

# Éléments de théorie sur le dichroïsme circulaire

Grégory Genta-Jouve

Université Paris Descartes

*gregory.genta-jouve@parisdescartes.fr*

29 septembre 2014

# Plan

**1** Introduction

**2** Simulation d'un spectre CD

# Transition électronique

Lors de l'excitation par une onde électromagnétique, le nuage électronique se réarrange à partir d'une distribution à l'état fondamental  $\mathbf{0}$  vers celle d'un état excité  $\mathbf{a}$ . Le réarrangement peut être associé à un déplacement ou à une rotation de la charge électronique. La direction et l'amplitude du déplacement sont décrits par le moment de transition électrique  $\mu_{\mathbf{0a}}$ . Alors qu'une rotation de la charge peut créer un moment de transition magnétique  $m_{\mathbf{0a}}$ .

# La force dipolaire

En mécanique quantique, on définit la force dipolaire  $D = \mu^2$  ou  $\mu$  est le moment dipolaire de la transition électronique. Il correspond au déplacement des électrons durant la transition.  $D$  se mesure expérimentalement par l'aire de la bande d'absorption correspondant à la transition :

$$D = cste \int_{\text{bande}} \epsilon \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (1)$$

# La force rotationnelle

Moscowitz<sup>1</sup> a introduit une quantité appelée la force rotationnelle d'une transition  $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{a}$ , notée  $R_{\mathbf{0a}}$ , dont la définition théorique est donnée par le produit des vecteurs de moments dipolaires de transition électrique et magnétique :

$$R_{\mathbf{0a}} = \mu_{\mathbf{0a}} m_{\mathbf{0a}} \cos(\mu_{\mathbf{0a}}, m_{\mathbf{0a}}) \quad (2)$$

avec  $\mu_{\mathbf{0a}}$  et  $m_{\mathbf{0a}}$  les amplitudes des moments de transitions dipolaires électrique et magnétique et  $\cos(\mu_{\mathbf{0a}}, m_{\mathbf{0a}})$  le cosinus de l'angle entre ces deux vecteurs.

---

1. A. Moscovitz, Optical Rotatory Dispersion, McGraw-Hill New York, 1960

# La force rotationnelle

Expérimentalement, la force rotationnelle  $R$  d'une transition électronique se mesure par l'aire de la bande d'absorption du spectre de dichroïsme circulaire :

$$R = cste \int_{\text{bande}} \Delta\epsilon \frac{d\sigma}{\sigma} \quad (3)$$

D'après les équations (1) et (3) on peut donc mesurer la force rotationnelle à la fois sur le plan théorique et expérimental. La comparaison des résultats expérimentaux avec les spectres théoriques calculés est donc possible.

# La force rotationnelle

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de déterminer  $\mu_{0a}$  et  $m_{0a}$  pour une transition donnée. Le signe du produit scalaire nous permet donc de prévoir le signe de la force rotationnelle pour cette transition.

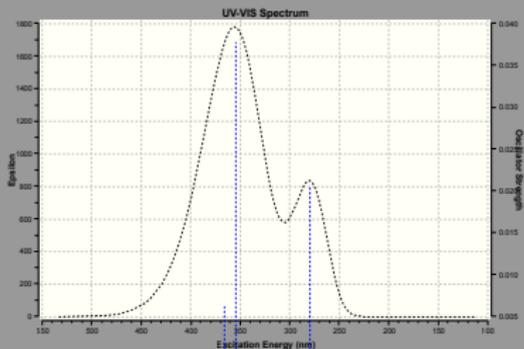


FIGURE: spectre UV-VIS avec  $n$  states = 3

# La force rotationnelle

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de déterminer  $\mu_{0a}$  et  $m_{0a}$  pour une transition donnée. Le signe du produit scalaire nous permet donc de prévoir le signe de la force rotationnelle pour cette transition.

