

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **PHYSIQUE**
Option : **Computationnelle**

Par

AMARA OUSSAMA ABDELKRIM

Sur le thème

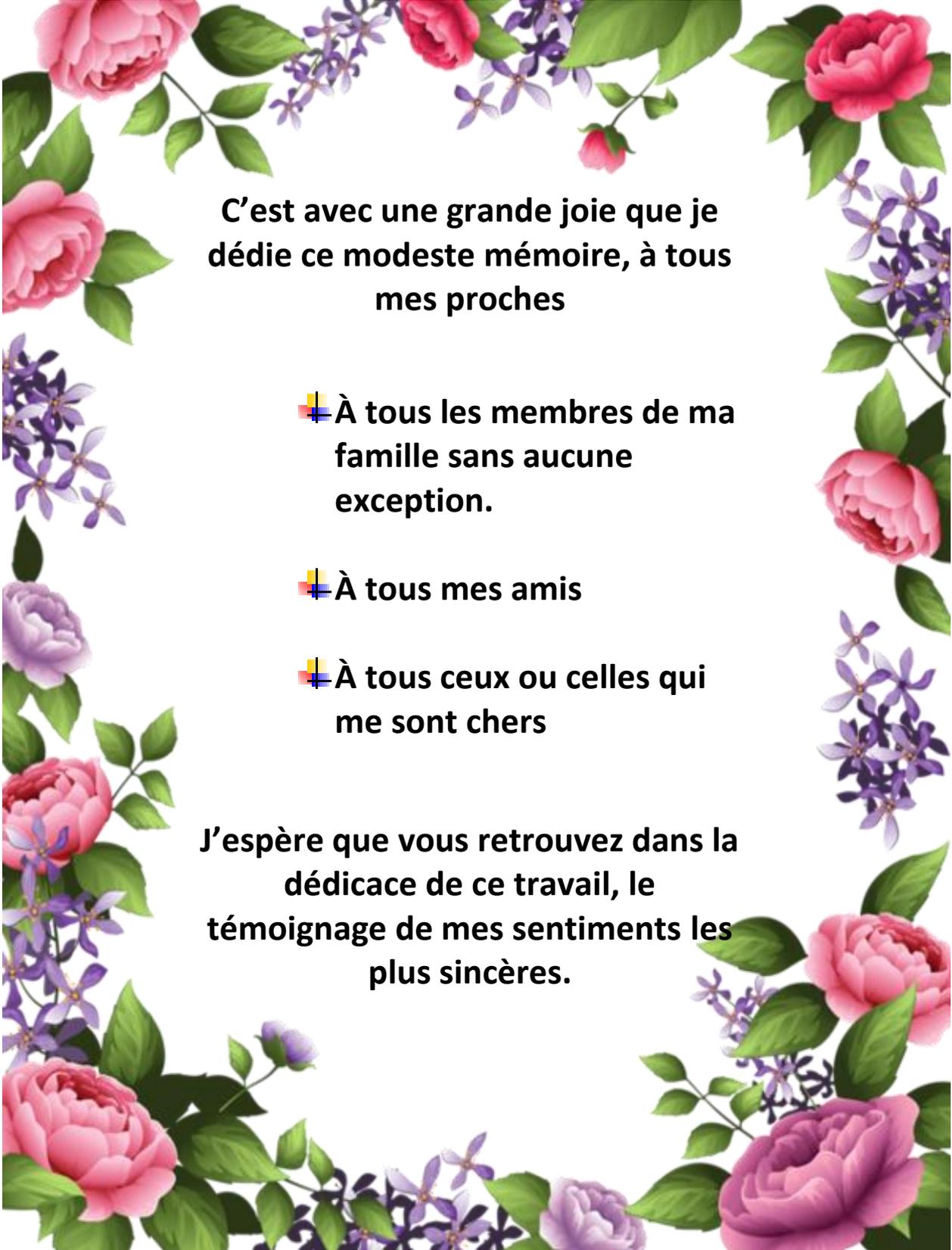
**Étude théorique par la méthode DFT des propriétés structurale,
vibrationnelle et électroniques de dérivés du benzothiazole**

Soutenu le : 10 / 07 / 2021 devant le jury composé de :

Mr. EIKEURTI Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mme. BENHALIMA Nadia	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Melle. Ould Kada Moukhtaria	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2020– 2021

DEDICACE



C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste mémoire, à tous mes proches

+ À tous les membres de ma famille sans aucune exception.

+ À tous mes amis

+ À tous ceux ou celles qui me sont chers

J'espère que vous retrouvez dans la dédicace de ce travail, le témoignage de mes sentiments les plus sincères.

