismes descriptifs expliquant le déroulement de la réaction d'isomérisation du poly acétylène orienté avec une discussion des résultats.

Enfin dans la dernière partie, nous exposons les résultats obtenus par les différentes méthodes de calculs de la réaction d'isomérisation du poly acétylène orienté et substitué par différents groupements donneur et accepteur toute en présentant une discussion détaillée.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LE POLYACETYLENE ORIENTÉ PA_o

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LE POLYACETYLENE ORIENTÉ PAo

I-1- Introduction

Dans le début des années 70, les films de PA ont été synthétisés pour la première fois en utilisant un système de catalyseur de concentration plus élevé de Ziegler-Natta par Shirakawa et Ikeda [3]. En 1987, Naarmann et Theophilou [4] ont développé une nouvelle technique de synthèse en vieillissant le catalyseur à 120°C et en effectuant la poly-polymérisation à température ambiante. Les films obtenus de PA sont composés de fibrilles et de chaînes prolongées avec une cristallinité élevée, comme le montrent les analyses par diffraction de rayon X à angle large [5].

Feast et col [6] ont réussi récemment à synthétiser du PA très orienté en employant une technique de synthèse basée sur l'emploi de polymères précurseur tel que le bis trifluorométhyl tri-cyclo décatène (BTFM- TCDT) qui donne un PA-*Trans* cristallin non fibreux et très orienté, brillant des deux côtés et présentant une morphologie plus compacte que celle du PA vertical (synthétisé sur les parois du réacteur avec une forte concentration de catalyseur).

Shibahara, et Ishikawa [7] ont réussi à préparer des films de PA-*Trans* orientés directement sans étirement et traitement thermique. Ces films ont été orientés pendant le procédé de polymérisation à l'aide des cristaux liquides nématiques comme dissolvant de catalyseur de Ziegler-Natta et sous un champ magnétique de 1,4 T. Ces films ont une plus longue longueur de conjugaison que ceux des films traités thermiquement.

Eckhardt [8] et autres ont suggéré qu'un élargissement non homogène des spectres de réflexion a été provoqué par un élargissement non homogène de la distribution de longueur de conjugaison due aux défauts introduits par traitement thermique. Par conséquent, il est nécessaire de préparer un film de PA-*Trans* sans traitement thermique parce que la qualité des films obtenus par traitement thermique est trop pauvre pour clarifier les propriétés physiques et optiques du PA-*Trans*.

I-2- Synthèse du PA non orienté

Le PA peut être synthétisé par plusieurs itinéraires. Parmi ces méthodes, les plus populaires sont la polymérisation du monomère d'acétylène par les catalyseurs de

Ziegler-Natta et de Luttinger. Une manière alternative autre que la polymérisation d'acétylène est la méthode indirecte qui inclue la polymérisation d'un monomère approprié pour former un polymère soluble de précurseur suivi de sa réaction d'élimination thermique [9-12], ou d'isomérisation [13], pour donner le PA-*Trans*.

Des variétés d'itinéraires ont été documentées pour la synthèse du PA et sont rassemblées dans le Tableau I-1.

L'itinéraire de Durham donne des films denses et des couches minces fortement orientées [9,10], cependant, la conductivité électrique du polymère dopé n'est pas bonne.

Une étude de différents couples catalytiques permettant la polymérisation de l'acétylène a montré leur sélectivité vis à vis des produits formés (benzène et poly acétylène). Parmi les couples considérés il apparaît que le couple tétra butoxi titane et triéthyl aluminium [Ti(OBu)₄-AlEt₃] est un bon catalyseur de polymérisation, la proportion de benzène (trimère cyclique) formé étant très faible.

En 1988, Shirakawa et col [14] ont réussi à synthétiser des films de PA fortement alignés par différentes méthodes dans lesquelles des cristaux liquides nématiques sont employés comme dissolvant commandé de matrice:

- **La méthode 1:** la polymérisation d'acétylène est effectuée dans une solution nématique dans laquelle un catalyseur de Ti(OBu)₄-AlEt₃ Ziegler-Natta est homogènement dissous.
- **La méthode 2:** l'alignement macroscopique est atteint par l'écoulement par gravité du système de catalyseur cristal liquide nématique.
- **La méthode 3:** le cristal liquide nématique (la solution de catalyseur) est aligné sous un champ magnétique. Les résultats indiquent que les films préparés ont des fibrilles fortement alignées.

Le PA comme tout composé éthylénique existe sous deux formes : *Cis* et *Trans*. L'abaissement de la température de polymérisation favorise la formation du polymère *Cis*. Depuis, plusieurs travaux ont été consacrés à la détermination des conditions expérimentales optimales pour synthétiser des films de (CH)_x avec des caractéristiques bien déterminées telles que la configuration *Cis* ou *Trans*, l'épaisseur des films ...etc.

Méthode	Référence
A- polymérisation avec le monomère acétylène	
1. Initiation par le catalyseur de Ziegler- Natta	[15-18]
2. Initiation par le catalyseur de Luttinger	[19, 20]
3. Initiation par le catalyseur de métathèse	[21, 22]
4. polymérisation à haute pression	[23, 24]
5. polymérisation électrochimique	[25]
6. polymérisation sur la surface d'oxyde de métal	[26, 27]
7. initiation par AsF5	[23]
B- polymérisation avec d'autres monomères	
1. polymérisation d'ouverture d'anneau du cyclooctatétraène	[28, 29]
C- Méthode indirecte	
1. Méthode de durham	[30, 31]
2. Polymérisation du poly benzyle	[32]
3. de hydro chlorination du poly (vinyle chloride)	[33]
4. déshydrations du poly (vinyle alcool).	[34, 35]

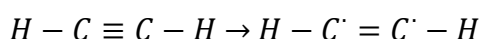
Tableau I-1 : Itinéraires de synthèse du Poly acétylène

I-2-1- La polymérisation

Bien qu'un grand nombre de publications [36-37] aient été présentés sur la polymérisation de l'acétylène et sur la structure et les propriétés du PA, la caractérisation détaillée des polymères a été non réussie. Ceci peut être dû au poids moléculaire élevé du PA qui est insoluble dans n'importe quel solvant, ne montre aucun point de fusion clair, se décompose graduellement à la température élevée, et réagit aisément avec l'oxygène pour donner le matériel oxygéné.

Ito et al [38] ont montré que la polymérisation à hautes températures augmente le contenu *Trans* du film PA. Nishioka et al [41] ont effectué la polymérisation à 50-100°C et ils ont obtenu directement les films de PA riches en *Trans*, mais la qualité des films n'était pas assez bonne pour l'usage dans quelques expériences parce que le film est devenu plus fragile avec l'augmentation de la température de polymérisation.

Différents mécanismes sont proposés pour la polymérisation de l'acétylène mais Shirakawa et col [38] ont montré que la polymérisation à basse température serait due à une ouverture *Cis* de la triple liaison.



Lors de la polymérisation à température élevée, deux phénomènes pourraient avoir lieu : soit une ouverture *Trans* de la double liaison, soit plutôt une ouverture *Cis* suivie immédiatement d'une isomérisation.

Suruga et al [40], ont tentés d'optimiser des conditions de polymérisation pour la synthèse directe des films de PA-*Trans*. Ils ont remarqué qu'il y a quelques paramètres qui semblent affecter la cinétique de polymérisation, comme la température de vieillissement du catalyseur, la pression du gaz d'acétylène et le temps de polymérisation. Pour examiner les effets de chaque condition, ils ont choisi un état standard de polymérisation dont seulement le temps de polymérisation a été changé parmi les paramètres de l'état standard.

Le temps de polymérisation n'affecte pas beaucoup le contenu *Trans* du film, tandis ce que ce dernier devient légèrement plus haut avec la diminution de la pression du gaz d'acétylène et la température de vieillissement du catalyseur.

Nishioka et autres [41] ont prouvé expérimentalement que la diminution du taux de polymérisation est efficace pour la préparation des films de PA-*Trans* sans traitement thermique. Ils ont suggéré que le mécanisme de croissance des segments *Trans* est comme suit.

Les fibrilles grandissent par insertion d'un monomère (ouverture *Cis* d'acétylène). Quand la vitesse de polymérisation est rapide, les fibrilles grandissent comme segments *Cis* et sont cristallisées. D'autre part, quand le taux de polymérisation est lent, le taux de cristallisation devient plus lent et l'isomérisation *Cis-Trans* est accomplie avant que des segments *Cis* soient cristallisés parce que les segments *Trans* sont plus stables que les segments *Cis* à la température ambiante.

I-2-1-1- Polymérisation par voie directe

Depuis 1966 il y avait plusieurs tentatives de polymérisation donnant chaque fois des produits dont l'étude des propriétés physiques restait difficile, soit la polymérisation thermique ou celle utilisant différents catalyseurs, le Tableau I-2 résume les travaux effectués sur l'acétylène.

En 1971, Ikeda et Shirakawa [42] ont réussi à préparer des films de PA solides à éclat métallique. La polymérisation à haute température conduit à des films de polymères *Trans* de couleur bleue. On peut préparer des films de différentes épaisseurs en ajustant les conditions expérimentales.

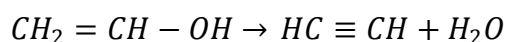
Les initiateurs de la polymérisation sont des radicaux, des amorceurs cationiques et anioniques des radiations électromagnétiques et des catalyseurs à base de métaux de transition ou à base de terre rares. Le meilleur système catalytique est le $Ti(OBu)_4-AlEt_3$; car il donne sous certaines conditions un polymère linéaire, cristallin et de poids moléculaire élevé, sous forme de film résistant qui après dopage devient hautement conducteur. Ainsi sous les mêmes conditions, le polymère obtenu à basse température est un polymère à 74% *Cis* avec une conductivité $\sigma_{RT}=105-250$ (S/cm) après dopage. A température ambiante, la polymérisation donne seulement un polymère à 28% *Cis* de conductivité $\sigma_{RT}=50-80$ (S/cm) après dopage. Les deux polymères diffèrent de manière significative par le taux d'oxygène. La polymérisation par barbotage de l'acétylène dans la solution catalytique, et la polymérisation normale sous les mêmes conditions expérimentales conduisent à des produits $(CH)_x$ qui diffèrent par la cristallinité et la composition isométrique.

En 1975, Ito et al [43] avaient préparé un film de qualité supérieure en utilisant une forte concentration de $Ti(OBu)_4-AlEt_3$ permettant à l'acétylène de polymériser sur les parois du réacteur (films minces d'épaisseur inférieure à 100 nm). A 195K on obtient un polymère de 88% *Cis*, tandis qu'à 423K le produit obtenu avait une structure *Trans* prédominante.

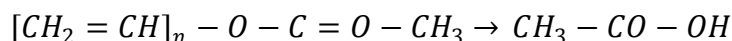
I-2-1-2- Polymérisation par voie chimique

D'autres méthodes ont pu donner une chaîne possédant des doubles liaisons conjuguées par élimination de fonctions chimiques sur une chaîne saturée. Ainsi il est possible d'enlever soit :

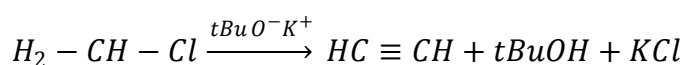
- a) Une molécule d'eau au polyalcool de vinyle



- b) Une molécule d'acide acétique au poly acétate de vinyle



- c) Ou faire la réaction de dés hydro halogénéation par action d'un sel en milieu diméthyle formamide (D.M.F) ou tétra-hydro-furanne (T.H.F) sur le polychlorure de vinyle.



Ces méthodes chimiques donnent des séquences de doubles liaisons n'excédant pas les 10 motifs, ce qui est insuffisant pour conférer le caractère de bonne activité.

Leising et col [44] ont préparé du PA sous forme de film, par polymérisation du bistrifluorométhyl-tricyclodécatriène (B.T.F.M-T.C.D.T) ; ce fut un PA à 100% *Trans*. Les travaux d'Edwards [45] ont donné par transformation thermique de polymère obtenu par métathèse ($WCl_6 / SnMe_4$) un PA exempt de résidu catalytique ou autres impuretés.

I-2-2- Différents catalyseurs utilisés

I-2-2-1- Catalyse hétérogène Ziegler Natta

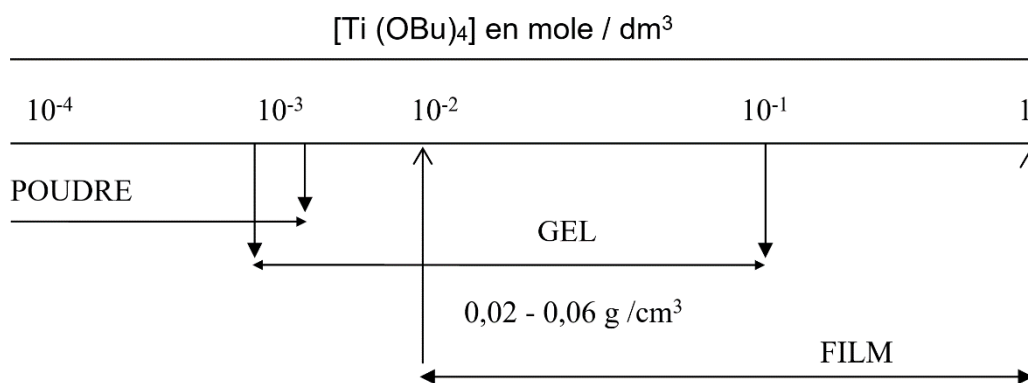
Les découvertes de Ziegler Natta ont permis d'augmenter la liste des systèmes catalytiques. Ces systèmes catalytiques du type Ziegler Natta sont obtenus en combinant, sous atmosphère inerte deux espèces différentes de composés métalliques.

- a) Un composé de métaux de transition des groupes IV et VII appelé catalyseur exemple ; les halogénures, les oxy-halogénures, les alcoolates ou chélates de Ti, Zr, V, Cr.
- b) Dérivé organométallique d'un élément choisi dans les groupes I à II appelé co-catalyseur ce sont les alkyles, les aryles et les hydrures d'aluminium.

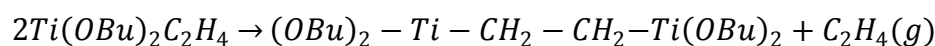
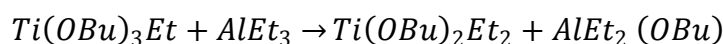
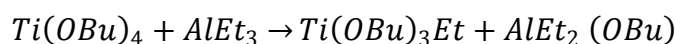
L'intérêt considérable porté au PA a conduit à développer de nouveaux systèmes catalytiques pour l'amorçage de la polymérisation. En effet Dai et al [46] ont montré qu'au cours de la polymérisation du phényle-acétylène, les couples WCl_6/Ph_4Sn ou $MOCl_5/Ph_4Sn$ en solution dans le benzène présentent une activité catalytique non négligeable vis à vis du monomère. Parmi plusieurs combinaisons possibles il existe un petit nombre de systèmes catalytiques capable d'amorcer la polymérisation stéréospécifique des mono-oléfinés ou des dioléfinés en solvant hydrocarboné, ainsi permettant d'obtenir des polymères aux propriétés mécaniques supérieures à des produits homologues non stéréo-réguliers.

I-2-2-2- Catalyse homogène

La Catalyse en phase homogène présente un grand avantage par rapport à la catalyse hétérogène. Le catalyseur étant soluble dans le milieu réactionnel, il n'y a donc pas de grain ou d'amas mais toutes les molécules du catalyseur sont théoriquement accessibles au monomère. Nous reportons ci-dessous l'évolution de la morphologie macroscopique du PA. Avec la concentration en $Ti(OBu)_4$ et pour un rapport Al/Ti = 4,7 [47].



Le contact entre les deux espèces chimiques (catalyseur et co-catalyseur) se traduit par la formation d'un complexe et par un échange de substituant suivant le schéma de Natta [48].



En plus de l'effet exothermique il se produit le développement d'une intense coloration brune avec un abondant dégagement gazeux composé essentiellement d'éthane et d'éthylène. C'est la raison pour laquelle il est important de dégazer la solution avant l'introduction de l'acétylène dans le milieu réactionnel.

Par comparaison entre les spectres IR des composants purs du $Ti(OBu)_4$ et $AlEt_3$ et celui de l'amorceur complexe, Takeda et al [49] ont montré à partir des bandes caractéristiques de la fonction Ti-O-C (1085 et 1120 cm^{-1}) de vibration d'allongement, qu'il se produit un échange de ligand entre le catalyseur $Ti(OBu)_4$ et le co-catalyseur $AlEt_3$ qui se traduit en particulier par la formation de $Al(OBu)Et_2$.

Lorsque le rapport Al / Ti augmente ; il y a diminution des bandes précédentes avec apparition de nouvelles bandes à 1045 et 1065 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'allongement de la liaison Al-O-C.

En ce qui concerne l'analyse chimique des polymères, Tableau I-3 illustre bien ces résultats.

Depuis, plusieurs travaux ont été consacrés à la détermination des conditions expérimentales optimales pour synthétiser des films de $(CH)_x$ avec des caractéristiques bien déterminées telles que la configuration *Cis* ou *Trans* ; ainsi que l'épaisseur des films. Le système catalytique de Ziegler-Natta employé est celui pour

lequel on obtient un film de bonne densité hautement cristallin et pour lequel la quantité de benzène formé est la plus faible.

Conditions de polymérisation ^a				Propriétés				
				Rayon X Conductivité				
Catalyseur	Méthode	T (°K)	% Solvant ^b	% Cis	O ₂	Largeur pic	Morphologie	σ _{RT}
Ti(OBu) ₄ - 4 AlEt ₃	A	197	Toluène	74	1,5	1,2	Fibrillaire	105-250
Ti(OBu) ₄ - 4 AlEt ₃	B	197	Toluène	98	1,8	1,0	Fibrillaire	500-750
Ti(OBu) ₄ - 4 AlEt ₃	A	197	Toluène	0	1,2	1,8	Fibrillaire	50-80
Ti(OBu) ₄ - 4 AlEt ₃	A	293	Toluène	28	0,5	1,1	Fibrillaire	50-80
Ti(OPr) ₄ - 4 AlEt ₃	A	197	Heptane	29	4,2	1,8	Fibrillaire	50-80
WCl ₆ / 0.5 H ₂ O	B	280	Toluène	24	1,3	5,0	Globulaire (Fibrilles courtes)	50-80
MoCl ₅ / 0.5 H ₂ O	B	197	Toluène	24	8,0	2,0e	Globulaire	70-100
TiCl ₄ / 1.2 AlEt ₃	B	197	Toluène	3	1,7	5,0e	Globulaire (Fibrilles courtes)	6x 10 ⁻³
TiCl ₄ / 1.2 AlEt ₃	B	293	Toluène	7	1,7	3,5e	Globulaire	5x10 ⁻⁴
TiCl ₄ / 1.2 AlEt ₃	B	293	Heptane	0	5,2	3,5e	Globulaire	5x10 ⁻⁴

Tableau I-2 : Conductivité et propriétés du PA préparé par différents méthodes

A : Mélangé du catalyseur avec le solvant exposé à C₂H₂(P_{initiale} ~ 500 torr) [50].

B : C₂ H₂ a été bouillonné pour 2,5 heures par un mélange de catalyseur et de solvant.

Analyse Chimique des polymères						
Echantillon ^a	C ₂ H ₂ en alimentation				C ₂ H ₂ dans le polymère	
	(% mole)	C(%)	H(%)	C,H(%)	H / C	(% mole)
(CH) _x	100	84.16	7.61	91.77	1.08 (1.00) théorique	(100)
AMA-61	85	86.31	8.15	94.46	1.13	70
AMA-31	75	87.31	8.61	95.92	1.18	55
AMA-11	50	86.36	8.94	95.30	1.24	33
AMA-13	25	84.53	9.30	93.83	1.31	15
(C ₃ H ₄) _x	0	88.81	10.95	99.76	1.48 (1.33) théorique	(0)

Tableau I-3 : Analyse Chimique des polymères

^aCode = Acétylène- Métylacétylène- rapport molaire C₂ H₂ / C₃H₄ en alimentation

Il existe d'autres techniques de synthèse : notamment la méthode de Luttinger utilisant le système catalytique $[\text{NaBH}_4\text{-Co}(\text{NO}_3)\text{-6H}_2\text{O}]$ où le produit obtenu est sous forme de poudre. Hatano lui, utilise le système catalytique $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ dissout dans l'heptane. Dans le Tableau I-4 on présente les produits de synthèse de PA selon leurs cristallinités rapportés par différents auteurs.

Système de polymérisation	S-(CH) _x	L-(CH) _x	S-(CH) _x -poudre	H-(CH) _x poudre
Cristallinité en %	80 - 90	70	76	23

Tableau I-4 : Cristallinité des différents systèmes de polymérisation selon [7,18]

Le taux de cristallinité est conditionné d'une part par le système catalytique et d'autre part par le solvant. Le PA obtenu sous forme de film S-(CH)_x par la méthode de Shirakawa est celui pour lequel la cristallinité est la plus élevée.

Dans le cas du S-(CH)_x, on peut ajouter du tétra-hydro-furane THF au toluène. On obtient alors un film plus dense. Lorsque le solvant est uniquement du THF, le film se présente sous forme de globules, l'ensemble ayant une très haute cristallinité $\approx 90\%$.

Pour bien contrôler la morphologie macroscopique ou microscopique, la conformation *Cis* et *Trans*, la densité, le poids moléculaire Mn et l'épaisseur des films, plusieurs paramètres sont à considérer dont les principaux sont les suivants :

Système catalytique, concentration du catalyseur, effet de température, température de polymérisation, pression du monomère (acétylène), rapport molaire Al/Ti, température et temps de vieillissement du système catalytique, effet de la concentration du monomère, temps de polymérisation et l'effet de l'épaisseur du film.

I-2-3- Effet des différents paramètres sur la synthèse du film PA

Différentes méthodes ont montré que le système catalytique de type Ziegler Natta convient le mieux pour la fabrication des films; en plus ce complexe est le plus actifs et forme un complexe soluble dans les solvants hydrocarbonés pour l'obtention des films uniformes [52]. Son activité catalytique (nature et concentration des centres actifs) varie avec le rapport molaire Al / Ti et le temps de vieillissement du système [53].

La concentration en $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ doit être inférieure à 0.003 l/mole, car la consommation de l'acétylène augmente avec la quantité de $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ introduit au départ et se produit un ralentissement de la diffusion de l'acétylène à travers les films en formation [52-54]. Tandis que le rapport Al /Ti intervient sur la structure des films formés, son augmentation se traduit par une diminution de la configuration Trans des chaînes

carbonées et un raccourcissement des fibrilles [14]. Ce rapport est fixé à 4 par la plupart des auteurs [52-55].

Pour Al/Ti = 10 → films à morphologie globulaire [53]

Pour Al/Ti = 0,5 → se forme une poudre noire à température ambiante [52]

I-2-3-1- Effet de la concentration du catalyseur

La concentration du catalyseur est un facteur principal pour synthétiser les films de haute qualité comme établie par Ito et autres [1]. Une concentration largement répandue pour la méthode conventionnelle est de 0,2 - 0,3 mole/l de $Ti(OBu)_4$ puisque la formation des films de PA se produit sur une surface de la solution de catalyseur, une concentration plus élevée du catalyseur est recommandée. En particulier, la concentration plus élevée est indispensable pour synthétiser les films fortement étirés, parce que le vieillissement à hautes températures du catalyseur cause la diminution énergétique de son activité. Ainsi, l'effet de la concentration en catalyseur est également un facteur important pour synthétiser des films fortement étirés. Le rapport maximum d'aspiration des films entièrement préparés à secs par les augmentations âgées à hautes températures de vieillissement du catalyseur augmente jusqu' à 6 avec l'augmentation de la concentration en $Ti(O-n-Bu)_4$ (1,3 – 1,5) mole/l et puis diminue à 5 à la concentration maximale de 1,6 mole/l à la condition insoluble [56].

Chien et al [55] ont déterminé le poids moléculaire (M_n) du PA sous forme de film, gel et poudre produits par différente concentration de catalyseur, les résultats sont donnés dans le Tableau I-5. En revanche, la poudre du polymère produite sous la couche de gel montre la forte dépendance du poids moléculaire M_n avec la concentration [Ti]. Le plus haut poids moléculaire du PA a été obtenu par une concentration en catalyseur plus faible à condition que les polymères en poudre aient été isolés. La fraction du gel de PA à poids moléculaire M_n dépend seulement de la concentration [Ti]. Ceci suggère qu'il n'y ait aucun transfert ou arrêt de chaînes significatif. Une raison probable est que le gel est dense et agit en tant que barrière contre la diffusion, par conséquent, la fréquence du transfert de chaînes ou l'arrêt est considérablement réduit et le poids moléculaire est peu sensible à la concentration en catalyseur pour le $(CH)_x$ sous forme de gel. Naturellement, il y a une abondance de catalyseur dans la solution pour causer le transfert et l'arrêt de chaînes. En plus, la diffusion du monomère de la phase gazeuse dans la solution de catalyseur est limitée par la couche de gel. Ainsi, la

phase de solution monomère est très faible. A la concentration $[Ti] = 41\text{mM}$, la poudre de $(CH)_x$ formée dans cette phase a un poids moléculaire M_n de seulement 550, ou un degré de polymérisation de 24. Il reste à montrer si un faible poids moléculaire de PA cristallise sous forme de lamelles.

À une concentration en catalyseur supérieure à 0.2 mM, le film du PA produit a un poids moléculaire M_n moyen de 11000.

Abadie et al [57] ont observé une augmentation de la conductivité $\approx 800 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ jusqu'à une concentration de 0.4 mol /dm^3 , puis une saturation. Le Tableau I-5 donne l'évolution correspondante de la masse volumique du matériau. L'augmentation de la conductivité est liée à celle de la masse volumique.

[Ti] en (moles)	Poudre			Gel			Film
	Rendement (mg)	[MPB] (mM)	M_n	Rendement (mg)	[MPB] (mM)	M_n	M_n
1	606 ± 14	0,15	20100	--	---	---	---
5,1	---	---	--	462 ± 15	3,0	7600	---
5,1	978 ± 71^b	---	3800	---	---	8400	---
41,0	129 ± 10	24	550	340 ± 59	6,0	5700	---
204	----	---	---	298 ± 16^c	---	5800	11800

Tableau I-5 : Effet de la concentration du catalyseur sur la polymérisation de l'acétylène

Conditions: $^a Al / Ti = 4$, $T = 195 \text{ K}$, $P_{(C_2H_2)} = 456 \pm 40 \text{ torr}$, $t = 2 \text{ heures}$.

^b Rendement totale du gel et la poudre.

^c Rendement totale du gel et du film. [MPB] : degré de polymérisation

Ti (oBu) ₄	0,006	0,02	0,1	0,3	0,4	1
$\rho(\text{g / l})$	0,05	0,25	0,36	0,57	0,53	0,68

Tableau I-6 : Variation de la masse volumique du PA en fonction de la concentration $[Ti(oBu)_4]$ $t_v = 45 \text{ min}$; $T_v = 20^\circ\text{C}$; $T^\circ p = -78^\circ\text{C}$; $Al / Ti = 4$; $P_{ac} = 610 \text{ mm Hg}$.

I-2-3-2- Effet de la température

On remarque que le poids moléculaire (M_n) de polyoléfines augmente avec l'augmentation de la température de polymérisation de Ziegler Natta, car les énergies d'activation combinées pour le déclenchement et l'arrêt ont excédé l'énergie d'activation pour la propagation par une quantité significative. Dans le cas de polymérisation d'acétylène, la température employée s'étend de 195 à 423 °K.

Chien et al [58] avaient déterminé les poids moléculaires M_n de PA obtenus à partir de 195 à 348 °K. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau I-7. Il y a une augmentation triple de M_n pour environ une diminution 700 de température au-dessus de 263 °K.

Température en (°K)	Polyacétylène Rendement (mg)	[MPB] (mM)	M_n
343	115,2	0,35	16,300
343	78,0	0,30	13,100
343	112,4	0,40	14,000
293	228,1	0,36	37,700
293	242,6	0,38	31,600
263	203,5	0,24	43,100
263	198,0	0,24	42,000
195	81,5	0,23	17,500
195	56,9	0,12	23,000
195	52,9	0,14	19,100

Tableau I-7 : Effet de la température sur la polymérisation d'acétylène

Dans cette région de température, le polyéthylène s'obtient au moyen de $(\pi C_2H_5)_2 TiCl_2-2AlMe_2Cl$ avec une augmentation de 2,6 fois de M_n pour une diminution de température de 30°K [59]. La diminution de M_n avec la température décroissante en-dessous de 263 °K est attribuable au taux de propagation.

I-2-3-3- Effet de la température de polymérisation

A la température de polymérisation T_p de -78 °C, la polymérisation conduit à des films de composition *Cis* élevée. Cette proportion évolue en fonction de la température pour donner un film 100% *Trans* au-dessus de 100°C.

T_p °K)	423	373	323	291	273	225	195
Cis %	0,0	7,5	32,4	59,3	78,6	95,4	98,1

Tableau I-8 : Effet de la température de polymérisation sur la composition isomérique du PA [16,54]

Abadie et al [57] ont reporté l'évolution correspondante de la masse volumique ainsi que la composition isomérique du PA en fonction de la température de polymérisation et ont constaté que la forte décroissance de la conductivité électrique lorsque la température de synthèse augmente semble contraire à l'évolution de la masse volumique du matériau. En effet, l'effet largement dominant sur les phénomènes de conduction provient essentiellement de la composition isomérique du matériau [60]. Ainsi pour une $T_p=50^\circ\text{C}$ le matériau obtenu est constitué de courtes séquences de configuration Cis (26% Cis) et Trans (74% Trans) séparées par des défauts qui limitent la conductivité après dopage.

Tp	- 78	- 40	0	20	50
ρ (g/l)	0,36	0,44	---	0,91	1,04
% Trans	12	32	42	56	74

Tableau I-9 : Variation de la masse volumique et le % Trans du PA en fonction de T_p

$t_v = 45$ min ; $T_v = 20^\circ\text{C}$; $Ti(OBu)_4 = 0.1$ mol / l ; Al / Ti =4 ; $P_{ac} = 610$ mm Hg.

I-2-3-4- Effet de la pression du monomère

Les études montrent qu'une augmentation de la pression du monomère entraîne un accroissement de l'activité de l'amorceur [61], de l'épaisseur et de la densité des films [61-62]

N^o	$P_{C_2H_2}$ (torr)	temps (min.)	PA Rendement (mg)	[MPB] (mM)	Mn
1	190	120	26	0,15	8,500
2	190	120	31	0,13	11,600
4	380	120	39	0,10	19,200
5	760	120	118	0,06	100,00
6	760	120	128	0,16	40,00
7	760	120	101	0,09	85,000
8	760 ^b	20	144	0,07	105,000
9	760 ^b	75	201	0,08	121,600

Tableau I-10 : Effet de la pression d'acétylène sur la polymérisation

I-2-3-5- Effet du rapport Al/Ti

Le rapport Al/Ti peut affecter la polymérisation d'acétylène de deux manières (Tableau I-11). La première est l'activation de $Ti(OBu)_4$ en le ramenant à un complexe trivalent. Ainsi aucune polymérisation d'acétylène ne s'est produite pour un rapport $Al / Ti \leq 2$. Pour $Al / Ti > 2$, le transfert de chaîne devient plus fréquent et abaisse le poids moléculaire du polymère. A un rapport $Al / Ti = 7$ il y avait une diminution de six fois en M_n par rapport à un rapport $Al / Ti = 4$. Avec un excès de dix fois d' $AlEt_3$ $Ti(OBu)_4$ fini, le poids moléculaire a été abaissé à la moitié de ceux obtenus à $Al / Ti = 7$.

A1 / Ti	Polyéthylène Rendement (m)	[MPB] (MM)	M_n
1	0	---	--
2	0	----	--
4	300	0.4	40000
7	314	2.5	6200
10	171	2.8	3050

Tableau I- 11 : Effet du rapport Al / Ti sur la polymérisation d'acétylène (C_2H_2)**I-2-3-6- Effet de la température et le temps de vieillissement du système catalytique**

Temps de vieillissement (hr)	Polyéthylène Rendement (m)	[MPB] (MM)	n
0	380	1,0	18,900
1	300	0,4	40,000
192	180	0,33	27,200
1200	74	0,069	53,100
6216	71	1 0,1	34,300

Tableau I-12 : Effet du temps de vieillissement du système catalytique

^a $[Ti]_0 = 10^{-3}M$, $P_{C_2H_2} = 760$ torr, $T = 298K$, temps = 2hr.

Le temps de vieillissement t_v varie en générale entre 30 et 60 min, quant à la température de vieillissement T_v , elle favorise l'activité de l'amorceur à l'ambiante, et influence la morphologie et la composition isomérique des films [53-58].

Il est connu dans la préparation d'un catalyseur de Ziegler- Natta pour un but spécifique de polymérisation d'inclure un certain processus de meulage, de traitement thermique, ou de vieillissement [61]. Les résultats sur l'effet du vieillissement du catalyseur sur $Ti(OBu)_4-AlEt_3$ dans les PA à faible poids moléculaire de poids produits

par catalyseur non vieilli sont donnés dans le Tableau I-12. Le catalyseur qui a vieilli 1 heure ou plus a donné des polymères avec des poids moléculaires M_n comparable [58].

I-2-3-7- Effet de la concentration en monomère

L'effet de la concentration en monomère a été étudié pour la polymérisation d'acétylène à 195°K, et le milieu de réaction a été remué par magnétisme afin de réduire au minimum l'uniforme physique. Dans les lignes 1-6 du Tableau I-10, la polymérisation double s'est avérée tout à fait bonne et typique à la polymérisation de Ziegler -Natta.

À basse concentration en catalyseur $[Te] = 1mM$ et la pression de l'acétylène $P_{C_2H_2}=380$ torr, seulement les films de PA pulvérulents ont été formés. Une augmentation double de $P_{C_2H_2}$ par 1,8 fois d'atmosphères de monomère, le gel de PA a été produit, et l'agitation n'a pas cassé vers le haut le gel. Par conséquent, la polymérisation se produit principalement sur la surface de la solution de catalyseur. Il y avait une grande augmentation de M_n de 5 et 6, plus que pourrait être prévu. On pense que ceci est un effet physique prévu plutôt qu'un changement de mécanisme. Par exemple s'il y avait le transfert à chaînes du monomère, les 5 et 6 devraient produire des polymères avec des poids moléculaires inférieurs.

I-2-3-8- Effet du temps de polymérisation

Le choix du temps de polymérisation t_p se fait par l'expérimentateur en fonction de l'épaisseur du film désirée. Ainsi, la polymérisation s'effectue en deux étapes. La consommation d'acétylène au cours de la première étape permet la formation d'une fraction importante de l'épaisseur finale du film. Au cours de l'étape lente qui suit, l'augmentation d'épaisseur est très ralentie par la diffusion de l'acétylène dans le film, donc l'épaisseur des films de PA augmente avec la durée de réaction, mais la polymérisation s'arrête au bout d'un certain temps et les films atteignent une épaisseur limite qui dépend de la concentration en amorceur [58].

Temps de polymérisation	3	5	10	15	30	40	40*
Epaisseur (µm)	30	40	50	65	65	60	80
Densité	-	-	0.35	0.40	0.35	0.35	0.35

Tableau I-13 : Influence du temps de polymérisation sur la densité du film
 $[Ti] = 0.15$ mole/l, $Al/Ti=4$, $T= -78^\circ C$, $t_v=60mn$, $P_{C_2H_2}=510mmHg$

I-2-3-9- Influence de la pression d'acétylène

Pour des conditions de température, rapport Al/Ti, concentrations, durées de vieillissement et de polymérisation identiques, l'augmentation de pression conduit à une augmentation de l'épaisseur et de la densité (Tableau I-14).

P_{C₂H₂} (mm Hg)	314	395	513	700
Epaisseur (µm)	18	25	51	65
Densité	0.42	0.62	0.64	0.66

Tableau I-14 : Influence de la pression d'acétylène sur l'épaisseur et la densité du film
[Ti]= 0.3 mole/l, Al/Ti=4, T= -78°C, t_v=60mn, t_p=40mn

I-2-3-10- Influence de la concentration en amorceur

Des polymérisations réalisées, pour différentes concentrations, montrent une augmentation de la densité avec la concentration en Ti(OBu)₄.

Ti(OBu)₄ mole/l	0.02	0.05	0.1	0.15	0.30
Densité	0.20	0.32	0.56	0.50	0.66

Tableau I-15 : Influence de la pression d'acétylène sur l'épaisseur et la densité du film
P_{C₂H₂}= 700mmHg, Al/Ti=4, T= -78°C, t_v=60mn, t_p=40mn

I-2-4- Synthèse du poly acétylène orienté -PAo

L'étirement ou le laminage d'un film (CH)_x entraîne une diminution de l'espace inter fibrillaire conduisant à une augmentation de la densité du polymère et provoque une orientation partielle des fibres. Un allongement de 300 % d'un film riche en isomère Cis peut être atteint en combinant des traitements mécaniques et thermiques [63]. Cependant, le contact avec l'oxygène réduit notablement le taux d'allongement du polymère, ce qui peut être lié à la création de réticulation entre les chaînes [64].

Feast et col [5] ont réussi à synthétiser du PA très orienté, en employant une technique de synthèse basée sur l'emploi de polymères précurseurs tel que le (BTEM)- (TCDT) qui donne un PA Trans cristallin, non fibreux et très orienté, brille des deux côtés et aussi compacte que le PA vertical (le PA synthétisé sur les parois du réacteur avec une forte concentration en catalyseur).

Ainsi, Araya et col [65] ont réussi à produire du (CH)_x orienté au cours de la polymérisation en employant, au cours de celle-ci, un cristal liquide nématique adéquat.

Il existe plusieurs méthodes d'orientation du PA :

1. Orientation par dopage
2. Orientation par effet thermique
3. Orientation par laminage

I-2-4-1- Orientation par dopage

En utilisant la technique RMN, Mihaly et al [62] ont montré qu'un taux de dopage de 0.5% est une concentration suffisante pour isomériser le PA *Cis* dopé à l'iode. Ainsi François et al [61] ont conclu par utilisation des méthodes IR et RPE qu'au cours d'un dopage faible de type n du PA *Cis*, une isomérisation partielle vers le *Trans* se produit. Quand on continue le dopage, la largeur de la raie RPE décroît de 8.3 Gauss jusqu'à 0.28 G (caractéristique du *Trans*) avant d'atteindre 6,2 G (caractéristique du régime métallique).

I-2-4-2- Orientation par effet thermique

La polymérisation du film PA à basse température ne présente aucun signal RPE [66]. En chauffant ce film jusqu'à la température ambiante, des spins non appariés apparaissent dont leur nombre est fonction du pourcentage $(CH)_x$ dans l'échantillon. Bernier et al [67] ont étudié le signal RPE du film $(CH)_x$ pendant l'isomérisation thermique en partant d'une largeur de raie $\Delta H_{pp} \sim 7G$ par un traitement thermique de 165°C, pendant une heure ΔH_{pp} diminue jusqu'à 0.8 G puis augmente pour des temps de chauffage supérieurs à une heure. La diminution de la largeur de la raie ΔH_{pp} est associée à la formation de séquences *Trans* de longueur importante et à une mobilité importante des électrons non appariés le long des chaînes [68].

I-2-4-3- Orientation par laminage

Le PA dopé présente une conductivité variable selon le dopant qu'il semble possible de l'améliorer en favorisant l'alignement des fibrilles dans une direction donnée. La technique d'étirement par traction ou laminage des fibres présente l'avantage de conserver au matériau traité une grande homogénéité sur toute sa surface. L'étirement modifie les dimensions du film et augmente sa densité. Il s'agit d'une déformation plastique et non élastique. Cette méthode permet d'allonger de 300% un polymère *Cis* en combinant le traitement thermique au traitement mécanique. Par contre on ne peut pas allonger un film de $(CH)_x$ à fort pourcentage *Trans*.

I-2-5- Préparation, structure cristalline et morphologie du PA

I-2-5-1- Le film PA de Shirakawa

Dans la méthode de préparation la plus utilisée actuellement [69], le PA est fait à partir du gaz d'acétylène avec un catalyseur de Ziegler-Natta. Bien que la forme *Trans*-(CH)_x soit stable à haute température, la technique de Shirakawa (à la différence de certaines des autres) produit un film *Cis*-(CH)_x libre, typique au *Cis*(CH)_x, produit par cette technique à des chaînes se composant de 800 +115 unités (CH) [70]. Les films de *Cis*-(CH)_x peuvent être transformés en *Trans*-(CH)_x par le chauffage ou en ajoutant des impuretés, c.-à-d., dopage. Les films de Shirakawa sont métalliques dans l'aspect mais l'examen au microscope montre qu'ils se composent d'une masse embrouillée des fibrilles minces de 5 à 50 nm de diamètre, selon la synthèse conditionnée, qui remplissent seulement un tiers de tout le volume. Les fibrilles sont fortement cristallines, 75 à 90% selon les études de rayon X [71]. On croit qu'il y a des régions fortement désordonnées ou amorphes dans les fibrilles, mais on ne connaît pas beaucoup au sujet d'elles. Si on suppose qu'on commande parfaitement des régions, ou les cristallites, dans les fibrilles, la largeur des réflexions de rayon X mène à une dimension transversale d'une cristallite de 8 nm en matériel non dopé, quoique le rayon de fibrille pourrait être largement plus grand [72]. Pour mettre ceci dans la perspective, la distance la plus courte entre les chaînes voisines est de 0,424 nm [73]. Cependant, il s'avère que la perte d'ordre cristallin ne se produit pas abruptement, mais en raison des fluctuations cumulatives dans la périodicité transversale, qui pourrait être due aux fluctuations dans l'angle de réglage des chaînes de (CH)_x [71]. De même, la concordance le long de la chaîne est perdue par des fluctuations. Celles-ci peuvent être caractérisées comme interruptions dans la conjugaison (le modèle des liaisons simples et doubles alternatifs), la chaîne se pliant, et le vrillage à chaînes. La longueur de concordance le long de la chaîne a été estimée par Fincher et autres [73] pour avoir une limite inférieure de 10 nm, ou groupes de 80 (CH), la séparation de ces groupes le long de la direction à chaînes étant 0.123 nm. L'isomérisation, ou la conversion du *Cis*-(CH)_x en *Trans*-(CH)_x, par le chauffage cause une certaine perte de concordance, en particulier parce qu'un nombre considérable de segments *Cis* demeurent sur les chaînes [74].

I-2-5-2- Le film PA Durham

Plus récemment, un itinéraire alternatif de synthèse impliquant un polymère de précurseur a été développé par Feast et ses collègues [75]. Le polymère de précurseur est un polymère soluble et non conjugué qui peut être moulé sous forme de film à partir de la solution. Quand ce polymère est chauffé, une fraction volatile est perdue, laissant le PA sous une forme entièrement dense et non-fibrillaire [76-77]. Les films préparés de cette façon montrent un degré très bas de cristallinité et de longueurs de conjugaison courtes, de l'ordre de 20 ou 30 groupes de CH. Cependant, si le matériel est étiré pendant que la réaction de transformation est effectuée le film résultant de PA est fortement orienté aussi bien qu'homogène et entièrement dense [78-80]. Avec ces films il est possible d'étudier l'anisotropie des propriétés du PA. Les radiographies des modèles du PA de Durham orienté naturellement sont mieux résolues que celles du PA de Shirakawa, et elles permettent une détermination plus précise des paramètres structuraux. Cependant, les longueurs de concordance ne sont pas beaucoup différentes de ceux citées ci-dessus pour le PA de Shirakawa. En fait, Kahlert et autres [81] donnent des valeurs légèrement plus petites pour les longueurs de concordance de 5,5 nm transversaux et de 8 nm le long des chaînes.

I-2-5-3- Structure du PA

Les structures de petites molécules sont bien définies par la composition atomique et les liaisons et les angles situés entre les atomes. Les structures du polymère sont plus compliquées et dans quelques aspects ne sont pas définies avec précision.

L'acétylène peut être polymérisé aux structures *Cis* ou *Trans*. On sait que la propagation procède par l'intermédiaire de l'insertion du monomère *Cis* donnant une structure *Cis-Transoïde* pour le polymère. Cependant, les autres structures isomérique ont des énergies très proches de celles du type *Cis-Transoïde*. C'est une des raisons de la facilité de l'isomérisation de PA-*Cis* au PA-*Trans*. Les films *Cis* libres sont environ 76-84% cristallins ; la cristallinité diminue légèrement à 71-79 % lors de l'isomérisation. Le gel de PA a un degré de cristallinité beaucoup inférieur et subit l'autre ordre significatif de perte lors de l'isomérisation *Cis - Trans*.

Structure	Distance des liaisons		Angles des chaînes en (°)		
	C-C (courte)	C-C (longue)	C-H	C-C-C	C-C-H
Trans-Transoïde	1,327	1,477	1,085	124,2	119,5
Cis-Transoïde	1,329	1,480	1,083	126,8	117,3
Trans-cissoïde	1,325	1,489	1,084	126,3	114,2

Tableau I-16 : Structure d'équilibre des isomères de PA d'après [82-83]

Structure	Squelette	Energie (k cal/mole)
Trans - Transoïde	Liaisons alternées	0
Trans	Liaisons équidistants	7,3
Cis- Transoïde	Liaisons alternées	1,9
Trans- cissoïde	Liaisons alternées	2,1
Cis	Liaisons équidistants	7,2

Tableau I-17 : Energies relatives des trois isomères du PA [84]

I-2-5-3-1- Structure cristalline

L'étude du PA par diffraction des rayons X et des électrons montre que, dans les conditions de préparation d'Ito et al [15], les fibrilles sont cristallisées à 80-90%.

L'analyse du spectre de diffraction indique que le composé Cis cristallise dans le système orthorhombique et le Trans dans le monoclinique ou l'orthorhombique [86].

Dans le Tableau I-18 ci-dessous sont donnés les paramètres de ses structures calculés par Baughman et al [85] et Fincher et al [87].

Structure	8	a(A°)	b(A°)	c(A°)	(°)	Auteurs
Cis orthorhombique	2	7,74	4,4	4,39	52-59	Baughman et al [85]
Trans Orthorhombique	2	7,3	2,46	4,24	91	Fincher et al [87]

Tableau I-18 : Paramètres de réseau des structures Cis – Trans

Le Tableau I-19 rassemble les résultats de la structure, la cristallinité et la conductivité du PA obtenus par différents catalyseurs.

Polymère	IR (% <i>Cis</i>)	RMN ¹³ C ϵ -sp ³ (%)	W _c , (%)	σ_{RT} (Ω cm) ⁻¹
ZN-(CH) _x -(F)	95	< 2	77	14, 5
ZN-(CH) _x -(P)	95	< 2	76	5, 5
L-(CH) _x -(P)	50	10-12	65	0,5
Cuprène -(P)	5	25	49	1,3 * 10 ⁻⁴
K-(CH) _x -(P)	20	40	23	2,5 * 10 ⁻⁵

Tableau I-19 : Structure, cristallinité et la conductivité du PA obtenu par différents catalyseurs [42]

Ainsi pour les résultats de l'analyse par rayon X et les indices de réflexion du PA_{Cis} sont données dans les Tableaux I-20, I-21, I-22 et I-23 respectivement.

Fibrilles alignées	Film aléatoirement orienté	Suspension de polymère	
Type de paramètre	Orthorhombique		
a en (A°)	7,68	7,61	7,74
b en (A°)	4,46	4,47	4,32
c en (A°)	4,38 ^a	4.39	4,47
ρ en (g cm ⁻³)	1,15	1,16	1, 16
C-C-C	125°	127°	
Angle d'arrangement (ϕ)	32 ^{ob}	59°	

Tableau I-20 : Paramètres d'unité de cellules pour le PA-*Cis*

Polymère	Intervalle			k=1		k=2		k=3		k=4		k=5		k=6	
		I(s)	I(s)	K	X _c	K	X _c	K	X _c	K	X _c	K	X _c	K	X _c
Cis-(CH)_x	0,1-0,3	0,465	0,282	1,05	0,64	1,05	0,64	1,21	0,74	1,21	0,74	1,30	0,79		0,84
	0,1-0,4	0,690	0,347	1,08	0,54	1,12	0,56	1,32	0,66	1,38	0,69	1,51	0,76	1,38	0,82
	0,1-0,5	0,990	0,397	1,12	0,47	1,23	0,52	1,46	0,61	1,60	0,67	1,80	0,76	1,65	0,84
	0,1-0,6	1,290	0,442	1,18	0,40	1,35	0,46	1,65	0,56	1,87	0,64	2,15	0,73	2,0	0,83
	0,1-0,7	1,610	0,489	1,24	0,37	1,48	0,44	1,87	0,56	2,19	0,66	2,56	0,77		0,88
Moyenne												0,76 ± 0,022^a		0,84 ± 0,022^b	
Trans-(CH)_x	0,1-0,3	0,525	0,303	1,05	0,61	1,05	0,61	1,21	0,70	1,21	0,70	1,30	0,75	1,38	0,80
	0,1-0,4	0,700	0,318	1,08	0,49	1,12	0,50	1,32	0,59	1,38	0,62	1,51	0,68	1,65	0,74
	0,1-0,5	1,054	0,420	1,12	0,45	1,23	0,49	1,46	0,58	1,60	0,64	1,80	0,72	2,00	0,80
	0,1-0,6	1,444	0,469	1,18	0,38	1,35	0,43	1,65	0,53	1,87	0,60	2,152	0,69	2,44	0,78
	0,1-0,7	1,852	0,513	1,24	0,35	1,48	0,41	1,87	0,52	2,19	0,61	56	0,72	2,95	0,83
Moyenne												0,71 ± 0,028^a		0,79 ± 0,03^b	

Tableau I-21 : Analyse par diffraction rayon X des films Cis-trans-PA

^a moyenne X_c pour k=5 ; ^b moyenne X_c pour k=6 pour les deux formes *Cis* et *Trans* du PA.

Polymère	Intervalle			k=1		k=2		k=3		k=4		k=5		k=6	
		I(s)	I(s)	K	X _c	K	X _c	K	X _c	K	X _c	K	X _c	K	X _c
Cis-(CH)_x	0,1-0,3	0,625	0,363	1,05	0,61	1,05	0,61	1,21	0,70	1,21	0,70	1,30	0,75		0,80
	0,1-0,4	0,930	0,420	1,08	0,49	1,12	0,51	1,32	0,60	1,38	0,62	1,51	0,68	1,38	0,74
	0,1-0,5	1,33	0,486	1,12	0,41	1,23	0,45	1,46	0,53	1,60	0,58	1,80	0,66	1,65	0,73
	0,1-0,6	1,76	0,523	1,18	0,37	1,35	0,40	1,65	0,49	1,87	0,54	2,15	0,64	2,0	0,73
	0,1-0,7	2,01	0,544	1,24	0,34	1,48	0,40	1,87	0,51	2,19	0,59	2,56	0,69		0,80
Moyenne												0,68 ± 0,04^a		0,76 ± 0,04^b	
Trans-(CH)_x	0,1-0,3	0,85	0,330	1,05	0,41	1,05	0,41	0,21	0,47	1,21	0,47	1,30	0,50	1,38	0,54
	0,1-0,4	1,27	0,348	1,08	0,30	1,12	0,31	1,32	0,36	0,38	0,38	1,51	0,41	1,65	0,45
	0,1-0,5	1,90	0,437	1,12	0,26	1,23	0,28	1,46	0,34	0,37	1,60	1,80	0,41	2,00	0,46
	0,1-0,6	2,44	0,461	1,18	0,22	1,35	0,26	1,65	0,31	0,34	1,82	2,15	0,41	2,44	0,46
Moyenne												0,43 ± 0,05^a		0,48 ± 0,06^b	

Tableau I-22 : Analyse par diffraction de rayon X du Cis et Trans-PA gels

^aX_c moyenne pour k=5 ; ^bX_c moyenne pour k=6 pour le Cis et Trans-PA -gels

I-2-5-4- Morphologie

Au cours de la polymérisation du PA, les chaînes s'organisent en réseau plus ou moins cristallin pour former des fibres. L'axe des chaînes est parallèle à l'axe des fibres et la distance qui sépare les deux chaînes est évaluée à 3.8 Å [2].

Les études [77-79] réalisées en microscope électronique à balayage (M.E.B) et en microscope électronique à transmission (T.E.M) sur les films de $(CH)_x$ mettent en évidence l'existence d'une structure fibrillaire. Les résultats de ces études montrent en outre une interconnexion des fibrilles dont les diamètres se situent entre 200 et 500 Å [78,80] avec des distances inter fibrillaires estimées à 1200-1500 Å. la densité calculée sur la base des dimensions des films est de 0.4 g / cm³, alors que celle obtenue par la méthode de flottation (qui est un procédé de séparation des matériaux des impuretés en les mettant en suspension dans de l'eau additionnée de produit huileux) est de 1.2 g / cm³ [51], cela montre que les fibrilles occupent seulement 1/ 3 du volume offert par le film.

I-2-5-5- Configuration

L'alternance des liaisons simples et doubles confère au PA deux structures planes principales *Cis* et *Trans* (ci-dessous). La configuration *Trans* est thermodynamiquement stable à la température ambiante.

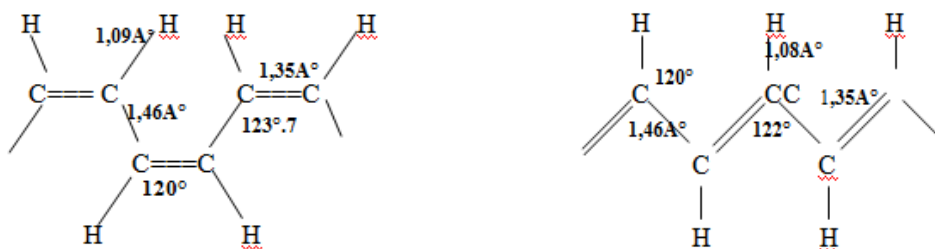
L'isomérisation *Cis* - *Trans* s'effectue soit par dopage, soit par traitement thermique sous vide de 140-150°C pendant vingt minutes. A température plus élevée, il se produit une dégradation de la structure fibrillaire et des propriétés du polymère.