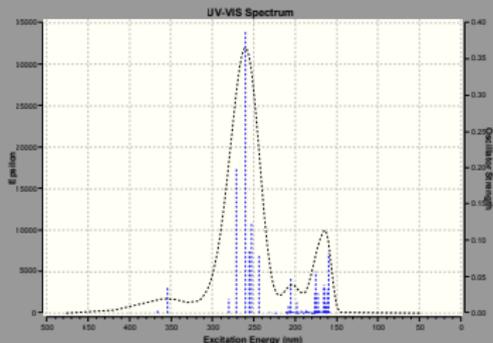


FIGURE: spectre UV-VIS avec  $n$  states = 50

# La force rotationnelle

Comme nous l'avons vu précédemment, il est possible de déterminer  $\mu_{0a}$  et  $m_{0a}$  pour une transition donnée. Le signe du produit scalaire nous permet donc de prévoir le signe de la force rotationnelle pour cette transition.

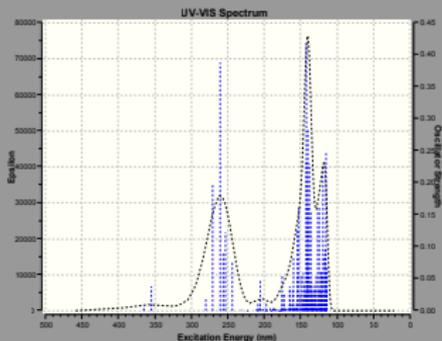


FIGURE: spectre UV-VIS avec  $n$  states = 150

## De la force rotationnelle au spectre CD

Pour permettre de comparer les résultats théoriques avec les spectres expérimentaux, un grand nombre de transitions devrait être nécessaire. Pour éviter d'entreprendre des calculs trop lourds, il est possible d'utiliser la nature continue des spectres expérimentaux. Il est donc possible de tracer un spectre CD en utilisant une fonction gaussienne (ECD) :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{(2\pi)}} e^{-\frac{x-\mu^2}{2\sigma^2}} \quad (4)$$

## De la force rotationnelle au spectre CD

Dans le cas de spectres de dichroïsme circulaire électronique, plusieurs bandes sont observées, et le spectre obtenu est donc la somme de toutes les forces rotationnelles. La fonction suivante permet de passer des différentes valeurs de forces rotationnelles à un spectre continu :

$$\Delta\epsilon(E) = \frac{1}{2.2297 \times 10^{-39}} \frac{1}{\sqrt{(2\Delta)}} \sum_i^a \Delta E_i R_i e^{-\left(\frac{E-\Delta E_i}{2\Delta}\right)^2} \quad (5)$$

avec  $\Delta$  étant la largeur de la bande à mi-hauteur,  $\Delta E_i$  l'énergie d'excitation et  $R_i$  la force rotationnelle pour une transition  $i$ .