REMERCIEMENT

Je remercie tout d'abord **ALLAH** qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail

En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreur Madame **Benhlime Nadia** maître de conférence 'MCA' à l'université de Saida pour sa disponibilité, sa patience, ses précieux conseils et son aide qui ont contribué à orienter et à réaliser notre recherche et notre réflexion durant toute la période du travail

Je remercie Monsieur **El-Korti. Mohamed**, 'Pr' à l'université de Saida, *d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.*

Tables des matières

<i>Introduction générale</i>	01
<i>Chapitre I : Concepts théoriques</i>	
<i>I.1. Introduction</i>	04
<i>I.2. Approches ab-initio</i>	05
<i>I.2.1. Equation de Schrödinger</i>	06
<i>I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)</i>	07
<i>I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)</i>	08
<i>I.2.4. Approximation Hartree-Fock</i>	09
<i>I.2.5. Minimisation de l'énergie</i>	10
<i>I.3. Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)</i>	11
<i>I.3.1. Différents types de fonctionnelles</i>	16
<i>I.3.1.1. Approximation de la densité locale (LDA)</i>	16
<i>I.3.1.2. Schéma de paramétrisation de la LSDA</i>	17
<i>I.3.1.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	18
<i>I.3.2. Fonctionnelles GGA -PBEsol et TB-mBJ</i>	19
<i>I.3.2.1. Introduction</i>	19
<i>I.3.2.2. Fonctionnelle d'échange et corrélation PBEsol</i>	19
<i>I.3.3. Fonctionnelle GGA PBE</i>	20
<i>I.3.4. Fonctionnelle GGA PBEsol</i>	20
<i>I.3.5. Fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson</i>	21
<i>I.3.5.1. Fonctionnelle de Tran et Blaha (description mathématique)</i>	22
<i>I.3.5.2. Becke et Johnson modifiée : paramètre « c »</i>	23
<i>I.3.5.3. Becke et Johnson améliorée : paramètre « e »</i>	24
<i>I.3. Base 6-311+G (d, p)</i>	25
<i>Chapitre II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzothiazole</i>	
<i>II.1. Définition</i>	26
<i>II.1.1. Domaines d'application</i>	26
<i>II.1.2. Structure de quelques benzothiazoles</i>	28
<i>II.2. Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole</i>	28
<i>II.2.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT</i>	28
<i>II.2.2. Analyse des données géométriques</i>	29
<i>Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de Benzothiazol</i>	
<i>III.1. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge</i>	36
<i>III.1.1. Spectroscopie infrarouge</i>	36
<i>III.1.2. Principes et mise en œuvre</i>	36
<i>III.2. Vibration dans les molécules poly-atomiques</i>	38

<i>III.3. Modes de vibrations moléculaires</i>	38
<i>III.3 .1. Vibration de valence</i>	38
<i>III.3 .2. Vibration angulaire</i>	39
<i>III.3.3 .Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration</i>	40
<i>III.3.4. Différentes zones du spectre en infrarouge</i>	41
<i>III.4. Calcul analytique des spectres IR</i>	41
<i>III.5. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge</i>	42
<i>III.5.1. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé NO₂- BT_H et OH - BT_H</i>	42
<i>Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de benzothiazol</i>	
<i>IV.1 Propriétés électroniques moléculaires</i>	51
<i>IV.1.1 Orbitales moléculaires frontières (FMO)</i>	51
<i>IV.1.2 Indices de réactivité globaux</i>	53
<i>IV.2. Propriétés optiques non linéaires</i>	55
<i>IV.3. Etude de la distribution de charge</i>	60
<i>IV.4. Potentiel électrostatique</i>	64
<i>Conclusion générale</i>	67
<i>Bibliographies</i>	68

Liste de figures

Figure II. 1 <i>Structure de benzothiazole</i>	26
Figure II.2 <i>Activités biologiques de benzothiazole</i>	27
Figure II. 3 <i>Structure de quelques benzothiazoles</i>	28
Figure II. 4 <i>Numérotation des atomes des molécules NO₂-BT_H et OH-BT_H</i>	30
Figure III.1 <i>Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique</i>	37
Figure III.2 <i>Vibration d'élongation symétrique et asymétrique</i>	39
Figure III.3 <i>Vibration angulaire dans le plan</i>	39
Figure III.4 <i>Vibration angulaire hors du plan</i>	40
Figure III.5 <i>Différentes zones du spectre infrarouge</i>	41
Figure III.6 <i>Spectre infrarouge théorique de la molécule NO₂- BT_H</i>	45
Figure III.7 <i>Représentation de quelques modes théoriques de la molécule NO₂- BT_H</i>	45
Figure III.8 <i>Représentation de quelques modes théoriques de la molécule NO₂- BT_H</i>	46
Figure III.9 <i>Spectre infrarouge théorique de la molécule OH- BT_H</i>	49
Figure III.10 <i>Représentation de quelques modes théoriques de la molécule OH- BT_H</i>	49
Figure III.11 <i>Représentation de quelques modes théoriques de la molécule OH- BT_H</i>	50
Figure IV. 1 <i>Orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la méthode DFT/ BPV86 6-311+ G (d,p) de la molécule NO₂-BT_H et OH-BT_H</i>	52
Figure IV.2 <i>Représentation schématique d'une molécule « push-pull »</i>	56
Figure IV.3 <i>Variation du moment dipolaire des deux molécules NO₂-BT_H et OH-BT_H avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP</i>	57
Figure IV.4 <i>Variation du polarisabilités des deux molécules NO₂-BT_H et OH-BT_H avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP</i>	58
Figure IV.5 <i>Variation de hyper-polarisabilités des deux molécules NO₂-BT_H et OH-BT_H avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP</i>	60
Figure IV.6 <i>Représentation graphique des charges atomiques de la molécule NO₂-BT_H calculées avec les trois fonctionnelles</i>	62
Figure IV.7 <i>Représentation graphique des charges atomiques de la molécule OH-BT_H calculées avec les trois fonctionnelles</i>	63
Figure IV.8 <i>Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule NO₂-BT_H</i>	65
Figure IV.9 <i>Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule OH-BT_H</i>	65