Ito et al [15] ont proposé les équations suivantes dans une analyse quantitative de la composition *Cis* / *Trans* du $(CH)_x$.

$$\% \text{ Cis} = 100 * 1.30 A_{\text{Cis}} / (1.30 A_{\text{Cis}} + A_{\text{Trans}})$$

$$\% \text{ Trans} = 100 * A_{\text{Trans}} / (1.30 A_{\text{Cis}} + A_{\text{Trans}})$$

A_{Cis} et A_{Trans} étant les intensités des bandes d'absorption infrarouges correspondant aux modes de vibration et de déformation hors du plan de la liaison C-H.



Cis- PA Trans - PA

I-2-6- Propriétés électriques et optiques et magnétiques du PA

I-2-6-1- Etat Semi-conducteur S/C du $(CH)_x$

On sait que la chaîne du PA est constituée d'entités $(CH)_x$ formant un réseau linéaire. Les liaisons entre ces unités de base de la chaîne sont de deux sortes : des liaisons simples (σ) et des liaisons doubles ($\sigma+\pi$). Les trois électrons de valence du carbone appartiennent aux liaisons covalentes saturées du type (σ). Le quatrième électron se localise dans une orbitale atomique $2P_z$ dont la densité est perpendiculaire au plan de la chaîne. Les orbitales $2P_z$ se recouvrent pour donner des orbitales moléculaires de type π . Selon le modèle des bandes, les orbitales de type π sont étendues sur toute la chaîne et les électrons leur appartenant sont totalement délocalisés. C'est ainsi la bande d'énergie formée par les orbitales π du $(CH)_x$ serait à moitié remplie car à chaque unité correspond un (e) π . Le PA serait donc un métal unidimensionnel. Mais ce n'est pas le cas, car la structure de la chaîne $(CH)_x$ est à liaisons simples et doubles alternées et de longueurs inégales. En effet conformément au modèle de Pierls [82], une chaîne infinie dans la phase métallique ou les longueurs des liaisons sont égales et instables vis à vis d'une variation de cette longueur. Ainsi pour diminuer son énergie électronique, la chaîne se dimérise. La dimérisation de la chaîne correspond à une localisation des (e) provoquant le déplacement de chaque groupement d'atomes formant le squelette principal de celle-ci. Il en résulte une levée de dégénérescence au niveau de Fermi E_F et l'ouverture d'une bande d'énergie interdite autour de E_F . C'est le cas du PA où des études d'absorption optique [83] ont mis en évidence l'existence d'une bande d'énergie interdite. La largeur de cette bande est de ~ 2.2 eV pour l'isomère *Cis* et ~ 1.6 eV pour l'isomère *Trans*. Ces valeurs situent le PA parmi les matériaux semi-conducteurs.

I-2-6-2- Propriétés électriques du PA

I-2-6-2-1- Conductivité

La conductivité du PA non dopé est due au petit nombre de porteurs résiduels dus aux défauts et aux impuretés. CHIANG et al [84] ont montré que, pour le PA dopé, il y a une augmentation importante de la conductivité pour des taux de dopage compris entre 0 et 5%, jusqu'à une valeur limite où elle atteint son palier. Lors d'un dopage de type $-p$, le *Cis* dopé donne des valeurs de conductivité plus importantes que pour le *Trans* dopé. Ceci est due au fait que le dopage induit une isomérisation qui conduit à un *Trans* de meilleure qualité que celui obtenu par isomérisation thermique [85].

I-2-6-2-2- Energie d'activation

L'énergie d'activation est la quantité d'énergie nécessaire pour initier un processus chimique, le plus souvent une réaction. La mobilité des porteurs peut être exprimée par la fonction suivante :

$$\mu = \mu_0 e^{-Eg / KT}$$

Et on peut déduire de la conductivité du $(CH)_x$ la valeur de l'énergie d'activation en fonction de la température, pour un faible taux de dopage.

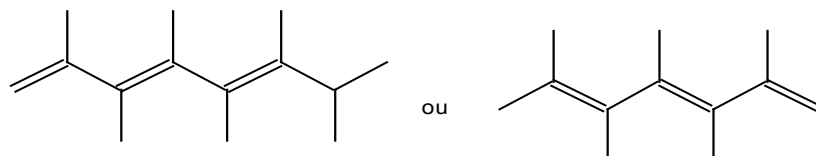
La pente de la courbe **Log $\sigma = f(1/T)$** donne la valeur de l'énergie d'activation, ce dernier est d'autant plus faible que le taux de dopage est élevé.

I-2-7- Propriétés optiques du PA

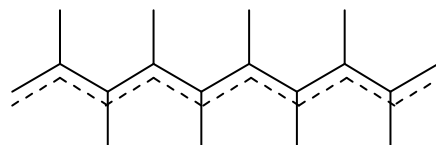
I-2-7-1- Aspect théorique

Plusieurs modèles moléculaires du PA peuvent être envisagés [3] dans le cas du Trans $(CH)_x$; soit on considère qu'il y a alternance de simples et doubles liaisons carbone-carbone (modèle A), soit il y a délocalisation des électrons et toutes les liaisons carbone-carbone sont de même longueur (modèle B).

Modèle A



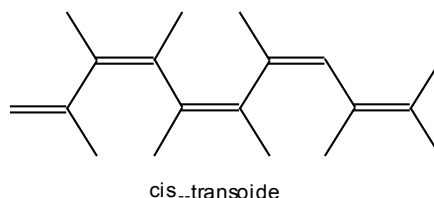
Modèle B



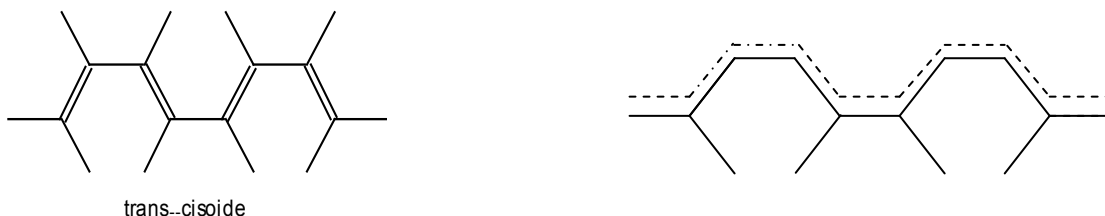
Dans le cas du *Cis* $(CH)_x$ trois modèles sont à envisager :

Cis Transoïde (C), *Trans* cissoïde (D) et le squelette *Cis* dans lequel toutes les liaisons C-C sont égales (E).

Modèle C



Modèle D Modèle E



La forme ayant la probabilité d'existence la plus grande étant celle de plus basse énergie, ce sera donc B ou C

I-2-8- Propriétés magnétiques du PA

I-2-8-1- Centres paramagnétiques dans le (CH)_x

Des études par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) effectuées par Bernier et al [86] ont permis de montrer que le PA synthétisé à (-78°) et maintenu à cette température, ne présente pas de signal RPE.

L'absence du signal dans ce cas indique que le Cis (CH)_x pure ne contient pas de spins électroniques non appariés [87,88]. Cependant, en augmentant la température du film, un signal singulier et symétrique est observé. Ainsi des centres paramagnétiques apparaissent au cours du processus d'isomérisation qui commence dès qu'on s'écarte de la température de polymérisation. Ces centres sont à l'origine du signal RPE observé [89,90]

I-2-8-2- Centres paramagnétiques dans le (CH)_x riche en Cis

Le PA très faiblement isomérisé, donc riche en isomère *Cis*, présente un signal RPE dont la forme est proche d'une gaussienne. Il se caractérise par un facteur *g* très proche de celui de l'électron libre ($g=2.0023$) et une largeur de raie (ΔH_{pp}) $\approx 8G$, à la température ambiante. La raie RPE du (CH)_x riche en *Cis* a été en effet attribuée à des électrons non appariés délocalisés sur de courtes séquences *Trans* distribuées aléatoirement dans les chaînes *Cis* [91]. La concentration des centres paramagnétiques dans le *Cis* (CH)_x est $\sim 1 / 25000$ atomes de carbone. Elle augmente avec le taux de l'isomère *Trans* dans l'échantillon pour atteindre des valeurs de $\sim 1 / 3000$ atomes de carbone dans le *Trans*-(CH)_x. La susceptibilité magnétique de ces centres obéit à la loi de Curie :

$$\chi_c = Ng^2\mu_B/3k_B T$$

Avec *N* : densité de spins de Curie, *g*: facteur de Lande, μ_B : magnéton de Bohr et *k* : la constante de Boltzmann

I-2-8-3- Centre paramagnétiques dans le *Trans*-(CH)_x

La raie RPE du *Trans*-(CH)_x a une forme Laurenzienne et se caractérise par le même facteur *g* que la raie du *Cis*-(CH)_x. Sa longueur ΔH_{pp} dépend beaucoup de la qualité de l'échantillon étudié et des conditions d'isomérisation *Cis-Trans*. Ainsi, ΔH_{pp} varie

de 0.4 à 3G, à la température ambiante. Des études par résonance paramagnétique électronique [89] ont permis de définir les conditions optimales d'isomérisation ($T = 140$ à 150°C pendant une heure), permettant d'obtenir un polymère totalement isomérisé et très faiblement dégradé. Comme dans le cas du *Cis*-(CH)_x, une interaction hyperfine à caractère non résolu contribue à la raie du *Trans* (ΔH_{pp} du *Trans*-(CD)_x < ΔH_{pp} du *Trans*-CH_x).

En outre, au cours du processus d'isomérisation, il y'a un rétrécissement de la raie du *Cis*-(CH)_x, accompagné d'une augmentation du nombre de spins non appariés.

Ceci semble suggérer qu'un rétrécissement par échange pourrait être à l'origine de la décroissance de la largeur de raie. Or contrairement au cas du (CH)_x riche en *Cis*, la largeur de raie du *Trans* dépend fortement de la température. Ceci permet de conclure qu'un rétrécissement par échange, essentiellement indépendant de la température, ne peut pas être à l'origine de la diminution de la largeur de raie du (CH)_x riche en *Cis* mais qu'elle est plutôt due au mouvement thermiquement activé des électrons.

Pour comprendre l'origine de ses spins électroniques non appariés dans le PA, certains auteurs [90,91] ont associé la création de ces centres paramagnétiques à la formation de réticulation entre les chaînes du polymère, au cours du processus d'isomérisation thermique.

En effet, il est à noter que la réaction chimique de polymérisation de l'acétylène qu'on peut schématiser de la façon suivante $n(\text{C}_2\text{H}_2) \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_2)_n$, montre que, quel que soit n , le PA pure *Cis* contient toujours un nombre pair d'atomes de carbone, sans compter les carbones des groupements terminaux. Ainsi, pour expliquer l'apparition des centres paramagnétiques dans le PA au cours du processus d'isomérisation, Bernier [89] a proposé un modèle dans lequel il suggère qu'au cours du traitement thermique du (CH)_x, des réticulations se créent, entraînant la formation de séquences *Trans* avec un nombre impair d'atomes de carbone et donc l'apparition d'électrons non appariés à proximité des réticulations.

I-2-9- Dopage du PA

Il existe une très grande variété de composés accepteurs ou donneurs d'électrons pour doper les films de PA. Le dopage consiste en l'insertion dans la structure du matériau d'agents oxydants (dopage type p) ou réducteurs (dopage type n). Il se passe en phase liquide comme en phase vapeur, par voie chimique ou électrochimique [47-49,63].

La présence du dopant dans le film $(CH)_x$ ne se traduit pas, dans la majorité des cas, par une réaction irréversible ou destructive avec la chaîne du polymère mais plutôt par la formation d'un poly-carbocation $(CH)_x^{+y}$ pour un dopage de type p ou d'un poly-carbanion $(CH)_x^{-y}$ pour un dopage de type n.

Un changement important des propriétés électriques et optiques [64] du polymère est observé avec l'introduction de dopants, une transition semi-conducteur-métal ayant lieu à partir d'un pourcentage voisin de 0,1. C'est ainsi que la conductivité du $(CH)_x$ peut varier de douze ordre de grandeur de $10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à $10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$ suivant le taux de dopage et la configuration *Cis* ou *Trans*.

I-2-9-1- Dopage type p

Des halogènes (I_2 , Br_2) [49,50], des acides (H_2SO_4 , $HClO_4$, CF_3SO_3H) ou des sels des métaux ($FeCl_3$, $AlCl_3$, WCl_6 , $MoCl_5$, AsF_5) [47, 49,65] sont tous des accepteurs d'électrons utilisés pour ce type de dopage mais dans ce type de dopage il existe certains problèmes par exemple :

- Inhomogénéité de la distribution du dopant dans le matériau.
- Réactivité et stabilité chimique de certains dopants.
- La nature de l'espèce dopante.

I-2-9-1-1- Hétérogénéité du dopage

L'hétérogénéité de la répartition du dopant dans le PA a plusieurs origines. D'une part, le dopant qui est en général à l'état liquide ou gazeux, commence par diffuser dans l'espace entre les fibres en partant de la surface du film qui est en contact avec le dopant. Il en résulte une répartition hétérogène de ce dernier à l'échelle macroscopique. D'autre part, le dopant diffuse à l'intérieur des fibres en partant de leur surface extérieure. Une répartition hétérogène du dopant à l'échelle microscopique en résulte, le cœur des fibres pouvant même dans certains cas resté intact [66]. Des techniques [66,67] ont été développées pour tenter de parvenir à doper le $(CH)_x$ de façon homogène, ce qui a permis de mettre en évidence des transitions beaucoup plus nettes de ses propriétés physiques, comparées à celles observées sur des échantillons dopés en employant les techniques usuelles.

I-2-9-1-2- Réactivité et stabilité chimiques de certains dopants

Une grande réactivité chimique des halogènes vis à vis de la chaîne du PA a été observée [68], parallèlement à la formation de complexes à transfert de charge dans le polymère ; cette réactivité chimique engendre la formation de chaîne additionnée au Brome ou à l'iode du type :



et dégrade de manière irréversible les propriétés électriques du $(\text{CH})_x$ dopé. En effet, il a été observé qu'une forte concentration de Brome dans le $(\text{CH})_x$ engendre la formation d'un PA additionné, à large bande interdite et donc électriquement isolant.

Les espèces chimiques dopantes présentent une stabilité plus ou moins grande dans le PA. Ainsi, à la température ambiante et dans le cas du dopage à l'iode, il est possible par simple pompage de faire chuter notablement la concentration en iode. Ceci indique que beaucoup de molécules dopantes sont faiblement liées avec le système hôte.

Dans le cas d'un dopage du $(\text{CH})_x$ par voie électrochimique, un dé-dopage complet du film peut être réaliser par la même voie. Il est à noter qu'à haute température, des réactions chimiques peuvent se produire entre la chaîne du polymère et l'espèce dopante, conduisant par exemple à la formation de liaisons du type C-I, C = O...etc.

I-2-9-1-3- Nature de l'espèce dopante :

Lorsqu'un film de $(\text{CH})_x$ est dopé soit par voie chimique ou par voie électrochimique, la première question que l'on doit se poser est de savoir quel type de complexe à transfert de charge a été formé avec la chaîne du polymère. Des études Raman [69] sur du PA dopé à l' I_2 et au Br_2 ont suggéré que les bandes d'absorption observées pouvaient être attribuées à la présence d'entités I^{-3} et Br^{-3} ainsi qu'à I^{-5} et Br^{-5} dans le cas de fortes concentrations en dopant. De nombreux travaux [70] ont été aussi effectués sur des films $(\text{CH})_x$ dopés avec AsF_5 . Il a été trouvé que le dopant peut exister sous trois formes AsF_5^+ , AsF_5OH^- ou AsF_6^- .

I-2-9-1-4- Dopage type -n

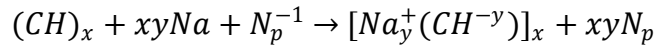
Les métaux alcalins, comme Li, Na...etc, les donneurs d'électrons, et les sels carbo-anioniques de cations alcalins ont été employés pour doper chimiquement le PA. Ce

dopage devient délicat dans la mesure où le $(CH)_x$ sous sa configuration Cis est instable (oxydation plus rapide à l'air). De même, des espèces non métalliques telles que le tétra-n-butylamonium ($n\text{-Bu}_4\text{N}$) ont été utilisées pour doper le $(CH)_x$ par voie électrochimique. Et ceci en employant comme électrolyte une solution de $(n\text{-Bu}_4\text{N}^+)(\text{ClO}_4^-)$ dans le T.H.F [71].

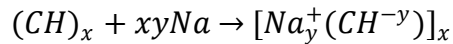
Une réduction de la chaîne du PA se produit sous l'effet du dopage, entraînant la formation d'un polycarbanion $(CH)_x^{-y}$ dont le polymère obtenu est très sensible à l'air et l'humidité. Cette sensibilité est due à la nature anionique de la chaîne du $(CH)_x$. En outre, pour la même espèce dopante et selon le dopant et la technique de dopages employés (chimique ou électrochimique), la réduction ou l'oxydation de la chaîne peut être induite par différents mécanismes. En effet il existe trois possibilités de réduction de la chaîne du $(CH)_x$ lors du dopage du PA au Na comme le montre l'exemple suivant :

- a) L'emploi de la solution de dopage (Na, Naphtalène dans le THF) donne lieu à la réaction suivante :

Dans laquelle le radical anion Naphtalène (N_p^{-1}) est l'agent réducteur de la chaîne du $(CH)_x$ tandis que le Na agit en tant que contre - ion :

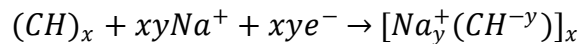


- b) L'emploi du métal Na comme dopant se traduit par la réaction suivante :



Où le sodium agit à la fois en tant qu'agent réducteur et contre- ion.

- c) L'emploi du métal Na comme électrode positive lors du dopage du $(CH)_x$ par voie électrochimique, entraîne la réduction de la chaîne du polymère selon la réaction suivante :



Où l'électron réducteur est amené par le circuit électrique extérieur correctement polarisé, le contre- ion Na^+ assure la neutralité électrique du système.

Contrairement au dopage type p, on remarque que la nature de l'espèce dopante dans le cas du dopage type n est parfaitement définie, ce qui constitue un avantage pour l'étude de l'évolution de certaines propriétés physiques du dopant dans la matrice $(CH)_x$, de plus les films $(CH)_x$ dopés de type n se caractérisent par une grande stabilité thermique [72,73]. Ce comportement se contraste totalement avec le $(CH)_x$ dopés de type p qui se dégrade rapidement en le soumettant à un traitement thermique.

Bibliographie

- [1] - T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 12 (1974) 11.
- [2] - C.K.Chiang, C.R.Fincher, Jr., Y.W.Park, A.J.Heeger, H. Shirakawa, E.J.Louis, S.C.Gau, A.G.MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. 39 (1977) 1098.
- [3] - H. Shirakawa and S.Ikeda, Polym.J., 2 (1971) 231.
- [4] - H. Naarmann and N.Theophilou, Synth.Met., 22 (1987) 1.
- [5] - Akaishi, K. Ishikawa, H. Shirakawa and S. Ikeda, J. Polym. Sci. Phys. Ed., 18 (1980) 745.
- [6] - W. J. Feast, D. Parker, Winter, D.C. Bott, N.S. Walker, Solide St. Sic., 63, 56 (1985)
- [7] - S. Shibahara, K. Ishikawa, H. Takezoe, Synthetic Metals 101 (1999) 200-201
- [8] - H. Eckhardt, J. Chem. Phys., 79 (1983) 2085.
- [9] - J. H. Edwards and W.J. Feast, Polym. Commun., 21 (1980) 595.
- [10] - D.C. Bott, C.S. Brown, J.N. Winter and J. Barker, Polymer, 28 (1987) 601.
- [11] - C.S. Marvel, J.H. Sample and M.F. Roy, J. Am. Chem. Soc., 61 (1939) 3241.
- [12] - K. Maruyama, M. Take, N. Fujii and Y. Tanizaki, Bull. Chem. Soc. Jpn., 59 (1986) 1
- [13] - T.M. Swager D. and R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 2973
- [14] - Hideki Shirakawa, Synthetic Metals 69 (1995) 3-8.
- [15] - G. Natta, G. Mazzanti, Atti, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat. 25 (1958) 3.
- [16] - T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12 (1974) 11.
- [17] - M. Hatano, S. Kambara and S. Okamoto, J. Polym. Sci., 51 (1961) ~26.
- [18] - D.J. Berets and D.S. Smith, Trans. Faraday Soc., 64 (1968) 823.
- [19] - L.B. Luttinger, Chem. Ind. (London), (1960) 1135.
- [20] - L. Terlemezyan and M. Mihailov, Makromol. Chem. Rapid Commun., 3 (1982) 613.
- [21] - M. Aldissi, F. Schue, L. Giral, J.M. Fabre and M. Rolland, Polymer, 23 (1982) 243.
- [22] - A.J. Amass, M.S. Beevers and J.A. Stowell, Makromol. Chem. 8 (1987) 119.
- [23] - K. Aoki, Y. Kakudate, K. Tanaka, and S. Fujiwara, Solid State Commun., 64 (1987) 1329.
- [24] - K. Aoki, M. Yoshida, K. Tanaka, and S. Fujiwara, Synth. Met., 28 (1989) D91.
- [25] - S.-A. Chen and H.-J. Shy, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 23 (1981) 2441.
- [26] - J. Heaviside and P.J. Hendra, JCS Faraday I, 74 (1978) 2542.
- [27] - N. Kurokawa, M. Tabata and J. Soma, J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 19 (1981) 355
- [28] - Y.V. Korshak, G. Kanischka, Makromol. Chem., Rapid Commun., 6 (1985) 685.
- [29] - F.L. Klavetter and R.H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc., 110 (1988) 7807.

- [30]-J. H. Edwards and W. J. Feast, *Polym. Commun.*, 21(1980)595.
- [31]- C. Bott, C.S. Brown, J.N. Winter and J. Barker, *Polymer*, 28(1987) 601.
- [32] -T.M. Swager, D.A. Dougherty and R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988)2973.
- [33] -C.S. Marvel, J.H. Sample and M.F. Roy, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1939)3241.
- [34] -C. A. Finch, in *Polyvinyl Alcohol*, John Wiley & Sons, New York, 1973, p. 477.
- [35] -K. Maruyama, M. Take, N. Fujii, and Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 13.
- [36] -H. Shirakawa, K. Akagi, S. Katayama, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A25 (5-7), pp. 643-654 (1988)
- [37] - F.D. Kleist and N.R. Byrd, *J. Polym. Sci. A-1*, 7, 3419 (1969)
- [38] -T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 12 (1974) 11.
- [39]- T. Nishioka, K. Ishikawa, H. Takezoe and, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33(1994) L953.
- [40]- K. Suruga, K. Ishikawa, H. Takezoe and A. Fukuda, *Synthetic Metals* 69 (1995)19-20
- [41] -T. Nishioka, K. Ishikawa, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994)L953.
- [42] - H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. J.* 2, 231 (1971)
- [43] -T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 13, 1943(1975)
- [44]- G. Leising, F. Sletzer, H. Kalert. *Conf. Cond. Et Supracond. Synth. Les arcs.* (1982).
- [45] - J.H. Edwards, W. J. Feast, D.C. Batters., *Polym. J.* 2, 231 (1971)
- [46] - L. Dai, J.W. White, *Polym.* 38, 775(1997).
- [47] -H. Shirakawa, S. Ikeda. *Synth. Metals* 1, 175(1979/1980).
- [48]- G. Natta, L. Pari, A. Carbonaro, G. Stoppa. *Makromol. Chem.* 77, 114(1964).
- [49]- M. Takeda, K. Imura, Y. Nogushi, S. Mukishima. *J. Polym. Sci. Ed. C* 26, 741 (1968)
- [50]- G.E. Wnek, J.C.W. Chien, In *Conductive Polymers*. pp. 183-20 Plenum, New York 1982
- [51]- W. Diets, P. Cukor, M. Rubner, M. Japson. *J. Electron. Mater* 10, 683(1981)
- [52] - S.M. Boukli Hacène, Thèse Docteur ingénieur, Montpellier (1985)
- [53] -Y. W. Park, A. J. Heeger, M. A. Drue, A.G. Mac. Diarmid, *J. Chem. Phys.* 73, 946(1980)
- [54]- T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 12, 11 (1974)
- [55] - J. C. W. Chien. *Polyacetylene Chemistry*, Press, New York (1984).
- [56]- H. Shirakawa, Y. X. Zhang, K. Sakamaki, and K. Akagi, *Synth. Metals* 4, 154 (1992)
- [57] - A. Djebaili and M.J.M. Abadie, *Eur. polym. J.* Vol. 24 N°3, pp. 251-253, (1988).
- [58] - J.C. W. Chien, Capistran. J. D., Dickinson, L. C., Karasz, F.E., and Schen, *M.A.J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 21, 93 (1982)

- [59]** - J.C. W. Chien, J. Am. Chem. Soc. 81, (1959), 86
- [60]** - J.C. W. Chien, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1, (1963), 425
- [61]**- B. François, M. Bernard, J. J. André. J. Chem. 75, 4142 (1981) phys..
- [62]**- H. Mihaly, S. Perkber, A. Janossiy. Synth. Met. 1, 349 (1976)
- [63]** -H. Shirakawa, S. Ikeda. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 17, 195 (1979)
- [64]**- M.A. Druy, C.H. Tsang, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid. J. Polym. Sci. Polym., 18, 429 (1980)
- [65]**- K. Araya, A. Mukoh, T. Narahara, H. Shirakawa. Synth. Met., 14, 199 (1986)
- [66]** - P. Bernier, C. Linaya, M. Rolland, M. Aldissi. J. Phys. Lett. 42, L295, (1981)
- [67]**- P. Bernier, M. Rolland, C. Linaya, M. Aldissi Polymer, 21, 7 (1980)
- [68]**-K. Hollezer, J.P. Boucher, F. Deuvreux, M. Nechstein. phys. Rev. B 23, 1051, (1981)
- [69]**-H. Shirakawa "Infrared Spectra of Poly(acetylene)", Polymer J., Vol. 2, pp. 231-244, 1971.
- [70]**- J.C.W. Chien, M.A. Schen and J.A. Hirsch, Macromolecules Vol. 16, pp. 1694-1697, 1983.
- [71]** -J.P. Pouget, Springer Verlag, Berlin, pp. 26-34, 1985.
- [72]** -P. Robin, J.P. Pouget, and A.J. Epstein, J. Phys. (Paris), Vol. 44, pp. C3-87-92, 1983.
- [73]** - C.R. Fincher, C.-E. Chen, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid and J.B. Hastings, "Structural Determination of the Symmetry-Breaking Parameter in Trans-(CH)_x", Phys. Rev. Lett.
- [74]** - H.W. Gibson, W.M. Prest, Jr. and A.J. Epstein, Phys. Rev. B, Vol. 31, pp. 2328-2342, 1985.
- [75]** -J.H. Edwards and W.J. Feast, Vol. 21, pp. 595-596, 1980
- [76]**- D.C. Bott, J.H. Edwards, W.J. Feast, J. Phys. (Paris) Vol. 44, pp. C3-143-146, 1983.
- [77]** - D.C. Bott, C.S. Brown, C.K. Chai, P.D. Calvert,, Synth. Met., Vol. 14, pp. 245-269, 1986.
- [78]** - G. Leising, "Single-fibre Poly(acetylene)", Polymer Commun. Vol. 25, pp. 201-204, 1984.
- [79]** - G. Leiser, G. Wegner, and L. Brombacher, Polymer Preprints, Vol. 25, pp. 221-222, 1984.
- [80]** - D. White and D.C. Bott, Polymer Commun., Vol. 25, pp. 98-99, 1984.

[81] - H. Kahlert, O. Leitner and G. Leising, Synth.Met.Vol. 17, pp. 467-472, 1987.

[82]- A.Karpfen, and R. Hôller ; Solid State Commun 37,(1981),179

[83] - A.Karpfen, and J.Petkov ; Theor. Chim.Acta 53,(1979),65

[84]- T. Chiang, H. Shirakawa, and S. Ikeda, Solid State Commun 29, (1979),329

[85]- R.H. Baughman, S.L.Hsu, G.P.Pez and A.J.Signorelli ; J.Chem.Phys 68(1978)5405

[86]- G. Wegner, International Symposium on Macromolecular, Florence (1980)

[87]- C.R. Fincher, A.J. Heeger, and A.G. Mac Diarmid Phys.RevueLet 48. 100, (1982)

[88] - J. W. C. Chien, and J.C. Wu, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 20,(1982)24

[89]- G.Lieser, G. Wegner, W. Muller, and Makromol. Chem. Rapid Commun, 1 (1980), 621

[90]- Réf [55], p 438-442

[91]- M. Rollant, M. Cadene, M.Aldissi, C.Benoit and P.Bernier. Mat, Res, Bull., vol,46, 1045 (1981)

CHAPITRE II

GENERALITES SUR LES METHODES QUANTIQUES

CHAPITRE II : GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES QUANTIQUES

II-1- Méthodes quantiques

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

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

II-2- Méthodes *ab-initio*

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

L'équation principale dans la mécanique quantique est l'équation de Schrödinger, qui s'écrit pour les états stationnaires comme suit :

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

Où \mathbf{H} est l'hamiltonien qui incorpore tous les termes d'énergie, aussi bien ceux apportés par les noyaux (énergie cinétique et potentielle) que ceux apportés par les électrons. Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute l'information du système, E est l'énergie totale. Les valeurs propres de \mathbf{H} sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées. Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc la stabilité relative (études des conformations), les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toutefois compte tenu de la remarque qui suit, la

précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable avec la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut pas être résolue exactement pour les systèmes moléculaires, on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations.

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

II-2-1- Approximation relativiste

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

II-2-2- Approximation de Born –Oppenheimer

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

Ceci est rendu possible car les électrons sont beaucoup plus légers que les noyaux et peuvent ajuster rapidement leur distribution lorsque les noyaux, plus lourds, changent leurs positions.

Cela revient donc à résoudre les mouvements des électrons dans un champ de noyaux fixes. L'équation (1) devient :

$$\mathbf{H}_{el}\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathbf{E}_{eff}(\mathbf{R}) \Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2)$$

Où \mathbf{H}_{el} est l'hamiltonien électronique, $\Psi_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ la fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons \mathbf{r} aussi bien que des coordonnées des noyaux \mathbf{R} , et $\mathbf{E}_{eff}(\mathbf{R})$ est l'énergie effective qui dépend des coordonnées des noyaux \mathbf{R} . L'hamiltonien défini dans l'équation (3) est pour une molécule contenant n électrons, ayant une masse m_e et N noyaux avec les indices i et α respectivement comme indices de sommation sur tous les électrons et les noyaux.

$$\mathbf{H}_{el} = -\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{8\pi^2 m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{i\alpha}} + \sum_{I < J} \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{IJ}} \quad (3)$$

Energie cinétique Attraction Répulsion

Electrons électrons-noyaux électrons-électrons

C'est le dernier terme qui empêche la séparation de l'équation de Schrödinger en n équations à un électron qui seraient plus simples à résoudre. L'équation (3) peut s'exprimer d'une façon simple en introduisant les unités atomiques.

$$H_{el} = -\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z}{r_{i\alpha}} + \sum_{I < J} \frac{1}{r_{IJ}} \quad (4)$$

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

$$\Psi_{\text{Produit}} = \chi_1(1)\chi_2(2)\chi_3(3)\chi_4(4) \quad (5)$$

Ici $\chi_i(i) = \chi_i(x_i, y_i, z_i, \zeta_i)$ représente la spin-orbitale de l'électron i . La fonction d'onde représentée par l'équation (5) n'est pas cependant complète, parce qu'elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons. L'équation (5) satisfait le principe de Pauli qui impose que si les coordonnées des électrons i et j sont interchangées dans la fonction d'onde ci-dessus, cette fonction d'onde doit changer de signe. Pour prendre en compte cette indiscernabilité et assurer l'antisymétrie, les spin-orbitales pour un atome à couche fermée sont écrites sous la forme d'un déterminant de Slater.

$$\Psi_{\text{Déterminant}} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1)\chi_2(1)\cdots\chi_n(1) \\ \chi_1(2)\chi_2(2)\cdots\chi_n(2) \\ \vdots \\ \chi_1(n)\chi_2(n)\cdots\chi_n(n) \end{vmatrix} \quad (6)$$

Le facteur de normalisation pour la fonction est $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ avec n étant le nombre d'électrons.

II-2-3- Méthode Hartree-Fock

A partir de l'hamiltonien électronique, l'équation (4) et de la norme de la fonction d'onde (6), on peut déterminer l'énergie effective électronique en utilisant la méthode des variations. Dans la méthode variationnelle la meilleure fonction d'onde est recherchée en minimisant l'énergie effective électronique par rapport aux paramètres de la fonction d'onde. En utilisant cette idée, Fock et Slater ont développé de façon simultanée et indépendante ce qui est maintenant bien connu comme les équations de Hartree Fock. Si on se limite à des systèmes à couche fermée (close-Shell), c'est à dire sans électron célibataires, le système d'équations de Hartree Fock va se simplifier sous la forme qui suit, qui ne prend en compte que les orbitales spatiales Φ .

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

$$F_i(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (7)$$

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

$$F_i = h(1) + \sum_j [2J_j - K_j(1)] \quad (8)$$

Dans l'équation (8) le terme $h(1)$ est l'opérateur pour un électron

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{r_{1\alpha}} \quad (9)$$

Ce terme prend en compte le mouvement de l'électron et les interactions électron-noyaux.

Le terme J_{ij} est l'opérateur Coulombien auquel correspond l'intégrale de Coulomb.

$$J_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(1) \Phi_j(2) d\tau_{12} \quad (10)$$

Où K_{ij} l'opérateur d'échange auquel correspond l'intégrale d'échange suivante.

$$K_{ij} = \int \Phi_i^*(1) \Phi_j^*(2) \frac{1}{r_{ij}} \Phi_i(2) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (11)$$

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

$$E = 2 \sum_{j=1}^n I_j + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (12)$$

$$\text{Où } I_j = \int \Phi_j(1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{Z}{r_j} \right) \Phi_j(1) d\tau_{12} \quad (13)$$

Les équations de Hartree Fock sont donc un jeu d'équations intégral-différentielles couplées et peuvent être résolues seulement par méthode itérative. On peut voir le couplage par le fait que les intégrales J_{IJ} et K_{IJ} sont définies en fonction des orbitales Φ_i et Φ_j . Ce qui veut dire que pour déterminer F_i dans l'équation (8), on a besoin de connaître le résultat pour les autres orbitales Φ_i . Pour résoudre les équations d'Hartree-Fock, un jeu d'orbitales d'essai est choisi, on construit ensuite l'opérateur de Fock, l'équation (10) est résolue de façon à obtenir un nouveau jeu d'orbitales. Cette procédure est la méthode à champ auto cohérent, appelée en anglais (**SCF= Self Consistent Fiel**), car les itérations sont continuées jusqu'à ce que le champ électrostatique ressenti par un électron (champ provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales) reste stationnaire. L'équation (10) a été résolue numériquement de façon à obtenir les orbitales atomiques des atomes en utilisant la symétrie sphérique. Pour les molécules qui ont des degrés de symétrie plus bas on utilise une méthode proposée par Roothaan et Hall [5].

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

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

$$\Psi_i(r) = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (14)$$

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

Ici $C_{\mu i}$ sont les coefficients des orbitales moléculaires développées sur les fonctions de base Φ . Le problème pour trouver une orbitale a été réduit à la détermination seulement d'un jeu de coefficients d'un système linéaire fini pour chaque orbitale moléculaire au lieu de la description complète de la fonction tridimensionnelle Ψ_i . Le développement est appelé combinaison linéaire d'orbitales atomique (**LCAO** : linear combination of atomic orbital). Si l'on substitue l'équation (14) dans l'équation (6), en multipliant de chaque côté par Φ_{ν} et en intégrant, on obtient les équations de Hall – Roothaan [6].

$$FC = SC\varepsilon \quad (15)$$

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

$$F_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} F \Phi_{\nu} d\tau \quad (16)$$

S est la matrice de recouvrement avec les éléments suivants :

$$S_{\mu\nu} = \int \Phi_{\mu} \Phi_{\nu} d\tau \quad (17)$$

C'est une matrice carrée des coefficients du développement et ϵ est un vecteur des énergies de l'orbitale. L'équation (15) est résolue d'une manière identique à celle utilisée pour les équations de Hartree- Fock. Un premier essai est fait en prenant a priori une valeur pour les Coefficients, la matrice de Fock est construite puis elle est diagonalisée pour obtenir de nouveaux coefficients et de nouvelles énergies. Les nouveaux coefficients sont utilisés pour construire une nouvelle matrice de Fock et la procédure est répétée jusqu'à convergence des énergies ou des coefficients.

II-2-3-1- Fonctions de bases

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

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

$$\chi_{n',l,m}^S(r, \theta, \phi) = N \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y(\theta, \phi) \quad (18)$$

2. Le second type de bases est formé de gaussiennes (GTO), ont été proposées par Boys [8]. Ces fonctions sont des puissances de x, y, z multipliées par $\exp(-\alpha r^2)$, α étant une constante déterminant l'extension radiale de la fonction. Bien que les bases de Slater soient moins facilement commodes d'utilisation pour des calculs numériques, elles présentent l'avantage de décrire raisonnablement les orbitales atomiques, elles sont de la forme :

$$\chi_{ijk}^G(x, y, z) = N \cdot x^i \cdot y^j \cdot z^k \exp(-\alpha r^2) \quad (19)$$

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

utilise des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de bases. Ces fonctions sont appelées fonction gaussiennes contractées. Il y a une multitude de bases de gaussiens possibles pour effectuer un calcul SCF, les plus communément utilisées sont celles développées par Pople et al [9].

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

Le niveau suivant développé par Pople [9] comprend les bases split-valence telles que (3-21G, 4-31G et 6-31G) où le premier nombre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales 1s. Les orbitales de valence sont représentées par deux fonctions qui sont composées des nombres de gaussiennes données dans la seconde partie des deux numéros de la dénomination de la base. Ainsi la base 6-31G aura six gaussiennes pour l'orbitale 1s, trois gaussiennes pour une fonction représentant l'orbitale 2s et 1s gaussienne pour l'autre fonction, et l'orbitale 2p aura aussi trois gaussiennes pour une des fonctions et une gaussienne pour l'autre.

La dénomination la plus ancienne pour l'ajout de ces fonctions de polarisation est l'ajout d'un astérisque sur la base en question par exemple 6-31G* ; dans une désignation plus récente le caractère de la fonction ajoutée est explicitement donné 6-31G (d). La base 6-31 G* ou 6-31G (d) signifie qu'un jeu de fonction d a été ajouté à tous les atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G (p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutés aux autres atomes.

Pour la démultiplication de la couche de valence, on utilise plusieurs ensembles d'orbitales pour chaque sous-couche de valence. On peut la dédoubler (double zêta) « CC-PVDZ » en utilisant, par exemple, pour les atomes de la deuxième période, deux orbitales 2S et deux ensembles d'orbitales 2P. Des bases encore meilleures sont de qualité triple zêta «CC-PVTZ» ou quadruple zêta « CC-PVQZ » [10].

II-2-3-2- Analyse de population de Mulliken

Deux quantités utiles qui peuvent être obtenues à partir des résultats d'un calcul SCF sont les énergies d'ionisation et les populations de Mulliken. L'analyse de population de Mulliken est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule [11].

Mulliken divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases ϕ_{μ} et ϕ_{ν} .

$$\Psi = \sum_{\mu} C_{\mu} \Phi_{\mu} + \sum_{\nu} C_{\nu} \Phi_{\nu} + \sum_{\mu < \nu} 2 C_{\mu} C_{\nu} S_{\mu\nu} \quad (20)$$

$$Q_{\mu\nu} = 2 C_{\mu} C_{\nu} S_{\mu\nu} \quad (21)$$

Les termes C_{μ} et C_{ν} sont les coefficients des orbitales moléculaires calculés par méthode SCF. La population totale pour la fonction de base Φ_{μ} est :

$$P_{\mu} = C_{\mu}^2 + \sum_{\nu \neq \mu} C_{\mu} C_{\nu} S_{\mu\nu} \quad (22)$$

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

$$P_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu} \quad (23)$$

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

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

$$P_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^B Q_{\mu\nu} \quad (24)$$

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

II-2-4- Méthode post Hartree Fock

Pour améliorer la représentation du système électronique issue de l'approximation de Hartree Fock, plusieurs méthodes post Hartree Fock ont été proposées [12].

Le but de ces méthodes est de prendre en compte la corrélation entre les électrons, qui ne l'est pas en utilisant une fonction d'onde ayant un seul déterminant. Les deux familles de méthodes qui ont été développées sont celles de l'interaction de configurations (C) et la théorie des perturbations (*Moller- Plesset*). L'interaction de configuration est la combinaison linéaire du déterminant de Slater dans lesquels quelques orbitales occupées sont remplacées par les orbitales inoccupées, générant ainsi des configurations électroniques qui sont prises en compte lors du calcul. D'autre part, dans la théorie de perturbation de *Moller- Plesset* on partitionne l'hamiltonien total en deux, une partie H_0 qui a les fonctions propres du déterminant *Hartree Fock* et les valeurs propres et une partie perturbée V [13]. L'énergie exacte est ainsi exprimée comme une somme de ces contributions. Ces deux méthodes post-Hartree Fock corrigent les énergies Hartree Fock. On peut noter cependant que l'interaction de

configuration est une méthode variationnelle contrairement à la méthode de *Moller – Plesset*. Ce qui implique que les énergies obtenues par interaction de configuration ne peuvent pas être inférieures à la vraie énergie alors que les énergies calculées par méthode de *Moller – Plesset* peuvent l'être.

II-2-5- Méthode des pseudos potentiels de cœur

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

Dans le formalisme des pseudos potentiels de cœur [14], les électrons des couches internes sont simulés par un opérateur mono-électronique appelé pseudo potentiel. Un avantage supplémentaire des pseudos potentiels est que les effets relativistes peuvent être introduits dans le pseudo potentiel lui-même et de ce fait, un programme moléculaire non relativiste peut être utilisé pour le calcul des molécules contenant des atomes des quatrième et cinquième ligne de la classification de Mendeleïev.

II-2-6- Méthode de la fonctionnelle de la densité

En 1964, Hoenberg et Kohn [15] ont montré qu'il existe une fonctionnelle universelle permettant de calculer l'énergie d'un système quantique à N particules à partir de la densité :

$$\rho(r) = \Psi^*(r)\Psi(r) \quad (25)$$

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

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r)dr + F[\rho] \quad (26)$$

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

$$E[\rho] \equiv \int v(r)\rho(r) dr + \frac{1}{2} \frac{\rho(r)\rho(r)'}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (27)$$

Avec

$$G[\rho] = T[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (28)$$

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

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (29)$$

Où $E_{xc}(\rho)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz d'électron de densité uniforme ρ . Si la densité présente des fluctuations, on développe $E_{xc}(\rho)$ en série ce qui fait apparaître des corrections dépendant des gradients de la densité. Pour un système à N électrons, *Kohn* et *Sham* ont dérivé une expression variationnelle qui permet de calculer la densité à partir des orbitales [16]. Si l'on représente la fonction d'onde du système par un déterminant construit sur N spin orbitales orthonormées Φ_i alors :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \Phi_i^*(r) \Phi_i(r) \quad (30)$$

L'application du principe vibrationnel à l'équation (3) conduit à un système de N équations couplées :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \phi(r) + v_{xc}(\rho(r)) \right\} |\Phi_i\rangle = \varepsilon_i |\Phi_i\rangle \quad (31)$$

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

$$\phi(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \text{ et } v_{xc}(\rho(r)) = \frac{\delta}{\delta \rho(r)} (\rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r))) \quad (32)$$

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

II-3- Méthodes semi-empirique

Une méthode semi-empirique est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaire aux calculs Hartree-Fock est remplacé par des paramètres ajustés sur des valeurs expérimentales [17] (l'hamiltonien est toujours paramétré par comparaison avec des composés de références). En générale toutes ces méthodes sont très précisées pour les familles de produits donnés voisines de celles utilisées pour la paramétrisation (*CNDO*, *MINDO/3*, *NDDO*, *INDO*).

II-3-1- Types de calculs

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

II-3-1-1- Calcul d'optimisation de la géométrie

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

Le procédé d'optimisation de la géométrie commence par un ensemble de coordonnées qui décrit la géométrie de départ, puis le calcul cherche à trouver un nouveau jeu de coordonnées qui présente la géométrie de l'énergie minimale [18].

II-3-1-2- Calcul de point simple (single point)

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

II-3-1-3- Recherche de l'état de transition

La recherche de l'état de transition consiste à trouver un maximum d'énergie le long des coordonnées de réaction sur la surface d'énergie potentielle, ce point décrit le changement de la configuration du réactif au produit, il caractérise la structure de transition, cette dernière présente une première dérivée de l'énergie égale à zéro comme pour l'optimisation. La deuxième dérivée de l'énergie (matrice hessienne) présente une et seulement une valeur négative [19].

Bibliographie

- [1] - H. Beinert, R. H. Holm, and E. Münck, *Science* 277, 653 (1997)
- [2] - E. Donald, Williams, Net Atomic Charge and Multipole Models for the ab-initio Molecular Electric Potential, 219-271 (1991).
- [3]- David Feller and Ernest. R. Davidson, Basis Sets for Ab-initio Molecular Orbital Calculations and Intermolecular Interactions, 1-43 (1990).
- [4] - (a) S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. London*, A200, 542 (1950); (b) S. F. Boys, Bernardi. F, *Molec. Phys.*19, 553 (1970).
- [5] -F. Rabiolle, Thèse de Doctorat de L'université de Toulouse, (2000).
- [6] -D. A. Vito, Thèse de Doctorat de L'université de Genève, (2003).
- [7] - (a) Slater. J. C. *Phys. Rev*, 36, 57 (1930); (b) *Ibid*, 42, 33 (1930).
- [8] - J. H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London. Ser, A*224, 336 (1954).
- [9] -M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem*, 1976, 15, 1148. R. Hoffmann, (Nobel Lecture) *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*, 1982, 21, 711.
- [10] - E. R. Corey, L. F. Dahl, W. Beck, *J. Amer. Chem. Sec.* 85, 1202 (1963).
- [11] -E. Ruiz, S. Alvarez, J. Cano, and V. Polo, *J. Chem. Phys.* 123, 164110 (2005). 32
- [12] - J. RodneyBartlett, Applications of Post- Hartree- Fock Methods A Tutorial, 65-169 (1994).
- [13] -F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.New York, 5eme Edition, 1052, (1988).
- [14] - G. Frenking, I. Antes, M. Boehme, S. Dapprich, A, W. Ehlert, V. Jonas, A. Neuhaus, M.Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, F. V. Sergei yboishchikov, Pseudopotential Calculations of Transition Metal Compounds Scope and Limitations, 63- 143 (1996).
- [15] - J. Libero, Bartolotti, K. Flurchick, *An Introduction to Density Functional Theory*.187-216 (1995).
- [16] - F. Matthias Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Kohn-Sham Density Functional Theory Predicting and Understanding Chemistry*,1- 86 (2000).
- [17] - J. P. James, Stewart, *Semi- empirical Molecular Orbital Methods*, 45-81(1990).
- [18] -J.-M. Mouesca, *J. Chem. Phys.* 113, 10505 (2000)
- [19] - J. Petre, W. Atkins, *Chimie physique, de boeck université S. A., Paris*, 831, 832, (2000).

CHAPITRE III

ETUDE DE L'OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRE DU POLYACETYLENE ORIENTE PA_o

CHAPITRE III : ETUDE DE L'OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES DU POLYACETYLENE ORIENTE PAo

III-1- Effets des conditions de synthèse sur la conductivité électrique du PAo

III-1-1- Introduction

Le Polyacétylène orienté (PAo) comme polymère conjugué fortement conducteur, a été le sujet de la recherche étendue grâce à son succès dans la synthèse d'un échantillon de forme de film [1] et la découverte d'une augmentation énergétique de sa conductivité électrique après son dopage [2]. Beaucoup d'effort a été fait sur la synthèse des films fortement conducteurs du PA [3]. Diarmid et al [4,5] montrent que la formation du complexes PA /dopants par des espèces chimiques électro-donneurs (P) ou électro-accepteurs (N) accroît de plusieurs ordres de grandeur les propriétés de conduction électronique du matériau et la conductivité du PA ($\sigma(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$) qui passe de l'état isolant à celui de semi-conducteur avant d'atteindre un état très voisin de l'état métallique (10^{-9} à $10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Toutefois, les échantillons étudiés étaient dans la quasi-totalité des cas obtenus dans des conditions standards définis par les études d'Ikeda, Shirakawa et al [6,7].

Une simulation numérique sur les conditions de synthèse des films de PA nous a conduit à étudier la complexion et par suite la conductivité électrique des différentes morphologies obtenues [8-10].

III-1-2- Résultats Expérimentaux

III-1-2-1-Techniques expérimentales

III-1-2-1-1- Synthèse

La synthèse de films de PA orienté a été réalisée suivant la technique d'Araya [11]. Dans le but d'optimiser la conductivité électrique du matériau nous avons étudié l'influence des paramètres suivants :

- Temps de vieillissement ; température de vieillissement ; température de polymérisation
- Concentration en catalyseur ; rapport molaire co-catalyseur / catalyseur ; pression du monomère.

L'orientation de la solution catalytique est réalisée par :

- L'addition d'une solution faite à partir de deux cristaux liquides

L'action simultanée d'un écoulement et d'un champ magnétique vertical.

III-1-2-1-2- Dopage

Tous les dopages ont été effectués en phase vapeur avec l'iode à la température ambiante et jusqu'à saturation du polymère (~25% / unité de carbone CH I_{0,25}). Le taux de dopage a été déterminé par augmentation du poids de l'échantillon.

III-1-3- Discussions

III-1-3-1- Effet du temps de vieillissement et de la pression

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-1 pour trois pressions en monomère : P_{ac}= 110, 400 et 760 mmHg. Dans les trois cas la conductivité électrique passe par un maximum sensiblement voisin de 6500 Ω⁻¹cm⁻¹. Ce maximum est atteint pour des temps de vieillissement de l'ordre de 200 min. Notons toutefois que ce maximum est atteint pour un temps légèrement inférieur lorsque l'on opère à forte pression. Le matériau produit après de long temps de vieillissement – t_v > 300 min – voit sa conductivité électrique décroître : ceci peut être attribué à la diminution de la densité en centre actif [12] conduisant à la synthèse d'un PA peu cristallin et faiblement structuré.

tv	1	10	20	40	60	80	100	200	300	400	500	700	850	900
σ ₁	2600	3020	3530	4512	6200	6822	7315	8120	6435	5220	4500	3415	3410	3500
σ ₂	2700	3010	3150	4200	5120	5710	6150	6875	6930	6000	5125	3870	3060	2720
σ ₃	2400	2635	2795	3715	4900	5310	5725	6435	6500	6310	5505	2215	2080	2035

Tableau III-1 : Variation des conductivités du PA en fonction du temps de vieillissement pour les trois pressions

Conditions expérimentales: t_v = 300 min; T_v = 50°C; T_p = 10°C ; Ti(OBu)₄ = 0.02mole/l; Al/Ti = 3; avec P_{ac} = 110(1) ; 400(2) et 760(3) mmHg.

III-1-3-2- Effet de l'épaisseur du film

Afin de faciliter la synthèse du film de faible épaisseur (inférieure à 10 μm), nous avons réalisé la polymérisation sur paroi verticale du réacteur préalablement mouillée par la solution catalytique. Les résultats sont reportés dans le Tableau III-2. On note deux domaines de conductivité suivant que l'épaisseur est supérieure ou inférieure à 3 μm. Cette différence peut être attribuée à la taille des fibrilles et en particulier à leur

longueur, les films de faible épaisseur étant constitués de fines fibrilles dont la croissance a été interrompue.

On remarque par ailleurs que les conductivités obtenues ($6900 \pm 58 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sont 40% supérieures à celles mesurées pour des films synthétisés en surface. Cet effet est dû à la densité supérieure des films réalisés sur paroi.

e (μ m)	1	3.3	5.4	16	23	50	70	100	200	300
σ(Ω cm)⁻¹	1975	5830	6905	6812	6400	5810	5208	4400	2162	198

Tableau III-2 : Variation de la conductivité du PA en fonction de l'épaisseur du film
Conditions expérimentales: $t_v=300$ min; $T_v=50^\circ\text{C}$; $T_p = 10^\circ\text{C}$; $Ti(OBu)_4=0.02$ mole/l; $Al/Ti =3$; $P_{ac} = 760$ mmHg.

III-1-3-3- Influence de la température de polymérisation

L'effet sur la conductivité est donné dans le Tableau III-3, nous avons reporté l'évolution correspondante de la masse volumique ainsi que la composition isomérique du PA. La forte décroissance de la conductivité électrique lorsque la température de synthèse augmente semble contraire à l'évolution de la masse volumique du matériau. En fait l'effet largement dominant sur les phénomènes de conduction proviennent essentiellement de la composition isomérique du matériau [13]. Il est bien connu que l'isomérisation cis / trans peut être obtenue soit par dopage, soit thermiquement, mais que ce dernier processus engendre la création de nombreux défauts au sein du polymère. Ainsi pour $T_p=50^\circ\text{C}$ le matériau obtenu est constitué de courtes séquences de configuration cis (26% cis) et trans (74% trans) séparées par des défauts qui limitent la conductivité après dopage [14].