# Effet de $\Delta$ sur le spectre théorique

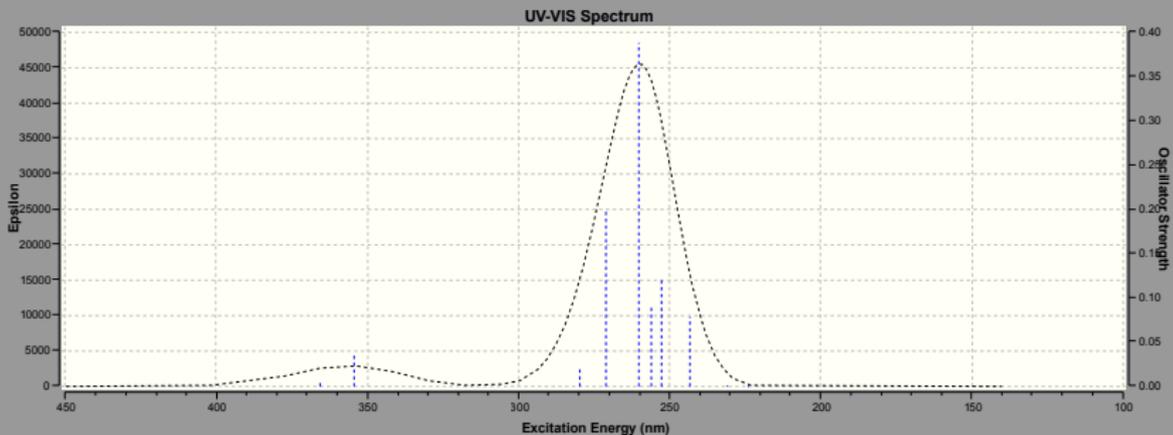


FIGURE: Spectre théorique avec  $\Delta = 0.2$

# Effet de $\Delta$ sur le spectre théorique

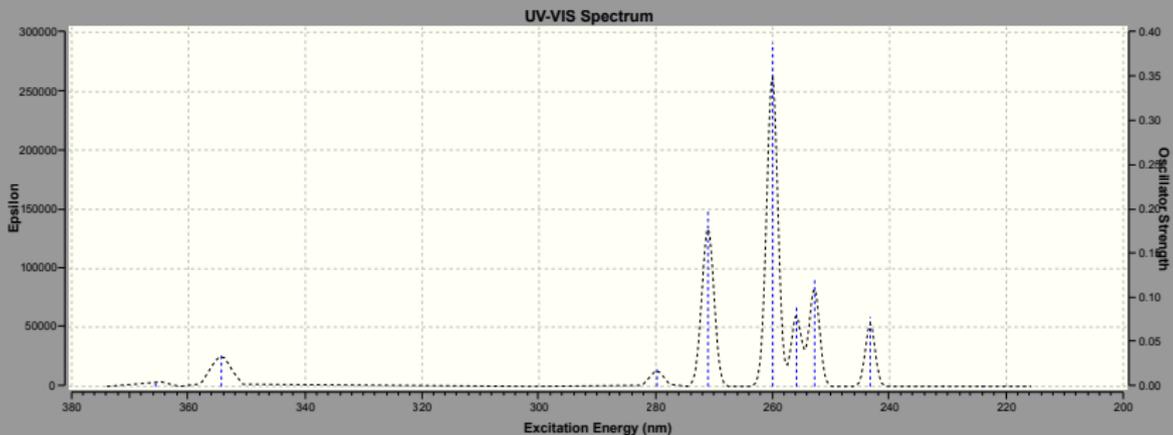


FIGURE: Spectre théorique avec  $\Delta = 0.02$

# Effet de $\Delta$ sur le spectre théorique

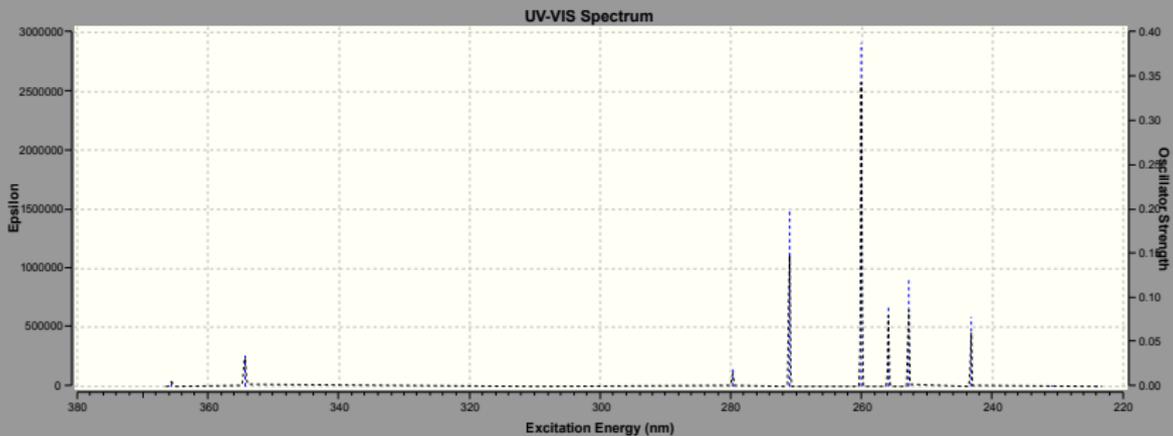


FIGURE: Spectre théorique avec  $\Delta = 0.002$

## Remarques

Comme décrit précédemment, une seule information est requise pour tracer un spectre CD : les *forces rotationnelles*.

Différents logiciels permettent de les calculer.

⚠ Tous les logiciels de calculs sont sympathiques ! Ils donnent un résultats pour n'importe quel *input*. Même un *input* ridicule...