Liste des tableaux

Tableau II.1 Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux <i>LSDA</i> , <i>BPV86</i> et <i>B3LYP</i> avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (<i>DRX</i>) de la molécule <i>NO2-BTH</i>	30
Tableau II.2 Angles de valences (°) calculés aux niveaux <i>LSDA</i> , <i>BPV86</i> et <i>B3LYP</i> avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (<i>DRX</i>) de la molécule <i>NO2-BTH</i>	31
Tableau II.3 Angles de torsion (°) calculés aux niveaux <i>LSDA</i> , <i>BPV86</i> et <i>B3LYP</i> avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (<i>DRX</i>) de la molécule <i>NO2-BTH</i>	32
Tableau II.4 Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux <i>LSDA</i> , <i>BPV86</i> et <i>B3LYP</i> avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (<i>DRX</i>) de la molécule <i>OH-BTH</i>	33
Tableau II.5 Angles de valences (°) calculés aux niveaux <i>LSDA</i> , <i>BPV86</i> et <i>B3LYP</i> avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (<i>DRX</i>) de la molécule <i>OH-BTH</i>	34
Tableau II.6 Angles de torsion (°) calculés aux niveaux <i>LSDA</i> , <i>BPV86</i> et <i>B3LYP</i> avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (<i>DRX</i>) de la molécule <i>OH-BTH</i>	35
Tableau III.1 Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la <i>DFT</i> caractérisant le composé <i>NO2-BTH</i>	43
Tableau III.2 Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la <i>DFT</i> caractérisant le composé <i>OH-BTH</i>	47
Tableau IV.1 Energies des <i>HOMO-LUMO</i> de la molécule en (eV)	51
Tableau IV.2 Indices globaux de réactivité en (eV) des molécules étudiées, calculés par les trois fonctionnelles <i>BPV86</i> , <i>LSDA</i> et <i>B3LYP</i> avec la base de calcul 6-311G+ (d,p)	54
Tableau IV.3 Valeurs de moments dipolaires (Debye) des deux molécules <i>NO2-BTH</i> et <i>OH-BTH</i> obtenues par les trois fonctionnelles <i>BPV86</i> , <i>LSDA</i> et <i>B3LYP</i> avec la base de calcul 6-311G+ (d,p)	57
Tableau IV.4 Valeurs de polarisabilités ($\times 10^{-24}$ esu) des deux molécules <i>NO2-BTH</i> et <i>OH-BTH</i> obtenues par les trois fonctionnelles	59
Tableau IV.5 Valeurs de hyper-polarisabilités ($\times 10^{-30}$ esu) des deux molécules <i>NO2-BTH</i> et <i>OH-BTH</i> obtenues par les trois fonctionnelles	59
Tableau IV.6 Charges de Mulliken des deux molécules <i>NO2-BTH</i> et <i>OH-BTH</i> obtenues par les trois fonctionnelles	61



Introduction générale



Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, les composés hétérocycliques pentagonaux et leurs divers dérivés ont suscité un intérêt particulier pour leurs remarquables applications dans de divers domaines de la physique allant de l'activité biologique jusqu'aux propriétés optiques non linéaires et photovoltaïques. Les nombreux types de composés hétérocycliques contenant l'azote tels que le benzothiazole ont fait l'objet de nombreux travaux récents. Parmi ces hétérocycles, on retrouve le noyau benzothiazole qui a été largement étudié.

Les dérivés du benzothiazole jouent un rôle important dans le domaine médical avec de nombreuses activités pharmacologiques telles que l'activité antimicrobienne, anti-inflammatoire, analgésique, antibactérienne, antifongique, antivirale, antidiabétique et anticancéreuse et bien d'autres. La puissance de ces médicaments cliniquement utiles dans le traitement des infections microbiennes et d'autres activités a encouragé le développement de certains composés plus puissants et plus importants ^(1,2,3).

Le développement important des moyens informatiques (microprocesseur plus puissant, mémoire plus importante, calcul scientifique, infographie,.....) au cours de ces dernières années a permis à la chimie et la physique de s'enrichir d'outils permettant à tout chimiste de mieux appréhender les problèmes liés au domaine moléculaire : la modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique *ab initio* ou semi-empirique.....) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques associées ^(4,5,6).

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéresserons à l'optimisation de la structure de dérivés du benzothiazole et l'obtention des propriétés moléculaires par calcul théorique. En outre, la modélisation moléculaire sera utilisée, dans cette étude, dans le but d'établir la relation entre les propriétés structurales et les propriétés optiques non linéaires de ces dérivés.