Tp	10	15	20	30	40	50	60
ρ (g/l)	0.36	0.44	0.51	---	---	0.91	1,07
% Trans	31	40	56	64	73	82	90
σ(Ω cm)⁻¹	5800	4200	3200	1800	1070	534	120

Tableau III-3 : Variation de la masse volumique, composition isomérique et de la conductivité du PA en fonction de la température de polymérisation
Conditions expérimentales: $t_v = 300$ min; $T_v =50^\circ\text{C}$; $Ti(OBu)_4= 0.02$ mole/l ; $Al/Ti =3$; $P_{ac} = 760$ mmHg.

III-1-3-4- Effet de la température de vieillissement du système catalytique

Dans le Tableau III-4, on observe que pour des températures de vieillissement inférieures ou égales à 10°C, le film obtenu est un médiocre conducteur alors que pour $T_v > 50^\circ\text{C}$, les conductivités obtenues atteignent un maximum de $4000 (\Omega\text{cm})^{-1}$. Aux basses températures, la réaction entre catalyseur et co-catalyseur est fortement inhibée, générant une faible densité de centres actifs. Cette réaction exothermique est maximale dès que la température est voisine de 50°C [14].

Tv °C	10	15	20	30	40	50	60	70
ρ (g/l)	-----	0.32	0.36	0.27	0.26	----	----	0.24
σ (Ωcm) ⁻¹	505	633	1510	2700	3521	4000	4050	4100

Tableau III-4 : Variation de la masse volumique et de la conductivité du PA en fonction de la température de vieillissement

Conditions expérimentales : $t_v = 300$ min ; $T^{\circ}p = 10^\circ\text{C}$; $\text{Ti}(\text{OBU})_4 = 0.02$ mole/l ; $\text{Al/Ti} = 3$; $P_{ac} = 760$ mmHg.

III-1-3-5- Influence de la Concentration du catalyseur

Dans le Tableau III-5, on observe une augmentation de la conductivité ($\approx 8000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) jusqu'à une concentration de 0.05mole puis une saturation. Ce tableau donne l'évolution correspondante de la masse volumique du matériau [14].

Ti(Obu) ₄	0.003	0.004	0.006	0.008	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1
ρ (g/l)	----	0.05	0.25	0.30	0.36	0.55	0.51	---	0.70
σ (Ωcm) ⁻¹	658	700	-----	3180	6738	7900	7954	8150	8166

Tableau III-5 : Variation de la masse volumique et de la conductivité en fonction de la concentration en catalyseur

Conditions expérimentales: $t_v = 30$ min; $T_v = 30^\circ\text{C}$; $T^{\circ}p = 10^\circ\text{C}$; $\text{Al/Ti} = 3$; $P_{ac} = 760$ mmHg

III-1-3-6- Rapport molaire

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-6. L'optimum de conductivité est obtenu pour $\text{Al/Ti} = 3$. Notons que pour les rapports 7 et 10, le PA obtenu se présente sous la forme de film cassant et de poudre [14].

Al / Ti	2	3	4
ρ (g / l)	0.21	0.32	0.36
σ (Ω cm) ⁻¹	1200	4890	3600

Tableau III-6 : Variation de la masse volumique et de la conductivité en fonction du rapport molaire Al/Ti

Conditions expérimentales: $t_v = 30$ min; $T_v = 30^\circ\text{C}$; $T_p = 10^\circ\text{C}$; $Ti(\text{OBU})_4 = 0.02$ mole/l; $P_{ac} = 760$ mmHg.

III-1-4- Conclusion

De l'étude de la conductivité en fonction de la morphologie du PA on arrive à conclure que la conductivité est favorisée par deux facteurs :

- Une densité élevée du polymère.
- Un caractère hautement fibrillaire du film.

Cette étude permet de proposer les conditions de synthèse de films de PA orienté donnant, après dopage, une conductivité maximale : $t_v = 300$ min ; $T_v = 50^\circ\text{C}$; $T_p = 10^\circ\text{C}$; $P_{ac} = 760$ mm Hg ; $[Ti(\text{OBU})_4] = 0.02$ mol/l ; $Al / Ti = 3$; $\sigma = 5.4 \mu\text{m}$ [14].

III-2- Etude du PAo par calorimétrie différentielle à balayage

III-2-1- Principe

L'appareil fonctionne selon le principe de la compensation des puissances. A la suite de la réaction d'isomérisation (exothermique) il se produit une différence de température entre l'échantillon et la référence ; pour la combler, la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que de façon continue et automatique la tête de mesure de la référence s'ajuste grâce à la puissance de chauffe.

On enregistre un signal dH/dt qui est proportionnel à la différence de chaleur fournie à la référence et à l'échantillon.

III-2-2- Analyse par D.S.C

Une étude préliminaire par DSC sur de nombreux échantillons de PA, pendant à des paramètres de synthèse différents (t_v , T_v , T_p , Al/Ti , PAC) montre un pic exothermique marquant l'isomérisation cis-trans du film. Ce pic centré à une température T_{max} bien définie indique une isomérisation totale. Au-delà de cette température, l'exotherme ne se manifeste plus indiquant par là qu'il est totalement isomérisé.

III-2-3- Cinétique d'isomérisation

En soumettant l'échantillon de polyacétylène à différentes vitesses de chauffe, il est donc possible d'accéder à l'énergie d'activation correspondant à la transformation exothermique réalisé [15]. Différents (PA) ont été utilisés. Nous rapportons les résultats des deux films du PAo :

(PA)₁(Film horizontal): préparé dans les conditions standards ($t_v = 45\text{min}$, $T_v = 20^\circ\text{C}$, $T_p = -78^\circ\text{C}$, $T_i(\text{OBU})_4 = 0,1\text{mol/dm}^3$, $\text{Al/Ti} = 4$, $\text{PAC} = 610\text{ Torr}$) à la surface du catalyseur.

(PA)₂(Film vertical): préparé dans les mêmes conditions mais sur la surface verticale du réacteur préalablement mouillée par la solution catalytique.

Les échantillons sont étudiés dans le domaine de température de 30 à 280°C et soumis respectivement à des vitesses de chauffe de 5, 10, 15, 20, 25, 50 et 100°C/min [16]. Nous relevons les températures correspondant au maximum du pic exotherme (T_{MAX}) de la réaction d'isomérisation. Les résultats sont portés dans les Tableaux III-7 et III-8 respectivement pour les deux films (PA)₁ et (PA)₂.

Vitesse de chauffe (HR)	ln(HR)	Tmax (K)	1/ $T_{\text{max}} * 10^3$
5	1,61	436,59	2,29
10	2,30	442,92	2,26
15	2,71	447,64	2,23
20	2,99	451,26	2,21
25	3,22	456,52	2,19
50	3,91	465,12	2,15
100	4,60	476,19	2,10

Tableau III-7 : Variation de T_{max} en fonction de la vitesse de chauffe pour le film (PA)₁

Vitesse de chauffe (HR)	ln(HR)	Tmax (K)	1/ $T_{\text{max}} * 10^3$
5	1,61	436,88	2,29
10	2,30	445,35	2,25
15	2,71	448,73	2,23
20	2,99	453,46	2,21
25	3,22	458,15	2,18
50	3,91	467,23	2,14
100	4,60	481,56	2,08

Tableau III- 8 : Variation de T_{max} en fonction de la vitesse de chauffe pour le film (PA)₂

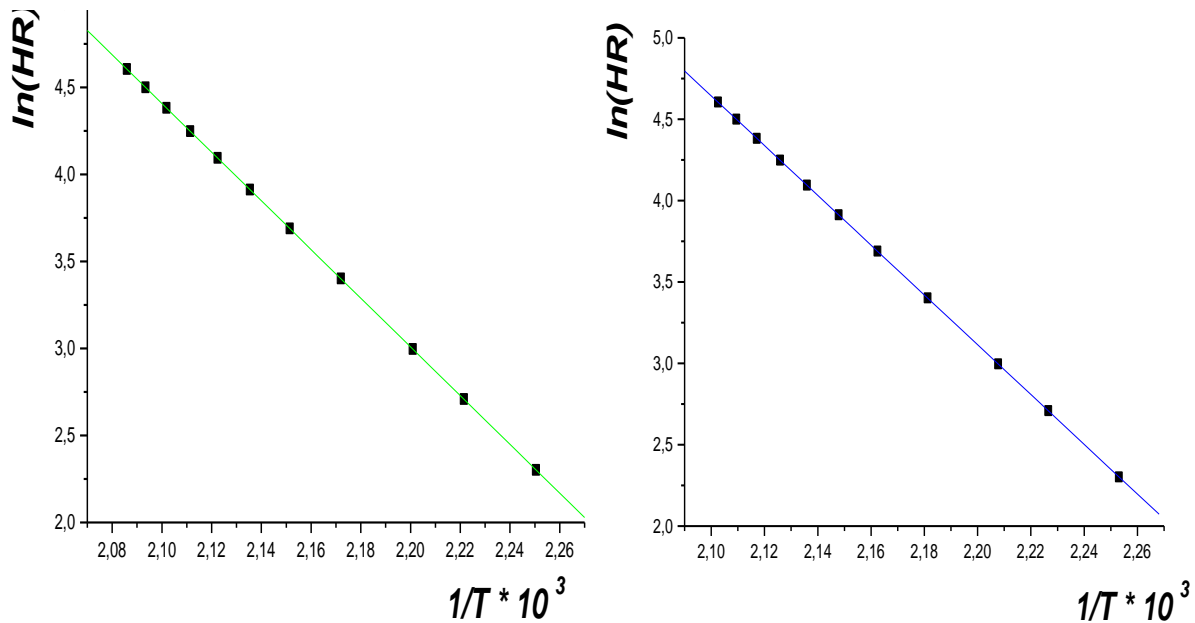


Figure III-1 : Variation de la température au maximum de l'exotherme en fonction de la vitesse de chauffe pour le film vertical et horizontal

La figure III-1 donnant les variations de $1/T$ en fonction de $\ln(HR)$ montre bien que les points relatifs aux deux échantillons se placent sur la même droite d'Arrhenius.

La pente (tangente α) des deux droites permet de déterminer pour la réaction d'isomérisation cis - trans l'énergie d'activation d'après la relation de KISSINGER [17] qui est sous la forme suivante :

$$A = HR \cdot E_{exp} (E/RT_{max})/RT_{max}^2 \quad (1)$$

de (1) on a :

$$\ln(HR) = (\ln(ART^2)/E_a) - (E_a/R)1/T \quad (2)$$

L'équation (2) est écrite sous la forme linéaire suivante $y = A + B X$

$$\text{et } \begin{cases} A = \frac{\ln(ART^2)}{E} \\ B = -E_a/R \end{cases} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{tang}(\alpha) &= \Delta[\ln(HR)]/\Delta[(1/T)] \\ &= [\ln(HR)_2] - [\ln(HR)_7]/[(1/T)_2 - (1/T)_7] \\ &= (2,30) - (4,60)/(2,25 - 2,10) \\ &= -(2,30)/(0,15) = -15,33 \end{aligned}$$

$$\text{tang}(\alpha) = -E_a/R = -(15,33) \Rightarrow E_a = R(15,33)$$

$$E_a = (1,98717)(15,33) \approx 30 \text{ Kcal/Mole}$$

où R est la constante des gaz = 1,98717 (cal/mole.K).

Connaissant l'énergie d'activation et T on peut calculer, pour les différentes vitesses de chauffe (HR), le facteur pré-exponentiel A en utilisant la relation (1).

HR (C°/min)	HR (C°/s)	A*10 ⁻¹² /s	
		(PA) ₁	(PA) ₂
5	0,0833	6,86	6,70
10	0,1666	8,14	6,68
15	0,2500	8,35	7,65
20	0,3333	8,27	7,03
25	0,4166	6,94	6,12
50	0,8333	7,25	6,21
100	1,6666	6,48	4,45

Tableau III-9 : Facteur pré-exponentiel A pour les deux films (PA₁ et PA₂)

Les résultats qui sont reportés dans le Tableau III-9 permettent de calculer respectivement pour :

$$(PA)_1 \rightarrow (FV) A = 7,47 \cdot 10^{12} /s$$

$$(PA)_2 \rightarrow (FH) A = 6,40 \cdot 10^{12} /s$$

Soit un facteur pré-exponentiel moyen :

$$A = (6,93 \pm 0,005) \cdot 10^{12} /s$$

III-2-4- Degré d'isomerisation

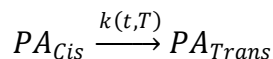
La constante de vitesse k de la réaction d'isomérisation, est calculée d'après la relation :

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Où A est le facteur pré exponentiel déjà calculé, E_a: est l'énergie d'activation et T est la température correspondant à l'évolution d'isomérisation du PA-Cis en PA-Trans.

Selon Sestak et Berggren [18], c'est l'évolution des centres actifs qui caractérise les trois étapes : initialisation (m), propagation (n) et annihilation (p) de la réaction d'isomérisation.

Généralement, la phase 2 (propagation) contrôle la vitesse et m= p =0.



$$(t = 0)C_0 \dots \dots \dots Tr_0$$

$$(t = t)(C_0 - X_{(t,T)}) \dots \dots \dots (Tr_0 + X_{(t,T)})$$

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

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

Chapitre III : Etude de l'optimisation des paramètres opératoire du PAo

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

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

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

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

En intégrant la fonction (*):

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

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

Pour $(t = 0)$ on a $(C^{te} = 0)$ (puisque $\alpha(0) = (X(0)/C(0) = 0)$)

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

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

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

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

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

$$dU/U^\beta = k dt \Rightarrow \int U^{-\beta} dU = - \int k dt$$

$$U^{-\beta+1}/(-\beta+1) = -k t + C^{te}$$

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

$$U^{-\beta+1}/(-\beta+1) - 1/(-\beta+1) = -k t$$

$$1/(-\beta+1) [U^{-\beta+1} - 1] = -k t$$

$$U = (1 - \alpha) \Rightarrow (1 - \alpha)^{-\beta+1} = (\beta - 1)k t$$

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

Pour $\beta = 2/3 \Rightarrow \alpha = 1 - [1 - (1/3)k t]^3$

Nous avons soumis pendant 5 min un échantillon de PA à différentes températures (30 à 150 °C) puis on a mesuré par DSC, l'enthalpie de l'exotherme restante.

Les résultats sont reportés dans le Tableau III-10

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

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

$$\% \alpha_{the} = 100[1 - [1 - (1/3)k t]^3] \text{ pour } \beta = 2/3$$

ΔH_0 : représente l'enthalpie de l'échantillon n'ayant pas subi l'isomérisation thermique

ΔH_X : l'enthalpie résultant d'un échantillon soumis à un effet de température.

A partir des résultats trouvés dans le Tableau III-10, on constate que la réaction d'isomérisation thermique *Cis-Trans* n'est pas d'ordre 1 ni d'aucun ordre simple.

Notons que pour : $T = 388^{\circ}\text{K}$ on trouve : $k = 8,7 \times 10^{-5} /\text{s}$, valeur voisine de celle déterminée par infrarouge : $k = 3,7 \times 10^{-5} /\text{s}$ à partir des résultats donnés par MONTANER et al [19].

	T	k	% α_{the}	% α_{the}	% α_{the}	% α_{the}	% α_{the}	% α_{the}	$-\Delta H$	% α_{exp}
PA	$^{\circ}\text{K}$	s^{-1}	$\beta=1$	$\beta=3/4$	$\beta=7/10$	$\beta=2/3$	$\beta=1/2$	$\beta=1/34$	cal/g	
standard	298	$4,02 \cdot 10^{-10}$	0	0	0	0	0	0	68,85	0
30°C/10min	323	$2,3 \cdot 10^{-8}$	0,0021	0,087	0,192	0,220	0,07	0,007	63,74	0,443
50°C/10min	343	$3,85 \cdot 10^{-7}$	0,0346	0,091	1,011	3,011	0,22	0,009	61,37	4,951
70°C/10min	363	$4,725 \cdot 10^{-6}$	0,4243	1,270	3,471	5,2703	1,85	0,122	58,72	6,247
90°C/10min	383	$4,45 \cdot 10^{-5}$	3,9258	5,951	12,95	15,952	2,66	1,86	52,34	18,58
110°C/10min	403	$3,63 \cdot 10^{-4}$	26,096	28,41	30,49	37,294	11,58	8,27	43,67	40,93
130°C/10min	423	$2,09 \cdot 10^{-3}$	84,756	88,81	90,52	94,810	59,33	50,88	13,43	90,72
150°C/10min	443	$1,10 \cdot 10^{-2}$	99,995	----	----	----	----	----	1,21	99,95

Tableau III-10 : Effet de la température sur le %Trans du PA formé

% α_{the} : % *Trans* déterminé théoriquement pour ($\beta=1$) et ($\beta=2/3$).

% α_{exp} : % *Trans* déterminé expérimentalement.

Nos résultats peuvent être comparés à ceux déjà trouvés. En ce qui concerne E_a , sa valeur est à rapprocher de ceux déterminées :

- Soit par infrarouge : $E_a = 17$ à 39 Kcal/mole selon ITO et al [20].
- Soit par l'étude de la résistivité : $E_a = 18$ Kcal/mole selon BERNIER et al [21].
- Soit enfin par RPE : $E_a = 30$ Kcal/mole

III-2-5- Conclusion

L'étude de la réaction d'isomérisation thermique du poly acétylène orienté non dopé par DSC a conduit aux résultats suivants:

- 1- Une énergie d'activation $E_a = 30$ Kcal/mole
- 2- Un facteur pré-exponentiel $A = 6,935 \times 10^{12} /\text{s}$
- 3- Une cinétique qui n'est pas du premier ordre ni d'aucun ordre simple (incompatibilité des valeurs de α_{the} ($\beta=1$ et $\beta=1/3$) avec α_{exp}).

4-L'isomérisation de la forme cis en trans se fait à la température de 150°C durant 10 minutes.

Bibliographie

[1]-J. C. W. Chien. Polyacetylene Chemistry, Physics and Material Science. Academic Press, New York (1984).

[2] - G. Natta, G. Mazzanti et P. Corradini. Atti-Accad. Naz. Lincei Rend. Sci. Fis. Nai. 25, 2 (1958).

[3] - Y. Yamashita, K. Shimamura, H. Kasahara, K. Monobe, Okayama University, Okayama 700 Japan

[4] - C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau et A. G. Mac Diarmid. Phys. Rev. Lett. 39, 1098 (1977).

[5] - Ref. [1], p. 205.

[6] - H. Shirakawa et S. Ikeda. Polym. J. 2, 231 (1971).

[7] - H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, C. K. Chiang et A. J. Heeger. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 578 (1977).

[8] - T. Ito, H. Shirakawa et S. Ikeda. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edn 12, II (1974).

[9] - M. Rolland, P. Bernier, S. Lefrant and M. Aldissi - Polymer 21(10) 1111-1112 (1980).

[10] - M. Ozaki, Y. Ikeda, T. Arahama. J. Polym. Lett. Ed. Vol 21 (1983)

[11] - K. Araya.

Labo. Hitachi, L.T.D Kokubungi, Tokyo 185, JAPAN (1986)

[12] - Ref. [1], pp. 60, 71.

[13] - Ref. [1], pp. 151, 160.

[14] - Z. Skanderi, A.Djebaili, Y. Bouzaher, M. Belloum, M.J.M. Abadie, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing -Volume 36, Issue 4 497-501 (2005)

[15] - Z. Skanderi, A.Djebaili, 5ème Colloque International des Sciences des Matériaux CISM 2005 – 17-19 Mai 2006 Liban Page 280

[16] - Z. Skanderi, A.Djebaili, Y. Bouzaher, M. Belloum, M.J.M. Abadie, Commission of the European Communities- European Materials Research Society, Symposia Proceedings 171- Symposium P: Filled and Nano-Composite-Polymer Materials- Strasbourg -April 2005- Pages 497-501

[17] - R.B. Prime "Thermal characterization of polymeric materials", Edited by E.A. Turi, Academic Press, New York (1981)

Chapitre III : Etude de l'optimisation des paramètres opératoire du PAo

[18] - J. Sestak and G.Berggren, *Thermochim Acta*, 3 (1971) 1

[19] - Montaner, A., Galtier, M., Benoit, C., Ald, M. *Solid State Commun*, 39 (1), 99-101(1981).

[20] - T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda,

[21] - Bernier, P., Linaya, C., Rolland, M., Aldi, M - *Polymer*21(1) 7-8 (1980).

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU PA_o PAR IRTF ET PAR SPECTROSCOPIE RAMAN MULTICANAL

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU PAo PAR IRTF ET PAR SPECTROSCOPIE RAMAN MULTICANAL

IV-1- Etude de l'isomérisation du PAo par la spectroscopie Raman multi canal

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau, porter à un niveau énergétique virtuel sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Dans le cadre de la spectrométrie Raman, on s'intéresse aux énergies de vibration et de rotation, très faibles, une puissante source lumineuse monochromatique de type laser, il remet ensuite une radiation qui est collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh. La radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans un nombre très limité de cas peuvent interagir avec la matière. Celle-ci absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi les radiations Stokes (ou anti-Stokes). La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors par comparaison de celles des photons incidents. Cette dernière ne correspond pas à un saut entre deux niveaux énergétiques et l'explication du phénomène Raman doit faire intervenir des niveaux énergétiques virtuels. Pourtant une molécule ne peut à priori absorber un photon pour passer à un état plus excité que si l'énergie de ce dernier correspond à l'écart entre le niveau énergétique actuel de la molécule et un autre niveau "permis". C'est le système de la quantification des niveaux d'énergie.

Or, ici, on observe que la molécule absorbe quand même une partie du rayonnement incident, juste ce qu'il faut pour sauter sur un niveau d'énergie possible. Du point de vue quantique, on peut l'expliquer en utilisant la relation d'incertitude de Heisenberg:

$$\Delta E \Delta t \geq h/2\pi$$

Comme le laps de temps pendant lequel la molécule s'approprie l'énergie nécessaire est très court, l'incertitude sur l'énergie est très grande. La molécule peut donc utiliser une partie de l'énergie incidente. Le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $\Delta E = h\nu$, où ΔE représente un saut énergétique entre deux

Chapitre IV: Etude de la réaction d'isomérisation du PAo par IRTF et par spectroscopie RAMAN multicanal
niveaux d'énergie permis (de rotation ou de vibration translation). Il est donc caractérisé par une fréquence plus faible (raies Stokes).

Le phénomène aboutissant à la formation des raies Anti-Stokes est similaire: lorsqu'une molécule est dans un état excité, ce qui est très peu probable, elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\nu = \Delta E$. Ce qui se traduit en terme spectral par l'apparition de raies symétriques à celles de Stokes (par rapport à celle de Rayleigh ie la longueur d'onde incidente). Leur amplitude est toutefois faible (inférieure à celle des raies Stokes notamment) car conformément à la loi de répartition de Boltzmann la probabilité de présence des états excités est très faible.

La spectroscopie Raman fournit en effet des informations de natures différentes. Elle permet de caractériser aussi bien l'ordre à courte, qu'à moyenne ou grande distance. Le spectre Raman d'un composé indique donc aussi bien le type de liaison d'un composé que sa structure cristalline.

Ses performances sont particulièrement remarquables. Il s'agit de la méthode spectroscopique dotée de la meilleure résolution (un micron) pour l'identification et la caractérisation de composés ou de phases. Sa capacité à identifier les systèmes amorphes est également inégalée.

IV-1-1- Introduction

L'effet d'un faisceau laser sur un échantillon du PA_{Cis} a deux avantages essentiels:

Le premier réside dans la simultanéité de l'isomérisation du PA_{Cis} et la diffusion RAMAN.

Le second réside aussi dans la simultanéité de l'observation du réactant soit PA_{Cis} et du produit réactionnel soit PA_{Trans} grâce à la spectrométrie multi canal (58). Une bande du PA_{Cis} et une bande du PA_{Trans} parfaitement séparées, sont simultanément dispersées sur une barrette de 512 diodes (soit canaux). La puissance du laser ($P(\lambda)$, mW) utilisée est équivalente à la température T de l'isotherme (i) d'isomérisation.

L'effet thermique du laser sur le PA relève essentiellement de l'agitation thermique des molécules excitées par l'absorption d'un photon (λ). Les centres d'agitation thermique, où l'énergie dépasse l'énergie d'activation de l'isomérisation (soit "centres actifs"), donnent naissance aux transformations chimiques. La sociologie moléculaire et la chronologie des événements peuvent être résumées de la manière suivante :Les

photons mon-énergétiques du laser, absorbés à l'instant t par l'échantillon, rencontrent deux classes de population moléculaire. Chaque classe est composée de molécule PA_{Cis} et PA_{Trans} . Une classe produira la diffusion simultanée Raman, l'autre classe produira, en temps \hat{t} différé ($\hat{t} > t$), l'agitation thermique et la réaction chimique [1-2].

IV-1-2- Bases théoriques, modèles, hypothèses

Le diamètre de la tâche du laser sur la surface S du film PA ne dépend pas de la puissance utilisée. Admettons, que la densité du film sous la surface du laser peut être considérée en tant que constante : soit N_0 molécules / s. Cette valeur ne dépend ni de l'expérience (i), ni du temps t , ni de la température $T(P^{(i)})$.

Par contre, parmi les N_0 molécules, il y aura N_{Cis} molécules du PA_{Cis} et N_{Trans} molécules du PA_{Trans} . Leur nombre, lui, évolue avec le temps et la température. Admettons aussi, que seule la fraction des molécules diffusantes, $N^{(i)}$, peut être saisie par la méthode d'observation (soit diffusion Raman) appliquée. On peut écrire :

$$N_0 \geq N^{(i)} = N_{Cis}(t_j, T^{(i)}) + N_{Trans}(t_j, T^{(i)}) \quad (1)$$

Admettons, que l'intégrale de la diffusion, relative à une vibration fondamentale (par exemple le mode $\gamma_{Cis}(\delta(CH))(a_g)$ ou $\gamma_{Trans}(\delta(CH))(a_g)$, désignée $f_{Cis}(t_j, T^{(i)})$ et $f_{Trans}(t_j, T^{(i)})$, est proportionnelle aux nombres de molécules diffusantes :

$$N_{Cis}(t_j, T^{(i)}) = f_c f_{Cis}(t_j, T^{(i)}) \text{ et } N_{Trans}(t_j, T^{(i)}) = f_c f_{Trans}(t_j, T^{(i)}) \quad (2)$$

En combinant (1) et (2) on peut écrire:

$$f_{Cis}(t_j, T^{(i)}) = N^{(i)}/f_c - (f_T/f_c) f_{Trans}(t_j, T^{(i)}) = a^{(i)} + b f_{Trans}(t_j, T^{(i)}) \quad (3)$$

L'équation (3) représente un ensemble de droites parallèles, à pentes négatives ($b = -f_T/f_c$ avec f_T et $f_c > 0$). On obtient a et b de manière optimum à partir de l'ensemble d'isothermes par régression multilinéaire, en définissant la fonction d'erreur φ comme suit :

$$\varphi = \varphi(b, a^{(1)}, a^{(2)}, a^{(3)}, \dots, a^{(5)}) = \sum_{(i)} \sum_{j=1}^n [f_{Cis j}^{(i)} - a^{(i)} - b f_{Trans j}^{(i)}]^2 \quad (4)$$

La solution optimum du problème, soit $\varphi \approx \text{Minimum}$. On a donc le système d'équations normales:

$$1- \partial\varphi/\partial a^{(i)} = 0 \Rightarrow - (2) \{ \sum_{(i)} [\sum_{(j)} (f_{Cis j}^{(i)} - a^{(i)} - b f_{Trans j}^{(i)})] \} = 0 \quad (5)$$

$$\Rightarrow \sum_{(i)} \sum_{(j)} f_{Cis j}^{(i)} = b \sum n^{(i)} f_{Trans j} + \sum_{(i)} a^{(i)} \sum_{(i)} f_{Cis j}$$

$$2- \partial\varphi/\partial b = 0 \Rightarrow - (2) \{ \sum_{(i)} [\sum_{(j)} (\int_{Cis\ j}^{(i)} - a^{(i)} - b \int_{Trans\ j}^{(i)}) \int_{Trans\ j}^{(i)}] \} = 0 \quad (6)$$

$$\Rightarrow \sum_{(i)} \sum_{(j)} \int_{Cis\ j}^{(i)} = \sum_{(i)} a^{(i)} \int_{Trans\ j}^{(i)} + b \sum_{(i)} n^{(i)} \sum_{(j)} [\int_{Trans\ j}^{(i)}]^2$$

Où $n^{(i)}$ numérote les points totaux pour $n^{ième}$ expérience et (i) le nombre d'expériences (isothermes), et j: numérote les points à l'intérieure d'une expérience soit sous forme de la matrice.

La connaissance du facteur f_T/f_C permet à n'importe quel temps et n'importe quelle température, de déterminer le taux isomériques du PA, en mesurant la paire des bandes *Cis* à 1248cm^{-1} et *Trans* à 1110cm^{-1} [3]

$$\Rightarrow \%Trans(t_j, T^{(i)}) / \%Cis(t_j, T^{(i)}) = N_{Trans}(t_j, T^{(i)}) / N_{Cis}(t_j, T^{(i)})$$

$$= (f_T/f_C) \int_{Trans}(t_j, T^{(i)}) / \int_{Cis}(t_j, T^{(i)}) = R_{TC}(t_j, T^{(i)}) = R_{TCj} \quad (7)$$

Pour chaque t_j et $T^{(i)}$ on a aussi (par convention de normalisation):

$$\%Cis(t_j, T^{(i)}) + \%Trans(t_j, T^{(i)}) = 100 \quad (8)$$

IV-1-3- Description de nos expériences

L'arrangement expérimental de notre échantillon permet d'enregistrer plusieurs isothermes avec le même échantillon : la surface du film, transformée chimiquement par l'impact du faisceau laser, ne représente qu'une petite fraction (soit $1 / 2,56 * 10^4 = (8000 / 50)^2 A^\circ$) de la surface disponible de l'échantillon (figure IV-1).

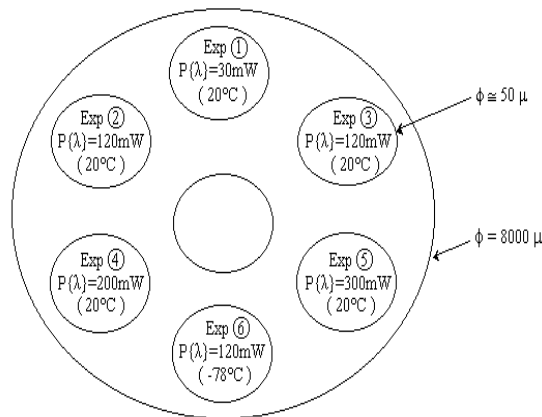


Figure IV-1 : Isomérisation du PA_{Cis} sous l'impact d'un faisceau laser observé par rétrodiffusion Raman

Nous avons enregistré 6 isothermes (I) : pour les cinq premières, la température du cryostat était égale à la température ambiante ($\approx 25^\circ\text{C}$), pour la sixième(6) le cryostat

avec l'échantillon a été maintenu à la température proche de celle de l'Azote (soit -196°C).

Nous avons caractérisé les différentes isothermes par la puissance du laser appliquée ($P^{(i)}(\lambda)$, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$). Les données expérimentales appliquées aux différentes isothermes (i) = (1-6) sont données dans le Tableau IV-1

Isotherme expérience(i)	Puissance (nm)	Irradiation (w / m^2)	E_{xo} du champ Electrique(V/m)
(1)	30	$1,53*10^7$	$107,3 *10^3$
(2), (3), (6)	120	$6,11*10^7$	$214,6 *10^3$
(4)	200	$10,18*10^7$	$277,0 *10^3$
(5)	300	$15,28*10^7$	$399,3 *10^3$

Tableau IV-1 : Isomérisation du PA_{Cis} sous l'impact d'un faisceau laser observé par retro diffusion Raman multi canal [4]

Par comparaison, notons, que l'Irradiation solaire moyenne de la surface de la terre est de 10^3 soit 10^4 à 10^5 fois plus faible que celles avec lesquelles nous agissons sur l'échantillon (PA). Le champ électrique, crée au niveau du film, est de 100 à 300 Volt par un mm de distance, soit 100 à 300 fois plus grand que celui dû à l'éclairage solaire de la terre. Le laser est continu, mais il est appliqué sous un mode pulsé (Figure IV-2). La température de l'isomérisation est fluctuante: ce que nous désignerons en tant que $T^{(i)} = T(P^{(i)})$ est une température moyenne, schématisée sur la figure par T^i .

Le temps est mesuré seconde par seconde au rythme des expositions (1s) suivies par des obscurités (1s). Après dix cycles de 2s alors que l'échantillon réside à l'obscurité, nous procédons à l'enregistrement d'un spectre j (j=1,.....,10,.....) (voir Figure IV-3) qui représente la valeur moyenne de dix spectres. La dispersion observée comporte un facteur non-statistique, dont l'origine est l'isomérisation, induisant l'évolution du spectre en fonction du temps et de la température. La détection multicanal permet d'observer simultanément l'évolution de deux (ou de plusieurs) bandes situées dans la région spectrale entre 1000 et 1400 cm^{-1} , comportant la bande $\gamma_{Trans}(\delta(CH))(a_g)$ à 1110 cm^{-1} et $\gamma_{Cis}(\delta(CH))(a_g)$ à 1248 cm^{-1} . [3]

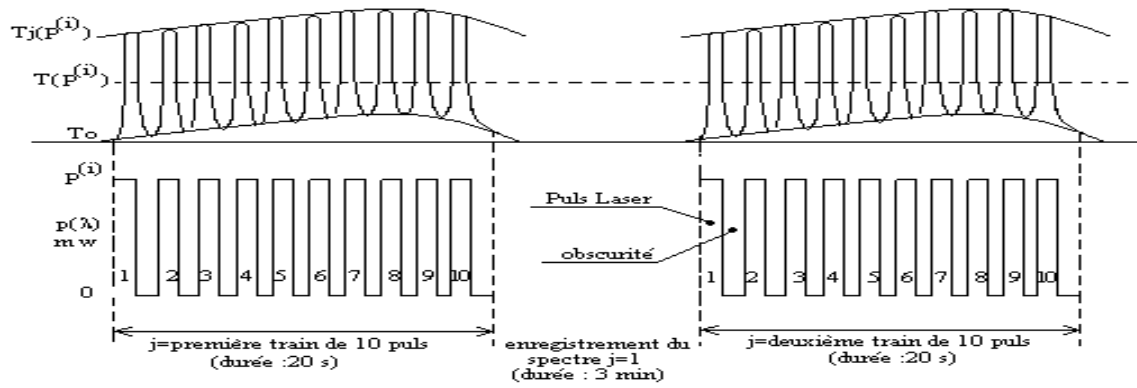


Figure IV-2 : Diagramme représentant l'évolution de la température de la portion de l'échantillon sous une tache de laser pulsé en fonction du temps

$P^{(i)}(\lambda)$: puissance du laser, agissant sur la tache (i). T_0 : température du cryostat.

$T_j(P^{(i)})$: température de la tache I au cours du $j^{\text{ème}}$ pulls $T(P^{(i)})$: température de l'isotherme.

IV-1-4- Résultats expérimentaux, leur réduction et exploitation

Chaque isotherme $T(P^{(i)})$ est représentée par 10 à 15 spectres, un spectre (j) toutes les 20 secondes. Chaque spectre est constitué d'une paire des bandes (figure IV-3) caractérisant le $(PA)_{Cis}$ à 1248cm^{-1} et $(PA)_{Trans}$ à 1110cm^{-1} .

A l'aide d'un programme de calcul, on a déterminé pour chaque bande une ligne de base (une droite); on a fait ensuite la soustraction de cette dernière des valeurs d'intensités point par point. Cette séquence d'opération (c.-à-d. définir une ligne de base, soustraction, intégration) et répétée sur chaque bande deux fois pour encadrer la vraie valeur. Cette dernière est ensuite obtenue suivant la formule :

$$f_{Cis}(t_j, T^{(i)}) = \left(\int_{Cis}^{super} + \int_{Cis}^{infer} \right) / 2 \quad (9)$$

A partir de chaque paire des bandes (Figure IV-3) on calcule le rapport :

$$\int_{Trans j}^{(i)} / \int_{Cis j}^{(i)} \quad (10)$$

La Figure IV-3 représente l'équation (20) pour l'ensemble de paires des intégrales $(\int_{Cis j}^{(i)}, \int_{Trans j}^{(i)})$ et pour $(i) = 1, 2, \dots, 5$.

On observe qu'il ya une droite pour une valeur de $P^{(i)}$. L'analyse des points expérimentaux de la Figure IV-3 a conduit aux valeurs optimums $f_T/f_C = 0,157$ et aux valeurs $N^{(i)}/f_C$ (Tableau IV-2). La valeur 0,157 est utilisée dans le calcul des R_{TC} .

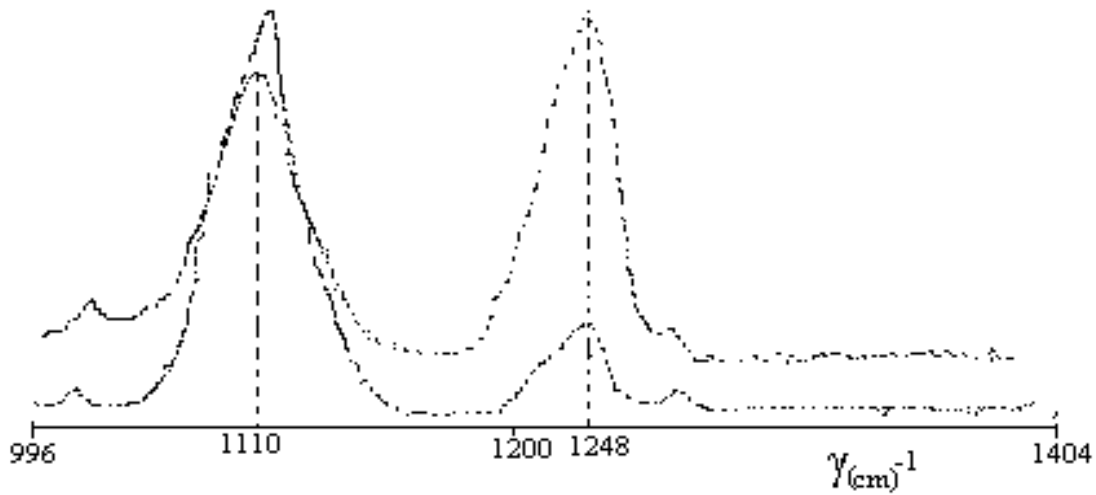


Figure IV-3 : Spectres typiques de diffusion spontanée Stokes du PA; réalisées à l'aide d'un spectromètre multicanal, OMARS 89. λ (Excitatrice) = 514,53 nm

Le pic à 1248 cm^{-1} correspond à la bande du PA_{cis} , et à 1110 cm^{-1} correspond à la bande du PA_{Trans}

Expérience (i)	(1)	(2) + (3)	(4)	(5)
$P^{(i)}(\text{mw})$	30	120	200	300
$N^{(i)}/f_c$	3481,5	6079,2	10727,7	12603,2

Tableau IV-2 : Calcul des valeurs de $N^{(i)}/f_c$ par régression multilinéaire

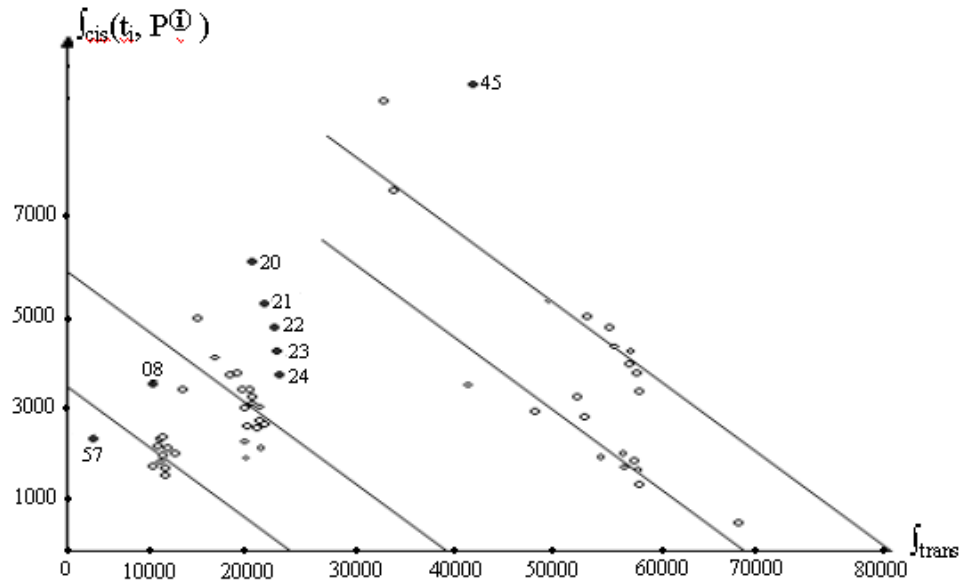


Figure IV-4 : Tracé de l'ensemble des $I_{\text{cis}}(t_j, T^{(i)})$ en fonction des $I_{\text{Trans}}(t_j, T^{(i)})$

Les quatre droites parallèles, traversant les nuages des points relatifs aux quatre puissances du laser $P^{(i)}(\lambda)$ (soit 30 mw pour (1); 120mw pour (2) et (3) ; 200mw pour (4) et 300mw pour(5)) sont obtenues selon les équations (3) et (4). La pente commune $= -f_T/f_C = -0,157$; $N^{(1)}/f_C = 3481,5$; $N^{(2)}/f_C = 6079,2$; $N^{(3)}/f_C = N^{(2)}$; $N^{(4)}/f_C = 10727,7$; $N^{(5)}/f_C = 12603,2$.

IV-1-5- Estimation de la température $T^{(i)}$ de l'isotherme à partir de $P^{(i)}(\lambda)$

IV-1-5-1- Méthode directe

Elle consiste dans l'intégration numérique de l'équation de propagation de la température (ou de la chaleur) :

$$T(x, y, z ; t) = 1/a^2 \nu T / \nu t \quad (11)$$

$$\text{où } T = T(x, y, z ; t) \quad (12)$$

$$a^2 = k/(c\sigma) \quad (13)$$

Ou a est l'opérateur de Laplace ; x, y, z sont les coordonnées internes spatiales du film ; k est le coefficient de conductivité thermique du PA, c est sa capacité calorifique et σ sa densité. L'échantillon, dont nous connaissons la géométrie, est supposé homogène et isotrope [6].

La chaleur est apportée par le laser de radiance $P(\text{wm}^{-2})$. On doit connaître les coefficients d'absorption des matériaux (échantillon, fenêtres, métaux...) , la longueur d'onde λ , la géométrie, les masses et la température du cryostat.

IV-1-5-2- Méthode indirecte

Selon Arrhenius, la constante de vitesse d'une réaction du premier ordre s'exprime en fonction de la température comme suit:

$$k(T) = A \text{Exp}^{-E_a/RT} \quad (14)$$

Dans le but d'accéder aux valeurs A et E_a , nous avons repris l'ensemble des données quantitatives publiées sous forme des isothermes de l'isomérisation du PAo [3].

$P^{(1)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_1 = \ln(R_{TC} + 1)$	$k^{(1)}(T)$
$P^{(1)}(\lambda) = 30\text{mw}$ et $n = 1$	20	0.33698	0.003
	40	0.383323	
	60	0.378785	
	80	0.437059	
	100	0.48684	
	120	0.47641	
	140	0.454249	
	160	0.502124	
	180	0.441275	
	200	0.537025	

Tableau IV-3 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(1)(\lambda)=30\text{mw}$, $n=1$

$P^{(2)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_1 = \ln(R_{TC} + 1)$	$k^{(2)}(T)$
$P^{(2)}(\lambda) = 120\text{mw}$ et $n = 1$	20	0.43040	0.0048
	40	0.532892	
	60	0.584130	
	80	0.619357	
	100	0.703771	
	120	0.645877	
	140	0.694616	
	160	0.780164	
	180	0.782071	
	200	0.742496	
	220	0.778444	

Tableau IV-4 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(2)(\lambda)=120\text{mw}$, $n=1$

$P^{(l)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_1 = \ln(R_{TC} + 1)$	$k^{(3)}(T)$
$P^{(3)}(\lambda) = 120\text{mw}$ et $n = 1$	20	0.448705	0.0041
	40	0.56091	
	60	0.647259	
	80	0.690013	
	100	0.730842	
	120	0.78886	
	140	0.712153	
	160	0.874512	
	180	0.815081	
	200	0.998218	
	220	0.897715	
	240	0.873106	
	260	0.892513	
	280	0.904256	

Tableau IV-5 : Constante de vitesse d'isomérisation du PA pour $P(3)(\lambda)=120\text{ mw}$, $n=1$

$P^{(l)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_1 = \ln(R_{TC} + 1)$	$k^{(4)}(T)$
$P^{(4)}(\lambda) = 200\text{mw}$ et $n = 1$	0	0	0.01884
	20	0.612435	
	40	1.137847	
	60	1.368983	
	80	1.327775	
	100	1.444450	
	120	1.719161	
	140	1.706282	
	160	1.716823	
	180	1.861938	
	200	1.797208	
	220	2.093095	
	250	1.90040	

Tableau IV-6 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(4)(\lambda)=200\text{mw}$, $n=1$

Chapitre IV: Etude de la réaction d'isomérisation du PAo par IRTF et par spectroscopie
RAMAN multicanal

$P^{(i)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_1 = \ln(R_{TC} + 1)$	$k^{(5)}(T)$
$P^{(5)}(\lambda) = 300\text{mw}$ et $n = 1$	20	0.196459	0.03288
	40	0.606665	
	60	0.941749	
	80	1.016445	
	100	1.064344	
	120	1.118433	
	140	1.175903	
	160	1.214756	
	180	1.238976	
	200	1.363313	

Tableau IV-7 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(5)(\lambda)=300\text{mw}$, $n=1$

$P^{(i)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_{2/3} = 1/(R_{TC}+1)^{1/3}$	$k^{(1)}(T) \cdot 10^{+3}$
$P^{(1)}(\lambda) = 30 \text{ mw}$ et $n = 2/3$	20	0.8947	2.7793
	40	0.8811	
	60	0.8825	
	80	0.8656	
	100	0.8514	
	120	0.8544	
	140	0.8608	
	160	0.8473	
	180	0.8644	
	200	0.8376	

Tableau IV-8 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo pour $P(1)(\lambda)=30\text{mw}$, $n=2/3$

$$F_{2/3} (t, P^{(1)}(\lambda)) = 1/(R_{TC} + 1)^{1/3} = (C_0/100)^{1/3} - 1/3 \left(\frac{C_0}{100} \right)^{1/3} \frac{1}{k(T)t} \quad (15)$$

Après la régression linéaire de l'équation on aura :

$$B_1 = -0,000876514 = -1/3 (C_0/100)^{1/3} k(T^{(i)}) \quad (16)$$

si on prend $C_0 = 88\% \Rightarrow k(T^{(1)}) = 0,0027798$

$P^{(i)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_{2/3} = 1/(R_{TC}+1)^{1/3}$	$k^{(2)}(T)*10^3$
$P^{(2)}(\lambda) = 120 \text{ mw}$ et $n = 2/3$	20	0.8675	4.3496
	40	0.8387	
	60	0.8246	
	80	0.8151	
	100	0.7927	
	120	0.8080	
	140	0.7951	
	160	0.7730	
	180	0.7725	
	200	0.7826	

Tableau IV-9 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo ($P^{(2)}(\lambda)=120\text{mw}$, $n=2/3$)

$$B_1 = -0,00137 = -1/3 (C_0/100)^{1/3} k(T^{(2)}) \Rightarrow k(T^{(i)}) = 0,0043496 \quad (17)$$

$P^{(i)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_{2/3} = 1/(R_{TC}+1)^{1/3}$	$k^{(3)}(T)*10^{+3}$
$P^{(3)}(\lambda) = 120 \text{ mw}$ et $n = 2/3$	20	0.7930	3.7661
	40	0.8310	
	60	0.8076	
	80	0.7963	
	100	0.7857	
	120	0.7905	
	140	0.7707	
	160	0.7493	
	180	0.7641	
	200	0.7193	
	220	0.7436	
	240	0.7496	
	260	0.7448	
	280	0.7420	

Tableau IV-10 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo ($P^{(3)}(\lambda)=120\text{mw}$, $n=2/3$)

$P^{(i)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_{2/3} = 1/(R_{TC}+1)^{1/3}$	$k^{(i)}(T)*10^{+3}$
$P^{(4)}(\lambda) = 200$ mw et $n = 2/3$	20	0.8170	15.077
	40	0.6869	
	60	0.6365	
	80	0.6452	
	100	0.6208	
	120	0.5670	
	140	0.5694	
	160	0.5674	
	180	0.5409	
	200	0.5526	
	220	0.5012	
	250	0.5341	

Tableau IV-11 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo ($P(4)(\lambda)=200$ mw, $n=2/3$)

$P^{(i)}(\lambda)$ et ordre de réaction, n	t(s)	$F_{2/3} = 1/(R_{TC}+1)^{1/3}$	$k^{(i)}(T)*10^{+3}$
$P^{(5)}(\lambda) = 300$ mw et $n = 2/3$	20	0.9372	28.479
	40	0.8185	
	60	0.7328	
	80	0.7150	
	100	0.7038	
	120	0.6913	
	140	0.6783	
	160	0.6697	
	180	0.6644	
	200	0.6376	

Tableau IV-12 : Constante de vitesse d'isomérisation du PAo ($P(5)(\lambda)=300$ mw, $n=2/3$)

Les résultats des constantes de vitesse $k^{(i)}(T)$ sont donnés dans le Tableau IV-13.

Expéri- ence(i)	Para- mètre (k) =s ⁻¹	Polynôme (en t) de degré 3								P(λ) (mW)
		Ordre	Ordre	Ordre	Ordre	Ordre de la réaction, n				
		1	3/4	7/10	2/3	3/5	5/12	1/2	1/4	
(1)	10 ^{3*k(T)}	3.0	2.97	2.89	2.85	2.80	2.72	2.65	2.53	30
	10 ^{4*Δ²}	5037	1274	2079	2526	2618	2683	2725.	2784	
(2)	10 ^{3*k(T)}	4.80	4.73	4.51	4.35	4.28	4.17	4.10	4.06	120
	10 ^{4*Δ²}	2056	1282	978.5	858	1359	2017	2294	2468	
(3)	10 ^{3*k(T)}	4.1	4.19	4.28	4.34	4.21	4.02	3.83	3.71	120
	10 ^{4*Δ²}	3727	3015	2756	2357	2204	2135	206.2	1592.	
(4)	10 ^{3*k(T)}	18.84	17.60	16.23	14.92	13.88	13.65	13.06	12.78	200
	10 ^{4*Δ²}	2111	2858	3519.	4200	3784	2496.	2077	1519.	
(5)	10 ^{3*k(T)}	32.88	30.65	29.28	28.17	27.72	26.99	26.52	25.65	300
	10 ^{4*Δ²}	3393.	4119	4916	5257.	6128	6885	7429	7582	

Tableau IV-13 : Constantes de vitesse k(T) et le paramètre Δj en fonction de P(i) [9]

La constante de vitesse résultante k(P) est donnée par la relation suivante :

$$k(P^{(i)}) = \sum_j p_j k_j(P^{(i)}) / \sum_j p_j \quad (18)$$

Connaissant l'énergie d'activation E_a et les valeurs du facteur pré-exponentiel A on peut calculer, pour les différentes valeurs des constantes de vitesses $k^{(i)}(T)$, les températures $T(k)$ équivalentes à chaque valeur de $P^{(i)}(\lambda)$ en utilisant la relation suivante :

$$T(k) = E_a / (R \ln(A/k(T))) \quad (19)$$

Les résultats sont reportés dans le Tableau IV-14 et permettent de calculer les valeurs de k(P) qui sont les moyennes statistiquement pondérées.