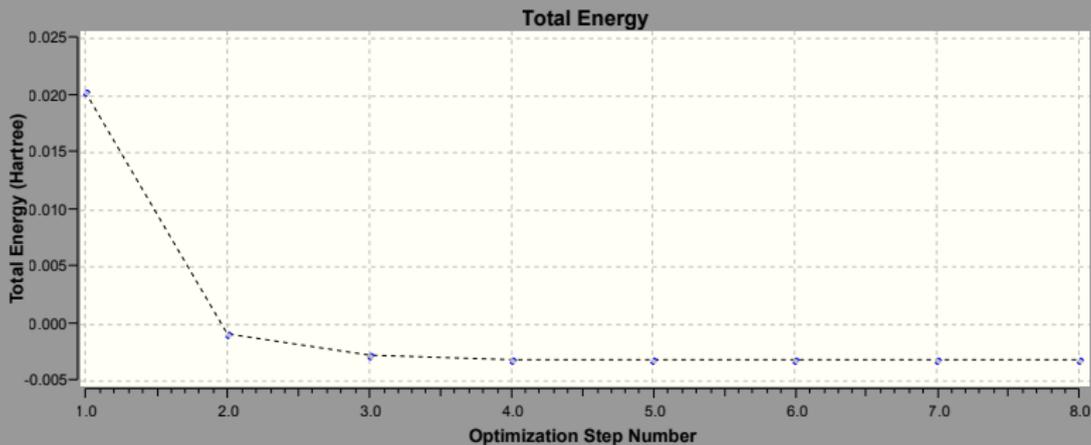
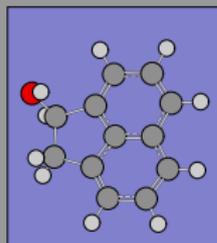
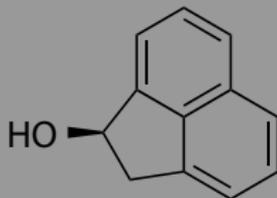
## Stratégie à suivre

La simulation d'un spectre CD commence par l'observation de la structure. Cette technique fonctionne très bien dans le cadre de structures contraintes. Elle devient peu voire non applicable à des structures ayant des degrés de liberté trop important.

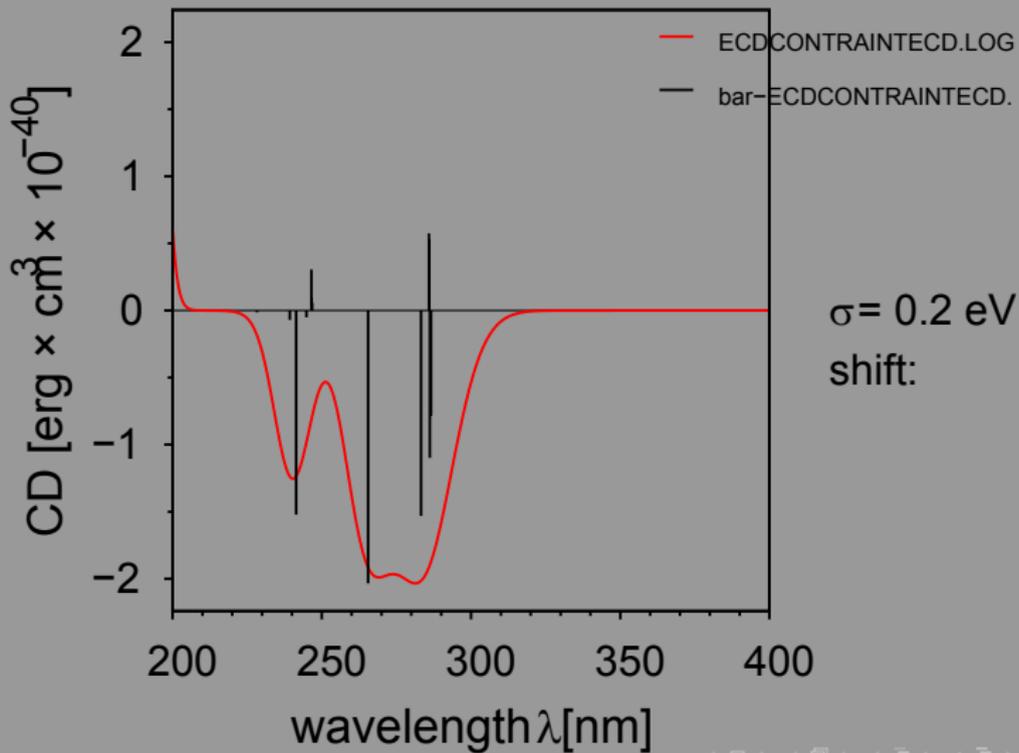
Une démarche correcte pourrait être comme suit :