L'intérêt de notre travail est de voir avec quelle précision on pouvait comparer les résultats d'optimisation de la géométrie moléculaire obtenue à partir des calculs théoriques (DFT) avec celles obtenues par la cristallographie pour ces molécules. Pour compléter cette

¹ Z. Wang, X. Shi, J. Wang et al., *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 21(4) ; 1097–1101; (2011).

² R. M. Kumbhare, T. Dadmal, U. Kosurkar, V. Sridhar, and J. V. Rao, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 22(1), 453–455, (2012).

³ S. Saeed, N. Rashid, P. G. Jones, M. Ali, and R. Hussain, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (4) 1323–1331, (2010).

⁴ Berbouche Dalila, thèse de doctorat, Université Med Khider Biskra, (2014).

⁵ C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys*, 23, 69 (1951)

⁶ W. Heisenberg, *Z., Physik* 43, 172 (1927).

Introduction générale

analyse structurale nous avons également fait appel à la spectroscopie Infra Rouge pour identifier les différents modes de vibrations des liaisons présentes dans ces molécules.

Ce travail est consacré à l'étude structurale, vibrationnelle de deux composés organiques hétérocycliques de la famille des benzothiazoles de formules chimiques $C_{13}H_8N_2O_2S$ (2-(2-Nitrophenyl)-1,3-benzothiazole) ⁽⁷⁾ et $C_{13}H_9NOS$ (2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3-benzothiazole) et d'acronymes NO₂-BTH et OH-BTH, respectivement. Une étude théorique des propriétés physico-chimique des composés en question a également été menée. L'ensemble des calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09 ⁽⁸⁾, ces calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les fonctionnelles de corrélation et d'échange LSDA .BPV86 et B3LYP et la base 6-311+G (d,p).

La stabilité de la structure obtenue ainsi que le transfert de charges au sein de la molécule ont été confirmés par la détermination des énergies des niveaux HOMO et LUMO ainsi que l'énergie du gap théorique.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres principaux. Outre une introduction générale, un rappel bibliographique des différentes méthodes utilisées en chimie quantique moderne y compris celle relatives à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et une description des bases d'orbitales atomiques font l'objet du premier chapitre.

Dans le second chapitre, on évoquera des généralités sur les dérivées du benzothiazole, qui sont les éléments clés de notre étude et la relation entre la structure et les domaines d'application est aussi mise en évidence. Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de deux molécules NO₂-BTH et OH-BTH. Ces calculs sont de différents degré de précision, en utilisant le programme Gaussian 09 basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) aux niveaux des fonctionnelles LSDA .BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) généralement bien adaptées pour les molécules organiques pouvant conduire à des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique des angles et des longueurs des liaisons.

⁷ S. Vijayakumar, S. Murugavel, R. Selvakumar and M. Bakthadoss, Acta Cryst E68, o2362, . (2012).

⁸ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009).

Introduction générale

Dans le troisième chapitre, nous avons commencé par clarifier quelques notions théoriques sur la spectroscopie IR puis les différentes modes de vibrations des composés étudiés obtenues par la méthode de DFT.

Dans la quatrième chapitre, nous décrivons les propriétés moléculaires obtenus par calcul théorique tels que les charges des atomes, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières ainsi que le gap énergétique, indices de réactivité globaux, Charges de Mulliken, Potentiel électrostatique et propriétés ONL des composés étudiés. L'ensemble de ces propriétés permettra de mettre en évidence le transfert de charge au sein de ces dérivés.

On conclura ce modeste travail par une conclusion générale.



Chapitre I
Concepts théoriques



I.1. Introduction

L'objet de la théorie quantique des solides est l'étude des propriétés physiques des solides à partir de leurs constituants microscopiques. La structure microscopique d'un solide permet de décrire et ou de prédire ces propriétés et ces interactions entre particules qui le composent. Pour comprendre le lien entre ces interactions au sein d'un solide et les propriétés observées qui en découlent, des expériences sont nécessaires. Il est aussi important de recourir à l'élaboration théorique, c'est-à-dire à sa modélisation qui permet non seulement de mieux comprendre les propriétés de ces composés mais aussi de les prédire. Ainsi, on peut proposer et évaluer des structures de solides hypothétiques. L'un des problèmes de la physique de solides qui présente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière, c'est de comprendre et maîtriser l'organisation intime des particules qui composent des cristaux c'est-à-dire le système d'électrons en interaction entre eux avec les ions qui sont à la base de la compréhension et l'exploitation des différentes propriétés physiques des matériaux. Le calcul de ses propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient de ce fait mathématiquement insoluble. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. Une des méthodes utilisées est la (DFT), développée par Hohenberg et Kohn . La DFT est la méthode la plus efficace dans le calcul des structures de bandes pour les solides, nous l'utiliserons par conséquent dans cette étude.

Dans ce chapitre, nous introduisons les principales idées physiques qui entre en jeu dans ce domaine. A partir d'un bref rappel des notions élémentaires, nous entamons l'équation de Schrödinger qui présente une grande utilité dans toute la physique de la matière condensée, ensuite nous détaillons les approximations utilisés pour simplifier la complexité de ce problème où nous montrons les limites d'une résolution directe (exacte ou approché) basé sur la fonction d'onde, nous présentons les théorèmes de Hohenberg-Kohn qu'ils constituent les fondements de la DFT et sont basés sur le concept de la densité électronique qui remplace la fonction d'onde. Puis, nous discutons le terme d'échange-corrélation, dont nous définissons les principales approximations utilisées en matière condensée. Nous introduisons la résolution des équations de la DFT dans une base d'ondes planes en présentant les différentes contributions à l'énergie totale du système.