L'expression logarithmique de la constante de vitesse k est :

$$\ln k(P^{(i)}) = \ln A - (E_a/R) (1/T^{(i)}) \quad (20)$$

Cette équation est écrite sous forme linéaire:

$\ln k(P^{(i)}) = a + b(1/T)$ ou a et b sont déterminés par régression linéaire

* Pour $n = 3/4$, $P^{(1)}(\lambda) = 30$ et $t \in [0, 220]$

$$F_{3/4}(t, P^{(1)}(\lambda)) = 4/(R_{TC} + 1)^{1/4} = 4(C_0/100)^{1/4} - (C_0/100)^{1/4} k(T) \quad (21)$$

t (s)	$R_{TC}(t, P^{(1)}(\lambda))$	$F_{3/4} = 4/(R_{TC} + 1)^{1/4}$	$k^{(1)}(T) \cdot 10^3$
20	0.40072	3.1066	2.823
40	0.467152	3.0005	
60	0.46051	3.0107	
80	0.548148	2.8820	
100	0.627716	2.7757	
120	0.610827	2.7975	
140	0.574990	2.8451	
160	0.652227	2.7447	
180	0.554689	2.8729	
200	0.710911	2.6738	
220	0.624166	2.7802	

Tableau IV-14 : Valeurs de la fonction $F_{3/4}$ avec $P(1) (\lambda)=30$ et $t \in [0,220]$

* Pour $n = 3/4, P^{(2)}(\lambda) = 120$ et $t \in [0, 220]$

$$F_{3/4}(t, P^{(2)}(\lambda)) = 4/(R_{TC} + 1)^{1/4} = 4(C_0/100)^{1/4} - (C_0/100)^{1/4}k(T) \quad (22)$$

t (s)	$R_{TC}(t, P^{(2)}(\lambda))$	$F_{3/4} = 4/(R_{TC} + 1)^{1/4}$	$k^{(2)}(T) \cdot 10^3$
20	0.53875	3.5919	4,45
40	0.703855	3.5010	
60	0.793430	3.4565	
80	0.857734	3.4262	
100	1.02136	3.3546	
120	1.907659	3.4035	
140	1.002941	3.3623	
160	1.181832	3.2912	
180	1.185996	3.2896	
200	1.101174	3.3223	
220	1.178082	3.2925	

Tableau IV-15 : Valeurs de la fonction $F_{3/4}$ avec $P(2) (\lambda) =120$ et $t \in [0,220]$

* Pour $n = 3/4, P^{(3)}(\lambda) = 120$ et $t \in [0, 280]$

$$F_{3/4}(t, P^{(3)}(\lambda)) = 4/(R_{TC} + 1)^{1/4} = 4(C_0/100)^{1/4} - (C_0/100)^{1/4}k(T) \quad (23)$$

t (s)	$R_{TC}(t, P^{(3)}(\lambda))$	$F_{3/4} = 4/(R_{TC} + 1)^{1/4}$	$k^{(3)}(T) \cdot 10^3$
20	0.566283	3.5755	3.8404
40	0.752268	3.4766	
60	0.910297	3.4023	
80	0.993742	3.3662	
100	1.076829	3.3320	
120	1.038375	3.3476	
140	1.200907	3.2840	
160	1.397705	3.2144	
180	1.25936	3.2625	
200	1.713442	3.1165	
220	1.453989	3.1958	
240	1.394338	3.2156	
260	1.441259	3.2000	
280	1.470093	3.1906	

Tableau IV-16 : Valeurs de la fonction F3/4 avec $P(3)(\lambda)=120$ et $t \in [0,280]$

$k_{2/3}$	$F_{2/3}$	$k_{7/10}$	$F_{7/10}$	$k_{3/4}$	$F_{3/4}$	k_1	F_1	R_{TCJ}	t (s)	$P^{(1)}$ mW
3.13 *10⁻³	2.681	8.34 *10⁻³	0.899	2.84 *10⁻³	3.660	3.0 *10⁻³	0.336	0.426	20	30
	2.640		0.886		3.616		0.383	0.497	40	
	2.644		0.887		3.620		0.378	0.490	60	
	2.593		0.871		3.566		0.437	0.583	80	
	2.551		0.858		3.520		0.487	0.668	100	
	2.559		0.861		3.529		0.476	0.650	120	
	2.579		0.867		3.550		0.455	0.611	140	
	2.538		0.854		3.506		0.502	0.694	160	
	2.590		0.870		3.562		0.441	0.590	180	
	2.509		0.844		3.475		0.537	0.756	200	
2.552	0.858	3.522	0.485	0.664	220					

Tableau IV-17 : Isotherme (1) -8 représentations $P(1)(\lambda) = 30$ mw

$k_{1/4}$	$F_{1/4}$	$k_{1/2}$	$F_{1/2}$	$k_{3/5}$	$F_{3/5}$	$k_{7/12}$	$F_{7/12}$	R_{TCJ}	t (s)	$P^{(1)}$ mW
2.43 $\cdot 10^{-3}$	0.766	2.65 $\cdot 10^{-3}$	1.690	2.75 $\cdot 10^{-3}$	0.868	1.76 $\cdot 10^{-3}$	0.726	0.426	20	30
	0.739		1.651		0.851		0.698	0.497	40	
	0.741		1.655		0.853		0.698	0.490	60	
	0.708		1.608		0.832		0.661	0.583	80	
	0.681		1.669		0.815		0.631	0.668	100	
	0.687		1.576		0.818		0.637	0.650	120	
	0.699		1.594		0.826		0.651	0.612	140	
	0.673		1.556		0.810		0.622	0.694	160	
	0.706		1.604		0.831		0.659	0.590	180	
	0.655		1.529		0.798		0.602	0.756	200	
	0.682		1.570		0.816		0.632	0.664	220	

Tableau IV-18 : Isotherme (1) - 8 représentations $P(1) (\lambda) = 30$ mw

$k_{2/3}$	$F_{2/3}$	$k_{7/10}$	$F_{7/10}$	$k_{3/4}$	$F_{3/4}$	k_1	F_1	R_{TCJ}	t (s)	$P^{(1)}$ (mW)
4.82 $\cdot 10^{-3}$	2.599 2.512 2.469 2.428 2.370 2.419 2.380 2.313 2.312 2.343 2.315	1.3 $\cdot 10^{-3}$	0.873	4.64 $\cdot 10^{-3}$	3.572	5.15 $\cdot 10^{-3}$	0.430	0.572	0	120
			0.846		3.478		0.532	0.749	20	
			0.832		3.432		0.584	0.844	40	
			0.823		3.401		0.634	0.913	60	
			0.802		3.328		0.703	1.087	80	
			0.816		3.378		0.645	0.966	100	
			0.804		3.336		0.694	1.067	120	
			0.783		3.263		0.780	1.257	140	
			0.783		3.262		0.782	1.262	160	
			0.792		3.295		0.742	1.172	180	
			0.784		3.780		0.778	1.253	200	
									220	

Tableau IV-19 : Isotherme (2) -8 représentations $P(2) (\lambda) = 120$ mw

$k_{1/4}$	$F_{1/4}$	$k_{1/2}$	$F_{1/2}$	$k_{3/5}$	$F_{3/5}$	$k_{7/12}$	$F_{7/12}$	R_{TCJ}	t (s)	$P^{(1)}$ mW)
$3.79 \cdot 10^{-3}$	0.893	$4.10 \cdot 10^{-3}$	1.713	$4.30 \cdot 10^{-3}$	0.834	$2.24 \cdot 10^{-3}$	0.665	0.426	0	120
	0.870		1.532		0.800		0.605	0.497	20	
	0.858		1.494		0.783		0.576	0.490	40	
	0.850		1.457		0.771		0.558	0.583	60	
	0.832		1.407		0.745		0.516	0.668	80	
	0.844		1.448		0.763		0.544	0.650	100	
	0.834		1.393		0.748		0.520	0.612	120	
	0.816		1.354		0.722		0.480	0.694	140	
	0.815		1.353		0.721		0.481	0.590	160	
	0.824		1.380		0.733		0.498	0.756	180	
	0.816		1.355		0.722		0.481	0.664	200	
									220	

Tableau IV-20 : Isotherme (2)-8 représentations P(2) (λ) = 120 mw

$k_{2/3}$	$F_{2/3}$	$k_{7/10}$	$F_{7/10}$	$k_{3/4}$	$F_{3/4}$	k_1	F_1	R_{TCJ}	t (s)	$P^{(1)}$ mW
$16.73 \cdot 10^{-3}$	2.446	$6.07 \cdot 10^{-3}$	0.825	$17.09 \cdot 10^{-3}$	3.407	$18.82 \cdot 10^{-3}$	0.612	0.899	0	200
	2.053		0.702		2.978		1.137	2.256	20	
	1.901		0.654		2.808		1.368	3.119	40	
	1.927		0.662		2.837		1.327	2.950	60	
	1.854		0.639		2.754		1.444	3.447	80	
	1.673		0.588		2.569		1.718	4.873	100	
	1.680		0.590		2.578		1.706	4.797	120	
	1.693		0.588		2.571		1.716	4.859	140	
	1.613		0.563		2.478		1.861	5.784	160	
	1.648		0.574		2.519		1.796	5.355	180	
	1.494		0.525		2.338		2.092	7.565	200	
	1.593		0.556		2.454		1.900	6.053	220	
									250	

Tableau IV-21 : Isotherme (3)-8 représentations P(3) (λ) = 200 mw

$k_{1/4}$	$F_{1/4}$	$k_{1/2}$	$F_{1/2}$	$k_{3/5}$	$F_{3/5}$	$k_{7/12}$	$F_{7/12}$	R_{TCJ}	t (s)	$P^{(1)}$ mW
11.18 *10⁻³	0.618	13.60 *10⁻³	1.473	14.74 *10⁻³	0.774	08.06 *10⁻³	0.561	0.426	0	200
	0.413		1.133		0.624		0.346	0.497	20	
	0.346		1.009		0.568		0.280	0.490	40	
	0.357		1.030		0.577		0.290	0.583	60	
	0.327		0.972		0.550		0.261	0.668	80	
	0.265		0.847		0.493		0.203	0.650	100	
	0.268		0.852		0.495		0.206	0.612	120	
	0.265		0.848		0.493		0.204	0.694	140	
	0.238		0.789		0.465		0.178	0.590	160	
	0.250		0.815		0.477		0.189	0.756	180	
	0.200		0.703		0.423		0.145	0.664	220	

Tableau IV-22 : Isotherme (3) : 8 représentations. $P(3) (\lambda) = 200$ mw

$k_{2/3}$	$F_{2/3}$	$k_{7/10}$	$F_{7/10}$	$k_{3/4}$	$F_{3/4}$	k_1	F_1	R_{TCJ}	t (s)	$P^{(1)}$ mW
29.41 *10⁻³	2.810	8.57 *10⁻³	0.940	29.37 *10⁻³	3.797	32.88 *10⁻³	0.196	0.231	0	300
	2.451		0.826		3.412		0.606	0.888	20	
	2.192		0.745		3.131		0.941	1.665	40	
	2.138		0.728		3.071		1.016	1.876	60	
	2.104		0.718		3.034		1.064	2.020	80	
	2.007		0.706		2.992		1.115	2.192	100	
	2.030		0.694		2.950		1.172	2.384	120	
	2.004		0.685		2.920		1.211	2.521	140	
	1.985		0.680		2.902		1.238	2.609	160	
	1.905		0.655		2.812		1.363	3.095	180	
									200	

Tableau IV-23 : Isotherme (4) 8 représentations $P(4) (\lambda) = 300$ mw

$k_{1/4}$	$F_{1/4}$	$k_{1/2}$	$F_{1/2}$	$k_{3/5}$	$F_{3/5}$	$k_{7/12}$	$F_{7/12}$	R_{TCJ}	t (s)	$P^{(1)}$ mW
$23.97 \cdot 10^{-3}$	0.856	$25.65 \cdot 10^{-3}$	1.813	$28.09 \cdot 10^{-3}$	0.809	$12.46 \cdot 10^{-3}$	0.829	0.231	0	300
	0.621		1.477		0.776		0.564	0.888	20	
	0.479		1.249		0.676		0.414	1.665	40	
	0.453		1.203		0.655		0.386	1.876	60	
	0.436		1.175		0.643		0.370	2.020	80	
	0.419		1.145		0.629		0.352	2.192	100	
	0.401		1.113		0.614		0.334	2.384	120	
	0.389		1.092		0.604		0.322	2.521	140	
	0.382		1.077		0.598		0.315	2.609	160	
	0.347		1.012		0.569		0.281	3.095	180	

Tableau IV-24 : Isotherme (4) 8 représentations P(4) (λ) = 300 mw

Les figures suivantes représentent les isothermes des différents ordres de réaction :

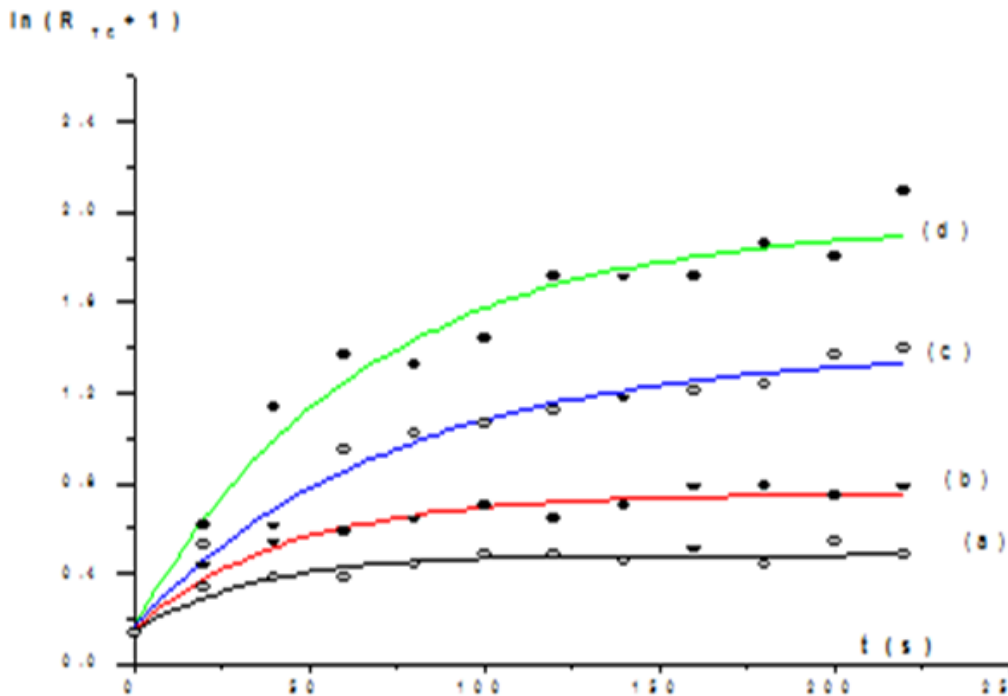


Figure IV-5 : Isothermes T(P(i)) pour $n = 1$, $\ln(RTC + 1)$ en fonction du temps l'hypothèse d'une cinétique d'isomérisation du premier ordre
(a) : Isotherme T(P⁽¹⁾) = 30mW ; (b) : Isotherme T(P⁽²⁾) = 120mW
(c) : Isotherme T(P⁽³⁾) = 200mW ; (d) : Isotherme T(P⁽⁴⁾) = 300mW

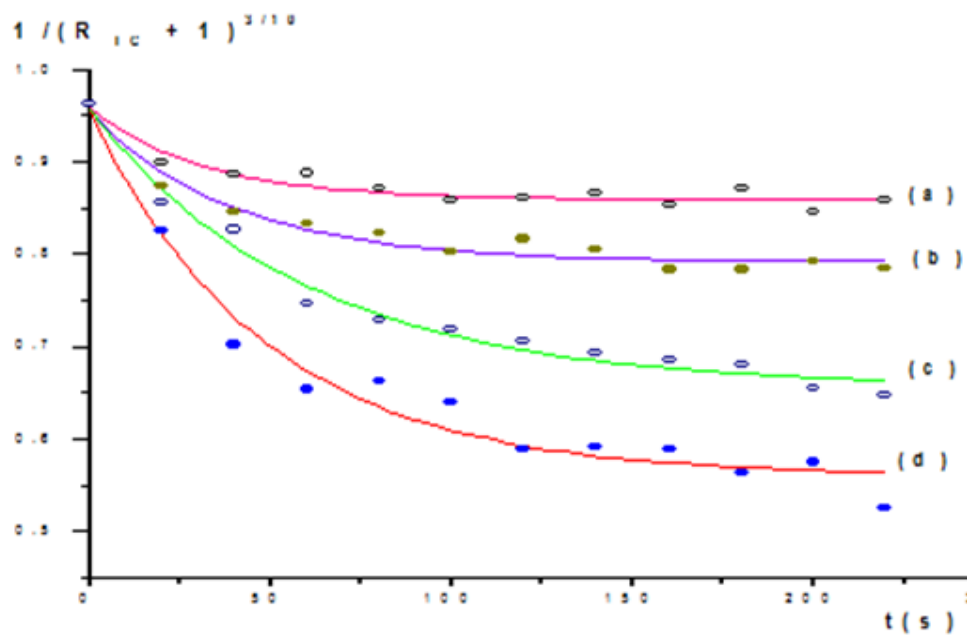


Figure IV-6 : Isotherme T(P(i)) pour $n=7/10$, $1/(RTC + 1)^{3/10}$ en fonction du temps

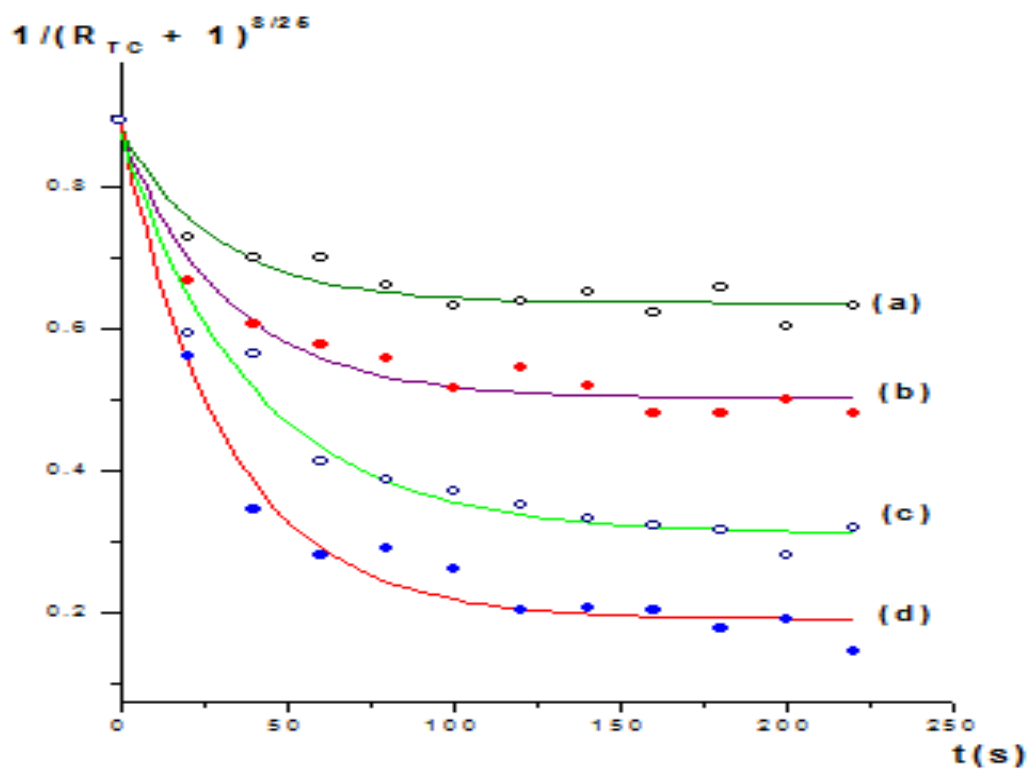


Figure IV-7 : Isotherme T(P(i)) pour $n=17/25$, $1/(RTC + 1)^{8/25}$ en fonction du temps

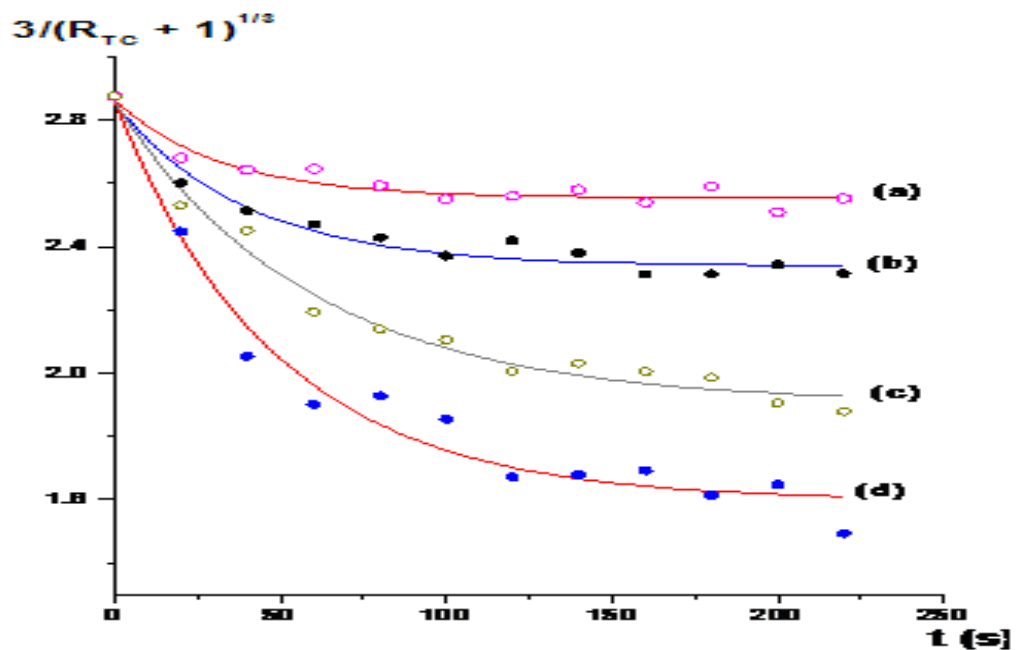


Figure IV-8 : Isotherme T(P(i)) pour $n=1/3$, $3/(RTC + 1)^{1/3}$ en fonction du temps

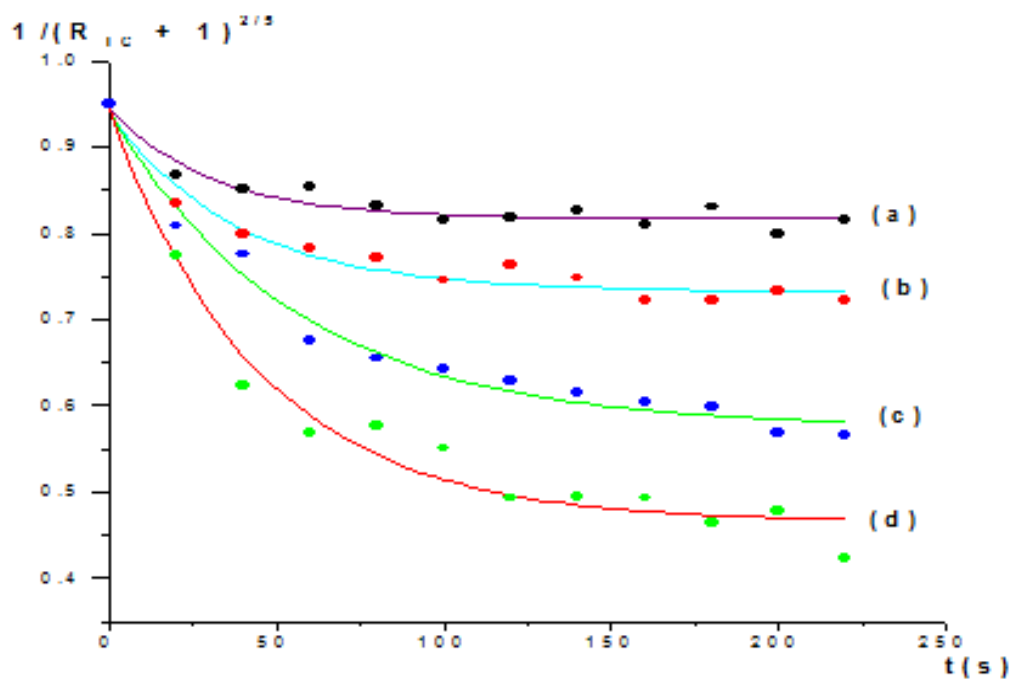


Figure IV-9 : Isotherme T(P(i)) pour $n=2/3$, $1/(RTC + 1)^{2/3}$ en fonction du temps

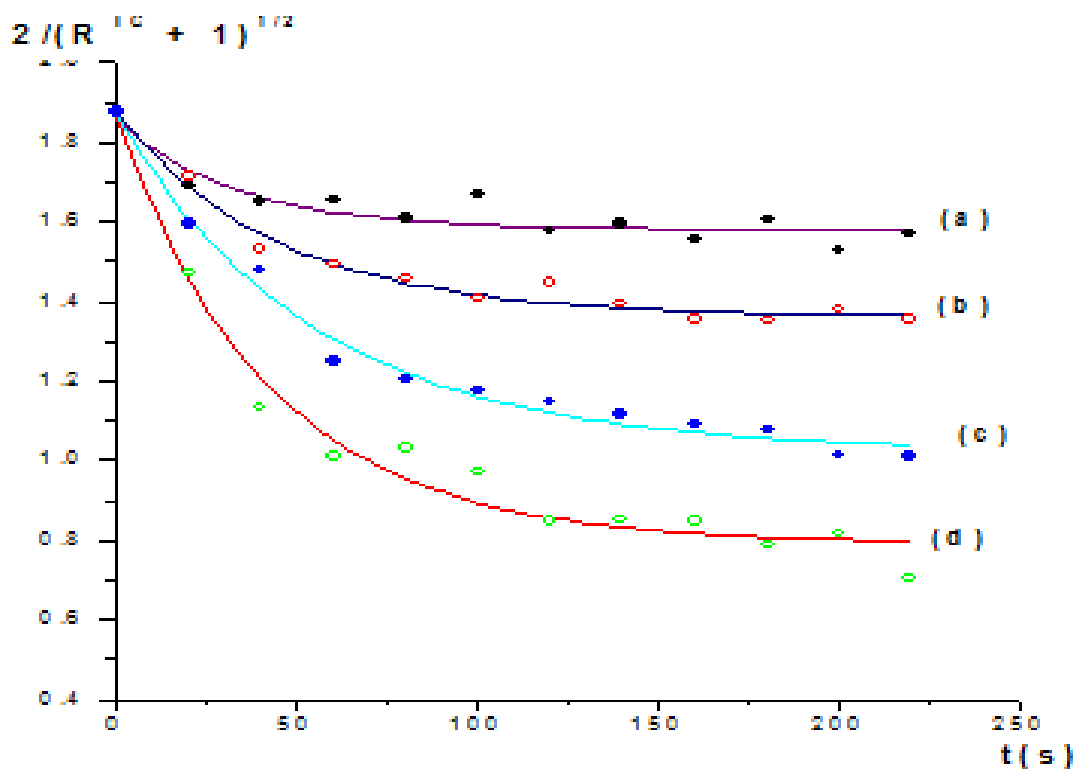


Figure IV-10 : Isotherme T(P(i)) pour $n=1/2$, $2/(RTC + 1)1/2$ en fonction du temps

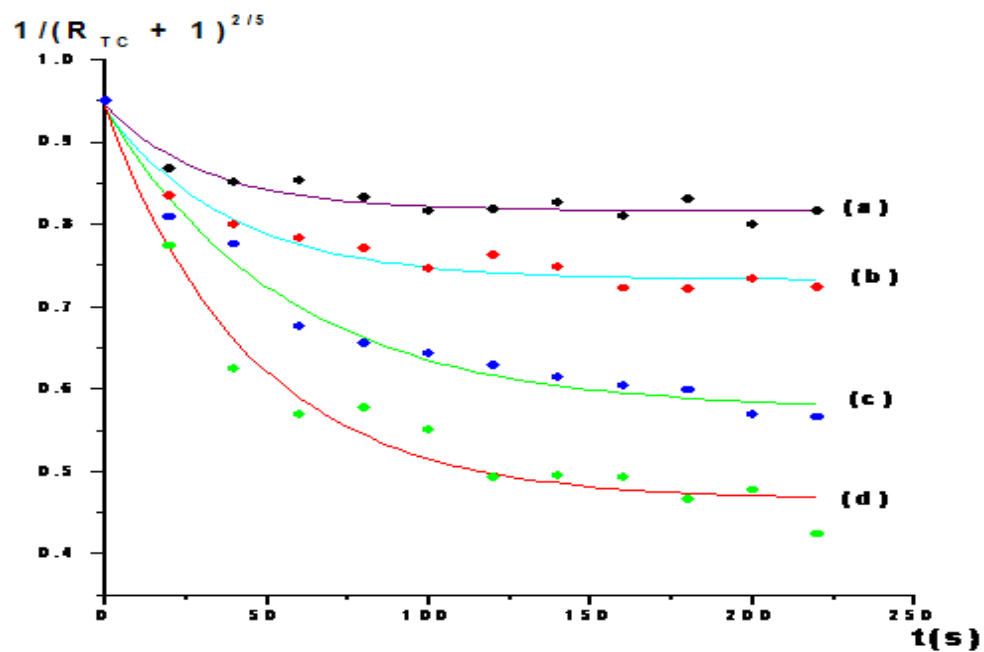


Figure IV-11 : Isotherme T(P(i)) pour $n=2/5$, $1/(RTC + 1)2/5$ en fonction du temps

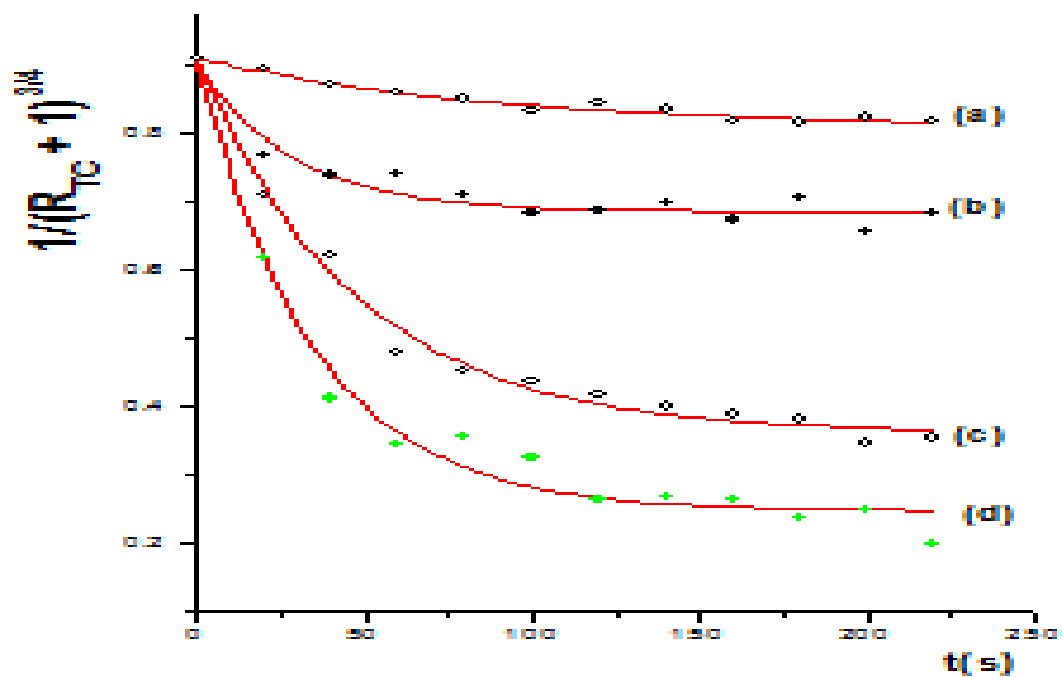


Figure IV-12 : Isotherme T(P(i)) pour $n=3/4$, $1/(R_{TC} + 1)^{3/4}$ en fonction du temps

Chapitre IV: Etude de la réaction d'isomérisation du PAo par IRTF et par spectroscopie RAMAN multicanal

	Paramètre : [K] = S ⁻¹	Polynôme (en t) de degré 3										$\frac{\sum k_n / \Delta_n^2}{\sum (1/\Delta_n^2)} = k(P) * 10^3$	E _a = 30525 A(s ⁻¹) = 0.887*10 ¹³ [a]	E _a = 31000. A(s ⁻¹) = 2.27*10 ¹³ [b]	E _a =17181.3 A(s ⁻¹) =7.142*10 ⁶ [c]	P(λ) , (mW)
		Ordre de la réaction														
		1	3/4	18/25	17/25	7/10	2/3	7/11	7/12	1/2	1/4					
1	k*10 ³	3.0	2.82	2.79	2.70	2.77	2.7798	2.75	2.325	2.654	2.43	3.0681	430.29	425.78	399.04	30
	10 ⁴ *Δ ²	50.36	/	/	/	/	252.64	/	874.6	27255	/					
2	k*10 ³	4.8	4.45	3.88	4.29	4.33	4.330	4.30	3.865	4.104	3.79	4.9794	435.70	433.99	407.38	
	10 ⁴ *Δ ²	205.6	/	/	/	/	85.82	/	1277.7	22939	/					
3	k*10 ³	4.1	3.84	3.38	3.77	3.77	3.761	3.72	3.324	3.826	3.309	3.8894	433.96	429.32	404.69	120
	10 ⁴ *Δ ²	372.7	/	/	/	/	23.568	/	1592.4	20622	/					
4	k*10 ³	18.84	15.9	11.8	15.2	15.3	15.077	14.7	13.901	13.603	11.182	17.4410	451.68	446.24	432.82	200
	10 ⁴ *Δ ²	211.1	/	/	/	/	42.051	/	1519.5	20769	/					
5	k*10 ³	32.88	29.4	24.2	28.6	28.8	28.479	28.1	27.864	25.65	23.97	29.6972	460.29	454.65	446.05	300
	10 ⁴ *Δ ²	3393.5	/	/	/	/	5257.0	/	682.6	74287	/					
E _a (cal/mole)											17166.5					
A (s ⁻¹)											7.01*10 ⁶					
r											-0.9999					

Tableau IV-25 : Estimation des constantes de vitesse k(P)*, Ea et A par régression linéaire

Expéri ence	Paramètre	$Y_i = (Y_o)_i + A_i \exp(-(X-X_i)/T_i)$								
		Ordre de la réaction								
(1)	A_1	1	3/4	7/10	2/3	17/25	3/5	1/2	1/4	P(λ)
	X_1	-0.3405	0.335	0.199	0.307	0.245	0.127	0.277	0.214	
	$(Y_o)_1$	34.11	31.31	31.012	32.12	33.12	30.42	32.71	28.44	
(2)	A_2	0.4843	3.524	0.859	2.554	2.435	0.817	1.580	0.685	30
	X_2	-0.5977	0.554	0.1632	0.514	0.633	0.208	0.515	0.101	
	$(Y_o)_2$	43.53	38.43	39.053	39.24	37.69	37.73	43.88	87.03	
(3)	A_3	0.7542	3.295	0.7912	2.337	1.673	0.732	1.363	0.808	120
	X_3	-1.7854	1.388	0.3955	1.258	0.645	0.477	1.070	0.655	
	$(Y_o)_3$	64.45	50.03	47.95	48.25	46.58	44.18	42.36	34.17	
(4)	A_1	1.9501	2.461	0.5601	1.597	1.235	0.465	0.792	0.248	200
	X_1	-1.2231	1.065	0.299	0.950	0.762	0.366	0.845	0.545	
	$(Y_o)_1$	71.66	63.69	59.23	58.77	54.67	55.16	54.91	47.09	
										300

Tableau IV-26 : Les valeurs calculées : Y(i), A₀, T_i et x₀ à partir du d'un programme

IV-1-6- Estimation de k(P(i)) à travers un polynôme de 3^{ème} degré

Afin de déterminer la tangente à l'origine de la fonction F inconnue modélisée par les points $F_{n_j}^{(i)}$, Nous admettrons son approximation par un polynôme P de degré q :

$$P_{n_q}^{(i)}(t) = \sum B_{n_1}^{(i)} t^1 \quad (24)$$

Le symbole (i) relie le polynôme à une isotherme $P^{(i)}$ donnée et le symbole n la relie à l'une des huit représentation (n =1, 2/3,...). Nous définirons les coefficients de polynômes en choisissant le degré q, qui doit être $\leq n^{(i)}$, c'est-à-dire le nombre de points $j = 1, \dots, n^{(i)}$ considérés en formulant la fonction d'erreurs ϕ suivantes :

$$\phi(t, B_{n_0}^{(i)}, B_{n_1}^{(i)} \dots B_{n_q}^{(i)}) = \sum (F_{n_j}^{(i)} - \sum t^1 B_{n_1}^{(i)})^2 \quad (25)$$

Nous avons utilisé un programme de calcul standard pour calculer les constantes $B_{n_1}^{(i)}$ pour q = 1, 2, ..., 6. Les $n^{(i)}$ points expérimentaux seront admis seulement dans le paragraphe: le premier accompagne t^0 et permet de calculer C_{i_0} ; le second accompagne t^1 et il est égal à la première dérivée $(dP_{n_q}^{(i)}/dt)_{t=0}$, qui est la meilleure estimation objective de la valeur recherchée $(dP_n^{(i)}/dt)_{t=0}$. Il conduit à la valeur souhaitée de $k(P^{(i)})$.

Les poids statistiques, p_i , sont $1/\Delta_i^2$, où $\Delta_i = \beta(F_{n_j}^{(i)}(o) - B_{n_0}^{(i)})^2$; $F_{n_j}^{(i)}(o)$ est calculé en utilisant $C_{i_0} = 88\%$. La constante β ramène la valeur $\bar{\Delta}$ dans les unités de k(P). La constante de vitesse résultante, k(P) est alors calculée (voir Tableau IV-27):

$$k(P^{(i)}) = \sum_j p_j k_j(P^{(i)}) / \sum_j p_j \quad (26)$$

Il est évident, que la puissance du laser $P^{(i)}(\lambda)$ joue le rôle de la température de l'isotherme.

Le but de cette étude est de trouver la fonction $T^{(i)} = T(P^{(i)})$, ne serait-ce que sous forme empirique dans l'intervalle de $P(\lambda) \in [30,300]$ mw. Les résultats sont réunis dans les Tableaux IV-27 et IV-28.

Expérience	Paramètre (k) sec ⁻¹	Polynôme de 3eme degré							P (mW)
		Ordre de la réaction, n							
		1	3/4	7/10	2/3	3/5	1/2	1/4	
(1)	k*10 ³	3.0	2.823	2.823	2.7798	2.750	2.654	2.43	30
	10 ^{4*} Δ ²	50.36	102.6	102.6	252.64	717.2	27255	30259	30
(2)	k*10 ³	4.8	4.45	4.45	4.330	4.304	4.104	3.79	120
	10 ^{4*} Δ ²	205.6	340.2	340.2	85.82	918.3	22939	30214	120
(3)	k*10 ³	18.84	15.92	15.92	15.077	14.74	13.603	11.182	200
	10 ^{4*} Δ ²	211.1	301.2	301.2	42.051	1124	20769	30542	200
(4)	k*10 ³	32.88	29.43	29.43	28.479	28.09	25.65	23.97	300
	10 ^{4*} Δ ²	3393.5	4123	4123	5257	776.3	74287	68561	300

Tableau IV-27 : Estimation des constantes de vitesse pour un Polynôme d'ordre 3

$\frac{\sum k_n / \Delta n^2}{\sum (1 / \Delta n^2)} = k(P) 10^3$	T ⁱ (°K) = Ea / (1.98717* ln(A/k(T))	
	E _a = 30525 (cal/mol)	E _a = 31000 (cal/mol)
	A*10 ¹³ = 0.887 (s ⁻¹)	A*10 ¹³ = 2.27 (s ⁻¹)
4.0519	430.29	425.78
5.1721	435.70	433.99
18.4521	451.68	446.24
31.0568	460.29	454.65
E_a(cal/mole)	16310.078	
A (s⁻¹)	3.0318*10⁶	
r	-0.99751	

Tableau IV-28 : Estimation de la température T(i) en fonction de P(i) selon la méthode indirecte

Rappelons que Nⁱ est la fraction (population) diffusante au sein de N₀ molécules du PA (Cis et Trans) qui se trouvent sous le faisceau laser de puissance P⁽ⁱ⁾(λ).

La représentation graphique de la fonction empirique $\ln(N^i/f_{Cis}) = f(1/P^{(i)}(\lambda))$ donne une droite avec un coefficient de corrélation $r = -0,914$

$$\ln(N^i/f_{Cis}) = 9,374 - 38,122/P^{(i)} \quad (27)$$

Les sept hypothèses sur l'ordre de réaction d'isomérisation du film PAo Cis seront maintenant testées statistiquement, si l'une d'elle convenait, elle doit conduire à un faisceau de droites F_n (pour P^1 à P^6) dont l'intersection est située au temps $t = 0s$.

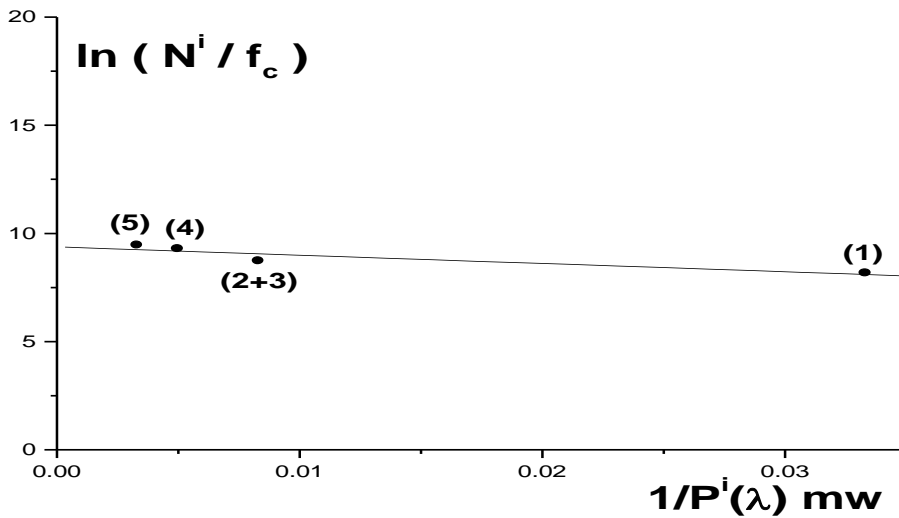


Figure IV-13 : Corrélation linéaire du Ln Ni / fcis en fonction de 1/P

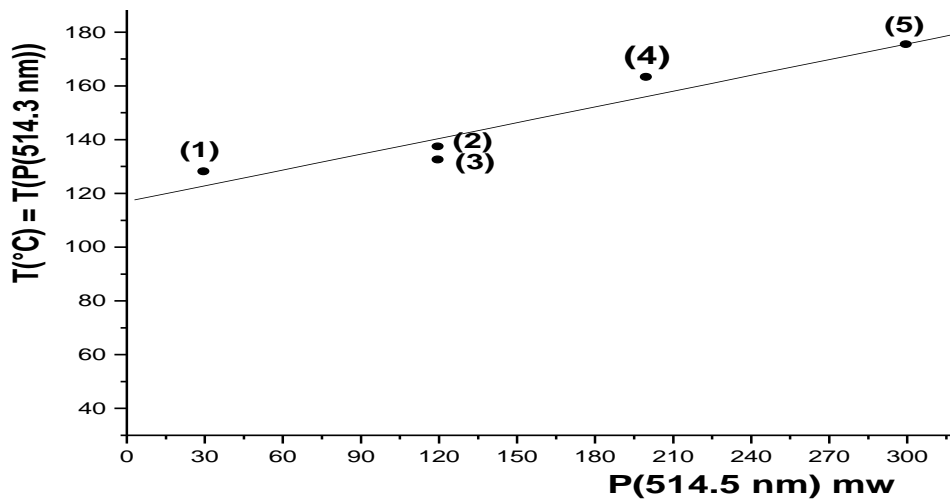


Figure IV-14 : La température de nos isothermes en fonction de la puissance laser

La formulation du système d'équations normales et ses sept solutions (pour $n=1$; $3/4$; $7/10$; $2/3$; $3/5$; $1/2$ et $1/4$) sont données dans l'appendice.

Pour chacune des sept hypothèses, nous avons calculé deux caractéristiques statistiques, à savoir $S_{A/A}$ et $S_{r/r}$ (r étant le coefficient de corrélation), Tableau IV-29 et Figure IV-15.

	0.25 (1/4)	0.5 (1/2)	0.6 (3/5)	0.6666 (2/3)	0.7 (7/10)	0.75 (3/4)	1 (1/1)
$S_{A/A}$	0.2793 (0.2781)	0.1107 (0.1094)	0.0821 (0.0809)	0.0754 (0.0735)	0.0752 (0.0741)	0.1897 (0.1897)	0.1897 (0.1897)
$S_{r/r}$	0.0490 (0.0495)	0.0351 (0.0354)	0.0325 (0.0327)	0.0316 (0.0320)	0.0314 (0.0318)	0.0383 (0.0383)	0.0383 (0.0383)

Tableau IV-29 : Etude statistique du coefficient de régression et du facteur de collision en fonction des différents ordres de réaction

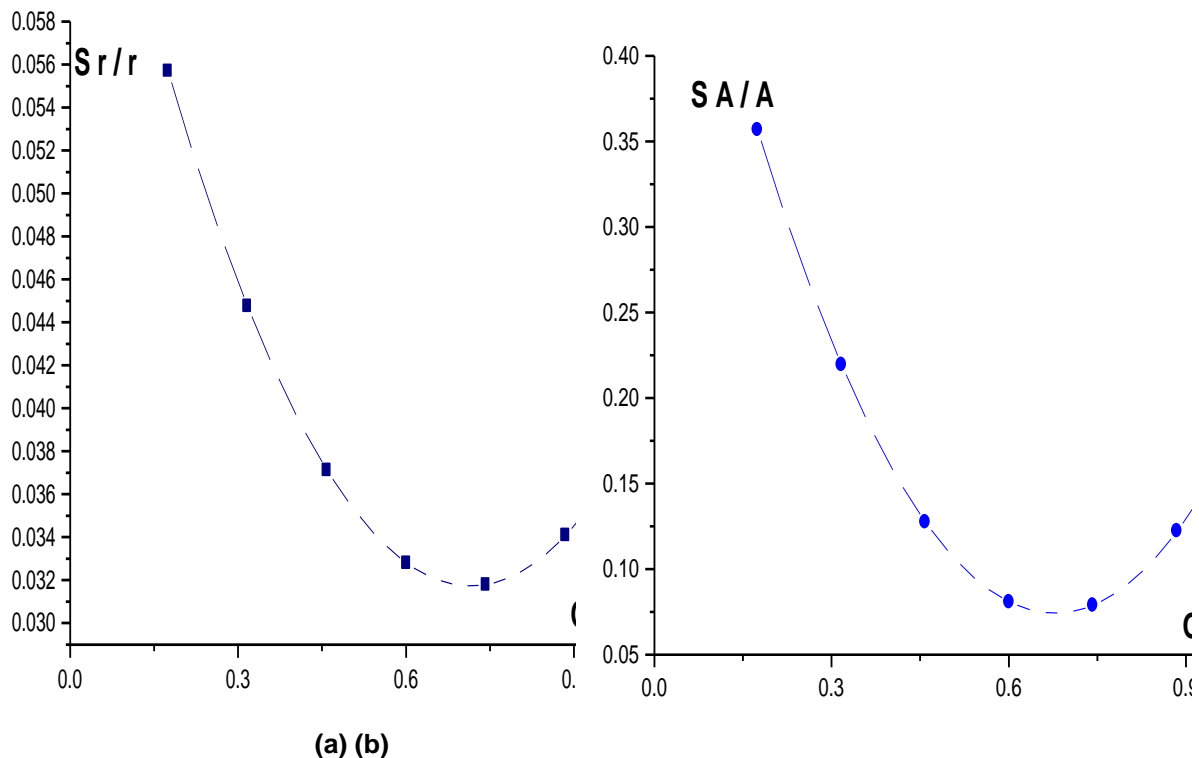


Figure IV-15 : L'évolution de deux caractéristiques statistiques relatives aux sept hypothèses de l'ordre de la réaction d'isomérisation du PAo Cis selon les deux caractéristiques

la solution la plus favorable est $n = 2/3$, correspondant au minimum des deux caractéristiques (a) : $S_{r/r}$ et (b) : $S_{A/A}$ selon le modèle de A. Djebaili [4]

IV-2- Etude de l'isomérisation du PAo par IRTF

En tant que techniques d'observation utilisées, citons l'IR à balayage, l'IR par transformée de Fourier (FT) la RMN et la RPE. Pour un (PA) orienté non dopé, seules les études quantitatives d'isomérisation par chauffage présentent un intérêt. Elles n'ont fait l'objet que de trois travaux :

1. Celui de ITO et all [8] : 6 températures de 75 à 115°C; cinétiques en minute; dopage du %Cis par mesure d'absorbances IR dans le maximum $A(\gamma_{max})$ de la bande du (PA_{Cis}) à 740 cm⁻¹ et de bande (PA_{Trans}) à 1013 cm⁻¹.
2. Celui de MONTANER et all [9] : 3 températures de 115, 142 et 160°C; cinétiques en minutes ; pour 2 bandes du (PA_{Cis}): 446, 740 et 2 bandes du (PA_{Trans}):1015 et 1292 cm⁻¹ ; mesure de l' $A(\gamma_{max})$.
3. Celui de GIBSON et all [10] présente trois isothermes (températures 90, 100, et 110°C; cinétiques en heures; dosage par $\int A(\gamma)d\gamma$ pour les bandes à 740 cm⁻¹ et à 1013 cm⁻¹ déjà citées ci-dessus.

ITO et all [8] ont analysé la vitesse initiale d'isomérisation en fonction de $1/T$ et estimé l'énergie d'activation E_a à 17,0 Kcal /mole. Ils ont conclu, que la réaction d'isomérisation du film PA_{Cis} n'est pas de 1er ordre ni d'aucun ordre simple. MONTANER et all [9] ont déduit les valeurs $\tau(T)$ dans l'expression d'absorbance (γ_{max}) du PA_{Cis} :

$$A_{\gamma_{max}}(t, T) = A_0 \exp(-t/\tau(T)) \quad (28)$$

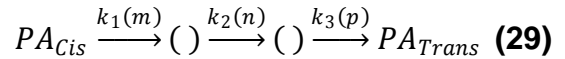
Dans ce travail, l'ensemble des résultats quantitatifs, ci-dessus cité, sera repris et soumis à une nouvelle analyse par des méthodes plus évoluées; nous en déduirons les constantes de vitesse $k(T)$ initiales, les énergies d'activation E_a et les facteurs de collision A (dits "facteurs pré exponentiel" d'Arrhenius).

Finalement, nous présenterons six isothermes dans un autre domaine de température mesurées en secondes : c'est ainsi, que la tangente à l'isotherme au point ($t = 0$ sec) peut être déterminée 10^2 à 10^3 fois plus précisément, que dans les expériences ultérieures ($t = 0$ min ou heures) et la valeur E_a (et les autres) en déduite avec une dispersion moindre.

IV-2-1- Différentes formes de l'isotherme $T^{(i)}$ en fonction de l'ordre n de réaction

Le constat de Ito et all (1975) que l'isomérisation du PA_{Cis} n'est pas de premier ordre ni d'aucun ordre simple n'est pas surprenante. Cependant, ils n'ont pas exploité la

théorie de Sestak et Berggren [11], qui selon eux c'est l'évolution des centres actifs qui caractérise les trois étapes de la réaction d'isomérisation Cis-Trans:



(*m*) : Étape d'initialisation; (*n*) : étape de propagation et (*p*): étape d'annihilation

La vitesse réactionnelle est donnée par :

$$(d\alpha_{(t,T)}/dt) = k(T)\alpha^m(1-\alpha)^n(-\ln(1-\alpha))^p \quad (30)$$

Selon l'ordre de réaction *n* envisagé, nous trouvons différentes formes pour l'isotherme $T^{(i)}$ pour :

0.25	0.33	0.4	0.5	0.58	0.6	0.66	0.63	0.68	0.7	0.72	0.75	0.8	1
1/4	1/3	2/5	1/2	7/12	3/5	2/3	7/11	17/25	7/10	18/25	3/4	4/5	1/1

Pour $n = 1$: $\ln(R_{TC}(t, T) + 1) = k(T).t + \ln(100/C_0)$ (20) (30)

Pour $n = 3/4$: $\frac{2}{\sqrt{R_{TC}(t,T)+1}} = 4 \sqrt{\frac{C_0}{100}} k(T).t \sqrt{\frac{C_0}{100}}$ (21) (31)

Pour $n = 2/3$: $\frac{3}{\sqrt[3]{R_{TC}(t,T)+1}} = 3 \cdot \sqrt[3]{\frac{C_0}{100}} k(T).t \sqrt[3]{\frac{C_0}{100}}$ (22) (32)

Pour $n = 7/12$: $\frac{1}{\sqrt[5/12]{R_{TC}(t,T)+1}} = \sqrt[5/12]{\frac{C_0}{100}} - 5/12.k(T)t \sqrt[5/12]{\frac{C_0}{100}}$ (23) (33)

Pour $n = 1/2$: $\frac{2}{\sqrt{R_{TC}(t,T)+1}} = 2 \sqrt{\frac{C_0}{100}} k(T).t \sqrt{\frac{C_0}{100}}$ (24) (34)

Pour $n = 5/11$: $\frac{1}{6/11 \sqrt[3]{R_{TC}(t,T)+1}} = 6/11 \cdot \sqrt[3]{\frac{C_0}{100}} k(T).t \sqrt[3]{\frac{C_0}{100}}$ (25) (35)

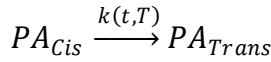
Pour $n = 0$, la réaction est d'ordre zéro : sa vitesse reste constante pour $t \in [0, \infty]$, indépendamment de la concentration du réactant [12].

Pour $t = 0$, chacune des équations (28) à (33) est réduite à la forme :

$$R_{TC}(0, T^{(i)}) + 1 = 100/C_0 \quad \text{Où } C_0 \text{ est le pourcentage initial du film en } PA_{Cis}.$$

Pour chaque ordre de réaction *n*, les équations (30) à (35) représentent un faisceau des droites(i)= (1),(2),...; leur point d'intersection est situé chaque fois au temps $t = 0$. Généralement, la phase 2 (propagation) contrôle la vitesse et ($m=p=0$) ou *n* est soit 0, 1/2, 2/3,... mais pas 1 [13].