- analyse conformationnelle
- optimisation des différents conformères.
- calculs des fréquences des différents conformères
- calculs des forces rotationnelles
- simulation des spectres

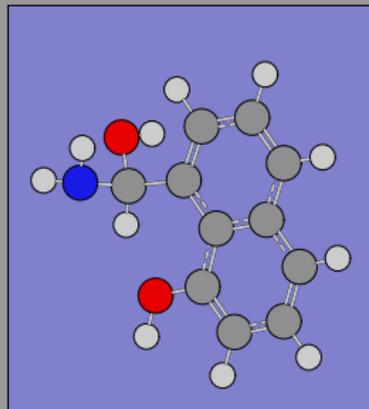
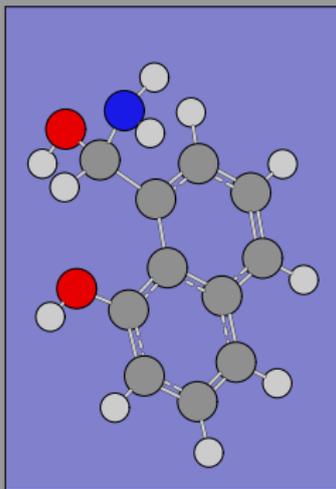
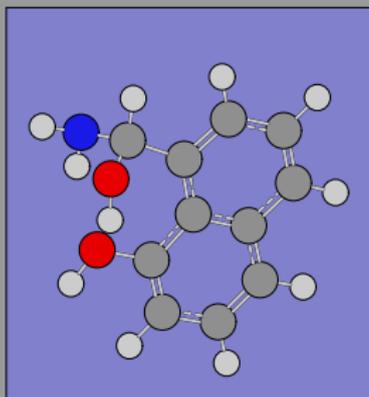
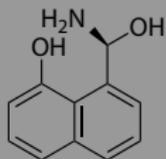
# Molécules contraintes



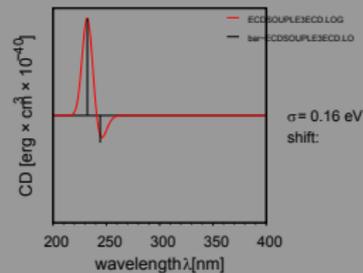
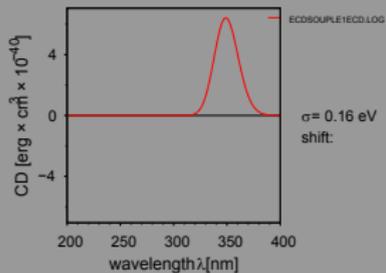
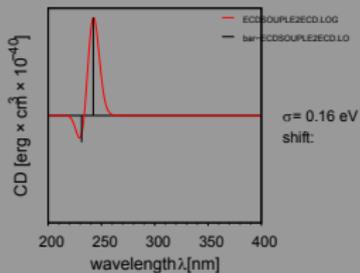
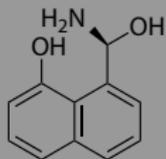
## Molécules contraintes



# Molécules à forts degrés de liberté



## Molécules à forts degrés de liberté



# La distribution de Boltzmann

Une idée fondamentale pour passer de la mécanique quantique des molécules individuelles à la thermodynamique d'un échantillon réel est de reconnaître que cette dernière concerne le comportement moyen d'un grand nombre de molécules.

La distribution de *Boltzmann* permet de calculer les populations relatives des différents niveaux d'énergie d'un système donné.

La "formule de Boltzmann" donne le rapport entre les nombres de particules, respectivement  $N_i$  et  $N_j$ , occupant les états d'énergie  $E_i$  et  $E_j$  :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{e^{(-E_i/kT)}}{e^{(-E_j/kT)}} \quad (6)$$

avec  $k =$  constante de Boltzmann.