Il existe trois grandes familles de modèles théoriques :

Méthodes quantiques

Elles décrivent le système étudié par résolution de l'équation de Schrödinger (approchée, pour les systèmes supérieurs à un noyau et un électron). Parmi ces méthodes, il faut distinguer celles de type *ab initio* (décrites par une fonction d'onde) et celles basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (basée sur la densité électronique et incluant la corrélation dynamique) qui seront employées ici.

❖ Méthodes *ab initio*

Elles visent à la résolution de l'équation électronique de Schrödinger pour déterminer la fonction d'onde approchée du système étudié

❖ Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Elle recherche la densité électronique la plus proche possible en partant du principe que la densité électronique d'un système d'électrons détermine toutes les propriétés de ce système.

Méthodes semi-empiriques

Elles sont une simplification des méthodes *ab initio* et sont paramétrées de façon à reproduire des résultats expérimentaux. Les méthodes semi empiriques sont surtout utilisées pour des systèmes moléculaires de très grande dimension ou pour une première optimisation de structures moléculaires.

Méthodes de mécanique moléculaire

Qui décrivent les atomes comme des particules classiques (sans expliciter les électrons), elles utilisent des champs de force paramétrisés sur des valeurs expérimentales pour décrire les interactions. Elles permettent de modéliser de grands systèmes tels que les protéines mais il n'est pas applicable que dans les conditions pour lesquelles la paramétrisation a été effectuée. Ces méthodes ne peuvent rendre compte des phénomènes impliquant des ruptures de liaisons.

I.2.Approches *ab-initio*

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce « problème à plusieurs corps » en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les

noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

I.2.1. Equation de Schrödinger

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire où cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme s'entame nécessairement par la représentation de l'équation de Schrödinger exacte (L'équation à plusieurs corps) qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce problème en mécanique quantique consiste à rechercher des solutions de l'équation de Schrödinger dite dépendante du temps.

$$\widehat{\mathcal{H}}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}) \quad (\text{I.1})$$

où \mathcal{H} est l'hamiltonien du système.

Lorsque la partie potentielle de l'hamiltonien ne dépend pas du temps, on peut ramener cette équation à un problème aux valeurs propres, l'équation indépendante du temps.

$$(\mathbf{T} + \mathbf{V} + \mathbf{U} + \mathbf{W})\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) = \mathbf{E}\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_j\}) \quad (\text{I.2})$$

Energie cinétique :

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n \equiv \sum_i^N -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + \sum_k^M -\frac{\hbar^2 \nabla_k^2}{2m_k} \quad (\text{I.3})$$

Interaction coulombienne :

$$\mathbf{U} = \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.4})$$

Energie potentielle à un corps :

$$\mathbf{V} = \sum_i^N v(\vec{r}_i) \quad (\text{I.5})$$

Pour un atome :

$$\mathbf{V} = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = -\sum_i^N \frac{Ze^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}|} \quad (\text{I.6})$$

où \vec{R} est le vecteur-position du noyau et Z la charge nucléaire.

Pour une molécule ou un solide :

$$\mathbf{V} = \sum_i^N v(\vec{r}_i) = -\sum_{ik} \frac{Z_k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (\text{I.7})$$

où les $\{\vec{R}_k\}$ sont les vecteur-positions des noyaux et Z_k leur charge nucléaire.

Energie potentielle d'interactions inter-noyaux :

$$\mathbf{W} = \sum_{i<j} W(\vec{R}_i, \vec{R}_j) = \sum_{i}^N \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.8})$$

Il existe des solutions analytiques de cette équation pour quelques systèmes très simples et des solutions numériques exactes pour un nombre extrêmement réduit d'atomes et de molécules. Cependant, dans la plupart des cas, le recours à un certain nombre d'approximations s'avère absolument indispensable. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à obtenir des informations utiles sur tous ces systèmes sont en continuel développement.

I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)

Suivant Born et Oppenheimer on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n/m_e \approx 1800$. Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques.

Dans ce cas, la fonction d'onde totale du système $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les noyaux $\phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{R})$ et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$.

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \quad (\text{I.9})$$

Cela signifie que les électrons seront traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique $\Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ aussi l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient alors un constant $V_{n-n} = \text{Cte}$ qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies potentielles par conséquent le nouvel hamiltonien résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer devient ⁽⁹⁾ :

$$\mathbf{H} = H_e + V_{n-n} \quad (\text{I.10})$$

Avec

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (\text{I.11})$$

H_e : L'hamiltonien des électrons

Donc l'équation de Schrödinger des électrons est :

$$H_e \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = [T_e + V_{ee} + V_{ne}] \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

Ce dernier problème ne peut pas être résolu par des méthodes mathématiques connues, nous utilisons donc une autre approximation appelée approximation Hartree.