Donc la réaction (29) est réduite sous la forme:



$$(t = 0)C_0 \dots \dots \dots Tr_0$$

$$(t = t)(C_0 - X_{(t,T)}) \dots \dots \dots (Tr_0 + X_{(t,T)})$$

C_0 est la concentration initiale de l'échantillon du PA_{Cis} n'ayant pas subi d'isomérisation thermique, et $X_{(t,T)}$ est la quantité résultante d'un échantillon du PA_{Cis} soumis à un effet de température **[14]**

$$v(t, T) = -d(C_0 - X_{(t,T)})/dt = k(t, T)(C_0 - X_{(t,T)})^n$$

$$\Rightarrow -d(C_0 - X_{(t,T)})/(C_0 - X_{(t,T)})^n = k(t, T)dt$$

$$\Rightarrow -d(1 - X_{(t,T)}/C_0)/(1 - X_{(t,T)}/C_0)^n = k(t, T)dt$$

$$\Rightarrow (dX_{(t,T)}/C_0)/(1 - X_{(t,T)}/C_0)^n = k(t, T)dt$$

$$\text{On pose } U = 1 - X_{(t,T)}/C_0 \Rightarrow dU = -d(X_{(t,T)}/C_0)$$

$$\Rightarrow dU/U^n = -k(t, T)dt \quad \text{(36)}$$

En intégrant (34) pour $(0 < n < 1)$ et en considérant $\alpha(t, T) = X_{(t,T)}/C_0$:

$$\int U^{-n} dU = -k \int dt \Rightarrow U^{-n+1}/-n + 1 = -ktC^{te}$$

$$\text{à } t=0 \Rightarrow U_{(0,T)} = 1 - X_{(0,T)}/C_0 = 1 \Rightarrow C^{te} = 1/-n + 1$$

$$U^{-n+1}/-n + 1 - 1/-n + 1 = -kt \Rightarrow 1/-n + 1[U^{-n+1} - 1] = -kt$$

$$\Rightarrow [U^{-n+1} - 1] = (n - 1)kt$$

$$\text{or } U = 1 - X_{(t,T)}/C_0 \Rightarrow [(1 - X_{(t,T)}/C_0)^{-n+1} - 1] = (n - 1)kt \quad \text{(37)}$$

On a vue dans le cas où $n = 1$ que:

$$\%Cis = C_0 - X_{(t,T)} = C_0 e^{-kt} \Rightarrow e^{-kt} = (1 - X_{(t,T)}/C_0) \quad \text{(38)}$$

D'autre part selon la loi de normalisation $\%Cis + \%Trans = 100$

Et en introduisant $R_{TC}(t, T)$ au lieu de $X_{(t,T)}$ en tant que variable pertinente.

$$R_{TC}(t, T) = \%Trans/\%Cis$$

$$\Rightarrow 1 + R_{TC}(t, T) = 100/C_0 e^{-kt} \Rightarrow e^{-kt} = (100/C_0) (1 + R_{TC}(t, T)) \quad \text{(39)}$$

A partir des équations (36) et(37) on trouve :

$$(1 - X_{(t,T)}/C_0) = (100/C_0) (1 + R_{TC}(t, T)) \quad \text{(40)}$$

En remplaçant (38) dans (35) :

$$[((100/C_0) (1 + R_{TC}(t, T)))^{-n+1} - 1] = (n - 1)kt$$

$$\Rightarrow (100/C_0)^{-n+1} (1 + R_{TC}(t, T))^{-n+1} = (n - 1)kt$$

$$\Rightarrow (1/(1 + R_{TC}(t, T))^{-n+1}) = (C_0/100)^{-n+1} + (n - 1)kt (C_0/100)^{-n+1} \quad \text{(41)}$$

IV-2-2- Etude par l'absorption IR du PA_{Cis} selon le modèle de MONTANER

La bande d'absorption intégrée est obtenue par l'équation suivante :

$$A_i = I^{-1} \int T(\nu) d(\nu) \dots \dots \dots (42)$$

La constante de temps τ_i pour la bande Cis et Trans est obtenue à partir de l'expression:

$$\text{Cis } A_i(t) = \text{Cis } A_i(0) \exp(-t/\tau_i) \dots \dots \dots (43)$$

$$\text{Tr}A_i(t) = \text{Tr}A_i(0) + [\text{Tr}A_i(\infty) - \text{Tr}A_i(0)] [1 - \exp(-t/\tau_i)] \dots \dots \dots (44)$$

L'équation peut être assimilée à la solution de l'équation différentielle de la réaction :

$$\% \text{ Cis } (t, T) = \text{Cis } (0) \exp(-k(T) \cdot t) \dots \dots \dots (45)$$

Etant donné que l'absorbance A_γ est proportionnelle au %Cis par une constante de proportionnalité $f_{Cis} \nu$ (diffère si ν diffère). Il résulte pour:

$$1/\tau(T)60 = k(T) \dots \dots \dots (46)$$

L'équation théorique de la constante de vitesse est sous forme :

$$\ln k = \ln A - (E_a/R) (1/T) \dots \dots \dots (47)$$

Nous avons effectué les régressions linéaires selon l'équation (46) dont on a pris les valeurs de $\tau(T)$ soit pour les deux bandes Cis et Trans ($\nu = 446 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 740 \text{ cm}^{-1}$) ou celles de l'expérience de [16]. Les résultants sont présentés dans le Tableau IV-30

γ cm^{-1}	T(k)		τ (T)		k(T) *10 ⁵ (s ⁻¹)		(1/T) *10 ⁻³	Ln k	A(s ⁻¹)	Ea (cal/mol)	r
	exp	calcul	exp	calcul	Eq.(30)	calcul					
446	388	389	154	170.83	10.822	9.756	2.577	-11.43	3.849 *10 ¹²	29,46 *10 ³	0.99376
	415	413	19	14.281	87.719	116.71	2.410	-7.039			
	433	435	2.7	3.233	641.02	515.45	2.309	-5.050			
740	388	389	454	502.90	3.671	3.314	2.577	-10.21	2.048 *10 ¹²	3158* 10 ³	0.9937
	415	413	46	34.994	36.232	47.626	2.410	-7.923			
	433	435	6	5.999	277.78	277.78	2.309	-5.887			

Tableau IV-30 : Estimation de Ea et A pour les deux bandes selon MONTANER [9]

IV-2-3- Etude par l'absorption IR du PA_{Cis} selon le modèle de ITO et all

Nous avons calculé les valeurs R_{TC} et les fonctions F_n pour les différents ordres de réaction n (voir les Figures IV-16 à IV-20), les tangentes à l'origine ($t=0$ min) sont établies en approximant les isothermes F_i par les polynômes P_{nq} .

L'équation théorique est de la forme

$$\ln k = \ln A - (E_a/R) (1/T) \dots\dots\dots(42)$$

La régression linéaire conduit aux estimations de E_a , A et r .

$$R = \alpha_T(t) = [\%Cis(0) - \%Trans(t)] / \%Cis(0) \dots\dots\dots(43)$$

$$\alpha = \alpha(t, T) = 1 - \exp(-tA \exp(-E_a/RT)) \dots\dots\dots(44)$$

$$\ln \ln 100/\%Cis = \ln At - (1/RT)E_a \dots\dots\dots(45)$$

Connaissant $\%Cis$ et T , nous pouvons calculer A et E_a par régression linéaire pour les 8 points de chaque isotherme, Les résultats sont donnés dans le Tableau IV-31.[17]

F_{1/4}	F_{1/2}	F_{3/5}	F_{17/25}	F_{2/3}	F_{7/10}	F_{3/4}	R_{TCJ}	temps (min)
0.902	1.868	0.947	0.957	2.866	0.959	0.966	0.147	0
0.846	1.789	0.915	0.931	2.785	0.935	0.946	0.25	11.29
0.814	1.744	0.896	0.916	2.738	0.921	0.934	0.316	20.97
0.788	1.707	0.881	0.903	2.699	0.909	0.924	0.374	37.1
0.762	1.669	0.865	0.890	2.659	0.897	0.913	0.437	62.9
0.729	1.620	0.845	0.874	2.607	0.881	0.899	0.524	103.23
0.702	1.580	0.828	0.860	2.563	0.868	0.889	0.602	166.13
0.654	1.507	0.798	0.834	2.484	0.844	0.868	0.761	253.23

Tableau IV-31 : Isotherme T(1) = 75°C (selon ITO et all) avec 6 représentations

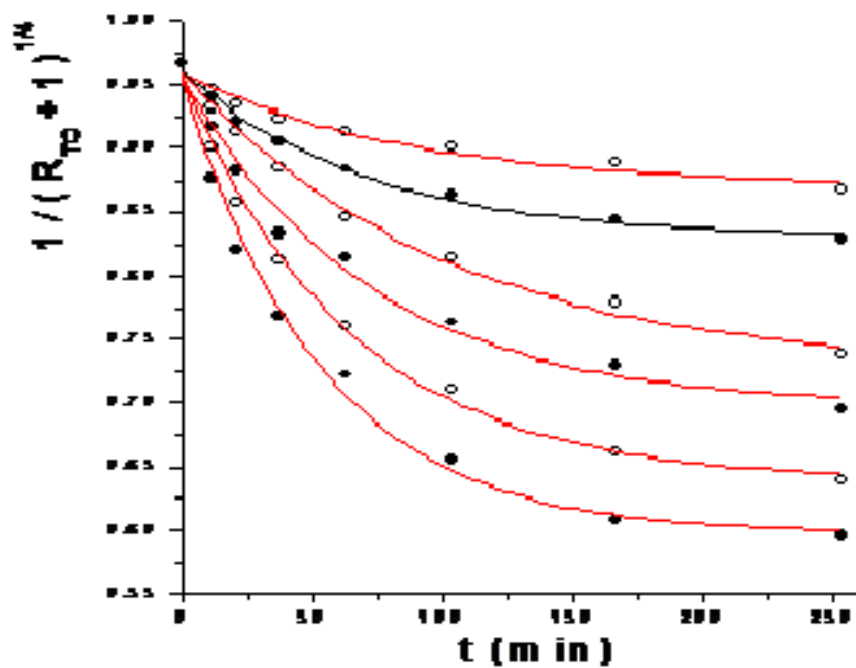


Figure IV-16 : Isotherme T(i) pour $n = 3/4$, relative aux mesure d'ITO et all

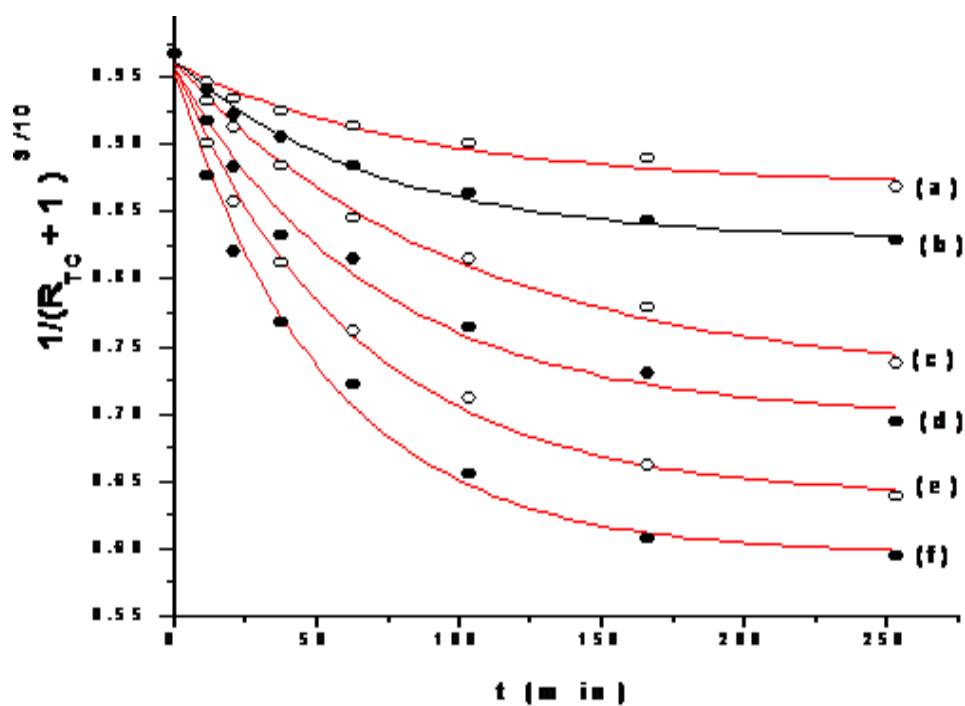


Figure IV-17 : Isotherme T(i) pour $n = 7/10$, relative aux mesure d'ITO et all

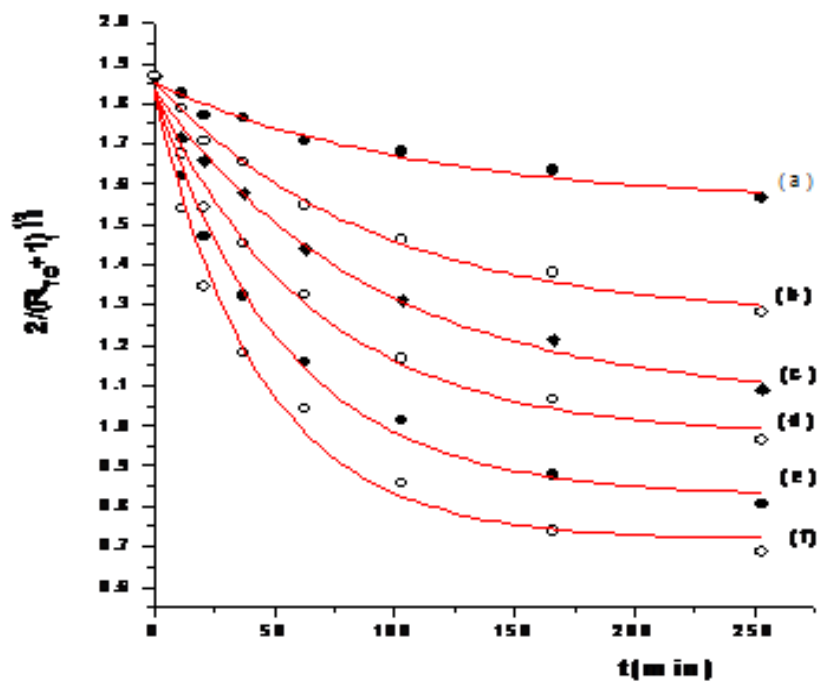


Figure IV-18 : Isotherme T(i) pour $n = 1/2$, relative aux mesure d'ITO et all

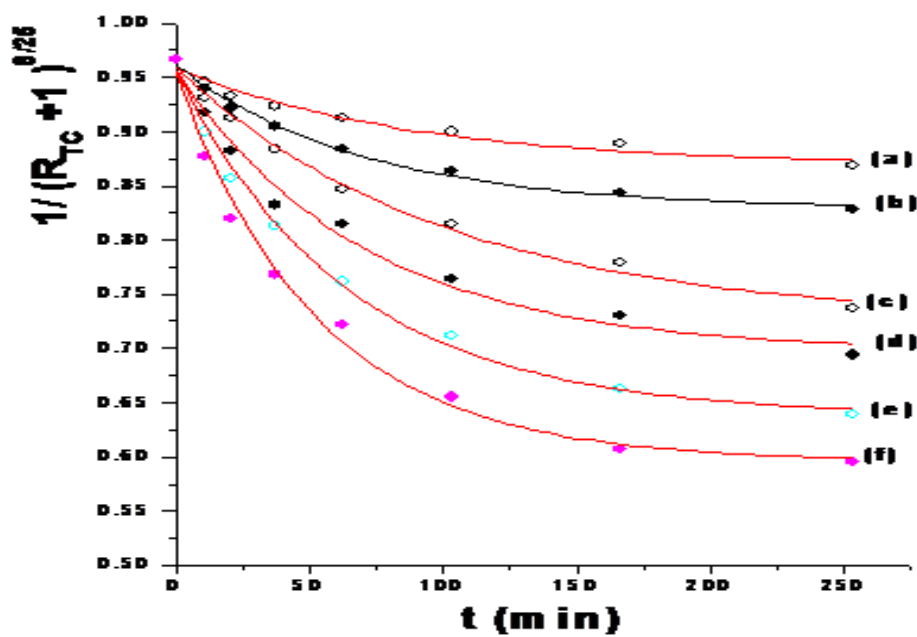


Figure IV-19 : Isotherme T(i) pour $n = 17/25$, relative aux mesure d'ITO et all

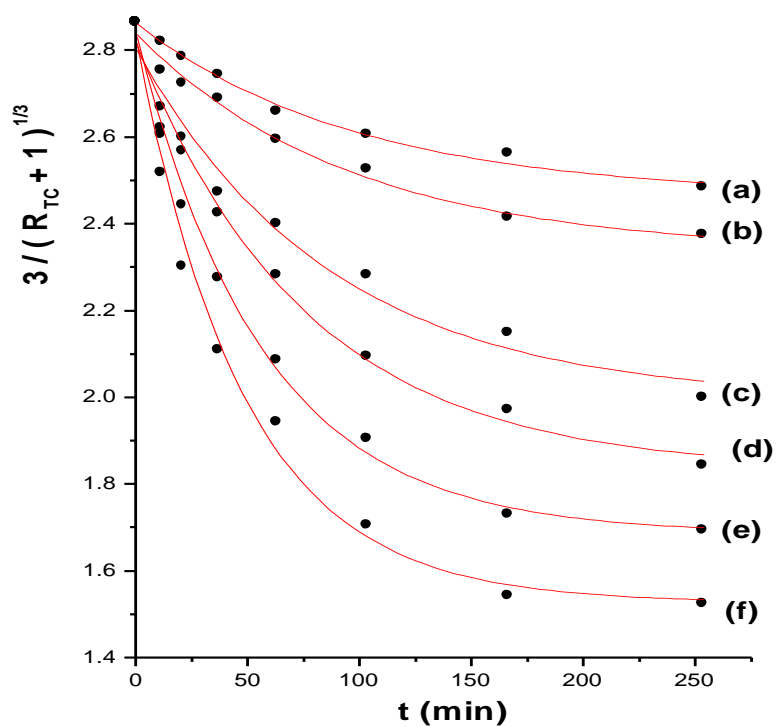


Figure IV-20 : Isotherme T(i) pour $n = 2/3$, relative aux mesure d'ITO et all

Afin de comparer nos résultats sur les valeurs des constantes de vitesse k ; les énergies d'activation E_a ainsi que le facteur pré exponentiel A par ceux obtenus par Ito et all (cinétique en min) nous avons utilisé un programme de calcul donnant les meilleurs modèles exponentiel et polynomial d'ordre 3 et 4. Les valeurs sont données dans les Tableaux- IV-32 et IV-33.

Expérience	Modèle exponentiel								T (°C)
	$Y_i = (Y_o)_i + A_i \exp(-X/T_i)$								
	Ordre de la réaction								
		3/4	7/10	2/3	17/25	3/5	1/2	1/4	
(1)	A ₁	0.090	0.134	0.385	0.496	0.539	0.589	0.642	75
	T ₁	85.967	86.247	87.407	88.182	89.004	89.324	86.234	
	(Y _o) ₁	0.869	0.892	0.935	1.059	1.198	1.265	1.550	
(2)	A ₂	0.133	0.178	0.191	0.208	0.277	0.299	0.369	85
	T ₂	69.436	76.105	80.228	89.119	101.889	108.568	111.234	
	(Y _o) ₂	0.829	0.908	0.986	1.213	1.385	1.550	1.476	
(3)	A ₃	0.234	0.387	0.479	0.591	0.686	0.770	0.874	96
	T ₃	101.237	100.011	98.451	93.878	90.252	89.514	92.685	
	(Y _o) ₃	0.725	0.851	0.897	0.938	0.992	1.064	0.925	
(4)	A ₁	0.259	0.396	0.459	0.683	0.747	0.852	1.023	104
	T ₃	70.283	70.008	69.019	67.208	66.435	65.632	63.548	
	(Y _o) ₁	0.697	0.721	0.786	0.828	0.907	0.975	1.125	
(5)	A ₁	0.318	0.487	0.501	0.737	0.923	1.006	0.874	110
	T ₃	63.913	62.402	60.380	58.335	6.009	54.114	59.655	
	(Y _o) ₁	0.638	0.698	0.705	0.758	0.796	0.825	1.123	
(6)	A ₁	0.356	0.467	0.555	0.824	0.968	1.101	1.135	115
	T ₃	53.144	52.308	50.248	48.859	45.907	43.920	46.457	
	(Y _o) ₁	0.596	0.606	0.645	0.698	0.708	0.7184	1.135	

Tableau IV-32 : Les valeurs calculées : Y(i), A_i, T_i à partir du d'un programme (selon les données de Ito et al (cinétique en mn) [8]

Expérience	Paramètre	Polynôme d'ordre 3		Polynôme d'ordre 4		k(T)*10 ³ (k calculé) (min ⁻¹)	T ⁽ⁱ⁾ calculée)
		Ordre de la réaction					
		1	2/3	1	2/3		
(1)	k(T)*10 ⁻³	5.166	8.555	8.23	12.18	8.189	75
	10 ^{4*} Δ ²	9.53	9.68	14.16	14.23	(8.241)	(77.4)
(2)	k(T)*10 ⁻³	5.410	8.969	8.86	13.02	12.70	85
	10 ^{4*} Δ ²	7.71	8.10	12.04	12.46	(14.15)	(82.9)
(3)	k(T)*10 ⁻³	12.32	19.66	17.28	27.07	24.86	96
	10 ^{4*} Δ ²	35.0	36.0	57.24	14.28	(23.85)	(91.78)
(4)	k(T)*10 ⁻³	17.55	26.82	33.06	42.36	42.59	104
	10 ^{4*} Δ ²	37.7	43.50	20.80	20.36	(46.59)	(101.2)
(5)	k(T)*10 ⁻³	26.87	41.27	37.41	60.56	73.27	110
	10 ^{4*} Δ ²	75.46	78.5	23.2	22.46	(66.04)	(113.12)
(6)	k(T)*10 ⁻³	34.46	51.39	52.38	81.53	102.33	115
	10 ^{4*} Δ ²	124.9	126.94	18.4	20.46	(91.28)	(118.67)
Ea (cal/mole)						17065.485	
A (s⁻¹)						6.24*10⁷	
r						-0.998799	

Tableau IV-33 : Estimation des constantes de vitesse pour les températures T(i)

L'estimation des constantes de vitesse qui sont accompagnées du paramètre Δ^2 , proportionnel au poids statistique, $k(P)$ sont les moyennes statistiquement pondérées ; il est $\ln k(P^{(i)}) = \ln A - (E_a/R) (1/T^i)$ [17].

IV-2-4- Etude par l'absorption IR du PA_{Cis} selon le modèle de GIBBSON et all

Nous avons calculé les valeurs R_{TC} et les fonctions F_n pour les différents ordres de réaction n (voir tableau IV- 34). Les meilleures modèles proposés sont réunies dans le Tableau IV-34.

$F_{1/4}$	$F_{1/2}$	$F_{3/5}$	$F_{17/25}$	$F_{2/3}$	$F_{7/10}$	$F_{3/4}$	R_{TCJ}	Temps(mi n)
0.856	1.803	0.920	0.936	2.800	0.940	0.950	0.231	0
0.687	1.557	0.819	0.852	2.539	0.861	0.882	0.650	0.97
0.652	1.503	0.796	0.833	2.480	0.842	0.867	0.770	1.45
0.611	1.440	0.769	0.811	2.410	0.821	0.849	0.928	1.94
0.589	1.405	0.754	0.798	2.371	0.809	0.838	1.025	2.42
0.569	1.374	0.741	0.787	2.336	0.798	0.829	1.119	2.67
0.547	1.337	0.725	0.773	2.29	0.785	0.818	1.238	2.91
0.526	1.304	0.710	0.760	2.256	0.774	0.807	1.353	3.64
0.509	1.275	0.697	0.749	2.222	0.763	0.798	1.462	4.85
0.479	1.225	0.676	0.731	2.163	0.745	0.783	1.667	5.82
0.461	1.194	0.662	0.719	2.127	0.734	0.773	1.807	7.75
0.430	1.140	0.638	0.698	2.063	0.714	0.755	2.077	9.69
0.405	1.095	0.619	0.680	2.008	0.697	0.740	2.333	12.36
0.380	1.049	0.597	0.662	1.951	0.679	0.724	2.636	13.57
0.367	1.025	0.586	0.652	1.921	0.669	0.716	2.809	15.76
0.353	1.000	0.574	0.642	1.890	0.660	0.707	3.000	18.18
0.337	0.968	0.560	0.629	1.850	0.647	0.696	3.266	20.12

Tableau IV-34 : Isotherme T(i) = 90 °C (selon GIBSON et all)

Expérience	Paramètres	Modèle exponentiel							T (°C)
		$Y_i = (Y_o)_i + A_i \exp(-(X/T_i))$							
		Ordre de réaction							
		3/4	7/10	2/3	17/25	3/5	1/2	1/4	
(1)	A_1	1.220	1.158	1.132	0.987	0.792	0.717	0.479	90
	T_1	15.730	15.730	15.730	15.730	15.730	2.733	4.073	
	$(Y_o)_1$	1.808	1.668	1.485	1.325	1.197	1.074	0.338	
(2)	A_2	1.167	1.153	1.1403	1.074	0.893	0.717	0.619	100
	T_2	14.118	13.097	12.479	10.939	7.009	3.794	3.242	
	$(Y_o)_2$	1.699	1.535	1.442	1.354	1.286	1.083	0.213	
(3)	A_3	1.595	1.587	1.422	1.365	1.298	1.243	0.703	110
	T_3	10.318	10.009	9.438	7.979	5.824	3.183	1.562	
	$(Y_o)_3$	1.182	1.178	1.169	0.933	0.858	0.525	0.139	

Tableau IV-35 : Les valeurs calculées : Y(i), Ao, Ti à partir du d'un programme (selon les données de Gibson(cinétique en heure) [10]

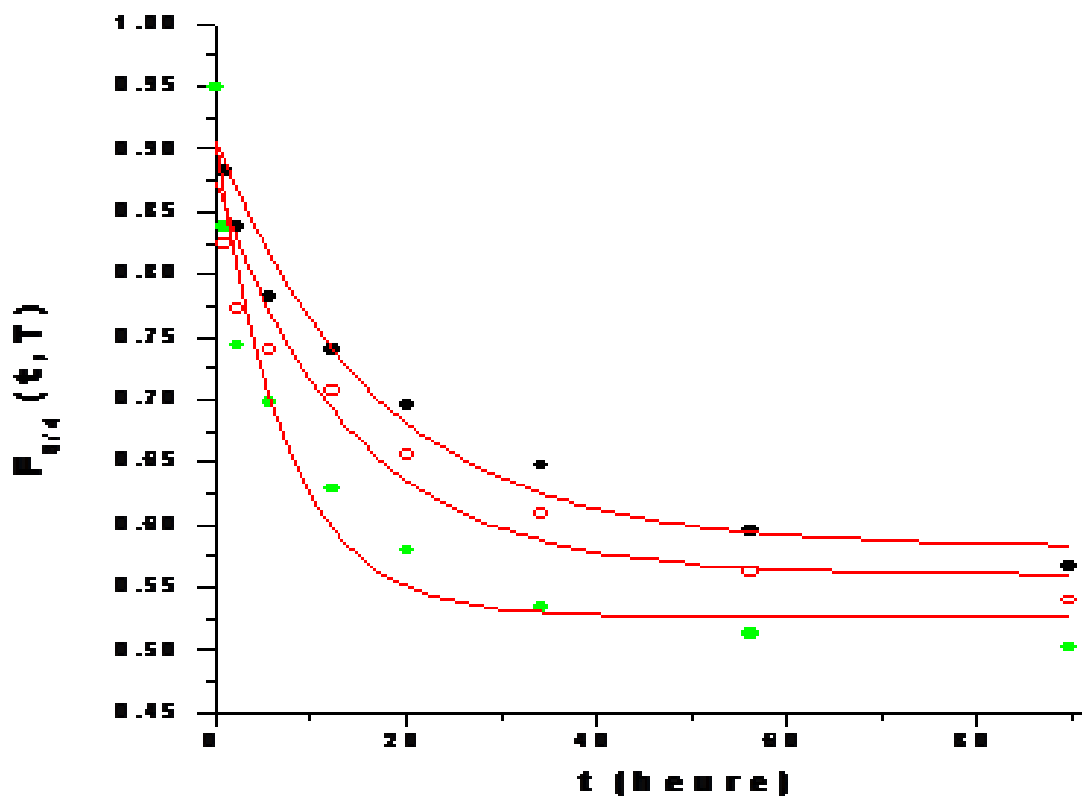


Figure IV-21 : Isothermes $T(i)$ pour $n = 3/4$, relative aux mesures de Gibson et all

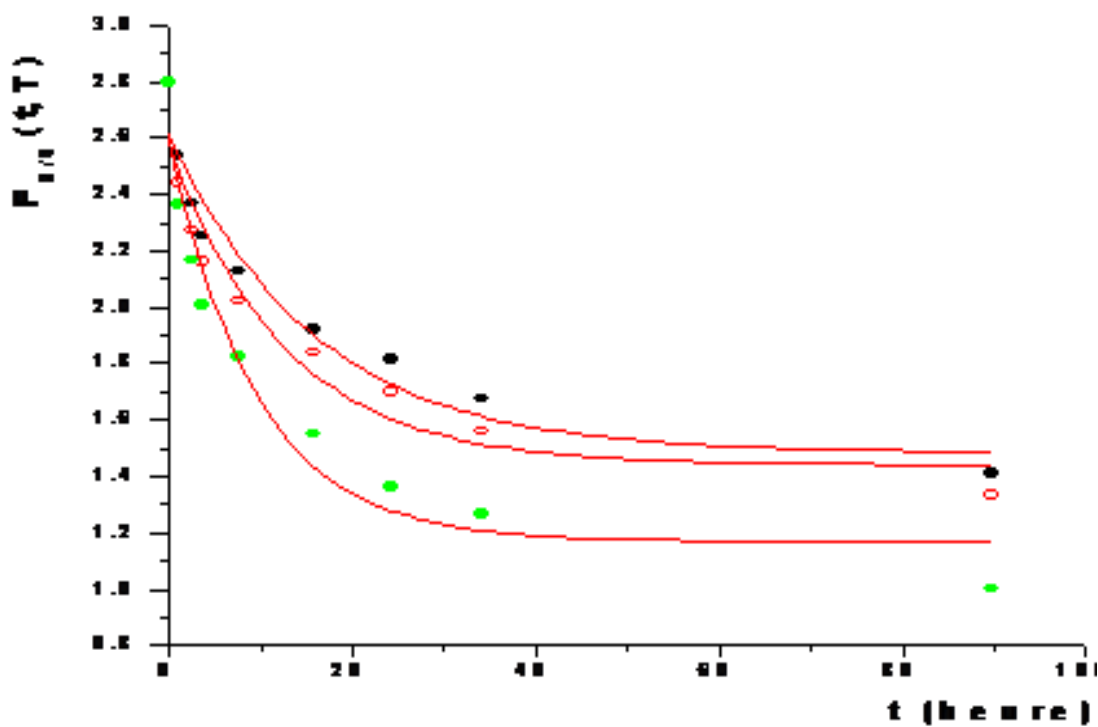


Figure IV-22 : Isothermes $T(i)$ pour $n = 2/3$, relative aux mesures de Gibson et all

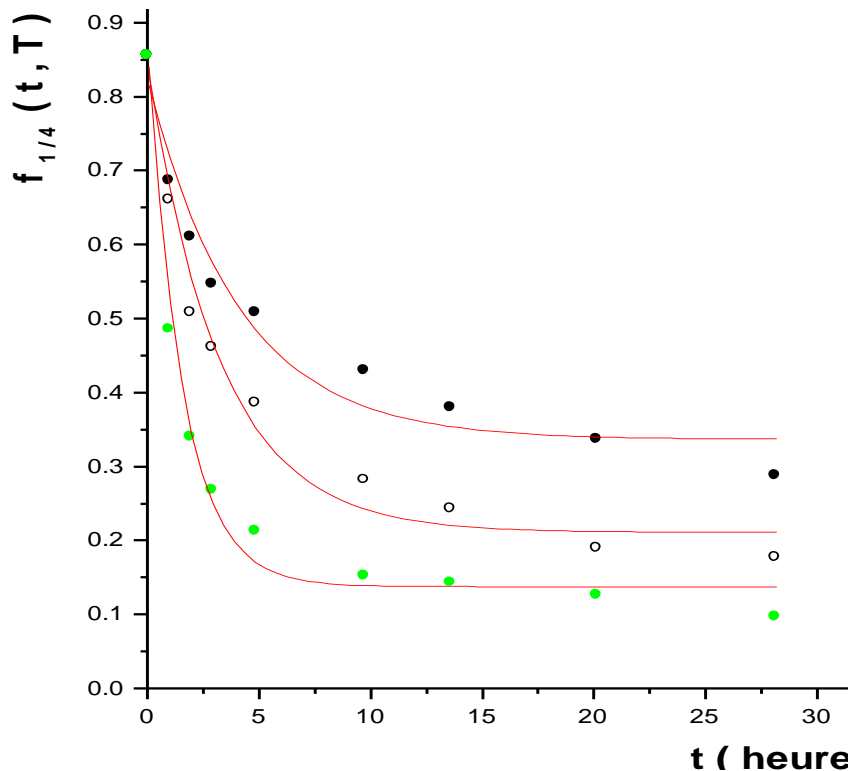


Figure IV-23 : Isothermes $T(i)$ pour $n = 1/4$, relative aux mesures de Gibson et all

IV-3- Conclusion

Dans la deuxième partie de ce travail, l'étude de la réaction d'isomérisation du PAo par la spectroscopie Raman multicanal et par IRTF dégage les résultats suivants:

- Calcul des valeurs de $N^{(i)}/f_c$ par régression multilinéaire
- Evolution de l'ensemble des $\int Cis(t_j, P^{(i)})$ en fonction des $\int Trans(t_j, P^{(i)})$
- Estimation de la température $T^{(i)}$ de l'isotherme à partir de $P^{(i)}(\lambda)$
- Calcul de la constante de vitesse d'isomérisation du PAo et le paramètre Δ pour les 5 $P^{(i)}(\lambda)$
- Estimation de $k(P^{(i)})$ à travers un polynôme de 3^{ième} degré
- Estimation de la température $T^{(i)}$ en fonction de $P^{(i)}$ selon la méthode indirecte
- Etude statistique du coefficient de régression et du facteur A en fonction des différents ordres de réaction
- L'évolution de deux caractéristiques statistiques relatives aux sept hypothèses de l'ordre de la réaction.
- Estimation de l'énergie d'activation (E_a) et le facteur de collision (A) selon le modèle de Montaner, Ito et Gibson.

Bibliographie

- [1] - J.C.W. Chien, 'Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material science', Academic Press, London. 97-111 (1984).
- [2] - H. Shirakawa, T. Ito and S. Ikeda, Polymer J.,4 (1973)460
- [3] - Z. Skanderi, A. Djebaili, H. Benabid, M.J.M. Abadie, Applied Surface Science, 254 (2007) 1185-1188
- [4] - A. Djebaili, PhD- University of Montpellier USTL (1987).
- [5] - Z. Skanderi, A. Djebaili, J.P. Chopart, E_MRS Congress center, Lille 11–15 Mai, 2015 - Symposium CC PI.29 page CC-6
- [6] -Z. Nedjar, S.N. Labidi, Z. Skanderi, L. Choukri, A. Djebaili, Journal of Advanced Materials Research Vol. 77 (2010) pp 506-515
- [7] - Bernier, P., Linaya, C., Rolland, M., Aldi, M - Polymer21(1) 7-8 (1980).
- [8] - T. Ito, H. Shirakawa and S. Ikeda,
- [9] - Montaner, A., Galtier, M., Benoit, C., Ald, M. Solid State Commun, 39 (1), 99-101(1981).
- [10] - H. Gibson, R.J. Weagley, W.M. Prest Jr., R. Mosher and S. Kaplan,J. Physique, 44 (1983) C3-123
- [11] - J. Sestak and G. Berggren, Thermochim Acta, 3 (1971) 1
- [12] -Z. Skanderi, Y. Bouzaher ; A. Djebaili, J.P. Chopart, 4ème Colloque International des Sciences des Matériaux CISM 2004 – 26-28 Mai 2004 Liban
- [13] - Z. Skanderi, A. Lakhzoum, A. Djebaili, E_MRS Congress center, Strasbourg 07–11 Juin, 2010 - Symposium P 15 71 Page 33 / 38
- [14] - Z. Skanderi; A. Djebaili, J.P. Chopart; Bohr. Frederic, E_MRS Congress center, Strasbourg - May 14-18, 2012 Symposium : Y P2 63 page Y-32
- [15] - Z. Skanderi, A. Djebaili, J.P. Chopart, E_MRS Congress center, Lille 11–15 Mai, 2015 - Symposium CC PI.29 page CC-6
- [16] - Z. Skanderi, Y. Bouzaher ; A. Djebaili, J.P. Chopart, E_MRS Congress center, Lille 11–15 Mai, 2015 - Symposium S SP.S.1 15 page S-5
- [17] - Y. Bouzaher, Y. Choukri, Z. Skanderi, A. Djebaili; Ilhem. R. Kriba, J.P. Chopart, E-MRS Congress center, Lille – France May 02–06, 2016 - Symposium: C.PII.64 page 24

CHAPITRE V

**ETUDE CINETIQUE DE LA REACTION
D'ISOMERISATION DE PA₀ SUBSTITUE
PAR LA METHODE AB-INITIO ET DFT**

CHAPITRE V : ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION D'ISOMÉRISEMENT DU PAO SUBSTITUÉ PAR LA MÉTHODE AB-INITIO ET DFT.

Dans ce chapitre nous avons utilisé les méthodes de la chimie quantique, dans le but de déterminer certains paramètres cinétiques de la réaction d'isomérisation de l'octatétra-ène substitué et non substitué (C_8H_{10} , $Y-C_8H_8-X$) ainsi que le tétradecahepta-ène substitué et non substitué ($C_{14}H_{16}$, $C_{14}H_8X_8$) avec les halogènes $X = (F, Cl, Br \text{ et } I)$.

Notre étude vise à assembler le maximum d'information sur les changements produits aux niveaux structural et électronique provoqué par des mouvements de rotation, torsion, et conversion lors de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* d'une part, ainsi que l'influence des différents substituants sur ces paramètres.

Sur le plan théorique, la réalisation des différents états de transition sur plusieurs conformations géométriques ne sera pas claire si nous ne disposons pas d'une conception précise sur la structure et la stabilité du point de vue énergétique de ces conformations [1], c'est pour cette raison que nous avons utilisé les moyens de la chimie quantique afin d'apporter une contribution aux nombreuses insuffisances du PAO orienté substitué, notamment :

- a) Choix des méthodes et des bases pour le calcul de certaines propriétés physico-chimiques d'une molécule.
- b) Etude de la géométrie des différents conformères, à partir duquel on peut déterminer les paramètres géométriques (longueur de liaison, BLA, l'angle de valence et dièdres).
- c) Influence des dopants (F, Cl, Br et I) sur la stabilité des molécules, pour proposer un modèle.
- d) Analyse des charges atomiques totales pour les différentes conformations,
- e) Présentation des profils réactionnels des réactions d'isomérisations des différentes molécules non substituées et substituées, à partir desquels on détermine l'énergie d'activation correspondante, la barrière énergétique et l'énergie d'isomérisation.
- f) Exploitation des spectres UV, IR et Raman des états initiaux, intermédiaires et finaux, pour les comparer avec l'expérimentation.

Les molécules qui ont été étudiées sont: ($C_{14}H_{16}$, $C_{14}H_8F_8$, $C_{14}H_8Cl_8$, $C_{14}H_8Br_8$ et $C_{14}H_8I_8$) Ainsi que les C_8H_{10} ; $O_2N((CH=CH)_4)Y$ Cis et Trans. L'un des chemins adoptés pour accéder à ces paramètres (l'énergie d'activation, constante de vitesse, etc..) est la recherche de l'état de transition qui est basée sur l'exploration des intermédiaires lors du passage du processus d'isomérisation Cis-Trans. Le logiciel utilisé pour réaliser ce calcul est le Gaussien 09W [2].

V-1- Cas de l'octatétra-ène substitué et non substitué

Nous avons consacré la première partie à une étude de quelques structures de l'octatétra-ène substitué et non substitué (C_8H_{10} , $Y-C_8H_8-X$) ; où la chaîne moléculaire est seulement constituée de carbones et d'hydrogènes, ainsi que dans l'état substitué (atomes d'hydrogènes substitués partiellement par des halogènes (fluore, brome, chlore, iode, hydroxyle et méthyle)). Le polymère étudié donne trois formes possibles ; la forme Cis-transoïde (Ct), la forme Trans-Cissoïde (Tc) et la forme Trans-Transoïde (Tt). Ces molécules ont été étudiées théoriquement à l'état fondamental non substituées par plusieurs chercheurs [3-5].

Le PA- C_8H_{10} (l'octatétra-ène)

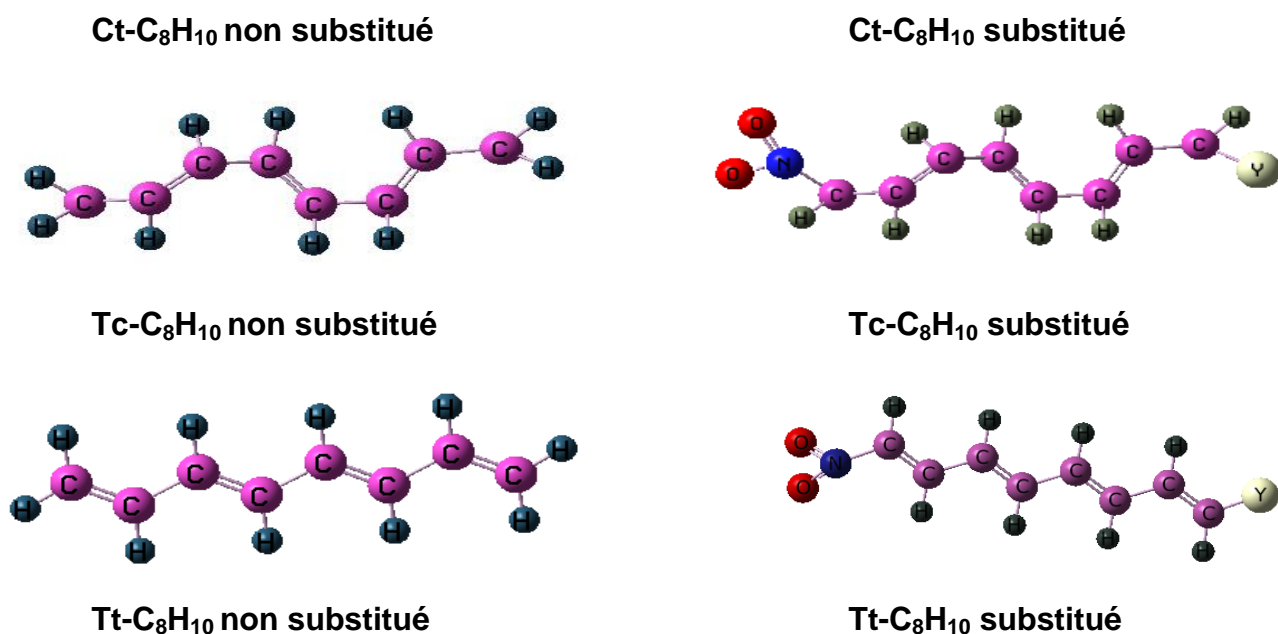


Figure V-1 : Les différentes structures du PA- C_8H_{10}

V-1-1- Etude des différents conformères de la molécule C₈H₁₀

Afin de déterminer la stabilité des trois conformées (Ct-PA, Tc-PA et Tt-PA) nous avons utilisé la méthode RHF (Hartree-Fock) et la DFT (Théorie densité fonctionnelle optimisée) avec les différentes bases. Les valeurs des énergies et les paramètres structuraux des trois conformées sont donnés dans les Tableaux V-1 à V-6.

V-1-1-1- Choix des bases de calculs

Le choix d'une base adéquate pour un calcul théorique des propriétés géométriques et électroniques des molécules exige une comparaison des énergies totales déduite de l'optimisation géométriques et de la stabilité de ces molécules par les méthodes ab initio et DFT avec différents groupes de bases à savoir STO-3G; 3-21G; 6-31G ; 6-31G-d ; 6-31G (d, p) ; 6-311G ; 6-311G (d) et 6-311G (d, p).

V-1-1-2- Molécule Cis-transoïde (Ct-PAo)

Bases	HF		DFT	
	E _{TOTAL} (e.v)	Δ _{Homo- lumo} (e.v.)	E _{TOTAL} (e.v)	Δ _{Homo- lumo} (e.v.)
STO-3G	-8292,64094	10,7525497	-8349,68133	4,44752928
3-21G	-8349,45763	9,65100792	-8407,77697	8,08577368
6-31G	-8393,33279	9,59603968	8452,35779	8,01638308
6-31G-d	-8396,39863	9,72067064	-8454,26068	8,23897724
6-31G (d, p)	-8400,56683	9,2444755	-8454,75111	8,2506784
6-311G	-8394,88489	10,0413398	-8454,27245	8,06999072
6-311G (d)	-8398,00158	10,1380766	-8456,17603	8,28088372
6-311G (d, p)	-8398,53731	9,1244706	-8456,69745	8,28224432

Tableau V-1 : Energie totale de la molécule Cis-transoïde (Ct- C₈H₁₀)

L'analyse des résultats du Tableau V-1, montre que la base 631G-d-p pour le Ct-C₈H₁₀ a donné une énergie très basse par rapport aux autres bases utilisées dans l'optimisation qui est de l'ordre de -8400,57 eV, ainsi que son écart énergétique des orbitales frontières (HOMO-LUMO) est le plus faible.

Pour les méthodes de calcul, on remarque que la méthode DFT a donné une estimation du gap énergétique (HOMO-LUMO) plus petit que la méthode RHF qui est de l'ordre de 8,2506784 eV.

V-1-1-3- Molécule Trans-cissoïde (Tc- C₈H₁₀)

Bases	HF		DFT	
	E _{TOTAL} (e.v)	Δ _{Homo- lumo} (e.v.)	E _{TOTAL} (e.v)	Δ _{Homo- lumo} (ev.)
STO-3G	-8337,67284	7,54188391	-8337,67284	7,54188391
3-21G	-8337,63986	7,54106757	-8337,81194	7,54025123
6-31G	-8337,66277	7,5406594	-8337,63759	7,72256694
6-31G-d	-8337,66143	7,5625645	-8337,67294	7,5416118
6-31G (d, p)	-8338,35142	9,14326891	-8337,66343	4,01366675
6-311G	-8337,65976	6,76010326	-8337,64076	7,54242813
6-311G (d)	-8337,67284	7,54188391	-8337,67299	7,5416118
6-311G (d, p)	-8337,64788	7,54215602	-8337,81959	7,11956453

Tableau V-2 : Energie totale de la molécule trans-cissoïde (TC- C₈H₁₀)

D'après le Tableau V-2, on remarque que la meilleure base donnant le minimum d'énergie (-8338,351 eV) pour le Tc-C₈H₁₀ c'est la base 631G-d-p. Ainsi, que la méthode DFT a donné une estimation du gap énergétique (HOMO-LUMO) plus petit que la méthode RHF qui est de l'ordre de 4,01366 eV.

V-1-1-4- Molécule Trans-transoïde (Tt- C₈H₁₀)

BASES	HF		DFT	
	E _{TOTAL} (e.v)	Δ _{Homo- lumo} (e.v.)	E _{TOTAL} (e.v)	Δ _{Homo- lumo} (ev.)
STO-3G	-8292,64094	10,7525497	-8353,5527	4,70985296
3-21G	-8353,49625	15,7222772	-8334,9589	8,81723224
6-31G	-8397,25613	15,6466279	-8455,7271	6,87620028
6-31G-d	-8400,2658	16,2520949	-8457,6443	6,93116852
6-31G (d, p)	-8400,54053	9,54923504	-8457,8641	8,2833328
6-311G	-8353,49402	10,7525497	-8457,7025	9,49317832
6-311G (d)	-8401,75519	9,85319308	-8402,3078	4,1117332
6-311G (d, p)	-8402,30824	16,1315457	-8459,7071	3,79362492

Tableau V-3 : Energie totale de la molécule Trans-transoïde (Tt- C₈H₁₀)

En ce qui concerne le Tt- C₈H₁₀, L'analyse des résultats du Tableau V-3, montre que la base 6311G-d-p a donné une énergie très basse par rapport aux autres bases utilisées qui est de l'ordre de -8402,308 eV. Ainsi, pour la méthode de calcul DFT a

donné une estimation du gap énergétique (HOMO-LUMO) plus petit que la méthode RHF qui est de l'ordre de 3,7936 eV.

L'analyse des résultats des trois Tableaux V-1; V-2 et V-3 a montré que la conformation la plus stable des trois molécules est le Trans-transoïde car il a une énergie plus basse que les autres, ainsi que son écart énergétique des orbitales frontières (HOMO-LUMO) est le plus faible par rapport aux deux autres conformères.

D'autre part, on remarque que la méthode DFT a donné une estimation du gap énergétique (HOMO-LUMO) pour les trois conformères plus petit que la méthode RHF.

V-1-2- Paramètres structuraux

Les résultats des paramètres structuraux des trois conformères optimisés par les deux méthodes RHF et DFT sont regroupés dans les Tableaux (V-4, V-5 et V-6).

Longueur de liaison	UHF		DFT		Semi empirique
	631G-d	631G-d-p	631G-d-p	631G-d	AM1
C₁=C₂	1,39629	1,3232698	1,3402234	1,33059	1,348153
C₂-C₃	1,42317	1,4651599	1,4492365	1,46252	1,478784
C₃=C₄	1,39628	1,3324205	1,3555667	1,33058	1,365180
C₄-C₅	1,41313	1,4629193	1,4440328	1,45854	1,471481
C₅=C₆	1,37362	1,332420	1,3555815	1,32394	1,365185
C₆-C₇	1,42315	1,4651530	1,4492304	1,46251	1,478777
C₇=C₈	1,37363	1,3232728	1,3402181	1,32394	1,348148
C₁-H₉	1,07725	1,0752728	1,0832078	1,07805	1,096319
C₁-H₁₀	1,0744	1, 0771915	1,0855398	1,07651	1,096980
C₂-H₁₁	1,07775	1, 0757904	1,0860108	1,07836	1,098830
C₃-H₁₂	1,0779	1, 0778419	1,0874454	1,07828	1,100143
C₄-H₁₃	1,07788	1, 0750953	1,0852771	1,07829	1,098591
C₅-H₁₄	1,07775	1, 0750943	1,0852793	1,07836	1,098592
C₆-H₁₅	1,07724	1, 0778413	1,0874449	1,07805	1,100141
C₇-H₁₆	1,07456	1, 0757916	1,0860085	1,07658	1,098826
C₈-H₁₇	1,07259	1, 0752779	1,0832168	1,07484	1,096331
C₈-H₁₈	1,07455	1, 0771877	1,0855331	1,07658	1,096969

Tableau V-4 : Longueur de liaison de la molécule (Ct-C₈H₁₀)

En ce qui concerne les longueurs des liaisons carbone-carbone du Cis transoïde (Ct - C₈H₁₀), on constate que la meilleure base est la 631G-d-p au niveau DFT qui a donné une valeur de 1,34Å pour les liaisons doubles (C=C) et 1,45Å pour les liaisons simples C-C (valeurs très proches à celles de l'expérience)

Tandis que pour les longueurs des liaisons carbone-hydrogène (C-H) du Ct-C₈H₁₀, la base 631G-d-p correspondant à la méthode DFT a donné une valeur de 1,08. très proche à celle du Cis-PA

Longueur de liaison	UHF		DFT		Semi empirique
	631G-d	631G-d-p	631G-d	631G-d-p	AM1
C₁-C₂	1,42317	1,4600007	1,46252	1,4599997	1,45892
C₂=C₃	1,39629	1,3499999	1,33059	1,3500000	1,3355
C₃-C₄	1,41313	1,4599994	1,45854	1,4599994	1,45415
C₄=C₅	1,39628	1,3500005	1,33058	1,3500000	1,33549
C₅-C₆	1,42315	1,4599995	1,46251	1,4599993	1,45893
C₆=C₇	1,37362	1,3500002	1,32394	1,3500003	1,32892
C₇-C₈	1,42363	1,4600003	1,44394	1,4599997	1,45895
C₁-H₉	1,07725	1,0799996	1,07805	1,0800007	1,07679
C₁-H₁₀	1,0744	1,0800010	1,07651	1,0799995	1,07461
C₂-H₁₁	1,07775	1,0800001	1,07836	1,080000	1,07718
C₃-H₁₂	1,0779	1,0800000	1,07828	1,089997	1,0772
C₄-H₁₃	1,07788	1,0800004	1,07829	1,0799997	1,0772
C₅-H₁₄	1,07775	1,0799994	1,07836	1,0800002	1,07718
C₆-H₁₅	1,07724	1,0800001	1,07805	1,0800008	1,0768
C₇-H₁₆	1,07456	1,0800002	1,07658	1,0799996	1,07476
C₈-H₁₇	1,07259	1,0799997	1,07484	1,0800003	1,07249
C₈-H₁₈	1,07455	1,080000	1,07658	1,0800000	1,07475

Tableau V-5 : Longueur de liaison de la molécule (Tc- C₈H₁₀)

Pour le trans-cisoïde (Tc-C₈H₁₀) la base 631G-d-p correspondant à la méthode DFT a donné une valeur de 1,35 pour les longueurs des liaisons doubles (C=C), par contre pour les longueurs des liaisons simples (C-C) c'est la méthode HF au niveau 631G-d-p qui a donné une valeur de 1,46 proche à celle du Trans-PA.

Chapitre V: Etude cinétique de la réaction d'isomérisation de pao substituée par la méthode ab-initio et dft

Pour ce qui est des longueurs des liaisons carbone-hydrogène du trans-cisoidé (Tc- C_8H_{10}), on constate que la meilleure base est la 631G-d-p correspondant à la méthode DFT ayant la valeur de 1,08 très proche à celle du Trans-PA.