# La distribution de Boltzmann

Pour une population comportant  $N$  états d'énergies, la formule devient :

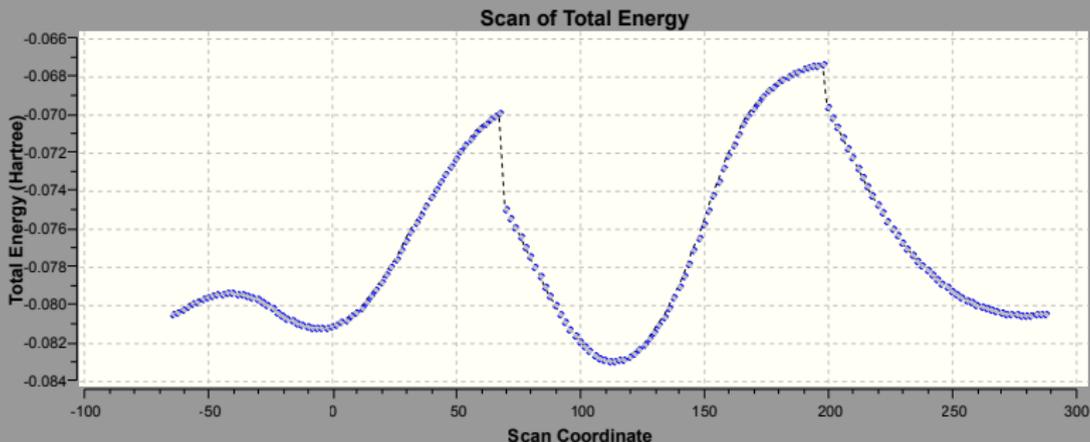
$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{(-E_i/kT)}}{\sum_j e^{(-E_j/kT)}} \quad (7)$$

avec  $k =$  constante de Boltzmann.

Après avoir calculé la population des différents conformères, il est possible de tracer le spectre théorique correspondant à la population présente.

# La distribution de Boltzmann

Pour calculer la population, il faut faire l'analyse conformationnelle. Dans le cas présent, il faut changer la valeur de l'angle dièdre de la liaison C-C :



Trois conformères sont identifiés.

# La distribution de Boltzmann

La population de chaque conformère peut être calculée comme suit :

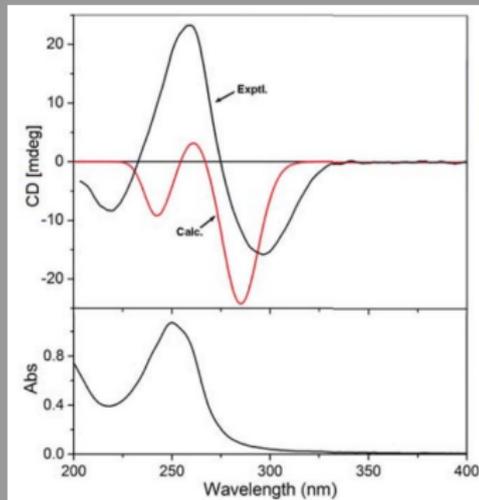
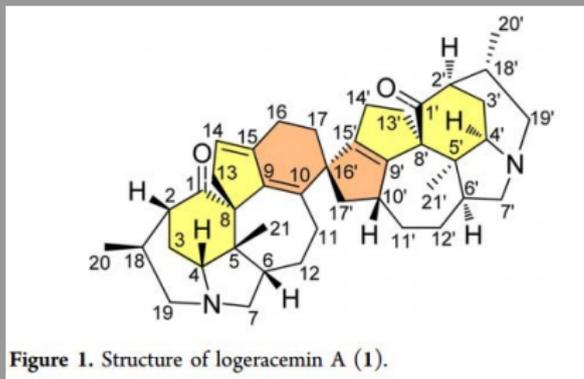
$$\frac{N_1}{N} = \frac{e^{(-E_1/kT)}}{e^{(-E_1/kT)} + e^{(-E_2/kT)} + e^{(-E_3/kT)}} \quad (8)$$

On obtient les populations suivantes :

Conformères	Energy relative (kcal.mol <sup>-1</sup> )	population (%)
1	0	80.6
2	1.0949	13.0
3	1.1207	6.4

# Comparaison spectres théorique et expérimentaux

Exemple<sup>2</sup> :



## Pour aller plus loin

- Molécules chirales, André Collet, Savoirs actuels éditions CNRS, 2006
- Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods : A Guide to Using Gaussian, James B. Foresman, Gaussian, 1996