⁹ Born, D; Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. 84, 457, (1927)

I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation Hartree ⁽¹⁰⁾ consiste à supposer que chaque électron du système poly électronique peut être décrit par sa propre fonction d'onde.

Chaque électron est soumis à un potentiel global (moyen) qui résulte des autres électrons.

La fonction d'onde totale du système d'un N électrons $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ est décomposée en un produit de fonctions d'ondes élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.13})$$

Qui veut dire que les électrons sont considérés indépendants, par conséquent, chacun d'eux se ment dans le potentiel moyen crée par les autre électrons ($N-1$ é)

L'équation de Schrödinger relative à un électron appelée équation de H

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I.14})$$

Où

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

Et tel que :

$V_{ext}(\mathbf{r})$: représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux ($V_{nn} + V_{ne}$) .

$V_i(\mathbf{r})$: est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron (qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons V_{ee}) avec tous les électrons

Le potentiel de Hartree $V_i(\mathbf{r})$ est calculé en supposant qu'il existe une densité des électrons ρ_i associée à chaque électron. cette densité est la probabilité de présence de l'électron .

$$V_i(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I.16})$$

La densité d'électrons $\rho_i(\mathbf{r}')$ dans (I.13) est donnée par :

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i}^N |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.17})$$

Somme étendue aux N états occupés. Substituant (I.15, I.16, I.17) dans (I.14)

Obtient l'équation de Hartree mono électronique

¹⁰ D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, (1928), 24, 89.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) + \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \iiint \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

Remarque

Le potentiel de Hartree $V_i(\mathbf{r})$ donnée par la relation (I.16) qui en détermine les fonctions d'onde mono électroniques $\Psi_i(\mathbf{r})$ est exprimé en terme de ces même fonction d'onde selon l'équation de (I.17). C'est la raison pour laquelle cette approximation est appelée approximation de champ auto cohérent pour trouver une solution auto cohérente avec la formulation de Hartree, et si le nombre d'états mono électronique occupés N_e mis en j'en est très grand, la densité mono électronique $\rho_i(\mathbf{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i}^N |\Psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.19})$$

I.2.4. Approximation Hartree-Fock

L'approximation orbitalaire, introduite par Hartree, consiste à écrire la fonction d'onde pour un système poly électronique sous forme de produit de spin-orbitales mono électroniques supposées normalisées. Ce concept a été ensuite généralisé par Hartree et Fock ⁽¹¹⁾ en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli ⁽¹²⁾. Il est possible, dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnelle.

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \\ \Psi_1(\mathbf{r}_N) & \Psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.20})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la constante de normalisation.

Parmi les difficultés rencontrées dans le calcul de la structure des anneaux énergétiques, se trouve la détermination du potentiel au sein du cristal.

Remarque

- ❖ Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation.
- ❖ La méthode HF peut être restreinte, RHF pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées (sans les électrons célibataires), et

¹¹V. Fock, Z. Phys., 61, 126, (1930)

¹² J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Inter-Editions/Éditions du CNRS: Paris, (1989).

contraignants les spin orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, **UHF** (pour «Unrestricted Hartree-Fock») (^{13,14}) s'appliquera aux systèmes dits à couches ouvertes. Elle consiste à traiter indépendamment les orbitales α (**spin up**) et β (**spin down**). Les orbitales n'étant plus totalement occupées, le nombre des intégrales à calculer est doublé et demande plus de temps de calcul.

I.2.5. Minimisation de l'énergie

On cherche à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour les énergies les plus basses, c'est à dire l'état fondamental. On peut montrer dans ce cas que résoudre ce problème aux valeurs propres est complètement équivalent à minimiser une fonctionnelle d'énergie sur un espace fonctionnelle approprié. On voit bien que les seules différences formelles notables entre un solide et une molécule sont d'une part l'arrangement spatial des noyaux, et d'autre part les conditions aux limites. Il faut noter que la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement ardue voire impossible dès lors que le nombre de corps est supérieur ou égal à deux. Il faut donc chercher une approximation supplémentaire.

La description précédente comporte un grand nombre de degrés de liberté, et la résolution de l'équation **(I.1)** exige des moyens encore inexistant aujourd'hui. On peut les réduire en s'intéressant, dans un premier temps, à l'état fondamental du système, à partir duquel de nombreuses informations sont déjà accessibles. Celui-ci est obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps **(I.1)** : où **E** est l'énergie de l'état fondamental, décrit par Ψ .

D'autre part, les problèmes auxquels nous nous intéressons ici ne font pas intervenir les degrés de liberté internes des noyaux. En outre, ces derniers s'étendent sur une échelle de plusieurs ordres de grandeur plus petite que celle des électrons et concentrent l'essentiel de la masse, ce qui les rend beaucoup plus lents que les électrons. Par conséquent, il est possible de les considérer comme ponctuels et de les traiter de manière classique : c'est l'approximation de Born-Oppenheimer (¹⁵), qui réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière

¹³ G. Berthier, J. Chem Phys, , 51, 363, (1954)

¹⁴ J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys, ,22, 571, (1954)

¹⁵ P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).

quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree, qui considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. À chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}) = \psi_1(\vec{r}_1) \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (\text{I.21})$$

L'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions, en exprimant Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater ⁽¹⁶⁾. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (**CI**, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la (**DFT**), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la **DFT** sont bâtis.