Longueur de liaison	UHF		DFT		Semi empirique
	631G-d	6311G-d-p	631G-d	6311G-d-p	AM1
C₁=C₂	1,32904	1,32399	1,32911	1,32363	1,323214
C₂-C₃	1,45886	1,46252	1,46311	1,46239	1,462400
C₃=C₄	1,33539	1,33062	1,33095	1,33025	1,329478
C₄-C₅	1,45448	1,45859	1,45942	1,45841	1,458696
C₅=C₆	1,33552	1,33056	1,33084	1,33026	1,329479
C₆-C₇	1,45883	1,46255	1,46311	1,46239	1,462400
C₇=C₈	1,329	1,32398	1,32399	1,32362	1,323215
C₁-H₉	1,07251	1,07484	1,07651	1,07692	1,076944
C₁-H₁₀	1,0744	1,07661	1,0749	1,07507	1,074992
C₂-H₁₁	1,07682	1,07816	1,07803	1,07878	1,076944
C₃-H₁₂	1,07725	1,07865	1,07851	1,07899	1,078368
C₄-C₁₃	1,07741	1,07849	1,07855	1,07911	1,078836
C₅-C₁₄	1,07735	1,07852	1,07855	1,07910	1,078866
C₆-C₁₅	1,0772	1,07867	1,07851	1,07899	1,078837
C₇-H₁₆	1,07683	1,07817	1,07803	1,07878	1,078371
C₈-H₁₇	1,07253	1,07484	1,07489	1,07507	1,076942
C₈-H₁₈	1,07448	1,07661	1,07651	1,07692	1,074992

Tableau V-6 : Longueur de liaison de la molécule (Tt- C_8H_{10})

pour les longueurs des liaisons doubles (C=C) du trans transoïde Tt- C_8H_{10} , on constate que la meilleure base est la **6311G-d-p** au niveau DFT qui a donné une valeur de 1,33, par contre pour les longueurs des liaisons simples C-C du Ct - C_8H_{10} , on constate que la meilleure base est la 6311G-d-p correspondant à la méthode DFT ayant la valeur de 1,46. Pour ce qui est des longueurs des liaisons carbone-hydrogène (C-H) du trans -transoïde-Tt C_8H_{10} , on constate que la meilleure base est la 6311G-d-p correspondant à la méthode DFT ayant la valeur de 1,07.

V-1-3- Analyse des Charges atomiques totales des trois conformères

Après l'optimisation des conformères Ct-C₈H₁₀; Tc- C₈H₁₀ et Tt- C₈H₁₀, nous avons pu accéder aux valeurs de leurs charges atomiques. Les résultats obtenus par les méthodes HF et DFT du Tableau V-7 montrent que les charges négatives sont fortement localisées sur les atomes de carbone, tandis que les charges positives sont localisées sur les atomes d'hydrogène.

Charges atomiques	Ct-C ₈ H ₁₀		Tc-C ₈ H ₁₀		Tt-C ₈ H ₁₀	
	631G-d-p		631G-d-p		6311G-d-p	
	HF	DFT	HF	DFT	HF	DFT
C₁	-0,297111	-0,254634	-0,487742	-0,505800	-0,411911	-0,110144
C₂	-0,093397	-0,015923	-0,249420	-0,219456	-0,244334	-0,086139
C₃	-0,142967	-0,097042	-0,289292	-0,364232	-0,230842	0,090088
C₄	-0,137622	-0,080503	-0,15344	-0,182125	-0,226008	0,090088
C₅	-0,137617	-0,080505	-0,262433	-0,264131	-0,226008	0,086139
C₆	-0,142964	-0,097046	-0,168924	-0,160030	-0,230842	-0,110144
C₇	-0,093403	-0,015928	-0,295934	-0,299012	-0,244334	0,197535
C₈	-0,297112	-0,254633	-0,405686	-0,398878	-0,411911	0,109675
H₉	0,132912	0,101791	0,206593	0,206900	0,217434	0,101656
H₁₀	0,127792	0,099093	0,143942	0,136092	0,210238	0,092406
H₁₁	0,135337	0,083645	0,298165	0,276953	0,229948	0,090406
H₁₂	0,137708	0,081772	0,232069	0,245855	0,227449	0,089762
H₁₃	0,137346	0,081806	0,282548	0,294499	0,228026	0,089762
H₁₄	0,137348	0,081805	0,251795	0,253494	0,228026	0,090406
H₁₅	0,137710	0,081773	0,248328	0,254771	0,227449	0,092406
H₁₆	0,135336	0,083644	0,257860	0,263071	0,229948	0,101656
H₁₇	0,132912	0,101789	0,229897	0,234516	0,210238	0,109675
H₁₈	0,127791	0,099094	0,223579	0,227514	0,217434	- 0,197535

Tableau V-7 : Charges atomiques totales des molécules Ct- C₈H₁₀, Tc- C₈H₁₀ et Tt- C₈H₁₀

Chapitre V: Etude cinétique de la réaction d'isomérisation de pao substitue par la
methode ab-initio et dft

On remarque que les valeurs des charges atomiques négatives sur les atomes de carbone du conformère Tc-C₈H₁₀ sont plus faibles que celles des deux autres conformères.

Ainsi que les valeurs des charges atomiques varient en fonction de la longueur de la chaîne linéaire.

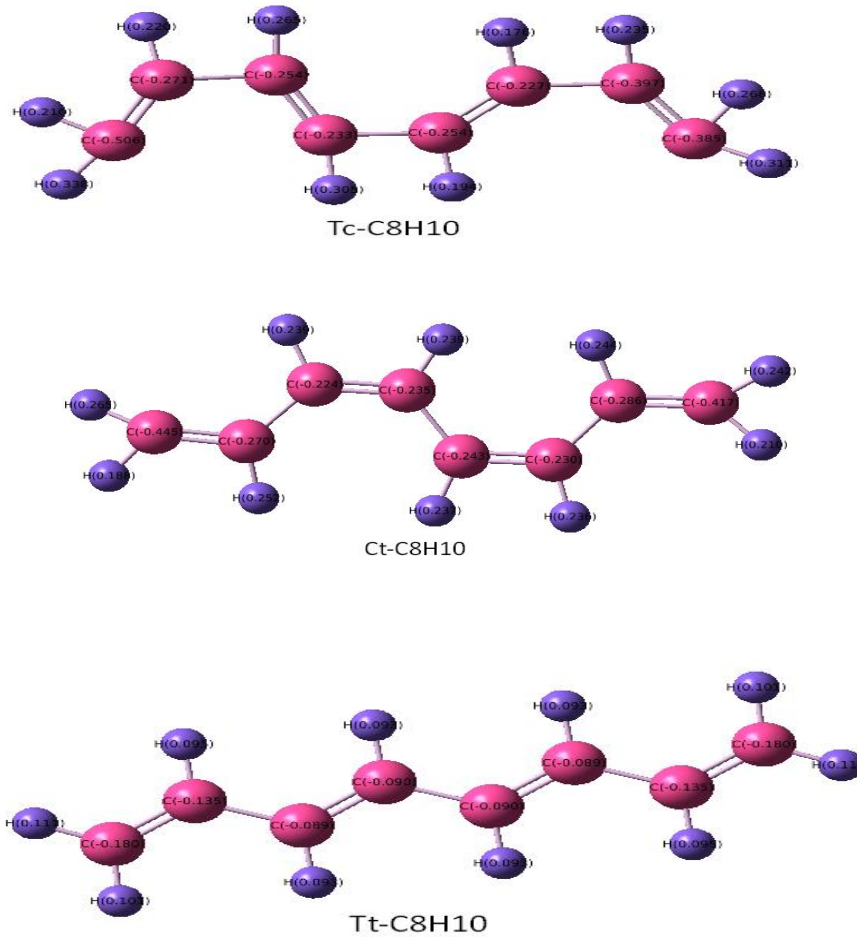


Figure V-2 : Distribution des charges des molécules Ct, Tc et Tt -C₈H₁₀

V-1-4- Détermination des spectres des trois conformères

Après avoir calculé les paramètres géométriques des trois conformères on a pu déterminer leurs spectres tels que le spectre infra- rouge (IR) , Raman et UV.

V-1-4-1- Spectres de la molécule Ct-C₈H₁₀

V-1-4-1-1- Spectre IR du Ct-C₈H₁₀

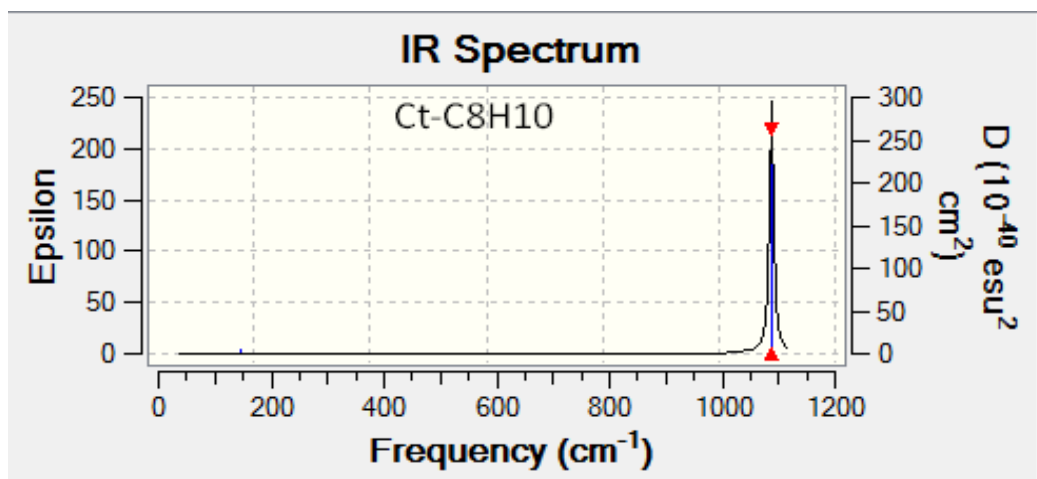


Figure V-3 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du Ct-C₈H₁₀

Ce spectre infrarouge IR de la molécule Ct-C₈H₁₀ montre une bande intense à 1100 cm⁻¹ qui correspond très bien à celle donnée par l'expérience [13].

V-1-4-1-2- Spectre Raman du Ct-C₈H₁₀

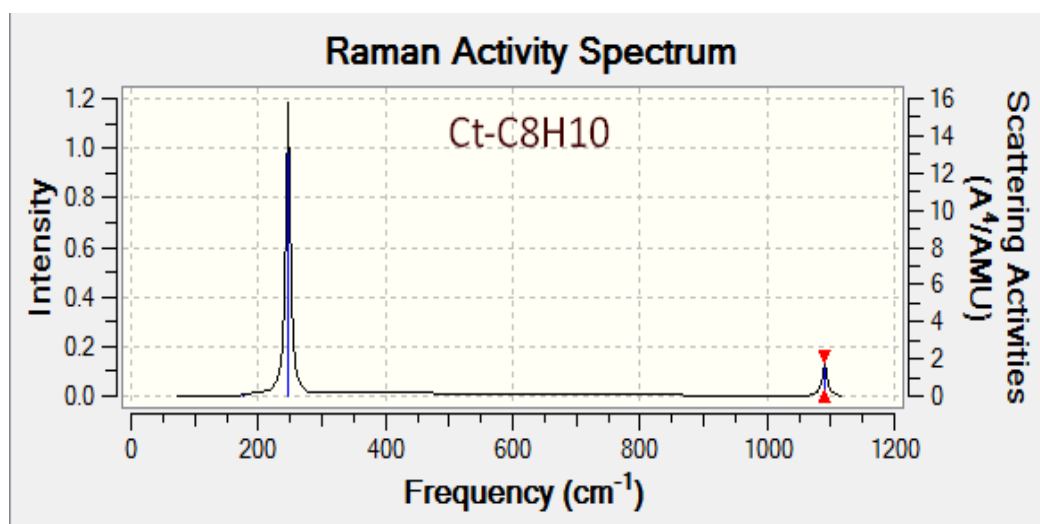


Figure V-4 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du Ct-C₈H₁₀

Ce spectre Raman de la molécule Ct- C₈H₁₀ montre une bande intense à 250 cm⁻¹

V-1-4-1-3- Spectre UV-Visible du PA-Cis-C₈H₁₀

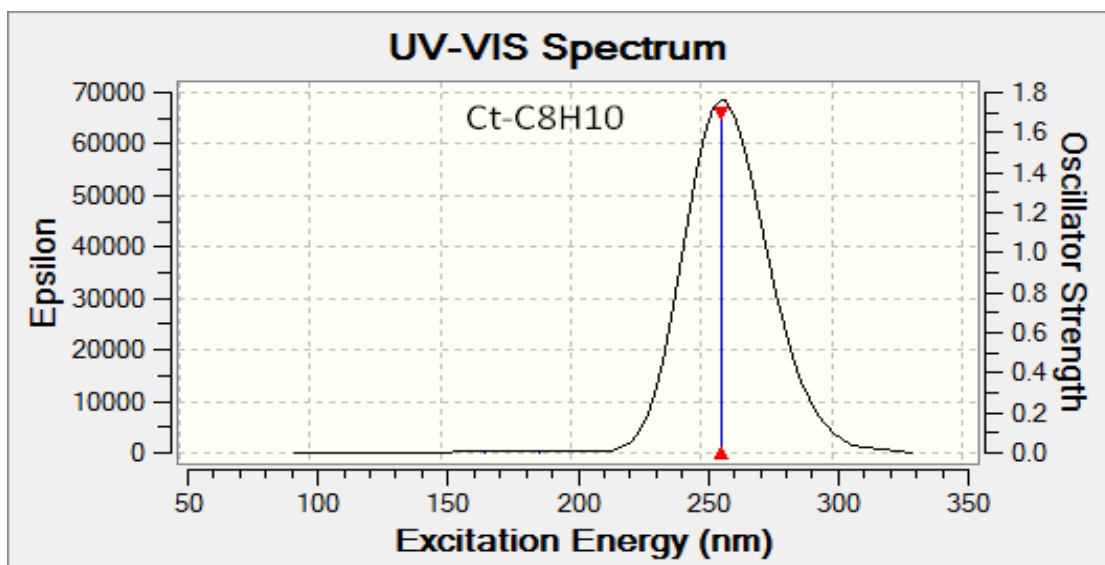


Figure V-5 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde du Ct-C₈H₁₀

Ce spectre UV-Visible de la molécule *Cis*-C₈H₁₀ montre une bande caractéristique à 255 nm

V-1-4-2- Spectres de la molécule Tc-C₈H₁₀

V-1-4-2-1- Spectre IR du Tc-C₈H₁₀

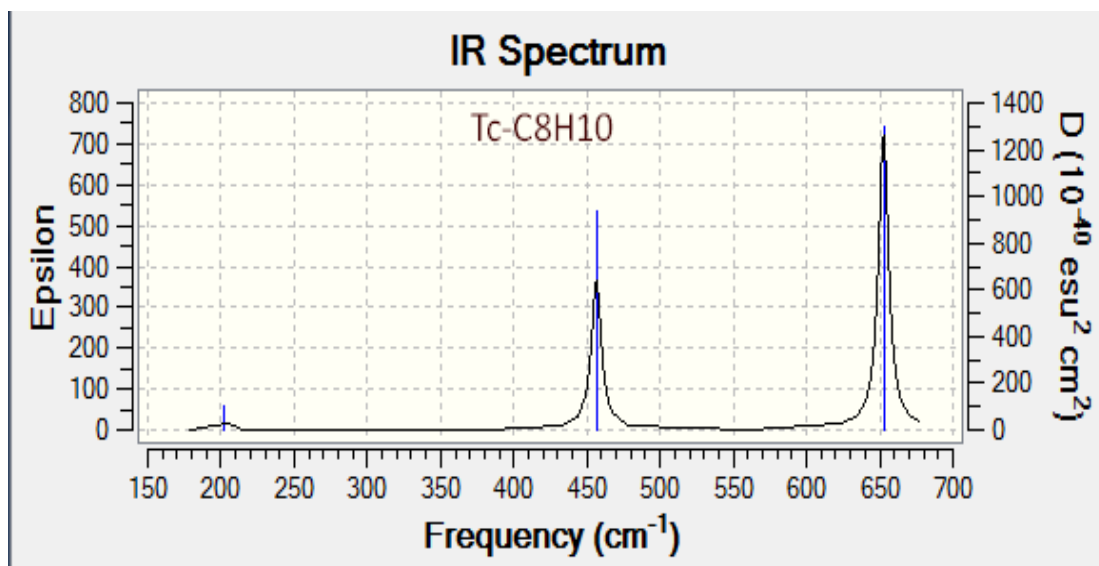


Figure V-6 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du Tc-C₈H₁₀

Ce spectre infrarouge IR de la molécule Ct-C₈H₁₀ montre une bande intense à 650cm⁻¹

V-1-4-2-2- Spectre Raman du Tc-C₈H₁₀

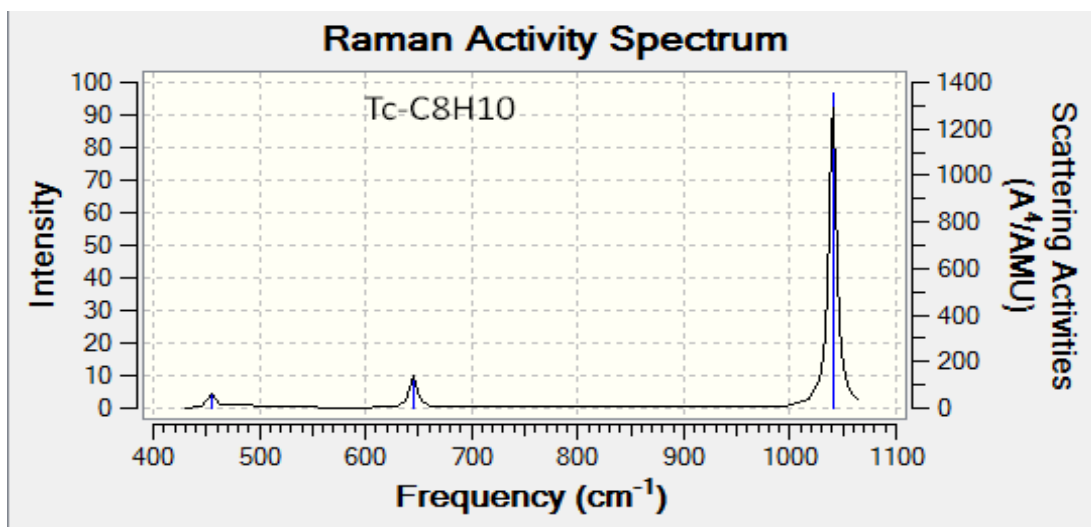


Figure V-7 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du Tc-C₈H₁₀

Ce spectre Raman de la molécule Ct- C₈H₁₀ montre une bande intense à 1050 cm⁻¹ qui correspond très bien à celle donnée par l'expérience.[13]

V-1-4-2-3- Spectre UV-Visible du Tc-C₈H₁₀

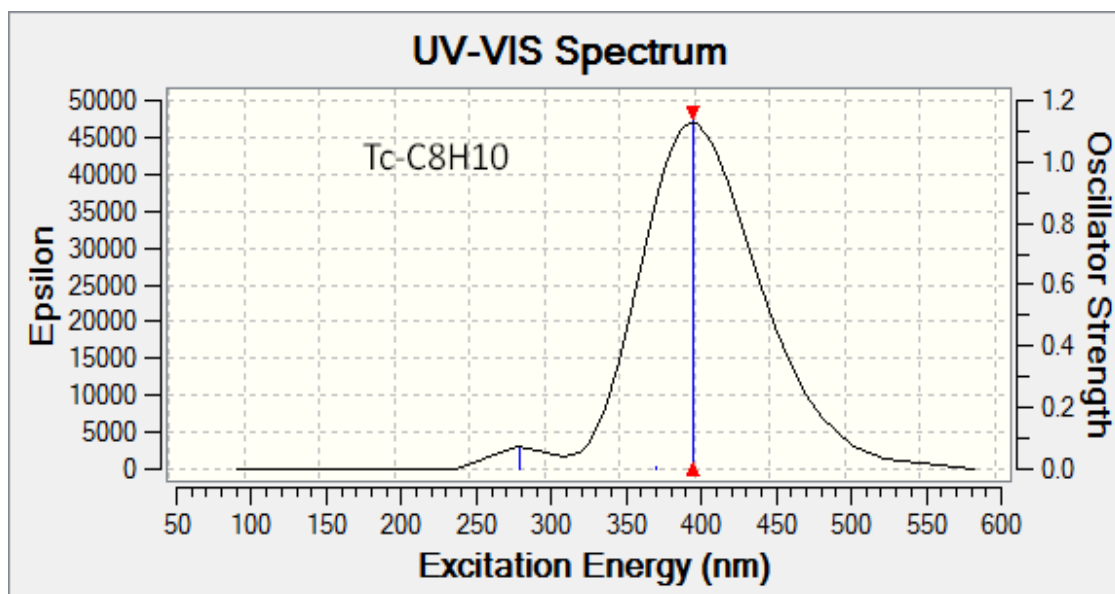


Figure V-8 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde du Tc-C₈H₁₀

Ce spectre UV-Visible de la molécule Tc-C₈H₁₀ montre une bande caractéristique à 395 nm.

V-1-4-3- Spectres de la molécule Tt-C₈H₁₀

V-1-4-3-1- Spectre IR du Tt-C₈H₁₀

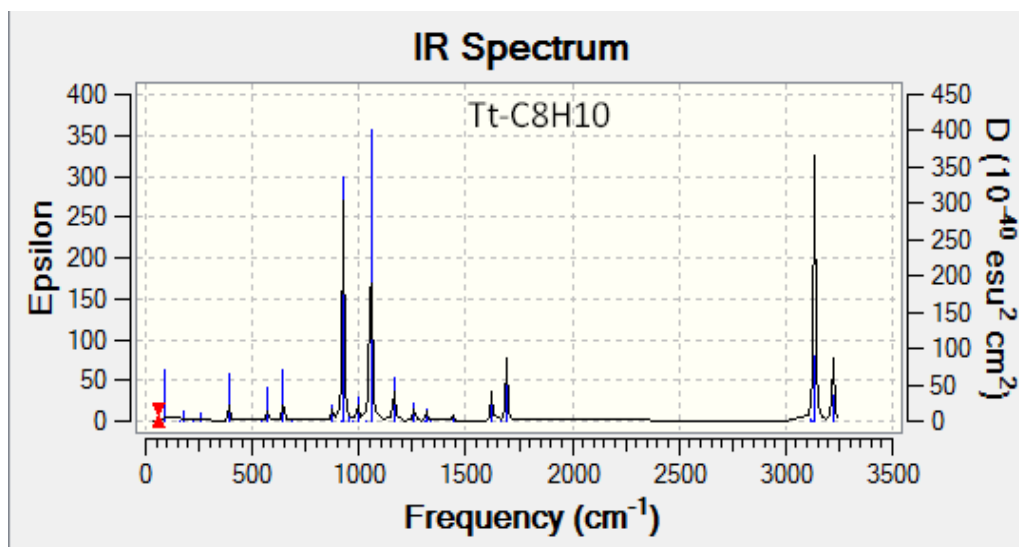


Figure V-9 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du Tc-C₈H₁₀

Ce spectre montre une bande intense à 1100 cm⁻¹ qui correspond très bien à celle donnée par l'expérience (1110 cm⁻¹).[13]

V-1-4-3-2- Spectre Raman du PA- C₈H₁₀

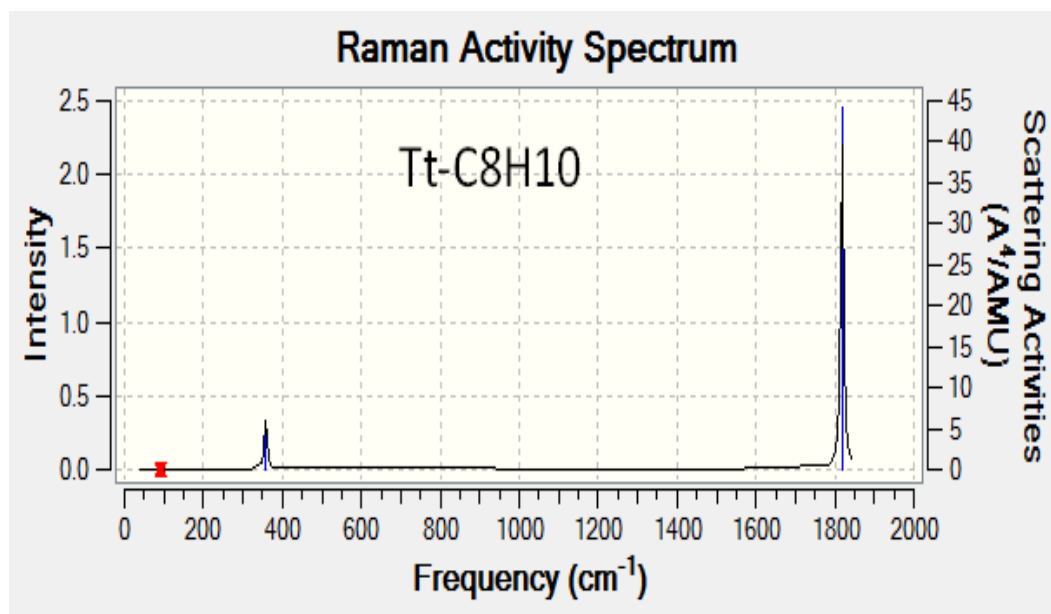


Figure V-10 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde de la molécule Tt-C₈H₁₀

Ce spectre Raman de la molécule Ct- C₈H₁₀ montre une bande intense à 1800 cm⁻¹ qui correspond bien à celle donnée par l'expérience [13]

V-1-4-3-3- Spectre UV-Visible du Tt-C₈H₁₀

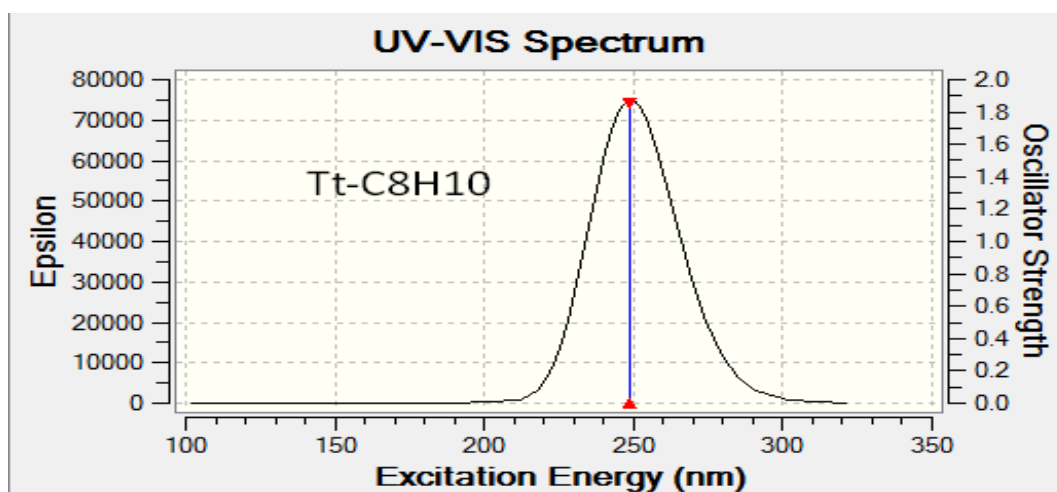


Figure V-11 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde du Tt-C₈H₁₀
Ce spectre UV- de la molécule Tt-C₈H₁₀ montre une bande caractéristique à 250 nm.

V-1-5- Calcul de l'état de transition de la molécule C₈H₁₀

Contrairement à la recherche d'un minimum d'énergie, la recherche d'un état de transition est plus délicate parce que ce n'est ni un minimum ni un maximum sur la surface d'énergie potentielle. Il en résulte que la recherche peut être très laborieuse d'un point de vue pratique, et qu'il est extrêmement important de fournir une géométrie initiale la plus proche possible de ce que l'on pense être la structure de l'état de transition.

Un état de transition est, dans une réaction chimique, une configuration particulière le long d'une coordonnée de réaction. Il est défini comme un état correspondant à une énergie maximale le long de cette coordonnée. Bien que cette notion soit extensible à toute réaction ou transition physico-chimique, elle est utilisée essentiellement en chimie moléculaire. [6]

Cet état de transition, obtenu par plusieurs méthodes de chimie quantique (ab initio et DFT) avec différentes bases de calcul apparaît des fois inexplicable du fait de la fine transition (état initial très proche de l'état de transition recherché, car les algorithmes de minimisation d'énergie reste incapable de surmonter ce problème).

Notre but est de déterminer les paramètres géométriques des trois états de la réaction d'isomérisation cis-trans- PA-o : l'état initial, l'état de transition et l'état final toute en définissant les grandeurs énergétiques de la réaction d'isomérisation tel que l'énergie

de la barrière de rotation ($\Delta E_{barrier}$), l'énergie d'isomérisation (ΔE_{isom}), ainsi que l'énergie d'activation (E_a).

V-1-6- L'état de transition de la molécule C_8H_{10}

Pour déterminer l'état de transition de la molécule C_8H_{10} nous avons optimisé les deux conformères *Cis* et *Trans* par la méthode semi empirique avec la base AM1. Les résultats des différentes énergies de l'état de transition de la molécule C_8H_{10} obtenus sont donnés dans le Tableau V-8. On remarque que l'état de transition est caractérisé par une énergie plus élevée que celles des deux états *Cis* et *Trans*.

Energies (eV)	Semi empirique AM1		
	E_I	E_{TS}	E_F
E_{tot}	-8351,66035	-8350,96034	-8353,27909
ΔE_{isom}	1,61874		
$\Delta E_{barrier}$	2,31875		
E_a	0,70001		

Tableau V-8 : Valeurs des différentes énergies de l'état de transition de la molécule C_8H_{10} ($\Delta E_{isom} = E_I - E_F$), ($\Delta E_{barrier} = E_{TS} - E_F$), ($E_a = E_I - E_{TS}$) [12]

L'énergie d'activation estimée par la base AM1 est de 0,70001 eV ($\approx 16,2$ kcal/mole) comparable à ceux à ceux obtenus par Ito [9] et Montaner [10], Bernier [11].

V-1-6-1- Profils réactionnels de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* du PA- C_8H_{10} non substitué.

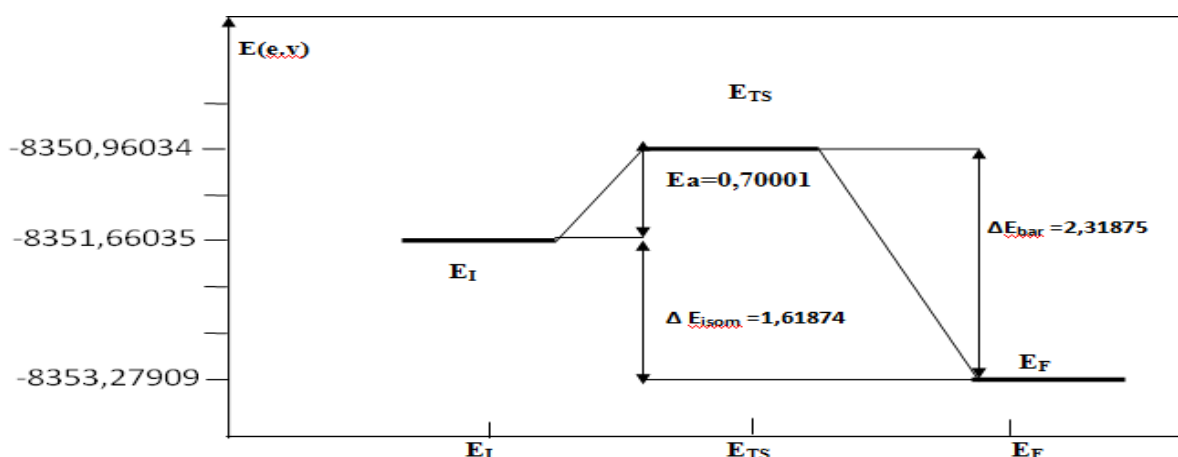
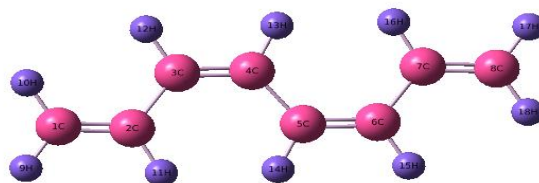
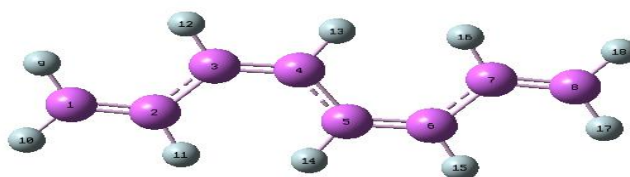


Figure V-12 : Diagrammes d'énergies des états de la réaction d'isomérisation de la molécule C_8H_{10} avec la méthode semi empirique AM1.

Etat initial de la molécule Ct-C₈H₁₀



Etat intermédiaire de la molécule C₈H₁₀



Etat final de la molécule Tt-C₈H₁₀

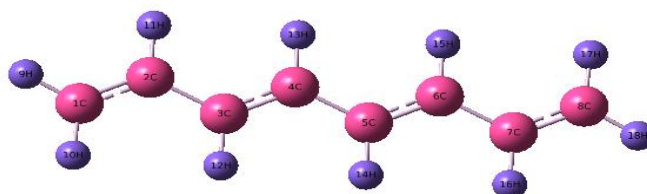


Figure V-13 : Etat initial, intermédiaire et final de la molécule C₈H₁₀

V-1-6-2- Spectre infrarouge IR de l'état de transition de la molécule C₈H₁₀

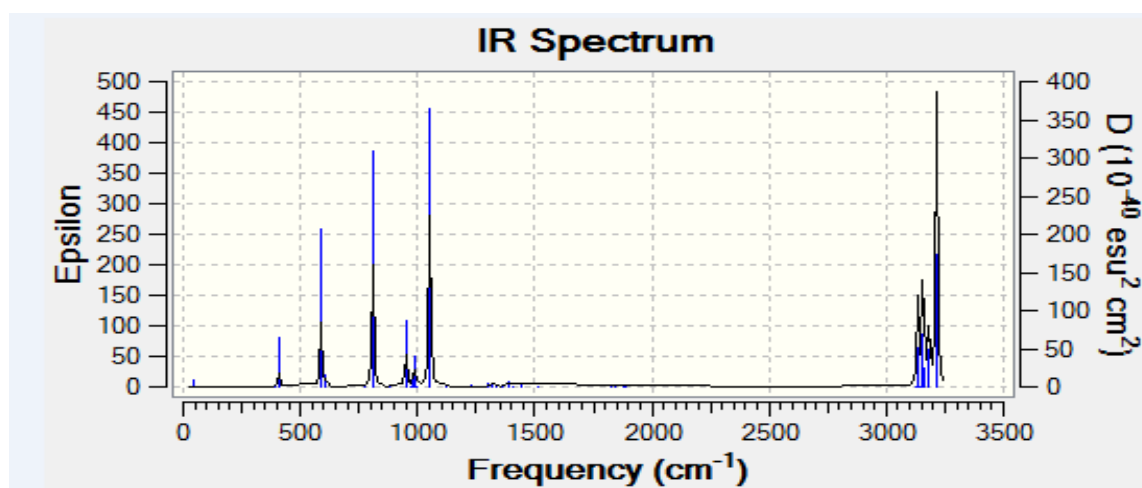


Figure V-14 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde de l'état de transition du C₈H₁₀

Ce spectre infrarouge montre une bande intense 1150cm⁻¹ qui est proche à celle obtenue par l'expérience (1110 cm⁻¹) [J. C. W. Chien, 'Polyacetylene: Chemistry]

V-1-6-3- Calcul des paramètres géométriques de l'état de transition.

L'estimation des paramètres géométriques tels que les longueurs des liaisons, les angles de valence et les angles dièdre pour l'état de transition *Cis-Trans* de la molécule C₈H₁₀, donne les résultats suivants :

Paramètres	Distances (Å)	Paramètre	Angle de Valence (°)	Paramètre	Angle Dièdres (°)
C ₁ =C ₂	1,3363	C ₁ C ₂ C ₃	123,0262	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	180,00
C ₂ -C ₃	1,4467	C ₂ C ₃ C ₄	126,3844	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0,000
C ₃ =C ₄	1,3452	C ₃ C ₄ C ₅	118,0636	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	180,00
C ₄ -C ₅	1,4429	C ₄ C ₅ C ₆	116,0373	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	0,0000
C ₅ =C ₆	1,3452	C ₅ C ₆ C ₇	126,3837	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	180,00
C ₆ -C ₇	1,4467	C ₆ C ₇ C ₈	123,0254	C ₁ C ₂ C ₃ H ₉	0,000
C ₇ =C ₈	1,3363	C ₁ C ₂ H ₉	122,8646	C ₁ C ₂ C ₃ H ₁₀	180,0
C ₁ -H ₁₅	1,3363	C ₁ C ₂ H ₁₀	122,0277	C ₃ C ₂ C ₁ H ₁₂	0,000
C ₁ -H ₉	1,0978	C ₁ C ₂ H ₁₁	120,1048	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₁	0,000
C ₁ -H ₁₀	1,0975	C ₂ C ₃ H ₁₂	115,1098	C ₂ C ₃ C ₄ H ₁₃	180,00
C ₂ -H ₁₁	1,1037	C ₃ C ₄ H ₁₃	116,0365	C ₃ C ₄ C ₅ H ₁₂	180,00
C ₃ -H ₁₂	1,1062	C ₄ C ₅ H ₁₄	118,0633	C ₄ C ₅ C ₆ H ₁₅	180,00
C ₄ -H ₁₃	1,1055	C ₅ C ₆ H ₁₅	118,5064	C ₅ C ₆ C ₇ H ₁₄	180,00
C ₅ -H ₁₄	1,1055	C ₆ C ₇ H ₁₆	116,8689	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	180,00
C ₆ -H ₁₅	1,1062	C ₇ C ₈ H ₁₇	122,8644	C ₆ C ₇ C ₈ H ₁₇	0.00
C ₇ -H ₁₆	1,1037	C ₇ C ₈ H ₁₈	122,0278	C ₆ C ₇ C ₈ H ₁₈	180.0

Tableau V-9 : Longueurs des liaisons, angles et angles dièdre pour l'état de transition *Cis-Trans* de la molécule C₈H₁₀, calculé par la méthode semi empirique AM1

Concernant les distances : C₁=C₂ ; C₂-C₃ jusqu'à C₇-H₁₆ les valeurs obtenues sont décroissantes du 1,3363 Å ; 1,4467 Å jusqu'à 1,1037 Å respectivement

En ce qui concerne les angles de valence : C₁C₂C₃ ; C₂C₃C₄ jusqu'à C₇C₈H₁₈ les valeurs obtenues sont croissantes du 123° ; 126° jusqu'à 122° respectivement

A propos des angles dièdres : C₁C₂C₃C₄ ; C₂C₃C₄C₅ jusqu'à C₆C₇C₈H₁₈ les valeurs obtenues sont alternées du 180° ; 0 jusqu'à 180° respectivement.

V-1-7- Etude théorique des différentes structures de PA-C₈H₁₀ substituées par la méthode semi empirique.

Dans cette partie nous avons choisi comme molécules de base le Ct- C₈H₁₀ (Cis) et le Tt- C₈H₁₀ (Trans) et comme substituant les agents oxydants, les halogènes (F, Cl, Br, et I) et les agents réducteurs comme CH₃ et OH. Afin d'accéder aux différentes valeurs d'énergie, le moment dipolaire et Le gap énergétique (Humo-Lumo) des deux

Chapitre V: Etude cinétique de la réaction d'isomérisation de pao substituée par la méthode ab-initio et dft conformères substituée *Cis* et *Trans*, nous avons optimisé ces dernières avec la méthode semi empirique AM1 et PM6. Les résultats sont présentés dans les Tableaux V-10, V-11 et V-12.

$O_2N((CH=CH)_4)Y$	Conformère	Energie en eV	
		AM1	PM6
$O_2N(CH=CH)_4 Cl$	<i>Trans</i>	-26277,4242	-26278,3766
	<i>Cis</i>	-26277,7155	-26277,7155
$O_2N(CH=CH)_4 F$	<i>Trans</i>	-16517,2532	-16498,8486
	<i>Cis</i>	-16525,3439	-16525,131
$O_2N(CH=CH)_4 Br$	<i>Trans</i>	-83492,2686	-83492,8846
	<i>Cis</i>	-83496,3006	-83496,3872
$O_2N(CH=CH)_4 I$	<i>Trans</i>	-201242,471	-201259,491
	<i>Cis</i>	-201259,809	-201259,845
$O_2N(CH=CH)_4 OH$	<i>Trans</i>	-15870,9344	-15871,1413
	<i>Cis</i>	-15881,5284	-15875,8789
$O_2N(CH=CH)_4 CH_3$	<i>Trans</i>	-14902,7152	-14905,9892
	<i>Cis</i>	-14906,4937	-14906,4937

Tableau V-10 : Energie des conformères *Cis-Trans* de la molécule C_8H_{10} substituée

V-1-7-1- Le moment dipolaire

$O_2N((CH=CH)_4)Y$	Conformère	Moment Dipolaire (D)	
		AM1	PM6
$O_2N(CH=CH)_4 Cl$	<i>Trans</i>	3,3487	2,1664
	<i>Cis</i>	6,5164	5,8109
$O_2N(CH=CH)_4 F$	<i>Trans</i>	3,2422	3,1921
	<i>Cis</i>	5,5298	5,7501
$O_2N(CH=CH)_4 Br$	<i>Trans</i>	2,3603	2,3555
	<i>Cis</i>	5,1316	5,2068
$O_2N(CH=CH)_4 I$	<i>Trans</i>	6,0514	7,6609
	<i>Cis</i>	5,3119	5,2524
$O_2N(CH=CH)_4 OH$	<i>Trans</i>	3,4587	3,4039
	<i>Cis</i>	2,7025	5,6189
$O_2N(CH=CH)_4 CH_3$	<i>Trans</i>	3,671	2,9509
	<i>Cis</i>	4,9709	4,8084

Tableau V-11 : Moment dipolaire des conformères *Cis-Trans* - C_8H_{10} substituées

D'après les résultats obtenus des Tableaux V-10 et V-11 des molécules $O_2N-C_8H_8-X$ substituées, on remarque que seul le substituant 'iode qui a la plus basse énergie est environ de $-201259,809$ eV, ce qui confirme très bien les propriétés supra conduction lors du dopage du PAO par l'iode à saturation (à température ambiante). [17].

Tandis que pour le moment dipolaire la valeur la plus élevée est obtenue par l'iode environ de 6 Debye, cela confirme bien le pouvoir d'attraction maximal lors du dopage du PAO par l'iode à saturation dans les micro-fibrilles [18].

V-1-7-2- Le gap énergétique (Homo-Lumo)

En ce qui concerne le gap énergétique (Homo-Lumo) on remarque que pour la base AM1 la plus petite valeur obtenue pour le conformère *Cis* correspondant au substituant CH_3 tandis que la valeur la plus élevée correspond au substituant OH.

Ainsi pour le conformère *Trans*, la plus petite valeur du gap correspond au substituant OH tandis que la valeur la plus élevée correspond au substituant chlore.

Mais pour la base PM6 la plus petite valeur du gap pour le conformère *Cis* correspond au substituant OH tandis que la valeur la plus élevée correspond au substituant chlore. Or pour le conformère *Trans* la plus petite valeur du gap correspond au substituant chlore tandis que la valeur la plus élevée correspond au substituant fluor. [19].

$O_2N ((CH=CH)_4)Y$	Conformère	Gap (HOMO-LUMO)	
		AM1	PM6
$O_2N (CH=CH)_4 Cl$	Trans	0,62518	0,31708
	Cis	0,32871	0,33619
$O_2N (CH=CH)_4 F$	Trans	0,34905	0,34098
	Cis	0,33144	0,33172
$O_2N (CH=CH)_4 Br$	Trans	0,32958	0,32917
	Cis	0,32919	0,32805
$O_2N (CH=CH)_4 I$	Trans	0,52064	0,31876
	Cis	0,32499	0,32500
$O_2N (CH=CH)_4 OH$	Trans	0,23224	0,33851
	Cis	0,35009	0,32444
$O_2N (CH=CH)_4 CH_3$	Trans	0,33294	0,33527
	Cis	0,32218	0,32658

Tableau V-12 : Le gap énergétique des conformères Ct- C_8H_{10} et Tt- C_8H_{10} substituées

V-1-8- Etude de l'influence des substituants sur la géométrie du PA- C₈H₁₀

V-1-8-1- Estimation des longueurs des liaisons (Å) pour les molécules O₂N-C₈H₈-X *Cis* et *Trans* substituées.

Dans cette partie nous avons choisi les molécules de base le O₂N-C₈H₈-X *Cis* et *Trans* substituées par les différents radicaux (méthyle ; hydroxyle et les halogènes), dont on a calculé les distances des longueurs de liaisons simple et double avec la méthode semi empirique. AM1 et PM6.

On remarque que les valeurs calculées par la méthode semi empirique AM1 des distances des doubles liaisons C=C du O₂N-C₈H₈-X sont d'environ 1,35 Å pour le *Cis* et 1,34 Å pour le *Trans*, et que les distances des simples liaisons C-C sont d'environ 1,46 Å quel que soit le substituant.

Système	AM1			
	Cis- Y-C ₈ H ₈ -X		Trans- Y-C ₈ H ₈ -X	
	C ₁ =C ₂	C ₂ -C ₃	C ₁ =C ₂	C ₂ -C ₃
C ₈ H ₁₀	1,348153	1,459784	1,343214	1,462400
O ₂ N-C ₈ H ₈ Cl	1,3499997	1,4599999	1,3399999	1,4600000
O ₂ N-C ₈ H ₈ F	1,3499995	1,4599996	1,3406872	1,4600007
O ₂ N-C ₈ H ₈ Br	1,3500005	1,4600008	1,3406870	1,4599998
O ₂ N-C ₈ H ₈ I	1,3500000	1,4600003	1,3406616	1,4600005
O ₂ N-C ₈ H ₈ OH	1,3499994	1,4600000	1,3406867	1,4600000
O ₂ N-C ₈ H ₈ CH ₃	1,3500005	1,4599905	1,3406871	1,4599998

Tableau V-13 : Longueur des liaisons (Å) pour les molécules O₂N-C₈H₈-X *Cis* et *Trans* substituées calculée par la méthode AM1

V-1-8-2- Estimation des longueurs des liaisons (Å) pour les molécules O₂N-C₈H₈-X *Cis* et *Trans* substituées calculée par la méthode PM6

On remarque que les valeurs calculées par la méthode semi empirique PM6 des distances des doubles liaisons C=C du O₂N-C₈H₈-X sont d'environ 1,35 Å pour le *cis* et le *trans*, et que les distances des simples liaisons C-C sont d'environ 1,46 Å quel que soit le substituant.

On remarque d'après les tableaux V-13 et V-14 qu'en fonction de la nature du substituant des changements structurels en été fortement produites [20].

Système	PM6			
	Cis- Y-C ₈ H ₈ -X		Trans- Y-C ₈ H ₈ -X	
	C ₁ =C ₂	C ₂ -C ₃	C ₁ =C ₂	C ₂ -C ₃
C ₈ H ₁₀	1,3500002	1,4600009	1,323930	1,462560
O ₂ N-C ₈ H ₈ Cl	1,3500000	1,4600001	1,349999	1,460000
O ₂ N-C ₈ H ₈ F	1,3500003	1,4600004	1,3500000	1,4600001
O ₂ N-C ₈ H ₈ Br	1,3499998	1,4600003	1,3500003	1,4599996
O ₂ N-C ₈ H ₈ I	1,3499991	1,4600003	1,3524186	1,4599998
O ₂ N-C ₈ H ₈ OH	1,3499998	1,4600002	1,3500006	1,4599996
O ₂ N-C ₈ H ₈ CH ₃	1,3500000	1,4599998	1,3496870	1,4600000

Tableau V-14 : Longueur des liaisons (Å) pour les molécules O₂N-C₈H₈-X *Cis* et *Trans* calculée par la méthode PM6

V-1-8-3- Calcul du degré d'alternance (BLA) des molécules O₂N-C₈H₈-X *Cis* et *Trans* par la méthode AM1

Nous avons exploité un paramètre pertinent qui est le degré d'alternance (Bond length alternation, BLA) qui représente la différence entre la longueur de la liaison simple et double au milieu de la molécule ($BLA = R(C - C) - R(C = C)$)[21].

Molécules	AM1					
	Cis			Trans		
	C ₃ =C ₄	C ₄ -C ₅	BLA	C ₃ =C ₄	C ₄ -C ₅	BLA
C ₈ H ₁₀	1,365180	1,471481	0,106301	1,329478	1,458696	0,129218
O ₂ N-C ₈ H ₈ Cl	1,350007	1,459994	0,109987	1,3499996	1,4599999	0,1100003
O ₂ N-C ₈ H ₈ F	1,3500001	1,4599997	0,1099996	1,3524523	1,4599992	0,1075469
O ₂ N-C ₈ H ₈ Br	1,3499995	1,4599998	0,1100003	1,3524529	1,4599994	0,1075465
O ₂ N-C ₈ H ₈ I	1,3500005	1,4600003	0,1099998	1,3524186	1,4599998	0,1075812
O ₂ N-C ₈ H ₈ OH	1,3500000	1,4600005	0,1100005	1,3524522	1,4600000	0,1075478
O ₂ N-C ₈ H ₈ CH ₃	1,3499994	1,4600002	0,1100008	1,3524531	1,4599998	0,1075467

Tableau V-15 : BLA calculés pour les conformations *Cis* et *Trans* des molécules O₂N-C₈H₈-X substituées au niveau théorique AM1

A propos des molécules substituées, nous proposons une classification en croissance, par rapport au degré d'alternance des deux conformations au niveau théorique AM1 réparti comme suit:

Chapitre V: Etude cinétique de la réaction d'isomérisation de pao substituée par la méthode ab-initio et dft

- Conformation Cis : $BLA(O_2N-C_8H_8Cl) < BLA(O_2N-C_8H_8F) < BLA(O_2N-C_8H_8I) < BLA(O_2N-C_8H_8Br) < BLA(O_2N-C_8H_8OH) < BLA(O_2N-C_8H_8CH_3)$
- Conformation Trans : $BLA(O_2N-C_8H_8Br) < BLA(O_2N-C_8H_8CH_3) < BLA(O_2N-C_8H_8F) < BLA(O_2N-C_8H_8OH) < BLA(O_2N-C_8H_8I) < BLA(O_2N-C_8H_8Cl)$

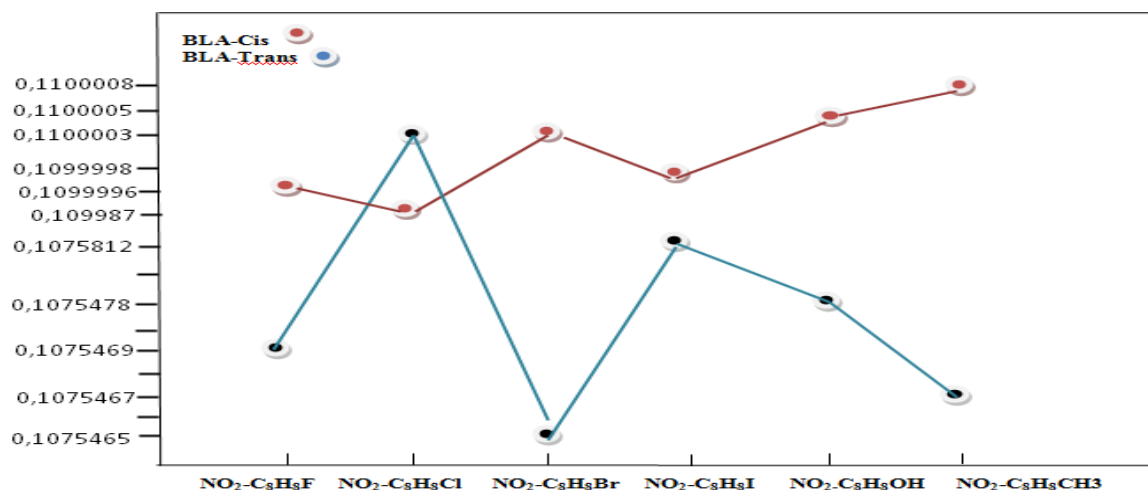


Figure V-15 : Evolution des BLA Cis et Trans en fonction des molécules O₂N-C₈H₈-X substituées

V-1-8-4- Calcul des BLA des molécules Y-C₈H₈-X Cis et Trans par la méthode PM6

Molécules	PM6					
	Cis			Trans		
	C ₃ =C ₄	C ₄ -C ₅	BLA	C ₃ =C ₄	C ₄ -C ₅	BLA
C ₈ H ₁₀	1,3499997	1,4600004	0,1100007	1,330619	1,458475	0,1200025
O ₂ N-C ₈ H ₈ Cl	1,3500006	1,4600003	0,1099997	1,3499996	1,469999	0,1199994
O ₂ N-C ₈ H ₈ F	1,3500001	1,4599997	0,1099996	1,35000016	1,4600002	0,1099986
O ₂ N-C ₈ H ₈ Br	1,3499995	1,4599998	0,1100003	1,3500000	1,4600001	0,1100001
O ₂ N-C ₈ H ₈ I	1,3500004	1,4599993	0,1099989	1,3524184	1,4600005	0,1075821
O ₂ N-C ₈ H ₈ OH	1,3499995	1,4600000	0,1100005	1,3524517	1,4600003	0,1075486
O ₂ N-C ₈ H ₈ CH ₃	1,3499992	1,4600002	0,1100001	1,3524527	1,4600001	0,1200025

Tableau V-16 : BLA calculés pour les conformations Cis et Trans des molécules O₂N-C₈H₈-X substituées au niveau théorique PM6

A propos des molécules substituées, nous proposons une classification en décroissance, par rapport au degré d'alternance des conformations Cis et Trans au niveau théorique PM6 réparti comme suit:

- Conformation Cis : $BLA(O_2N-C_8H_8CH_3) > BLA(O_2N-C_8H_8OH) > BLA(O_2N-C_8H_8Br) > BLA(O_2N-C_8H_8Cl) > BLA(O_2N-C_8H_8F) > BLA(O_2N-C_8H_8I)$
- Conformation Trans : $BLA(O_2N-C_8H_8CH_3) > BLA(O_2N-C_8H_8Cl) > BLA(O_2N-C_8H_8Br) > BLA(O_2N-C_8H_8F) > BLA(O_2N-C_8H_8I)$

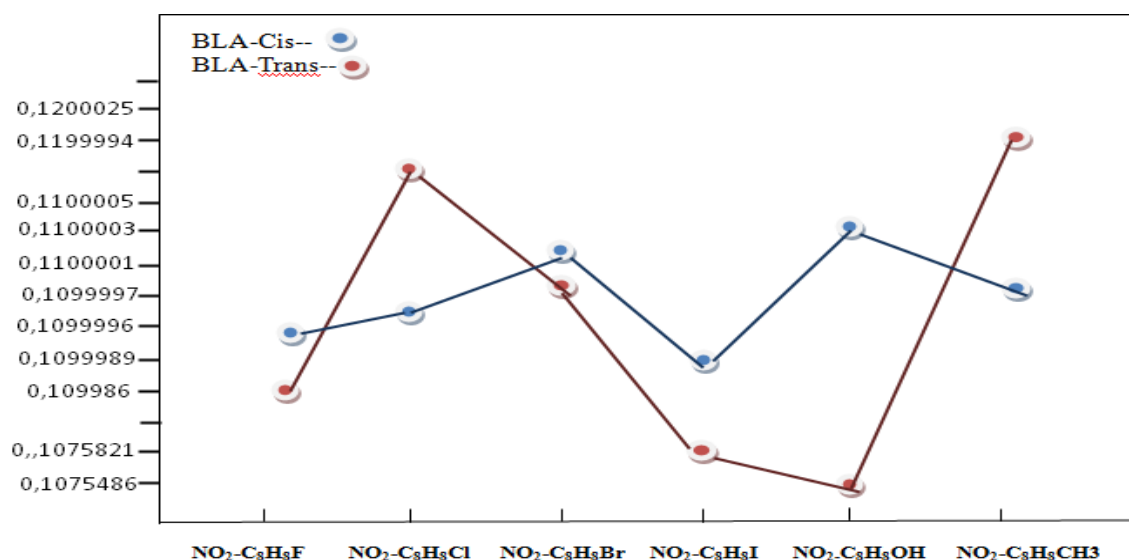


Figure V-16 : Evolution des BLA Cis et Trans en fonction des molécules O₂N-C₈H₈-X substituées PM6

V-2- Cas de la molécule tétradecahepta-ène (C₁₄H₁₆) substitué et non substitué

La deuxième partie est consacrée à une étude de quelques structures du tétradecahepta-ène substitué et non substitué (C₁₄H₁₆, C₁₄H₈X₈); où la chaîne moléculaire est seulement constituée de carbones et d'hydrogènes, ainsi que dans l'état substitué (atomes d'hydrogènes substitués partiellement par des halogènes (fluore, brome, chlore et iode)). Le polymère étudié donne deux formes possibles ; la forme Cis et la forme Trans .

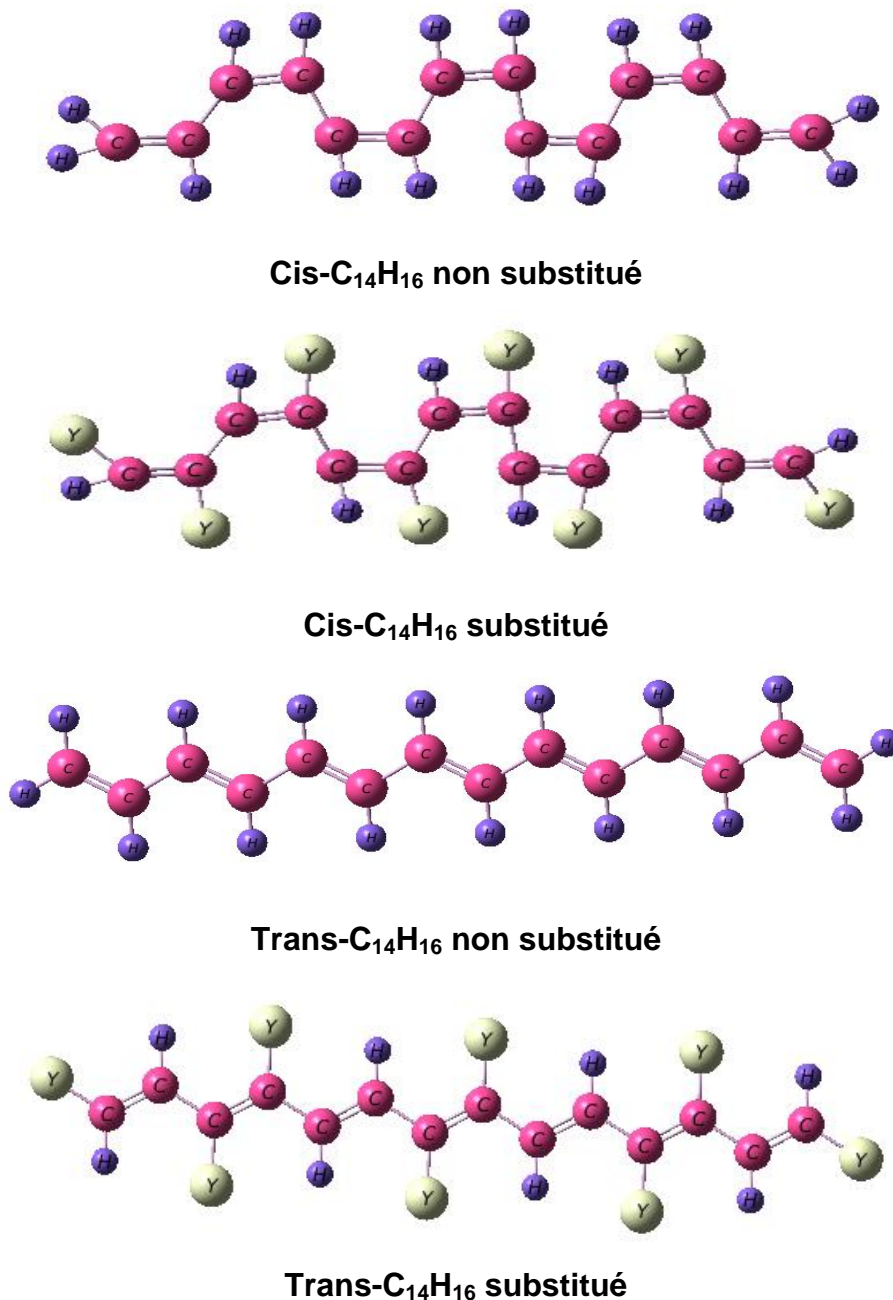


Figure V-17 : Les différentes structures du PA-C₁₄H₁₆

V-2-1-Les effets des bases sur les énergies

Le choix d'une base adéquate pour un calcul théorique des propriétés géométriques et électroniques des molécules substituées exige une comparaison des énergies totales déduite de l'optimisation géométriques et de la stabilité de ces molécules par les méthodes ab initio et DFT avec différents groupes de bases à savoir STO-3G; 3-21G; 6-31G ; 6-31G-d ; 6-31G (d, p) ; 6-31+G (d, p) ; 6-311G ; 6-311G (d) ; 6-311G (d, p) ; 6-311+G ; 6-311+G (d) et 6-311+G(d, p).

V-2-1-1- Cas de la molécule *Cis*-C₁₄H₁₆

BASES	E _{TOTAL} (e.v)		ΔE _{HOMO-LUMO} (e.v)	
	HF	DFT	HF	DFT
STO-3G	-14569,3487	-14564,5619	9,32969512	9,3471104
3-21G	-14564,5619	-14564,5917	8,92533395	9,37404967
6-31G	-14564,5836	-14564,5917	9,37404967	9,37344967
6-31G(d)	-14564,5619	-14564,6057	9,3471104	9,36153244
6-31+G(d)	-14564,6057	-14564,5917	9,33704219	9,37336957
6-31G (d, p)	-14564,5619	-14564,6393	9,3471104	9,37078431
6-31+G (d, p)	-14564,5619	-14564,6231	9,33704219	9,36588626
6-311G	-14564,5757	-14547,1558	9,18465844	8,9106398
6-311G (d)	-14573,4433	-14575,3824	9,48180675	8,36695635
6-311G (d, p)	-14562,0706	-14564,5887	8,9419329	9,35364114
6-311+G	-14564,5757	-14564,5917	9,34983154	9,37402967
6-311+G (d)	-14564,5913	-14564,5917	9,35663439	9,37504967
6-311+G(d, p)	-14564,6057	-14564,5885	9,33704219	9,35364114

Tableau V-17 : Energie totale , et ΔE(HOMO-LUMO) de la molécule *Cis* -C₁₄H₁₆ calculée par la méthode HF et DFT

L'analyse des résultats du Tableau V-17, montre que la base 6311G-d pour la configuration *Cis* donnant une énergie très basse par rapport aux autres bases utilisées dans l'optimisation qui est de l'ordre de -14575,3824 eV, ainsi que son écart énergétique des orbitales frontières (HOMO-LUMO) est le plus faible. Ainsi, pour la méthode de calcul RHF et DFT, on remarque que la méthode DFT a donné une estimation du gap énergétique (HOMO-LUMO) plus petit que la méthode RHF qui est de l'ordre de 8,36695635 eV.

V-2-1-2- Cas de la molécule *Trans*- C₁₄H₁₆

On remarque d'après les résultats du Tableau V-18, que la meilleure base donnant une énergie très basse pour la configuration *Trans* est la bases 6311G-d dont l'énergie est de l'ordre de -14594,6405 eV, ainsi que son écart énergétique des orbitales frontières (HOMO-LUMO) est le plus faible.

Trans- C ₁₄ H ₁₆	HF		DFT	
BASES	ETOTAL (e.v)		ΔE _{HOMO-LUMO} (e.v)	
	HF	DFT	HF	DFT
STO-3G	-14594,624	-14594,6228	8,36015351	8,36685635
3-21G	-14594,6231	-14594,638	8,3658679	8,36532366
6-31G	-14594,5953	-14594,6263	8,36614001	10,1196416
6-31G(d)	-14594,6231	-14594,6231	8,36695635	8,37131017
6-31+G(d)	-14594,6234	-14594,5761	8,37131017	8,36532647
6-31G (d, p)	-14594,6236	-14594,6239	8,4793427	8,37131017
6-31+G (d, p)	-14594,6378	-14594,638	8,36532367	8,36542368
6-311G	-14594,6182	-14594,6231	8,36695635	8,36695635
6-311G (d)	-14594,6405	-14594,6261	8,36532367	8,36695635
6-311G (d, p)	-14594,6234	-14594,6231	8,36668424	8,36695635
6-311+G	-14594,6231	-14594,6247	8,36695635	8,36668424
6-311+G (d)	-14594,6378	-14594,5678	8,36015351	8,36532367
6-311+G (d, p)	-14594,6222	-14594,6234	8,3658679	8,36695635

Tableau V-18 : Energie totale et ΔE(HOMO-LUMO) de la molécule Trans- C₁₄H₁₆ calculée par la méthode HF et DFT

En ce qui concerne la méthode de calcul on remarque que la méthode RHF a donné une estimation du gap énergétique (HOMO-LUMO) plus petit que la méthode DFT qui est de l'ordre de 8,36532367 eV.

D'après l'analyse des résultats des énergies obtenus dans les tableaux V-17 et V-18, la base la plus étendue pour le *Cis* -C₁₄H₁₆ et le *Trans* C₁₄H₁₆ pour la méthode HF et DFT est la base 6311G-d qui donne une meilleure stabilité.

V-2-2- Etude de la l'influence des substitutions sur la stabilité du C₁₄H₈X₈

Le but de la présente partie est d'étudier l'influence de la substitution des atomes d'hydrogène dans le tétradecahepta-ène (C₁₄H₁₆) par des halogènes (F, Cl, Br et I) sur les paramètres géométriques et la structure électronique du tétradecahepta-ène [22].

Le tableau V-19 résume les résultats obtenus par la méthode HF et DFT.

Conformères	HF / 6311G-d			
	Cis		Trans	
	E _{TOTAL} (eV)	ΔE _{HOMO-LUMO}	E _{TOTAL} (eV)	ΔE _{HOMO-LUMO}
C₁₄H₁₆	-14573,4432	8,36532367	-14594,6378	8,36532367
C₁₄H₈F₈	-35954,7236	7,35306018	-35998,4817	8,26709057
C₁₄H₈Cl₈	-113987,163	8,01810641	-114015,538	8,17429975
C₁₄H₈Br₈	-571728,968	7,9609625	-571768,757	7,89647152
C₁₄H₈I₈	-1513844,68	7,54871004	-1513887,64	8,09593097
	DFT/ 6311G-d			
	Cis		Trans	
	E _{TOTAL} (eV)	ΔE _{HOMO-LUMO}	E _{TOTAL} (eV)	ΔE _{HOMO-LUMO}
C₁₄H₁₆	-14547,1558	8,9106398	-14594,626	8,36695635
C₁₄H₈F₈	-35965,7543	7,52013808	-35998,2094	8,3049144
C₁₄H₈Cl₈	-113981,222	8,51036035	-114015,538	8,17593244
C₁₄H₈Br₈	-571768,741	7,89647152	-571768,768	8,12259812
C₁₄H₈I₈	-1513304,39	4,02320312	-1513887,64	8,09538674

Tableau V-19 : Energie totale , et ΔE(HOMO-LUMO) des conformations *Cis* et *Trans*-C₁₄H₈X₈ calculée par la méthode HF et DFT aux niveaux 6311G-d

L'analyse des résultats de ce tableau montre que la conformation *Trans* est très stable énergétiquement par rapport à la conformation *Cis*. Cette stabilité traduit par les valeurs obtenues de l'énergie totale E_{TOTAL}. La substitution d'un atome d'hydrogène par un halogène (X= F, Cl, Br et I) dans la molécule du tétradecahepta-ène diminue l'énergie moléculaire. Pour l'écart HOMO-LUMO, nous ne remarquerons pas un grand changement pour cette conformation par rapport à la précédente.

V-2-3- Paramètres Géométriques des conformères Cis-Trans-C₁₄H₁₆

Notre but est d'analyser l'évolution des longueurs de liaison et des angles de valence en fonction de la base. Les résultats obtenus des géométries optimisées des molécules *Cis*-C₁₄H₁₆ et *Trans*-C₁₄H₁₆ à l'aide des méthodes HF, et DFT au niveau théorique 6-311G-d sont regroupés dans les tableaux V-20 et V-21.

V-2-3-1- Cas du Cis-C₁₄H₁₆ par la méthode HF

Cis-C ₁₄ H ₁₆ (6311G-d-HF)					
Paramètres	Distances (Å)	Paramètres	Angle de valence (°)	Paramètres	Angle Dièdres (°)
C ₁ =C ₂	1,3499997	C ₄ -H ₁₉	1,0700004	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	123,06056
C ₂ -C ₃	1,4600005	C ₁ C ₂ C ₃	118,5152601	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	114,318005
C ₃ =C ₄	1,3500001	C ₂ C ₃ C ₄	123,0605671	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	180,00
C ₄ -C ₅	1,4599998	C ₃ C ₄ C ₅	114,3180054	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	00,00
C ₅ =C ₆	1,34999995	C ₄ C ₅ C ₆	113,6849077	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	180,00
C ₁ H ₁₅	1.0699996	C ₅ C ₆ C ₇	114,7270257	C ₆ C ₇ C ₈ C ₉	00,00
C ₂ H ₁₇	1,0700001	C ₆ C ₇ C ₈	117,4585174	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	180,00
C ₃ H ₁₈	1,0699998	C ₇ C ₈ C ₉	129,6885482	C ₈ C ₉ C ₁₀ C ₁₁	00,00
C ₄ -H ₁₉	1,0700004	C ₈ C ₉ C ₁₀	131,7650480	C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	180,00
C ₅ -H ₂₀	1,0700007	C ₁ C ₂ H ₁₅	134,9012129	C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	00,00
C ₆ -H ₂₁	1,0700006	C ₂ C ₃ H ₁₈	146,3063606	C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	180,00
C ₇ -H ₂₂	1,0699995	C ₃ C ₄ H ₁₉	89,3668866	C ₃ C ₂ C ₁ H ₁₅	180,00
C ₈ -H ₂₃	1,0700000	C ₄ C ₅ H ₂₀	159,6305268	C ₄ C ₅ C ₆ H ₂₁	180,00
C ₉ -H ₂₄	1,0699993	C ₅ C ₆ H ₂₁	88,9044756	C ₆ C ₇ C ₈ H ₂₃	180,00
C ₁₀ -H ₂₅	1,0699994	C ₆ C ₇ H ₂₂	156,2724189	C ₈ C ₉ C ₁₀ H ₂₅	180,00

Tableau V-20 : Distances interatomiques du Cis- C₁₄H₁₆ par la méthode HF/6311G-d

V-2-3-2- Cas du Trans- C₁₄H₁₆ par la méthode HF

Trans- C ₁₄ H ₁₆ (6311G-d-HF)					
Paramètres	Distances (Å°)	Paramètres	Angle de valence (°)	Paramètres	Angle Dièdres (°)
C ₁ =C ₂	1,3399996	C ₁ C ₂ C ₃	119,9999925	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	180,00
C ₂ -C ₃	1,4600024	C ₂ C ₃ C ₄	119,9999925	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	180,00
C ₃ =C ₄	1,3399996	C ₃ C ₄ C ₅	119,9999925	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	180,000
C ₄ -C ₅	1,4600024	C ₄ C ₅ C ₆	119,9999925	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	180,00
C ₅ =C ₆	1,3399996	C ₅ C ₆ C ₇	120,0019455	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	180,00
C ₁ -H ₁₅	1,0699995	C ₇ C ₈ C ₉	119,9999731	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	180,00
C ₂ -H ₁₇	1,0700003	C ₉ C ₁₀ C ₁₁	119,9999925	C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	180,00
C ₃ -H ₁₈	1,0700002	C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	119,9999925	C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	180,00
C ₄ -H ₁₉	1,0700003	C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	119,9999925	C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	0,000
C ₅ -H ₂₀	1,0700002	C ₁ C ₂ H ₁₅	120,0002994	C ₃ C ₂ C ₁ H ₁₅	180,00
C ₆ -H ₂₁	1,0700003	C ₁ C ₂ H ₁₆	120,0001731	C ₄ C ₅ C ₆ H ₂₁	0,000
C ₇ -H ₂₂	1,0700003	C ₁ C ₂ H ₁₇	120,0001731	C ₆ C ₇ C ₈ H ₂₃	180,00
C ₈ -H ₂₃	1,0700001	C ₂ C ₃ H ₁₈	119,9997273	C ₈ C ₉ C ₁₀ H ₂₅	0,000
C ₉ -H ₂₄	1,0700003	C ₃ C ₄ H ₁₉	120,0001731	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	180,00
C ₁₀ -H ₂₅	1,0700001	C ₄ C ₅ H ₂₀	119,9975848	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	0,000

Tableau V-21 : Distances interatomiques du Trans- C₁₄H₁₆ par la méthode HF/6311G-d

V-2-3-3- Cas du Cis-C₁₄H₁₆ par la méthode DFT

Cis- C ₁₄ H ₁₆ (6311G-d-DFT)					
Paramètres	Distances (Å)	Paramètres	Angle de valence (°)	Paramètres	Angle Dièdres (°)
C₁=C₂	1,3500009	C ₁ C ₂ C ₃	124,2919655	C₁C₂C₃C₄	160,7734354
C₂-C₃	1,4599995	C ₂ C ₃ C ₄	130,8204428	C₂C₃C₄C₅	0,0000
C₃=C₄	1,3500008	C ₃ C ₄ C ₅	107,3695200	C₃C₄C₅C₆	176,1001545
C₄-C₅	1,4600006	C ₄ C ₅ C ₆	117,2207968	C₄C₅C₆C₇	0,000
C₅=C₆	1,3500002	C ₅ C ₆ C ₇	113,4431995	C₅C₆C₇C₈	179,2119815
C₁-H₁₅	1,069999	C ₇ C ₈ C ₉	94,1176470	C₇C₈C₉C₁₀	178,0632860
C₂-H₁₇	1,0700003	C ₉ C ₁₀ C ₁₁	111,9104214	C₉C₁₀C₁₁C₁₂	179,9491911
C₃-H₁₈	1,0700003	C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	118,7459775	C₁₀C₁₁C₁₂C₁₃	0,0000
C₄-H₁₉	1,0699991	C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	113,8948054	C₁₁C₁₂C₁₃C₁₄	170,1818369
C₅-H₂₀	1,0699993	C ₁ C ₂ H ₁₅	132,1679728	C₃C₂C₁H₁₅	32,7625824
C₆-H₂₁	1,0700003	C ₁ C ₂ H ₁₆	155,3827156	C₄C₅C₆H₂₁	163,6114720
C₇-H₂₂	1,0700002	C ₁ C ₂ H ₁₇	93,4169542	C₆C₇C₈H₂₃	178,0478979
C₈-H₂₃	1,0699999	C ₂ C ₃ H ₁₈	149,5174895	C₈C₉C₁₀H₂₅	174,5106743
C₉-H₂₄	1,0700000	C ₃ C ₄ H ₁₉	100,1735979	C₁C₂C₃H₁₇	160,87383
C₁₀-H₂₅	1,0699999	C ₄ C ₅ H ₂₀	157,7692020	C₆C₇C₈C₉	0,0000

Tableau V-22 : Distances interatomiques du Cis-C₁₄H₁₆ par la méthode DFT/6311G-d

V-2-3-4-Cas du Trans-C₁₄H₁₆ par la méthode DFT

Trans- C ₁₄ H ₁₆ (6311G-d-DFT)					
Paramètres	Distances (Å)	Paramètres	Angle de valence (°)	Paramètres	Angle Dièdres (°)
C ₁ =C ₂	1,3400000	C ₁ C ₂ C ₃	120,0019052	C ₁ C ₂ C ₃ C ₄	180,000000
C ₂ -C ₃	1,4599159	C ₂ C ₃ C ₄	120,0019052	C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	180,000000
C ₃ =C ₄	1,3400000	C ₃ C ₄ C ₅	119,9999429	C ₃ C ₄ C ₅ C ₆	180,000000
C ₄ -C ₅	1,4600025	C ₄ C ₅ C ₆	119,9999429	C ₄ C ₅ C ₆ C ₇	180,000000
C ₅ =C ₆	1,3400000	C ₅ C ₆ C ₇	119,9979808	C ₅ C ₆ C ₇ C ₈	180,000000
C ₁ -H ₁₅	1,0799936	C ₇ C ₈ C ₉	119,9999429	C ₇ C ₈ C ₉ C ₁₀	180,000000
C ₂ -H ₁₇	1,0799936	C ₉ C ₁₀ C ₁₁	120,0019052	C ₉ C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	180,000000
C ₃ -H ₁₈	1,0799936	C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	120,0019052	C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	180,000000
C ₄ -H ₁₉	1,0799936	C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	120,0033414	C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	180,000000
C ₅ -H ₂₀	1,0799936	C ₁ C ₂ H ₁₅	120,0001972	C ₃ C ₂ C ₁ H ₁₅	0,000000
C ₆ -H ₂₁	1,0799570	C ₁ C ₂ H ₁₆	120,0047915	C ₁ C ₂ C ₃ H ₁₆	180,000000
C ₇ -H ₂₂	1,0799436	C ₁ C ₂ H ₁₇	120,0001972	C ₆ C ₇ C ₈ H ₂₃	0,000000
C ₈ -H ₂₃	1,0799936	C ₂ C ₃ H ₁₈	119,9978976	C ₁ C ₂ C ₃ H ₁₇	180,000000
C ₉ -H ₂₄	1,0799070	C ₃ C ₄ H ₁₉	120,0001972	C ₈ C ₉ C ₁₀ H ₂₅	0,000000
C ₁₀ -H ₂₅	1,0700457	C ₄ C ₅ H ₂₀	119,9998599	C ₆ C ₇ C ₈ C ₉	180,000000
C ₁ -H ₁₆	1,0800436	C ₆ C ₇ C ₈	119,9979808	C ₄ C ₅ C ₆ H ₂₁	0,000000

Tableau V-23 : Distances interatomiques du Trans-C₁₄H₁₆ par la méthode DFT /6311G-d

L'analyse des résultats des Tableaux V-20, V-21, V-22 et V-23 montre que les distances et les angles sont presque identiques pour les deux PA *Cis* et *Trans* et en bonne corrélation avec les structures caractérisées par la diffraction des rayons X ; avec une différence de distances calculées C=C, C-C, C-H de l'ordre de 0,0015 ; 0,0013 et 0,002 Å respectivement . Les mêmes résultats peuvent être observés pour les angles.

V-2-4- Calcul des longueurs de liaison du Cis-et Trans-C₁₄H₁₆ substituées par les halogènes.

Dans cette partie nous avons déterminé les différentes longueurs de liaison C₁=C₂, C₂-C₃ des molécules C₁₄H₁₆ *Cis* et *Trans* substituées par les halogènes (F, Cl, Br, et I).

On peut constater d'après les tableaux V-24 qu'en fonction de la nature du substituant des changements structuraux ont été fortement produits [20].

Système	HF/6311G-d			
	Cis-C ₁₄ H ₈ X ₈		Trans-C ₁₄ H ₈ X ₈	
	C ₁ =C ₂	C ₂ -C ₃	C ₁ =C ₂	C ₂ -C ₃
C ₁₄ H ₁₆	1,3499997	1,4600005	1,34000	1,460003
C ₁₄ H ₈ F ₈	1,3499996	1,4600016	1,350000	1,4600002
C ₁₄ H ₈ Cl ₈	1,3500001	1,4600001	1,3499800	1,4600025
C ₁₄ H ₈ Br ₈	1,3499997	1,4600001	1,3499994	1,4600023
C ₁₄ H ₈ I ₈	1,3499998	1,459999	1,3499996	1,4600024
DFT/6311G				
C ₁₄ H ₁₆	1,3499995	1,4599997	1,3399996	1,4600024
C ₁₄ H ₈ F ₈	1,3500004	1,4599997	1,349980	1,460023
C ₁₄ H ₈ Cl ₈	1,3500006	1,4599994	1,349970	1,4600025
C ₁₄ H ₈ Br ₈	1,3499997	1,4600001	1,349981	1,4600025
C ₁₄ H ₈ I ₈	1,3500003	1,4600002	1,3499996	1,4600024

Tableau V-24 : longueurs des liaisons C1=C2 et C2-C3 du Cis et Trans C₁₄H₈X₈ calculées par la méthode HF et DFT aux niveaux 6-311G-d

Ces résultats montrent que les substituants réduisent la longueur des liaisons simples et augmentent celles des liaisons doubles.

On remarque que les valeurs calculées par HF et DFT des distances des doubles liaisons C=C et des distances des simples liaisons C-C du C₁₄H₈X₈ sont d'environ 1,35Å et 1,46 Å respectivement quel que soit le substituant.

V-2-4-1- Estimation du degré d'alternance (BLA) de la conformation Cis et Trans-C₁₄H₈X₈ par la méthode HF

afin d'évaluer les effets des substituants sur la géométrie des conformères Cis-Trans-C₁₄H₈X₈ nous avons déterminé un paramètre très important le degré d'alternance (BLA) au centre de la molécule (BLA= R(C-C)-R(C=C)) [23].

Molécules	HF/6311G-d					
	Cis			Trans		
	C ₆ -C ₇	C ₇ =C ₈	BLA	C ₆ -C ₇	C ₇ =C ₈	BLA
C ₁₄ H ₁₆	1,460000	1,350000	0,109999	1,459916	1,339899	0,120017
C ₁₄ H ₈ F ₈	1,459998	1,350034	0,109964	1,460001	1,350000	0,110001
C ₁₄ H ₈ Cl ₈	1,459998	1,350003	0,109994	1,459966	1,340000	0,119967
C ₁₄ H ₈ Br ₈	1,460000	1,349999	0,110001	1,459916	1,34999	0,109926
C ₁₄ H ₈ I ₈	1,4599996	1,350000	0,1099994	1,4599161	1,3398996	0,1200165

Tableau V-25 : Longueur des liaisons (Å) et BLA calculés pour les conformations *Cis* et *Trans* des molécules C₁₄H₈X₈ au niveau théorique 6311G-d –HF

Pour les BLA des deux conformations, nous proposons une classification en croissance

- Conformation Cis : BLA(C₁₄H₈Cl₈) < BLA(C₁₄H₈I₈) < BLA(C₁₄H₈F₈) < BLA(C₁₄H₈Br₈)
- Conformation Trans : BLA(C₁₄H₈Br₈) < BLA(C₁₄H₈F₈) < BLA(C₁₄H₈Cl₈) < BLA(C₁₄H₈I₈)

V-2-4-2- Estimation du degré d'alternance (BLA) de la conformation *Cis* et *Trans*-C₁₄H₁₆ par la méthode DFT

Molécules	HF/6311G-d					
	Cis			Trans		
	C ₆ -C ₇	C ₇ =C ₈	BLA	C ₆ -C ₇	C ₇ =C ₈	BLA
C ₁₄ H ₁₆	1,460000	1,350000	0,109999	1,459916	1,339899	0,120017
C ₁₄ H ₈ F ₈	1,459998	1,350034	0,109964	1,460001	1,350000	0,110001
C ₁₄ H ₈ Cl ₈	1,459998	1,350003	0,109994	1,459966	1,340000	0,119967
C ₁₄ H ₈ Br ₈	1,460000	1,349999	0,110001	1,459916	1,34999	0,109926
C ₁₄ H ₈ I ₈	1,4599996	1,350000	0,1099994	1,4599161	1,3398996	0,1200165

Tableau V-26 : Longueur des liaisons (Å) et BLA calculés pour les conformations *Cis* et *Trans* des molécules C₁₄H₈X₈ au niveau théorique DFT

A propos des molécules substituées, nous proposons une classification en croissance, par rapport au degré d'alternance des deux conformations au niveau théorique HF réparti comme suit:

- Conformation Cis: BLA(C₁₄H₈Br₈) < BLA(C₁₄H₈F₈) < BLA(C₁₄H₈Cl₈) < BLA(C₁₄H₈I₈)
- Conformation Trans: BLA(C₁₄H₈Br₈) < BLA(C₁₄H₈F₈) < BLA(C₁₄H₈Cl₈) < BLA(C₁₄H₈I₈)

D'après les Tableaux V-25 et V-26, on remarque que les BLA du $C_{14}H_{16}$ *Cis* et *Trans* calculées par la méthode HF /6-311G-d sont plus élevés que celles calculées par la méthode DFT/6-311G-d.

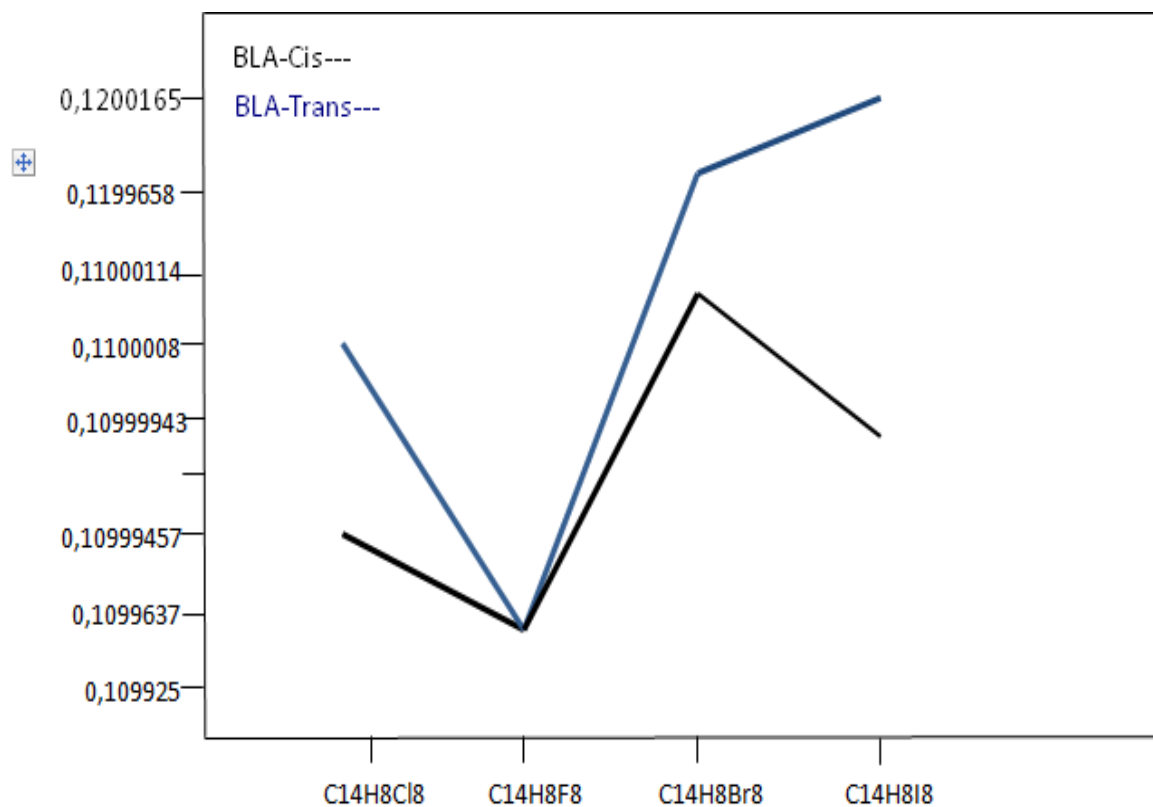


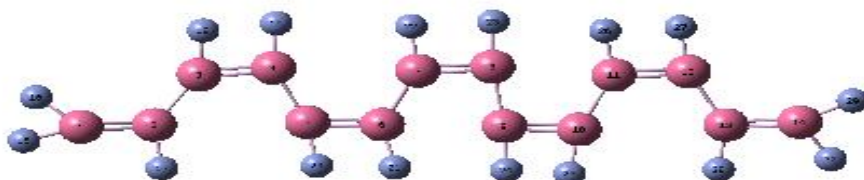
Figure V-18 : Degré d'alternance (BLA) des conformations *Cis/Trans* du $C_{14}H_8X_8$ ($X=Cl, F, Br$ et I) calculés au niveau théorique HF et la base 6311-G-d

D'après la Figure V-17 on remarque que le degré d'alternance des conformations *Trans* est plus élevé que celui des conformations *Cis* des molécules substituées par les halogènes $C_{14}H_8X_8$, quel que soit le genre d'halogène substitué :

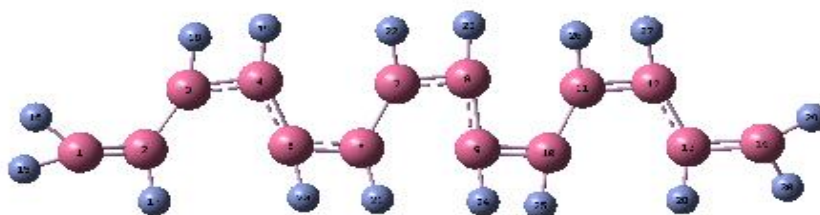
$$BLA (Trans) > BLA (Cis).$$

V-2-5- Profils réactionnels des réactions d'isomérisation *Cis-Trans- C₁₄H₁₆* non substitué par la méthode HF et DFT et la base 6311G-d

Etat initiale de la molécule *Cis-C₁₄H₁₆*



Etat intermédiaire de la molécule *C₁₄H₁₆*



Etat final de la molécule *Trans-C₁₄H₁₆*

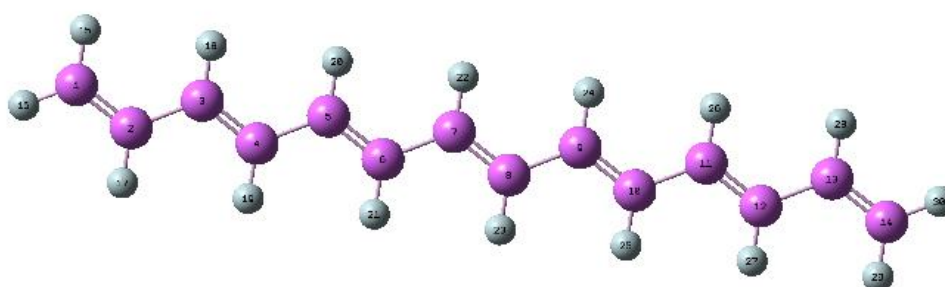


Figure V-19 : Etat initial, intermédiaire et final de la molécule *C₁₄H₁₆*

Energies (eV)	HF/6-311G-d		
	EI	ETS	EF
E_{tot}	-14567,347	-14566,3383	-14578,575
ΔE_{isom}	11,228		
ΔE_{barier}	12,2367		
E_a	1,0087		

Tableau V-27 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* du $C_{14}H_{16}$ calculées par la méthode HF/6-311G-d. [13]

E_I : état initial, E_{TS} : état intermédiaire, E_F : état final

V-2-6- Profils réactionnels des réactions d'isomérisation *Cis-Trans* du tétradecahepta-ène non substitué par la méthode HF/6311G

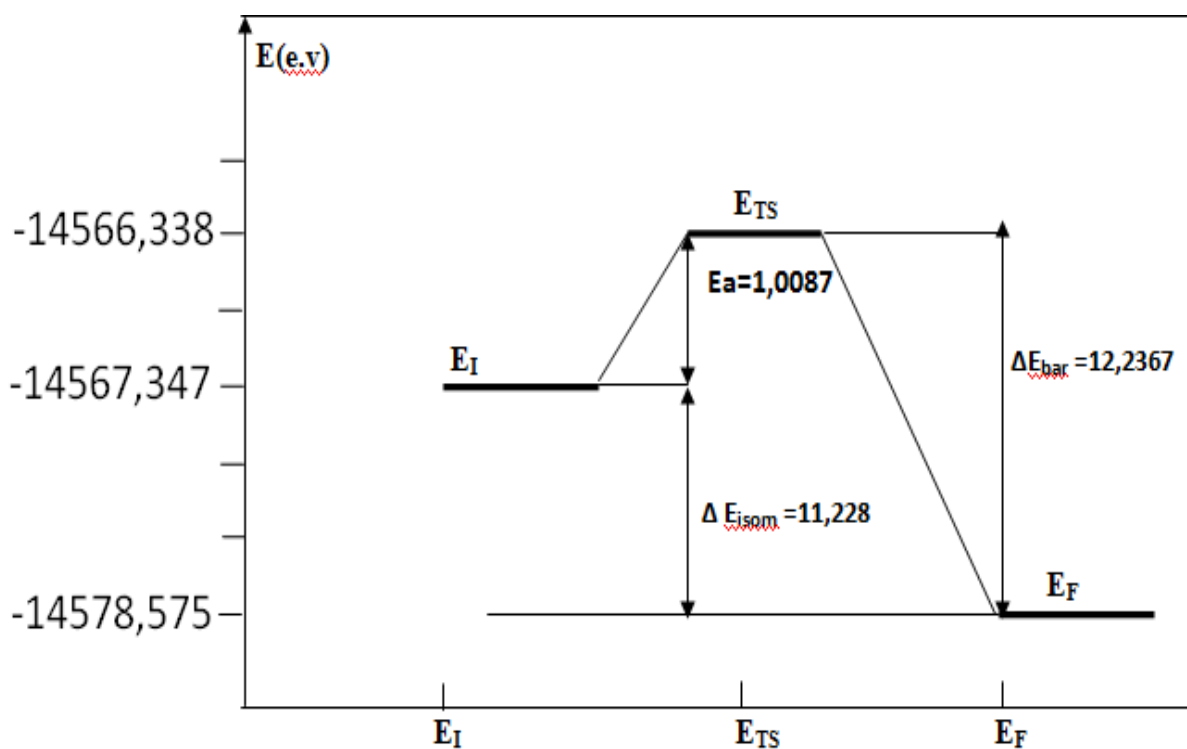


Figure V-20 : Diagrammes d'énergies en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule $C_{14}H_{16}$ par la méthode HF/6311G

Energies (eV)	DFT/6-311G		
	EI	ETS	EF
E_{tot}	-14575,3824	-14573,4590	-14584,6405
ΔE_{isom}	9,2581		
ΔE_{barier}	11,1815		
E_a	1,9234		

Tableau V-28 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* du $C_{14}H_{16}$ calculées par la méthode DFT/6-311G

V-2-7- Profils réactionnels des réactions d'isomérisation Cis-Trans du tétradecahepta-ène non substitué par la méthode DFT / 6-311G-d

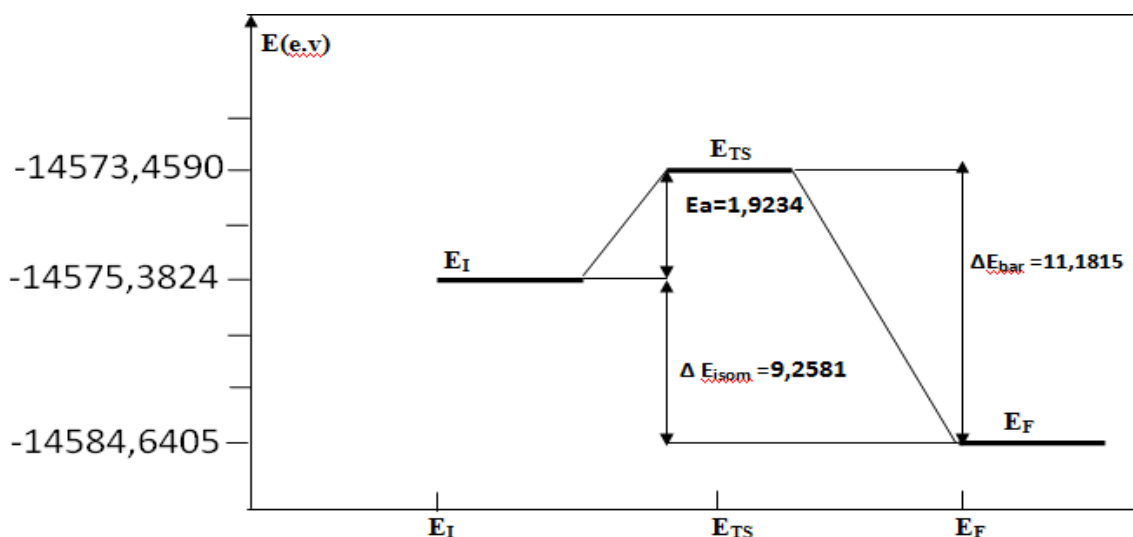


Figure V-21 : Diagrammes d'énergies en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule $C_{14}H_{16}$ par la méthode DFT / 6-311G-d

V-2-7-1- Calcul des paramètres structuraux des différents états de transition.

HF				DFT			
Distances (Å)	E _i	E _{TS}	E _F	Distances (Å)	E _i	E _{TS}	E _F
C1=C2	1,3499996	1,3499805	1,339999	C1=C2	1,3400000	1,339960	1,340000
C2=C3	1,460003	1,4599183	1,460007	C2=C3	1,459916	1,459980	1,4599159
C3=C4	1,3500001	1,3500546	1,339999	C3=C4	1,3400000	1,339960	1,34000
C4=C5	1,460001	1,4599893	1,600029	C4=C5	1,460003	1,460028	1,4600025
C5=C6	1,3500145	1,3499974	1,339999	C5=C6	1,3400000	1,340046	1,34000
C6=C7	1,4599981	1,4599996	1,459999	C6=C7	1,460089	1,459988	1,0799936
C1-H15	1,3500344	1,0900073	1,080000	C1-H15	1,079994	1,080030	1,0800436
C1-H16	1,070000	1,0899826	1,079999	C1-H16	1,080044	1,080059	1,0799936
C2-H17	1,070000	1,0700820	1,080000	C2-H17	1,079994	1,080030	1,0799936
C3-H18	1,070000	1,0900127	1,080000	C3-H18	1,079994	1,080030	1,0799936
C4-H19	1,070000	1,0900271	1,080000	C4-H19	1,079994	1,079930	1,079957
C5-H20	1,0700000	1,0899986	1,079999	C5-H20	1,079994	1,080030	1,0708881
C6-H21	1,0700000	1,0900689	1,0800000	C6-H21	1,079957	1,0799276	1,0709941

Tableau V-29 : Evolution des paramètres structuraux de la réaction d'isomérisation Cis-Trans C₁₄H₁₆ calculées par HF et DFT au niveau 6-311G-d

V-2-7-2- Angles de valence des différents états de la réaction d'isomérisation Cis-Trans C₁₄H₁₆ calculées par HF et DFT

Pour déterminer l'état de transition de la molécule C₁₄H₁₆ nous avons optimisé les deux conformères *Cis* et *Trans* de la molécule C₁₄H₁₆ par les deux méthodes ab initio et DFT avec la base AM1. Les résultats des différentes énergie sont donnés dans le Tableau V-30 [7,8]. On remarque que l'état de transition est caractérisé par une énergie plus élevée que celles des deux états *Trans* et *Cis*.

Par la méthode DFT, l'estimation des angles de valence (C₁C₂C₃, C₂C₃C₄ jusqu'à C₇C₈H₂₃) est de l'ordre de 120° pour les deux états (transition et final), par contre pour l'état initial on constate une valeur moyenne de 153°.

Par la méthode HF, l'estimation des angles de valence (C₁C₂C₃, C₂C₃C₄ jusqu'à C₇C₈H₂₃) est de l'ordre de 120° pour l'état final), par contre pour l'état initial et de transition on constate des valeurs égales pour chaque angle séparément par exemple pour le C₁C₂C₃ on trouve 124° pour le C₂C₃C₄ on trouve 131°, pour le C₁C₂H₁₆ on trouve 155° et ainsi de suite.

Chapitre V: Etude cinétique de la réaction d'isomérisation de pao substituée par la
méthode ab-initio et dft

HF				DFT			
Angle Valence (°)	E _I	E _{TS}	E _F	Angle Valence (°)	E _I	E _{TS}	E _F
C₁C₂C₃	124,289044	124,292266	120,001921	C₁C₂C₃	120,001905	120,003069	119,999943
C₂C₃C₄	130,817719	130,819182	120,001921	C₂C₃C₄	119,999942	120,003069	119,999943
C₃C₄C₅	107,37116	107,370173	119,999958	C₃C₄C₅	119,999942	119,999623	119,999942
C₄C₅C₆	117,221895	117,220602	119,999958	C₄C₅C₆	119,997980	120,001852	119,999942
C₅C₆C₇	113,441463	113,444342	119,998003	C₅C₆C₇	119,997980	119,996528	120,001905
C₁C₂H₁₅	132,169724	132,166018	120,004788	C₁C₂H₁₅	120,000197	120,006686	120,000296
C₁C₂H₁₆	155,382452	155,381891	120,000244	C₁C₂H₁₆	120,004791	120,001833	120,000197
C₂C₃H₁₈	149,516871	149,517802	119,997887	C₂C₃H₁₈	149,517802	119,995096	119,999760
C₃C₄H₁₉	100,173559	100,175830	120,000191	C₃C₄H₁₉	100,175830	120,001702	120,000197
C₄C₅H₂₀	157,769092	157,769287	119,999799	C₄C₅H₂₀	157,769287	119,998543	119,997606
C₅C₆H₂₁	104,090100	104,090640	120,007407	C₅C₆H₂₁	104,090640	120,004777	120,000197
C₆C₇H₂₂	147,801154	147,798954	120,006421	C₆C₇H₂₂	147,798954	120,009301	119,997798
C₇C₈H₂₃	94,311468	94,308850	120,000168	C₇C₈H₂₃	94,308850	120,001833	120,002850

Tableau V-30 : Angles de valence des différents états de la réaction d'isomérisation
Cis-Trans C₁₄H₁₆ calculées par HF et DFT

**V-2-7-3- Charges atomiques de Mulliken des conformations Cis et Trans du
C₁₄H₁₆ par HF, DFT et MP2**

Charges atomiques	Cis-C ₁₄ H ₁₆			Trans-C ₁₄ H ₁₆		
	6311G-d-			6311G-d-		
	HF	DFT	MP2	HF	DFT	MP2
C ₁	-0,418584	0,406642	-0,357802	-0,418234	-0,41822	0,418243
C ₂	-0,342635	0,307051	-0,288025	-0,244332	-0,24434	-0,244326
C ₃	-0,222177	0,174764	-0,105573	-0,231804	-0,23179	-0,231809
C ₄	-0,286342	0,378581	-0,438965	-0,225890	-0,22590	-0,225887
C ₅	-0,256857	0,154252	-0,108346	-0,229836	-0,22982	-0,229838
C ₆	-0,276333	0,315770	-0,587446	-0,228802	-0,22882	-0,228805
C ₇	-0,250219	0,260260	-0,041412	-0,229323	-0,22925	-0,229315
C ₈	-0,276535	0,310637	-0,410744	-0,229314	-0,22960	-0,229312
C ₉	-0,235631	-0,239624	-0,298254	-0,228807	-0,22846	-0,228803
C ₁₀	-0,287739	-0,267022	-0,140767	-0,229838	-0,23098	-0,229842
C ₁₁	-0,256035	-0,313648	-0,346609	-0,225891	0,225194	-0,225888
C ₁₂	-0,249737	-0,214979	-0,148131	-0,231808	0,233184	-0,231807
C ₁₃	-0,353276	-0,303547	-0,370367	-0,244314	0,244164	-0,244326
C ₁₄	-0,433425	-0,413602	-0,293338	-0,418256	0,419173	-0,418243
H ₁₅	0,208235	0,262331	0,229503	0,210729	0,210735	0,213306
H ₁₆	0,229018	0,158491	0,127651	0,213307	0,213307	0,210734
H ₁₇	0,296994	0,292780	0,289070	0,232461	0,232470	0,232463
H ₁₈	0,242541	0,243566	0,328510	0,231051	0,231063	0,231052
H ₁₉	0,289887	0,293387	0,305992	0,230627	0,230631	0,230625
H ₂₀	0,282133	0,280819	0,387763	0,230213	0,230227	0,230206
H ₂₁	0,274143	0,250471	0,262451	0,229937	0,229938	0,229932
H ₂₂	0,298047	0,225490	0,270798	0,229903	0,229951	0,229907
H ₂₃	0,219961	0,290993	0,230080	0,229899	0,229889	0,229904
H ₂₄	0,216304	0,258200	0,215680	0,229930	0,229766	0,229929
H ₂₅	0,300704	0,255254	0,247044	0,230208	0,231316	0,230206
H ₂₆	0,293306	0,274890	0,225534	0,230627	0,230263	0,230626
H ₂₇	0,243324	0,266228	0,274908	0,231046	0,232081	0,231053
H ₂₈	0,317865	0,303249	0,241251	0,232454	0,232046	0,232463
H ₂₉	0,202187	0,241069	0,248553	0,210736	0,212064	0,213306
H ₃₀	0,230878	0,163160	0,050994	0,213319	0,213168	0,210734

Tableau V-31 : Charges atomiques de Mulliken des conformations *Cis* et *Trans* de la molécule C₁₄H₁₆ obtenues par la méthode HF, DFT et MP2

V-2-7-4- Charges atomiques des conformations Cis et Trans du C₁₄H₈X₈ par la méthode DFT

Pour les trois substituants Fluor, Chlore et Iode du *Cis* et *Trans*-C₁₄H₁₆, nous avons estimés les valeurs des charges atomiques par la méthode DFT avec la base 6311G-d.

Charges atomiques	Cis- C ₁₄ H ₈ X ₈			Trans-C ₁₄ H ₈ X ₈		
	6311G-d-DFT			6311G-d-DFT		
	X=F	X=Cl	X=I	X=F	X=Cl	X=I
C ₁	0,144954	-0,63754	-0,513619	0,183887	-0,202086	-0,479112
C ₂	-0,31989	-0,14698	-0,429500	0,303447	-0,313364	-0,158406
C ₃	0,427648	-0,26426	-0,189703	-0,28484	-0,313110	-0,311130
C ₄	-0,36537	-0,49439	-0,365601	-0,26733	-0,204808	-0,310082
C ₅	0,338802	-0,43387	-0,224956	0,362096	-0,204819	-0,205131
C ₆	-0,36729	-0,43278	-1,029410	0,45603	-0,313078	-0,204141
C ₇	0,379369	-0,37406	-0,135387	0,272710	-0,313380	-0,313453
C ₈	-0,35908	-0,44553	-0,385712	-0,27233	-0,202093	-0,313396
C ₉	0,270813	-0,37505	-0,707386	0,357458	-0,210896	-0,204142
C ₁₀	-0,38180	-0,47811	-0,655259	0,359052	-0,310875	-0,205112
C ₁₁	0,335918	-0,39492	-0,253181	-0,26749	-0,429433	-0,310137
C ₁₂	-0,42028	-0,49328	-0,282870	-0,28529	0,128043	-0,310866
C ₁₃	0,321696	-0,29722	-0,394340	0,303429	0,307920	-0,158430
C ₁₄	0,135184	-0,91791	-0,571197	0,183524	0,183159	-0,478887
H ₁₅	0,299739	0,263105	0,229950	0,264913	0,327072	0,112231
H ₁₆	-0,37327	0,591877	0,302180	-0,38148	0,325837	0,315606
H ₁₇	0,331705	0,333041	0,405348	-0,38854	0,193487	0,319099
H ₁₈	-0,41197	0,559344	0,246882	0,300693	0,192979	0,326000
H ₁₉	0,457781	0,353480	0,233762	0,301305	0,325663	0,194437
H ₂₀	-0,39770	0,576210	0,334318	-0,38546	0,325666	0,325924
H ₂₁	0,401250	0,367699	0,995854	-0,38331	0,192974	0,326019
H ₂₂	-0,43040	0,473645	0,187359	0,300335	0,193490	0,193771
H ₂₃	0,442746	0,365131	0,242376	0,300642	0,325828	0,193744
H ₂₄	-0,38726	0,488061	1,861061	-0,38659	0,327049	0,194319
H ₂₅	0,486594	0,378539	-0,408127	-0,38613	0,183284	0,325925
H ₂₆	-0,41705	0,444328	0,234608	0,300247	0,127958	0,194389
H ₂₇	0,427417	0,278653	0,280834	0,300576	0,308307	0,319258
H ₂₈	-0,38246	0,418937	0,471722	-0,38874	-0,202086	0,315134
H ₂₉	-0,39607	0,168985	0,185780	0,264619	-0,313364	0,194251
H ₃₀	0,208302	0,124889	0,334212	-0,38157	-0,313110	0,112320

Tableau V-32 : Charges atomiques de Mulliken des conformations *Cis* et *Trans* de la molécule C₁₄H₈X₈ obtenues par la méthode DFT et la base 6311G-d

V-2-7-5- Charges atomiques de Mulliken des conformations Cis et Trans du C₁₄H₈X₈ par la méthode HF

Pour les trois substituants Fluor, Chlore et Iode du *Cis* et *Trans*-C₁₄H₈X₈ nous avons estimés les valeurs des charges atomiques par la méthode HF avec la base 6311G-d.