I.3.Principe de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Nous ne rappellerons ici que très succinctement les principes de la DFT, le lecteur désireux d'approfondir la théorie et la mise en pratique de la DFT pourra lire les textes généraux très pédagogiques des références

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn ⁽¹⁷⁾:

On peut résumer la démarche de la mécanique quantique en comprenant qu'à partir de la connaissance du potentiel V on détermine la fonction d'onde par résolution de l'équation de

¹⁶ J.C. Slater. , Phys. Rev. 81, 385–390, (1951)

¹⁷ P. Hohenberg and W. Kohn Inhomogeneous Electron Gas Phys.Rev.B13684 , (1994)

Chapitre I : Concepts théoriques

Schrödinger, laquelle nous permet ensuite par intégration de calculer les valeurs moyennes de n'importe quelle observable.

$$V(\vec{r}) \rightarrow \psi_1(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow \langle \text{observables} \rangle \quad (\text{I.22})$$

On peut notamment calculer la densité de particules.

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I.23})$$

La fonction d'onde contiendrait la totalité de l'information sur le système, sa détermination est particulièrement problématique et ce pour plusieurs raisons. La plus importante est que la fonction d'onde est une fonction à $4N$ variables (en tenant compte des variables de spins). Le calcul numérique sur de tels objets est particulièrement coûteux en temps de calcul et en précision. Le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) va nous assurer que la relation entre la densité et la fonction d'onde est bijective et que la densité contient autant d'informations sur le système que la fonction d'onde. Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est déterminé de façon unique, à un constant près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\rho_0(\vec{r}) \rightarrow \psi_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \rightarrow V(\vec{r}) \quad (\text{I.24})$$

- ❖ L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$,
- ❖ Pour un potentiel V et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental (principe variationnel).

Tout le problème consiste à déterminer cette fonctionnelle.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité ρ . Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de Kohn et Sham (18) qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation (19). Elle comporte deux étapes :

- ❖ Les orbitales sont réintroduites afin de traiter le terme d'énergie cinétique T_e de

¹⁸ W.Kohn L.J. Sham, phys.Rev.140, B1133 (1965).

¹⁹ R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, Oxford, 1989).

manière exacte,

- ❖ Le système étudié est redéfini par rapport à un système d'électrons sans interaction et de même densité $\rho(\mathbf{r})$, de façon à faire apparaître les termes d'interaction comme des « corrections » aux autres termes.

Dans le cas où la position des N_a noyaux est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \underbrace{\sum_i \langle \psi_i | -\frac{\nabla_i^2}{2} | \psi_i \rangle}_{T_e^0} + \underbrace{\frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{E_H} - \underbrace{\int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|} - \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}}_{E_{ext}} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{I.25})$$

où T_e^0 est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction, E_H désigne le terme de Hartree, E_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux, et où le terme d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ comprend la déviation de l'énergie cinétique et les corrections au terme de Hartree, toutes deux dues aux corrélations entre électrons. Les termes Z_I et Z_J désignent la charge des noyaux.

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, un ensemble d'équations aux valeurs propres appelées équations de Kohn-Sham ^(20,21) :

Selon le premier théorème, \mathbf{H} est une fonction unique de la densité électronique exacte de l'état fondamental:

$$\langle \psi | \widehat{\mathcal{H}} | \psi \rangle = E[\rho] \quad (\text{I.26})$$

Deuxième théorème: Pour l'Hamiltonien $\widehat{\mathcal{H}}$, la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental est :

$$E[\rho] = \underbrace{\langle \psi | \widehat{T} + \widehat{V} | \psi \rangle}_{F_{HK}[\rho]} + \underbrace{\langle \psi | \widehat{V}_{ext} | \psi \rangle}_{\int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}} \quad (\text{I.27})$$

²⁰ M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).

²¹ E. H. Lieb in Density Functional Methods in Physics, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia, Plenum, New York, (1985).

où la densité fonctionnelle de Hohenberg-Kohn $F_{HK}[\rho]$ est universelle pour de n'importe quel à plusieurs électrons. $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale (égale à l'énergie totale de l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondante à V_{ext} .

Les fonctionnelles des énergies totales $E_e[\rho]$ et $E_{HK}[\rho]$ correspondant respectivement aux l'hamiltonien exacte et l'hamiltonien de Hartree et Fock sont respectivement.

$$E_e = T + V \quad (\text{I.28})$$

$$E_{HK} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (\text{I.29})$$

Ici T et V sont les fonctionnelles de l'énergie cinétique et le potentielle électron-électron exactes, T_0 est la fonction de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction, V_H représente le potentiel de Hartree et V_x le potentiel d'échange. En soustrayant I.32 de I.31, la fonctionnelle pour la contribution de corrélation est:

$$V_c = T - T_0 \quad (\text{I.30})$$

La contribution d'échange à l'énergie totale est définie comme une partie présente dans la solution de Hartree-Fock, mais absente dans la solution de Hartree. De toute évidence, avec le fonctionnelle de Hartree donnée par :

$$E_H = T_0 + V_H \quad (\text{I.31})$$

Elle peut être définie comme

$$V_x = V - V_H \quad (\text{I.32})$$

Avec ces données, nous pouvons réécrire le fonctionnel de Hohenberg-Kohn de la manière suivante :