Charges atomiques	Cis- C ₁₄ H ₈ X ₈			Trans- C ₁₄ H ₈ X ₈		
	6311G-d-HF			6311G-d-HF		
	X=F	X=Cl	X=I	X=F	X=Cl	X=I
C ₁	0,155366	-0,637547	-0,513619	0,183887	-0,66018	-0,57831
C ₂	-0,31367	-0,146980	-0,429500	0,303447	-0,38423	-0,41446
C ₃	0,38509	-0,264267	-0,189703	-0,284842	-0,30774	-0,22099
C ₄	-0,37164	-0,494393	-0,365601	-0,267332	-0,11539	-0,21265
C ₅	0,358704	-0,433873	-0,224956	0,362096	-0,57374	-0,41989
C ₆	-0,37347	-0,432781	-1,029410	0,345603	-0,31598	-0,41879
C ₇	0,392698	-0,374064	-0,135387	-0,272710	-0,30852	-0,21616
C ₈	-0,36710	-0,445537	-0,385712	-0,272332	-0,11733	-0,21612
C ₉	0,289596	-0,375054	-0,707386	0,357458	-0,57526	-0,41888
C ₁₀	-0,38811	-0,478107	-0,655259	0,359052	-0,31464	-0,419674
C ₁₁	0,344898	-0,394917	-0,253181	-0,267499	-0,30965	-0,212882
C ₁₂	-0,42769	-0,493278	-0,282870	-0,285298	-0,13423	-0,220710
C ₁₃	0,337531	-0,297217	-0,394340	0,303429	-0,53859	-0,414611
C ₁₄	0,138476	-0,917908	-0,571197	0,183524	-0,49535	-0,578149
H ₁₅	0,299762	0,263105	0,229950	0,264913	0,322414	0,297932
H ₁₆	-0,37525	0,591877	0,302180	-0,381484	0,321627	0,286338
H ₁₇	0,326386	0,333040	0,405348	-0,388537	0,320192	0,333277
H ₁₈	-0,41499	0,559344	0,246882	0,300693	0,319045	0,290078
H ₁₉	0,450277	0,353480	0,233762	0,301305	0,619706	0,287071
H ₂₀	-0,40124	0,576210	0,334318	-0,385458	0,557380	0,349802
H ₂₁	0,395652	0,367699	0,995854	-0,383307	0,553460	0,348974
H ₂₂	-0,43304	0,473645	0,187359	0,300335	0,535668	0,287696
H ₂₃	0,436687	0,365131	0,242376	0,300642	0,288693	0,287707
H ₂₄	-0,39083	0,488061	1,861061	-0,386588	0,288592	0,348949
H ₂₅	0,480691	0,378539	-0,408127	-0,386134	0,288518	0,349883
H ₂₆	-0,42043	0,444328	0,234608	0,300247	0,254928	0,287194
H ₂₇	0,421221	0,278653	0,280834	0,300576	0,130793	0,289546
H ₂₈	-0,38842	0,418938	0,471722	-0,388738	0,149346	0,333403
H ₂₉	0,200021	0,168985	0,185780	0,264619	0,146277	0,298071
H ₃₀	-0,40059	0,124889	0,334212	-0,381568	0,054205	0,286350

Tableau V-33 : Charges atomiques de Mulliken des conformations *Cis* et *Trans* de la molécule C₁₄H₈X₈ obtenues par la méthode HF et la base 6311G-d

V-2-8- Détermination des différents spectres de la molécule $C_{14}H_{16}$ *Cis* et *Trans*

Après avoir calculé les différents paramètres de la réaction d'isomérisation de la molécule $C_{14}H_{16}$ substituée et non substituée, on a pu déterminer les différents spectres IR et Raman des conformations *Cis* et *Trans* de la molécule $C_{14}H_{16}$ ainsi que celle de l'état de transition .

V-2-8-1- Spectres de la molécule *Cis*- $C_{14}H_{16}$

V-2-8-1-1- Spectre IR du PA cis

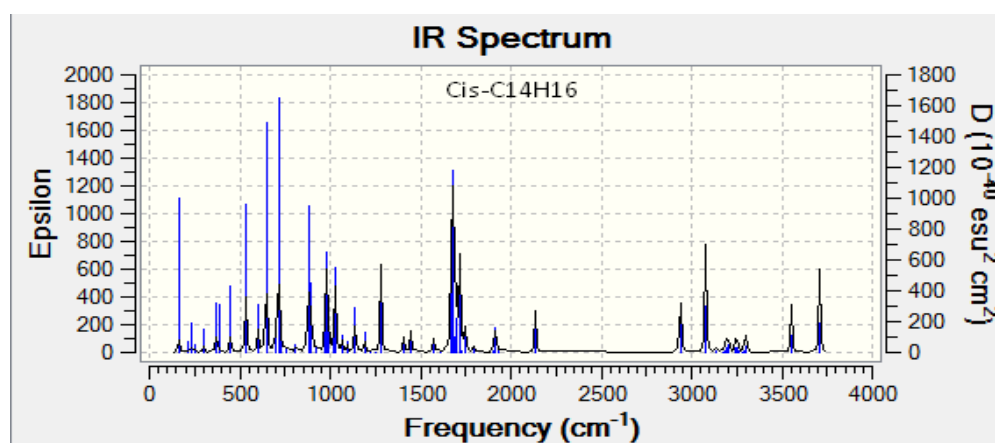


Figure V-22 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du *Cis*- $C_{14}H_{16}$

Le spectre infrarouge IR de la molécule *Cis*- $C_{14}H_{16}$ montre un pic intense à 1800 cm^{-1} qui correspond très bien à celle donnée par l'expérience [13].

V-2-8-1-2- Spectre Raman du PA-*Cis*

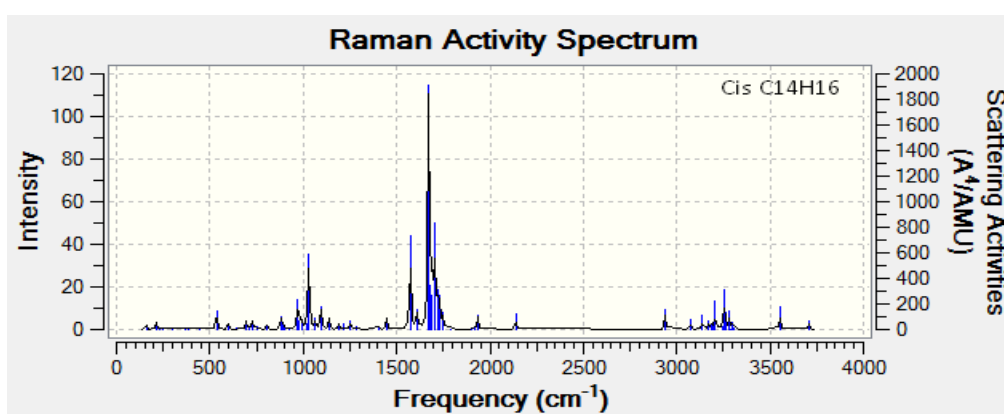


Figure V-23 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du *Cis*- $C_{14}H_{16}$

Le spectre Raman de la molécule *Cis*- $C_{14}H_{16}$ montre un pic intense à 1800 cm^{-1} qui correspond très bien à celle donnée par l'expérience [13].

V-2-8-2- Spectre de la molécule *Trans*-C₁₄H₁₆

V-2-8-2-1- Spectre IR du PA *Trans*

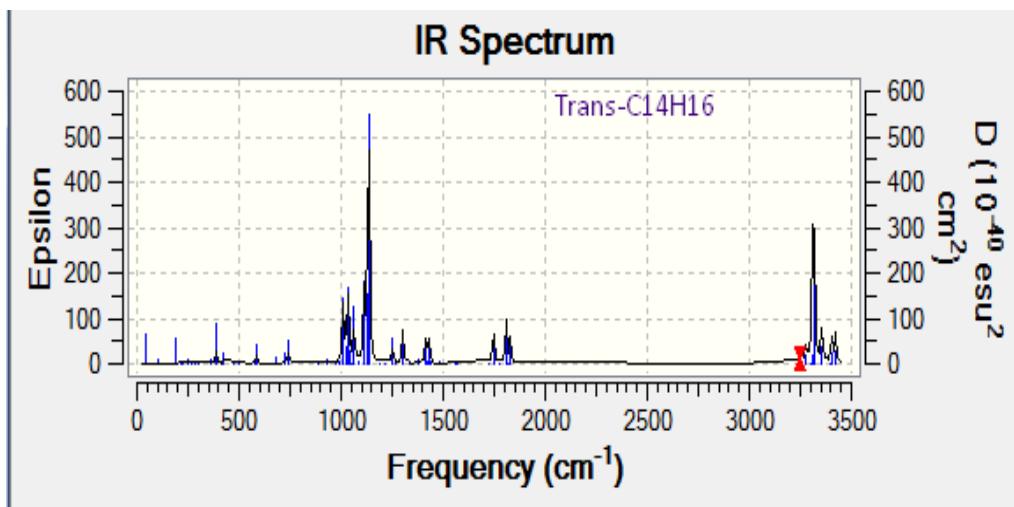


Figure V-24: Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du *Trans*-C₁₄H₁₆

Le spectre infrarouge IR de la molécule *Trans*-C₁₄H₁₆ montre un pic intense à 1250 cm⁻¹ qui correspond très bien à celle donnée par l'expérience [13].

V-2-8-2-2- Spectre Raman du PA *trans*

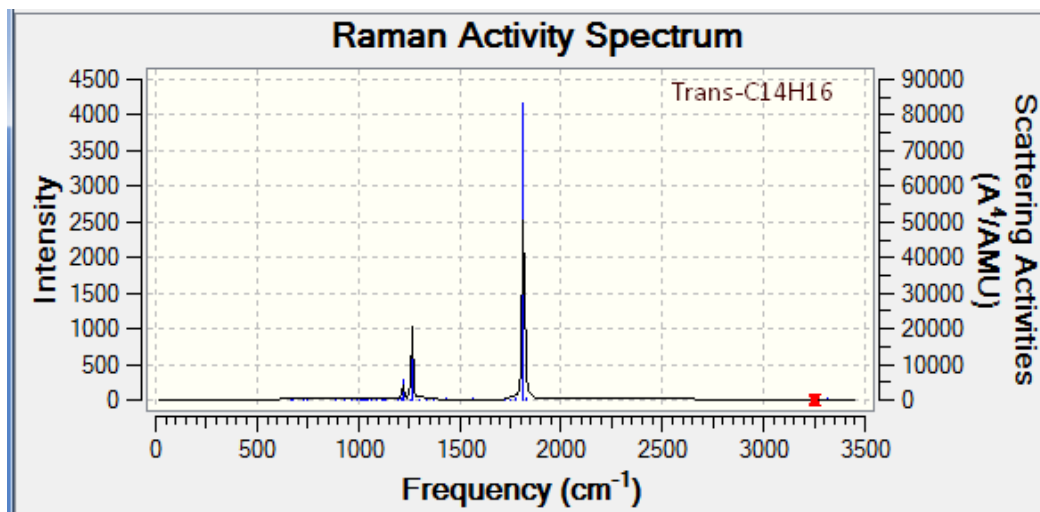


Figure V-25 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du *Trans*-C₁₄H₁₆

Le spectre Raman de la molécule *Cis*-C₁₄H₁₆ montre un pic intense à 1800 cm⁻¹ qui correspond très bien à celle donnée par l'expérience [13].

V-2-8-3- Spectre de l'état de transition la molécule $C_{14}H_{16}$

V-2-8-3-1- Spectre IR du PA

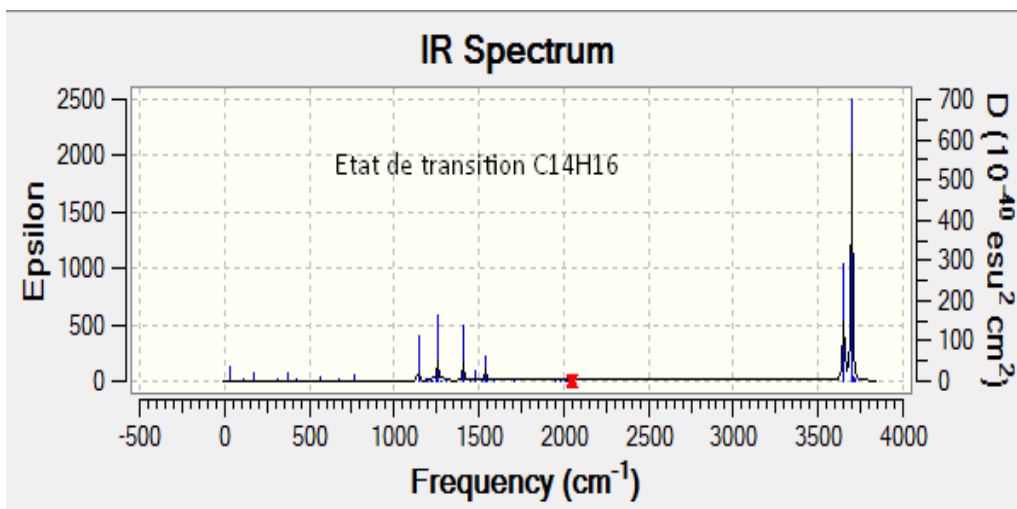


Figure V-26 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre d'onde du $C_{14}H_{16}$

Le spectre infrarouge IR de l'état de transition de la molécule $C_{14}H_{16}$ montre un pic à $3550 cm^{-1}$ qui correspond très bien à celle donnée par l'expérience [13].

V-2-8-3-2- Spectre Raman du PA $C_{14}H_{16}$

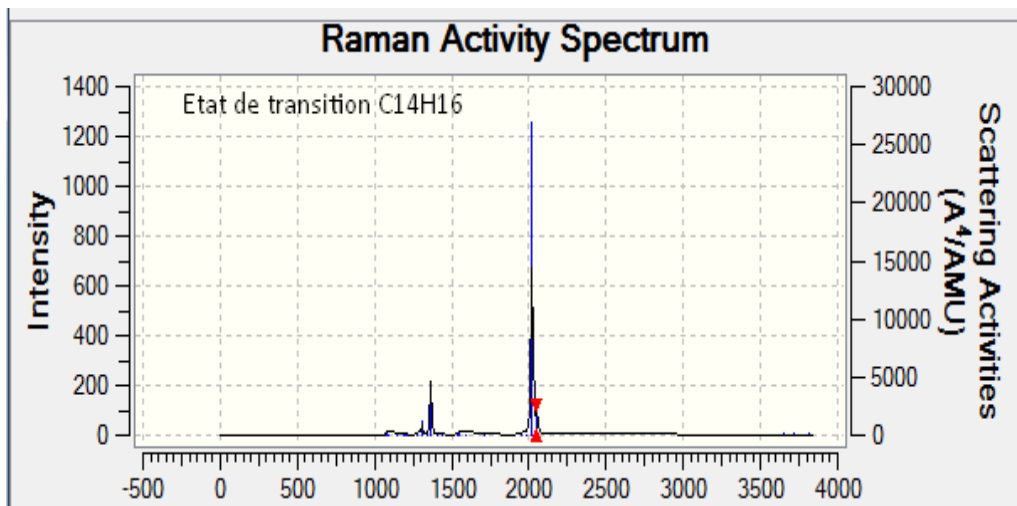


Figure V-27 : Evolution de l'intensité en fonction du nombre d'onde du $C_{14}H_{16}$

Le spectre Raman de l'état de transition de la molécule $C_{14}H_{16}$ montre un pic à $2050 cm^{-1}$.

V-2-8-3-3- Spectre UV-Visible du PA-Cis-C₁₄H₁₆

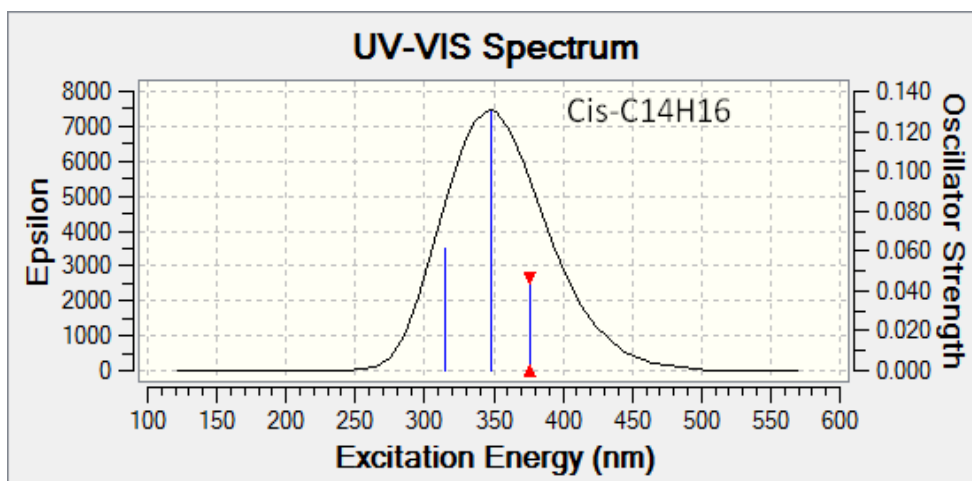


Figure V-28 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde *Cis-C₁₄H₁₆*

Le spectre UV-Visible de la molécule *Cis-C₁₄H₁₆* montre une bande caractéristique à 350 nm.

V-2-8-3-4- Spectres du PA-*Trans-C₁₄H₁₆*

V-2-8-3-4-1- Spectre UV-Visible du PA-*Trans-C₁₄H₁₆*

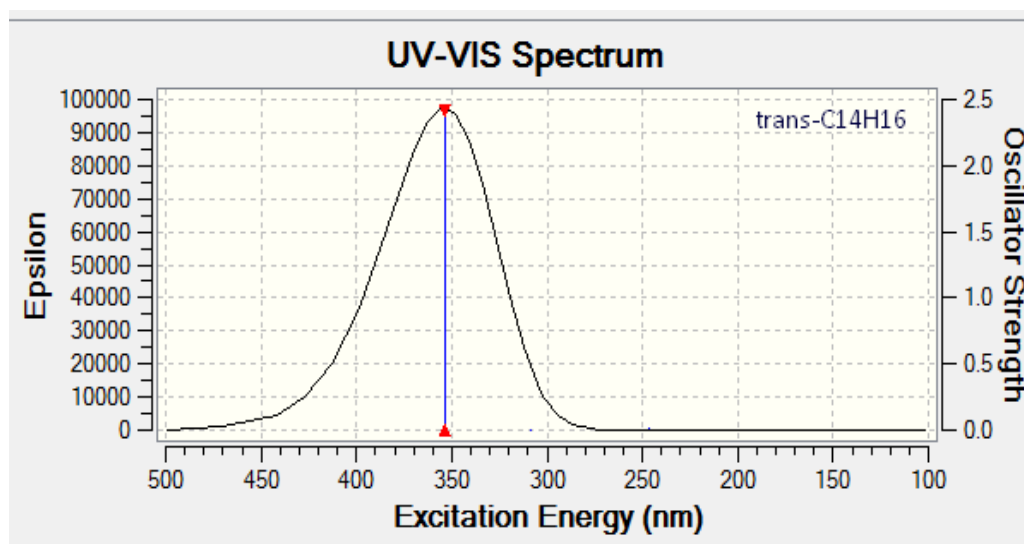


Figure V-29 : Evolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde du *Trans-C₁₄H₁₆*

Le spectre UV-Visible de la molécule *trans-C₁₄H₁₆* montre une bande caractéristique à 350 nm

V-2-9- Etude de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* du PA-C₁₄H₁₆ substitué.

V-2-9-1- Cas du chlore

Nous avons optimisé les molécules *Cis-Trans* -C₁₄H₈Cl₈ par le chlore par la méthode semi empirique et la base AM1, ainsi pour trouver l'état de transition on a fait notre calcul par la même méthode et la même base AM1. Le Tableau V-34 regroupe les valeurs de l'énergie des différents états.

Energies (eV)	Semi- empirique - AM1		
	EI	ETS	EF
Etot	-113953,099	-113951,828	-113975,808
ΔE_{isom}	22,708		
ΔE_{barier}	24,980		
E_a	1,2711		

Tableau V-34 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation du PA-C₁₄H₈Cl₈ calculées par la base AM1

V-2-9-1-1- Profils réactionnels des réactions d'isomérisation *Cis-Trans* du PA-C₁₄H₈Cl₈

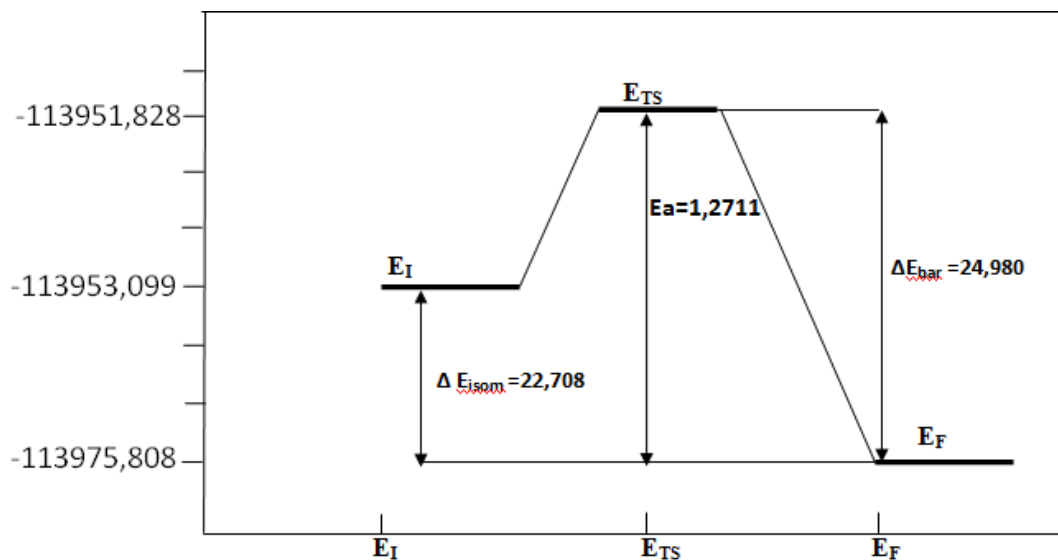


Figure V-30 : Diagrammes d'énergies en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule *Cis-Trans* du C₁₄H₈Cl₈ calculées par la base AM1

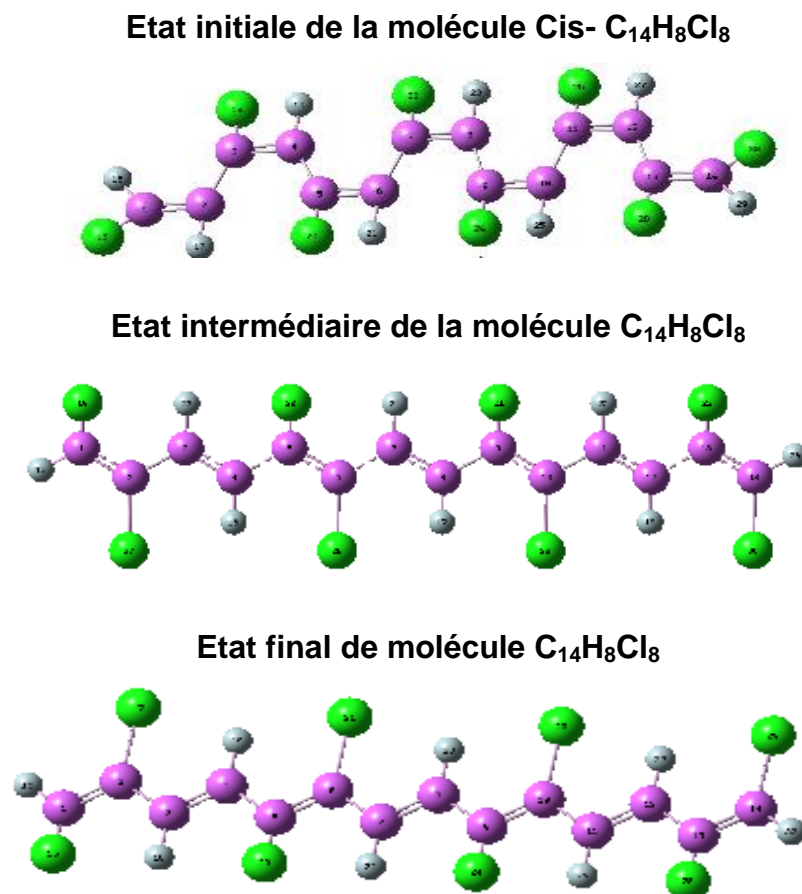


Figure V-31 : Etats Initial, intermédiaire et final de la molécule C₁₄H₈Cl₈

V-2-9-2- Cas du fluor

Après avoir avons optimisé les deux molécules *Cis* et *Trans*-C₁₄H₈F₈ par la méthode semi empirique et la base AM1, nous avons essayé de trouver l'état de transition qui correspond à l'énergie minimale dont on a fait notre calcul par la même méthode et la même base AM1. Le Tableau V-35 regroupe les valeurs de l'énergie des différents états.

Energies (eV)	Semi- empirique - AM1		
	EI	ETS	EF
Etot	-1321,26688543	-1320,00473842	-1322,92455806
ΔE_{isom}	1,65767263		
ΔE_{barier}	2,91981964		
Ea	1,26214701		

Tableau V-35 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation du PA-C₁₄H₈F₈ calculées par la base AM1

V-2-9-2-1- Profil réactionnels de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* du PA-
 $C_{14}H_8F_8$

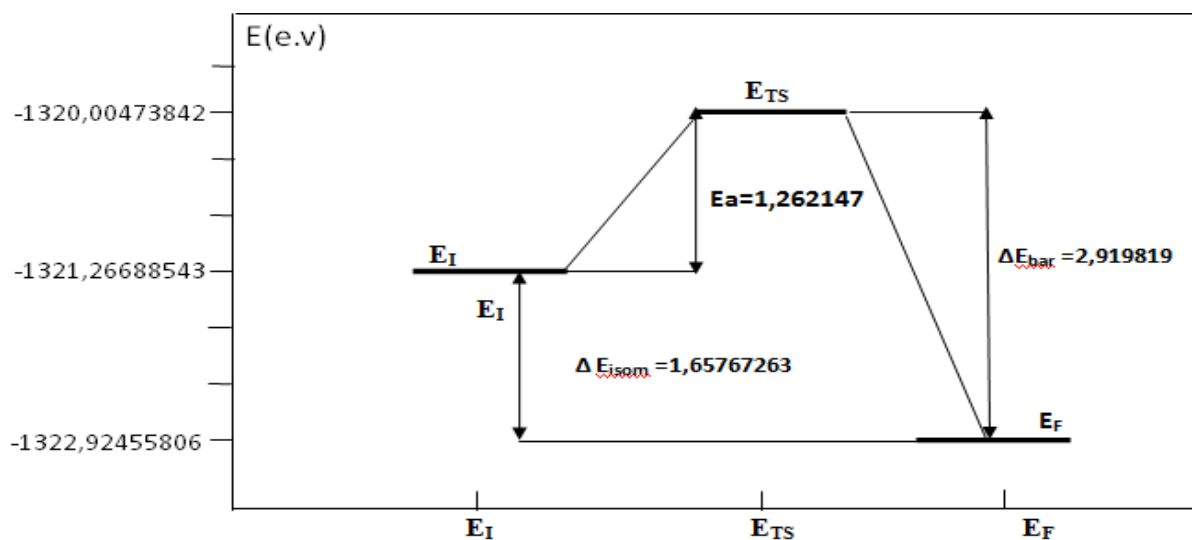
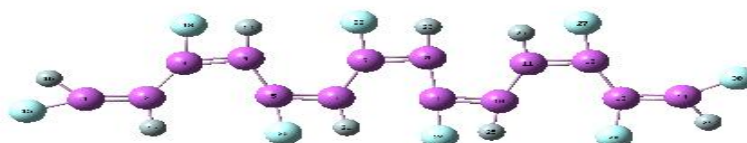
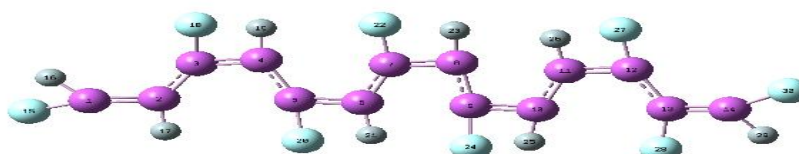


Figure V-32 : Diagrammes d'énergies E(eV) en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule *Cis-Trans* du $C_{14}H_8F_8$ calculées par la base AM1

Etat initial de la molécule $C_{14}H_8F_8$



Etat intermédiaire de la molécule $C_{14}H_8F_8$



Etat final de La molécule $C_{14}H_8F_8$



Figure V-33 : Etats Initial, intermédiaire et final de la molécule $C_{14}H_8F_8$

V-2-9-3- Cas du brome

Après avoir optimisé les deux molécules *Cis* et *Trans*-C₁₄H₈Br₈ par la méthode semi empirique au niveau AM1 ,nous avons accédé à l'état de transition par le calcul semi empirique et la même base. Le Tableau V-36 regroupe les valeurs de l'énergie des différents états.

Energies (eV)	Semi- empirique - AM1		
	EI	ETS	EF
Etot	-571728,688	-571727,567	-571738,187
ΔE_{isom}	9,499		
ΔE_{barier}	10,77034		
Ea	1,27134		

Tableau V-36 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation du PA-C₁₄H₈Br₈ calculées par la base AM1

V-2-9-3-1- Profils réactionnels de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* du PA-C₁₄H₈Br₈

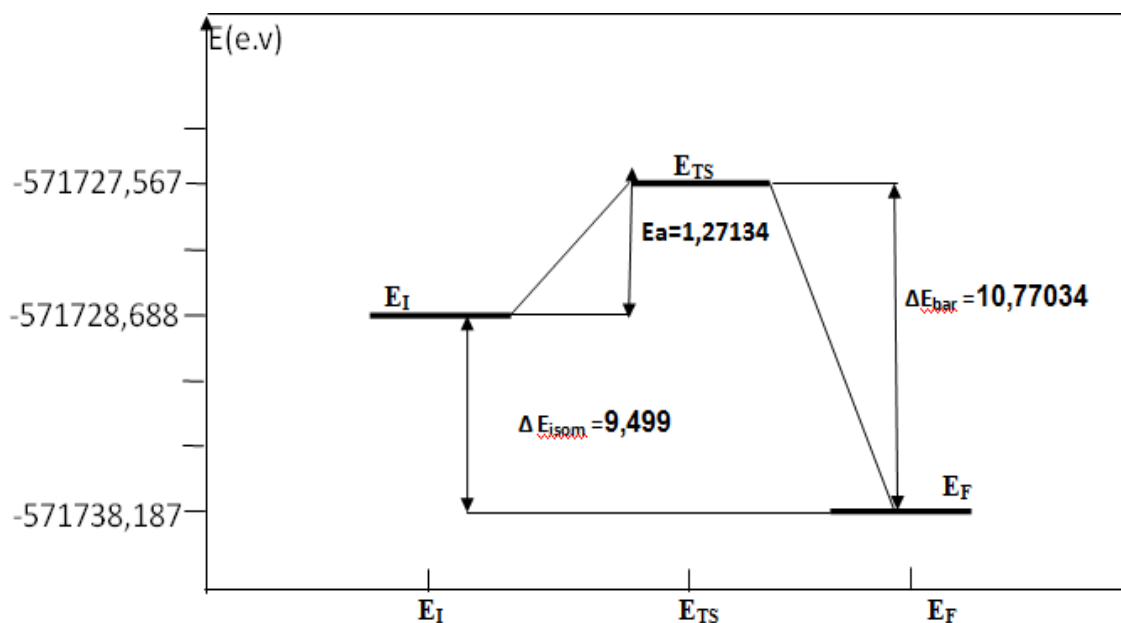
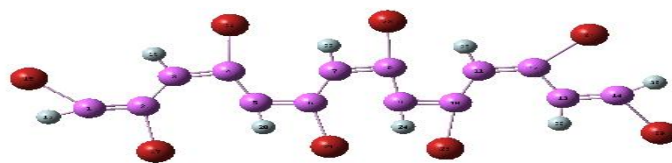
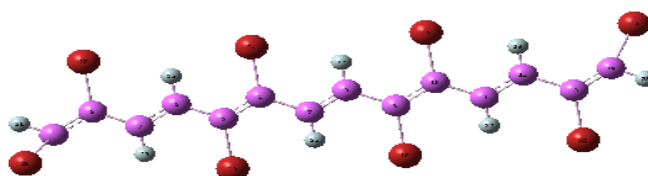


Figure V-34 : Diagrammes d'énergies E (eV) en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule *Cis-Trans* du C₁₄H₈Br₈ calculées par la base AM1

Etat initial de La molécule $C_{14}H_8Br_8$



Etat intermédiaire de la molécule $C_{14}H_8Br_8$



Etat final de La molécule $C_{14}H_8Br_8$

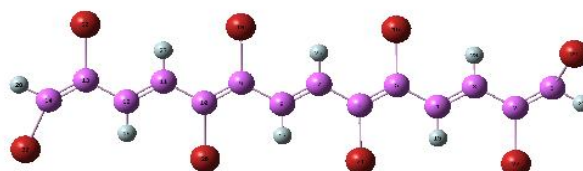


Figure V-35 : Etats Initial, intermédiaire et final de la molécule $C_{14}H_8Br_8$

V-2-9-4- Cas de l'iode

Dans cette partie nous avons optimisé les molécules *Cis-Trans* du PA- $C_{14}H_{16}$ substitué par l'iode par la méthode semi empirique et la base AM1, ainsi pour la recherche de l'état de transition on a fait notre calcul par la même méthode et même base .Le Tableau V-37 regroupe les valeurs de l'énergie des différents états.

$C_{14}H_8I_8$	Semi- empirique - AM1		
	EI	ETS	EF
Energies (eV)	-1513836,89	-1513835,618	-1513866,12
ΔE_{isom}	29,11		
$\Delta E_{\text{barrier}}$	30,502		
E_a	1,27194673		

Tableau V-37 : Energies des différents états de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* du $C_{14}H_8I_8$ calculées par la base AM1

V-2-9-4-1- Profils réactionnels des réactions d'isomérisation *Cis-Trans* du $C_{14}H_{8}I_8$

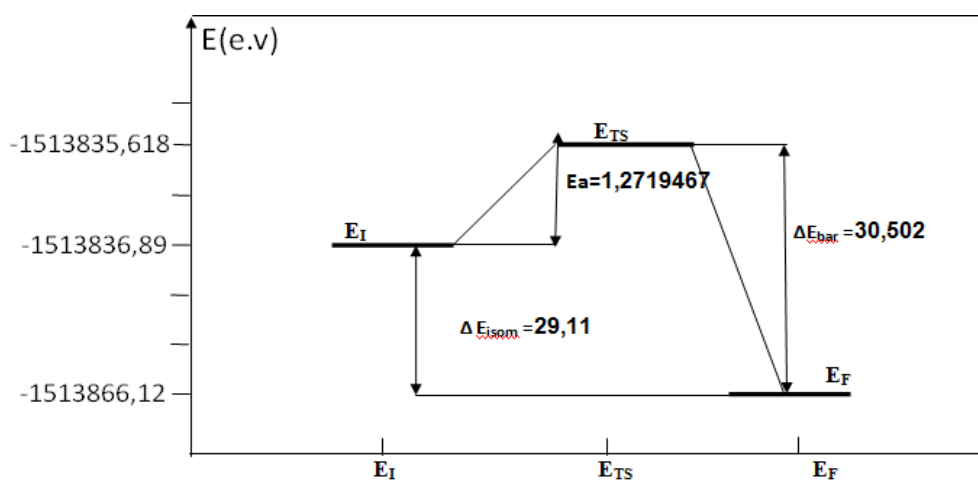
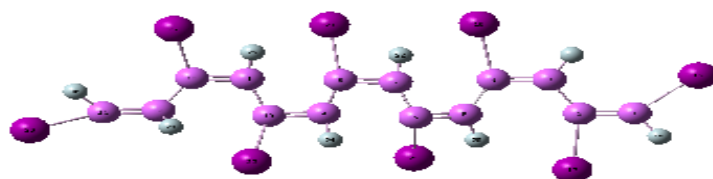
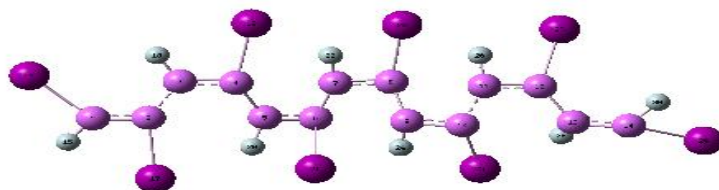


Figure V-36 : Diagrammes d'énergies en fonction des coordonnées de la réaction d'isomérisation de la molécule *Cis-Trans* du $C_{14}H_{8}I_8$ calculées par la base AM1

Etat initiale de la molécule *Cis- C₁₄H₈I₈*



Etat intermédiaire de la molécule *C₁₄H₈I₈*



Etat final de molécule *C₁₄H₈I₈*

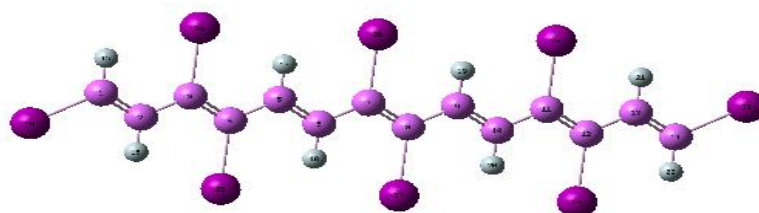


Figure V-37 : Etats Initial, intermédiaire et final de la molécule $C_{14}H_{8}I_8$

V-3- Conclusion

V-3-1- Etude La molécule octatétrène C_8H_{10} non substituée et substituée $C_8H_8X_8$

V-3-1-1- La molécule d'octatétra-ène non substituée (C_8H_{10})

Pour l'étude de la stabilité des trois conformères du C_8H_{10} , on remarque que la meilleure base donnant une énergie minimale et le meilleur Gap (Homo-Lumo) pour le Ct- C_8H_{10} et le TC- C_8H_{10} c'est la 631G-d-p, tandis que pour le Tt- C_8H_{10} c'est la 6311G-d-p.

V-3-1-2- La molécule l'octatétra-ène substituée ($C_8H_8X_8$)

D'après les résultats de calcul obtenus des molécules $O_2N-C_8H_8-X$ substituées par les différents radicaux (méthyl, hydroxyle et les halogènes) , on remarque:

- 1- Le meilleur substituant donnant une énergie minimale c'est l'iode $\cong -201259,809\text{eV}$ confirmant ainsi les propriétés supra conductrices de l'iode (dopage du PAO par l'iode à saturation environ $10^5 (\Omega\text{cm})^{-1}$ à température ambiante).
- 2- Le plus grand moment dipolaire (6 Debye) obtenu par le substituant iode confirmant ainsi le pouvoir d'attraction maximal de l'iode (dopage du PAO par l'iode à saturation dans les micro-fibrilles).
- 3- On remarque que la conformation *Trans* est très stable énergétiquement par rapport à la conformation *Cis*.
- 4- L'énergie d'activation évolue très considérablement en fonction de la taille et de la nature du substituant selon le profil réactionnel.

V-3-2- Etude La molécule tétradecahepta-ène $C_{14}H_{16}$ non substituée et substituée.

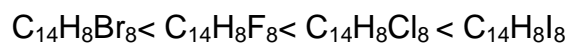
L'analyse des résultats de la molécule $C_{14}H_8X_8$, montre que:

- 1- La base 6311G-d-p pour la configuration *Cis* et *Trans* a donné une énergie très basse qui est de l'ordre de $-14573,44\text{ eV}$, ainsi que son écart énergétique des orbitales frontières (HOMO-LUMO) est le plus faible.
- 2- La méthode DFT a donné une estimation du gap énergétique (HOMO-LUMO) plus petit que la méthode RHF.
- 3- L'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* du $C_{14}H_{16}$ calculée par Méthode HF/6-311G-d est de $1,0087\text{ eV}$ (23.26 Kcal/Mol) tandis que pour la méthode DFT/6-311G-d est de $1,9234\text{ eV}$ (44.35 Kcal/Mol)

Chapitre V: Etude cinétique de la réaction d'isomérisation de pao substituée par la
méthode ab-initio et dft

4- Les paramètres géométriques varient de façon considérable selon les produits intermédiaires.

5- Enfin l'ordre croissant de l'énergie d'activation est présenté comme suit:



Bibliographie

- [1] - J. C. W. Chien, 'Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material science', Academic Press, London. 97-111 (1984).
- [2] - M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, and J. A. Pople, Gaussian 03, Revision B.03, Pittsburgh PA, 2003
- [3]- R. Liu and X.Zhou, *J.Phys.Chem.*97,1850(1993).
- [4] -M. Kofraneck, A. Karpfen and H. Lischka, *Int. J. Quantum. Chem,* sym.24,721(1990)
- [5] - G. Fogarasi, R. Liu and P. Pulay, *J. Phys. Chem.* 97,4036(1993).
- [6]- Solomons, T.W. Graham .Fryhle, Craig B. (2004). *Organic Chemistry* (8th ed.). John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-41799-8
- [7] - J. B. Collins, P. V. Schleyer, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 64, 5142 (1976).
- [8] - R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* 52, 431 (1970).
- [9]- T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J.Polym.Sci, Polym.Chem.* 13, 194(1975).
- [10] - A.Montaner, M. Galtier, C.Benoit, M. Ald, *Solid State Commun.* (1)39, 99(1981).
- [11] - P. Bernier, C. Linaya, M. Rolland, M. Aldi, *Polymer.* 21, 7 (1980).
- [12] - R. Pornpun, U. Charles, Jr. Pittman, E. Willard, S. S. Collier, *Struct Chem.* 18,399 (2007)
- [13] - Réf [1], p 428-430.
- [14] - B. Champagne, M. Spassova, J.B. Jadin, B. Kirtman, *J. Chem.Phys.* 116, 3935, (2002)
- [15] - M. Nakano, I. Shigemoto, S. Yamada, K. Yamaguchi, *J. Chem. Phys.* 103, 4175, (1995)
- [16]- B. Champagne, A. E.Perpete, *J. Synthetic Metals* 85. 1047-1050, (1997).
- [17] - Réf [1], p 374-380.
- [18] - Réf [4], p 202, 203.
- [19] - N.S. Labidi; Z. Skanderi; A. Djebaili ; J.P. Chopart, European Materials Research Society E_MRS Acropolis Congress Center, Nice- France, May 09–13, 2011 - Symposium:I IP 37 page I-11
- [20] - Z. Skanderi, Y. Bouzaher; A. Djebaili; J.P. Chopart, European Materials Research Society Congress center, Lille –France,May 11–15, 2014 - Symposium:S P2

Chapitre V: Etude cinétique de la réaction d'isomérisation de pao substituée par la
méthode ab-initio et dft

[21]- E.A. Perpète, B. Champagne, Journal of Molecular Structure (Theochem). 487, 39 (1999)

[22] -Z. Skanderi, A. Djebaili, J.P. Chopart, European Materials Research Society E_MRS Congress center, Lille –France, May 11–15, 2015 - Symposium:CC P1 28

[23] E.A. Perpète, B. Champagne, Journal of Molecular Structure (Theochem). 487, 39 (1999).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

I- Dans une première partie nous avons effectué une approche progressive du problème en ce qui concerne l'optimisation des paramètres opératoires de synthèse du polyacétylène orienté.

I-1- De l'étude de la conductivité en fonction de la morphologie du PA on arrive à conclure que la conductivité est favorisée par deux facteurs :

- Une densité élevée du polymère.
- Un caractère hautement fibrillaire du film.

Cette étude permet de proposer les conditions de synthèse de films de PA orienté donnant, après dopage, une conductivité maximale: $t_v = 300$ min, $T_v = 50^\circ\text{C}$, $T_p = 10^\circ\text{C}$, $P_{ac} = 760$ mm Hg, $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4] = 0.02$ mole/l, $\text{Al} / \text{Ti} = 3$ et $e = 5.4$ μm .

I-2- De l'étude de l'isomérisation thermique du PAo analysé par DSC, on expose les résultats suivants:

- L'isomérisation de la forme *Cis* en *Trans* se fait à la température de 150°C durant 15 minutes.
- A travers cette évolution (variation de la vitesse de chauffe HF en fonction de la température), on a estimé la valeur de l'énergie d'activation E_a , et les facteurs pré-exponentiels (A), pour les deux films, qui sont respectivement : $(E_a)_H = 30.505$ kcal/mole, $(E_a)_V = 28.291$ kcal/mole, $(A)_H = 7.438 \cdot 10^{14}$, $(A)_V = 2.425 \cdot 10^{13}$ avec un facteur r de corrélation de -0.9999, et -0.9989.
- Une cinétique qui n'est pas du premier ordre ni d'aucun ordre simple (incompatibilité des valeurs de α_{the} ($\beta=1$ et $\beta=2/3$) avec α_{exp}).
- On observe une grande différence entre les valeurs de l'énergie d'activation trouvée par mesure de la résistivité et par les méthodes spectroscopiques, qui donnent des temps d'isomérisation relativement courts, ces techniques aussi ne sont pas suffisamment sensibles pour détecter les faibles quantités restantes d'unités *Cis*, qui peuvent avoir un effet considérable sur les propriétés de transport.
- D'autre part la sur-isomérisation ne peut être détectée avant que le polymère ne soit sévèrement endommagé.

II-Dans la deuxième partie de ce travail, l'étude de la réaction d'isomérisation du PAo par la spectroscopie Raman multicanal et par IRTF dégage les résultats suivants :

- Calcul des valeurs de $N^{(i)}/f_c$ par régression multilinéaire
- Evolution de l'ensemble des $\int Cis(t_j, P^{(i)})$ en fonction des $\int Trans(t_j, P^{(i)})$
- Estimation de la température $T^{(i)}$ de l'isotherme à partir de $P^{(i)}(\lambda)$
- Calcul de la constante de vitesse d'isomérisation du PAo et le paramètre Δ pour les 5 $P^{(i)}(\lambda)$
- Estimation de $k(P^{(i)})$ à travers un polynôme de 3^{ième} degré
- Estimation de la température $T^{(i)}$ en fonction de $P^{(i)}$ selon la méthode indirecte
- Etude statistique du coefficient de régression et du facteur A en fonction des différents ordres de réaction
- L'évolution de deux caractéristiques statistiques relatives aux sept hypothèses de l'ordre de la réaction.
- Estimation de E_a et du facteur de collision selon Montaner, Ito et Gibson

III-Dans la troisième partie de ce travail nous avons étudié une nouvelle gamme de molécules à base du polyacétylène orienté et substitué. Grâce aux programmes de calcul que nous avons utilisés dans le contexte d'une approche progressive en ce qui concerne l'utilisation de l'hamiltonien *ab initio*, DFT et PM6. Nous avons pu mettre en évidence l'efficacité des méthodes appliquées aux polymères.

III-1- De la série des molécules de l'octatétra-ène $O_2N-C_8H_8-X$ étudiées, les résultats obtenus sont comme suit :

III-1-1- En ce qui concerne le gap énergétique (Homo-Lumo) on remarque que:

Pour la base AM1, le substituant OH donne une valeur plus élevée du gap énergétique pour le conformère Cis, tandis que pour le conformère Trans sa valeur est très faible.

Pour la base PM6, le substituant chlore, a donné une valeur du gap énergétique la plus élevée pour le conformère Cis, tandis que pour le conformère Trans le substituant chlore, a donné la plus petite valeur du gap.

III-1-2- A propos du degré d'alternance (BLA) des molécules substituées, nous proposons une classification en croissance, pour les deux conformations au niveau théorique AM1

- Conformation *Cis* :
 $BLA(O_2N-C_8H_8Cl) < BLA(O_2N-C_8H_8F) < BLA(O_2N-C_8H_8I) < BLA(O_2N-C_8H_8Br)$
 $< BLA(O_2N-C_8H_8OH) < BLA(O_2N-C_8H_8CH_3)$
- Conformation *Trans* :
 $BLA(O_2N-C_8H_8Br) < BLA(O_2N-C_8H_8CH_3) < BLA(O_2N-C_8H_8F)$
 $< BLA(O_2N-C_8H_8OH) < BLA(O_2N-C_8H_8I) < BLA(O_2N-C_8H_8Cl)$

III-1-3- Les valeurs des distances de C=C calculées par la méthode semi empirique AM1 et PM6 sont d'environ 1,35Å pour le *Cis* le *Trans*, et que les distances de C-C sont d'environ 1,46 Å quel que soit le substituant. Confirmant ainsi la réduction de la longueur des liaisons simples et l'augmentation des liaisons doubles.

III-2-L'analyse des résultats du tétradecahepta-ène $C_{14}H_8X_8$, montre que:

III-2-1- la base 6311G-d-p pour la configuration *Cis* donne une énergie très basse par rapport aux autres bases utilisées dans l'optimisation qui est de l'ordre de -14573,44 eV, ainsi que son écart énergétique des orbitales frontières (HOMO-LUMO) est le plus faible.

- La méthode DFT donne une estimation du gap énergétique (HOMO-LUMO) plus petit que la méthode RHF.

III-2-2-L'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation *Cis-Trans* $C_{14}H_{16}$ calculée par :

1. Méthode HF/6-311G-d est de 1,0087 eV (23.26 Kcal/M)
2. Méthode DFT/6-311G-d est de 1,9234 eV (44.35 Kcal/M)

III-2-3-Les constantes de vitesses de la réaction d'isomérisation sont dans l'ordre suivant: $k_{C_{14}H_{16}} \gg k_{C_{14}H_8F_8} \gg k_{C_{14}H_8Cl_8} \gg k_{C_{14}H_8Br_8} \gg k_{C_{14}H_8I_8}$.

III-2-4- Les paramètres géométriques varient de façon considérable selon les produits intermédiaires

III-2-5- Nous proposons une classification en croissance, par rapport au degré d'alternance des deux conformations *Cis* et *Trans*- $C_{14}H_8X_8$ au niveau HF et DFT :

$BLA(C_{14}H_8Br_8) < BLA(C_{14}H_8F_8) < BLA(C_{14}H_8Cl_8) < BLA(C_{14}H_8I_8) < BLA(Trans)$
 $< BLA(Cis)$

Résumé

Afin de suivre la cinétique de la réaction d'isomérisation du polyacétylène orienté et l'influence des paramètres opératoires sur cette réaction, une étude par les méthodes spectroscopiques telle que Raman, DSC, et IR a été effectuée.

Pour mettre en évidence la stabilité de plusieurs conformations, des études de différents profils réactionnels, ainsi que le calcul des constantes de vitesses des réactions d'isomérisation et des énergies d'activation ont été effectués par les méthodes quantiques.

Une étude théorique d'une nouvelle gamme de molécules à base du polyacétylène substitué et non substitué par les méthodes *Ab initio*, DFT, AM1, et PM6 nous a permis de mettre en évidence :

- l'influence des groupements Halogènes, méthyle et hydroxyle sur la stabilité des conformères.
- la détermination de l'état de transition qui est le passage du *Cis* au *Trans* des différents conformères.

Mots Clés : Cinétique, Isomérisation, Polyacétylène, Halogènes, *Ab initio*, DFT, AM1, PM6

Abstract

In order to follow the kinetics of the isomerization reaction of the oriented polyacetylene and the influence of the operating parameters on this reaction, a study by spectroscopic methods such as Raman, DSC, and IR was carried out.

To demonstrate the stability of several conformations, studies of different reaction profiles as well as the calculation of the rate constants of isomerization reactions and activation energies were carried out by quantum methods.

A theoretical study of a new range of molecules based on substituted and unsubstituted polyacetylene by the *Ab initio*, DFT, AM1 and PM6 methods enabled us to highlight:

- The influence of Halogen, methyl and hydroxyl groups on the stability of the conformers.
- The determination of the transition state which is the transition from *Cis* to *Trans* of the different conformers.

Keywords: Kinetic, Polyacetylene, isomerization, Halogenes, *Ab initio*, DFT, AM1, PM6

ملخص

من أجل متابعة حركية التفاعل الإيزوميتري للأسيثيلان المتعدد والموجه وكذلك تأثير عوامل التجربة على التفاعل الكيميائي، أجريت دراسة بالطرق الطيفية مثل رامان (RAMAN)، الأشعة تحت الحمراء (IR) ودراسة المسعر التفريقي المسعر (DSC). ولإثبات استقرار العديد من أشكال الأسيثيلان المتعددة، قمنا بدراسة تشكيلات التفاعل المختلفة وكذلك حساب ثوابت السرعة وطاقات التنشيط بعدة طرق كيميائية الكيمياء.

لقد مكنتنا دراسة نظرية لمجموعة جديدة من الجزيئات -المستبدلة وغير المستبدلة- المستندة للأسيثيلان المتعدد من خلال طرق كيميائية الكيمياء *Ab initio*، DFT، AM1 و PM6 بتسليط الضوء على :

- تأثير مجموعة الهالوجينات والميثيل والهيدروكسيد على استقرار الجزيئات
- تحديد حالة الانتقال من *Cis* إلى *Trans* لمختلف متوافقات الأسيثيلان

الكلمات الرئيسية : الحركية، الأزمنة، الأسيثيلان المتعدد، الهالوجينات، *Ab initio*، DFT، AM1، PM6