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 = V + T_0 + \underbrace{(T - T_0)}_{V_c} \\ &= V + T_0 + V_c + (V_H - V_H) = T_0 + V_H + V_c + \underbrace{(V - V_H)}_{V_x} \\ &= T_0 + V_H + \underbrace{V_c + V_x}_{V_{xc}} \\ E_{tot}^{KS} &= \underbrace{\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right]}_{\mathcal{H}^{KS}} |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle, i = 1, \dots, N_e \end{aligned} \quad (\text{I.33})$$

avec

$$V_H(\mathbf{r}) = \frac{\delta E^H}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{I.34})$$

Et

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(\mathbf{r})} = - \sum_i^{N_a} \frac{Z_i}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_i|} \quad (\text{I.35})$$

Et également

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.36})$$

Et la densité est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{\mathbf{r}})|^2 \quad (\text{I.37})$$

Dans l'équation (I.33), ϵ_i représente l'énergie propre associée à l'orbitale ψ_i . Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$ devient $E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$, et pour chaque valeur $\sigma \in \{\uparrow, \downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit :

$$V_{xc}^\sigma = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_\sigma(\mathbf{r})} \quad (\text{I.38})$$

Et la densité est donnée par :

$$\rho(\vec{\mathbf{r}}) = \rho_\uparrow(\vec{\mathbf{r}}) + \rho_\downarrow(\vec{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{N_e^\uparrow} |\psi_i^\uparrow(\vec{\mathbf{r}})|^2 + \sum_{i=1}^{N_e^\downarrow} |\psi_i^\downarrow(\vec{\mathbf{r}})|^2 \quad (\text{I.39})$$

En séparant la sommation de l'équation (I.37) en deux parties où ρ_\uparrow et ρ_\downarrow désignent respectivement les densités associées aux états de spin up (\uparrow) et down (\downarrow), avec $N_e^\uparrow + N_e^\downarrow = N_e^\downarrow$

Les équations de Kohn-Sham doivent être résolues en respectant des contraintes d'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (\text{I.40})$$

La somme des trois termes $V_H + V_{ext} + V_{xc}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de \mathbf{r} . Il est toutefois important de noter qu'il n'en dépend pas moins de la densité dans tous les autres points de l'espace et que sa détermination est loin d'être une opération triviale.

Il faut penser à la forme la plus exacte possible de terme échange-corrélation, ce qui reste toujours à l'heure actuelle un véritable défi. Cependant, l'inclusion de la corrélation électronique est intrinsèque à la méthode KS, ce qui représente un avantage du temps de calcul (comparable à HF) et considéré comme des atouts majeurs de cette approche.

Dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham, la seule inconnue est le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}(\rho)$. Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus ψ sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour le terme d'échange-corrélation qui se rapproche plus de l'expression exacte. Pour cela, il existe plusieurs approximations. La plus

simple est l'approximation de la densité locale (**LDA**) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes, c.-à-d. la densité varie lentement en fonction de la position. Vient ensuite l'approximation de la densité locale Spin (**LSDA**) qui présente le modèle **LDA** prenant en compte le spin, puis les méthodes d'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi de ses dérivées, puis les méthodes meta-GGA et les fonctionnelles hybrides ⁽²²⁾.

I.3.1. Différents types de fonctionnelles

Comme nous avons dit, tous les termes de l'énergie et leur potentiel associé peuvent être évalués, sauf celui d'échange et de corrélation qui présentent la principale difficulté de la DFT. Il faut alors avoir recours à une approximation pour l'évaluer. Il existe de nombreuses approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

I.3.1.1. Approximation de la densité locale(LDA)

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à E_{xc} qui permette de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons. La première approximation qui a été envisagée va dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham (**KS**), qui consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question. L'idée est l'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation) est l'approximation sur laquelle reposent pratiquement toutes les approches actuellement employées. Elle est basée sur le fait que, dans le cas d'un gaz d'électrons homogène, l'énergie d'échange-corrélation exacte par particule peut être déterminée à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte-Carlo) . C'est une approximation assez radicale, car elle consiste à utiliser directement ce résultat en tant que densité d'énergie dans le cas général, ce qui revient à négliger les effets des variations de la densité. En d'autres termes, elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{I.41})$$

Où $\epsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme, qui a été paramétrisée pour différentes valeurs de la densité électronique ⁽²³⁾. Les

²² L.H. THOMAS. , Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542, (1927)

²³ R.O. JONES, O. G UNNARSSON, Rev. Mod. Phys. 61, 689–746, (1989)

valeurs ϵ_{xc} ont été paramétrées à partir des calculs Monte-Carlo quantique pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats.

I.3.1.2. Schéma de paramétrisation de la LSDA

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée de deux termes ; la densité d'énergie d'échange et la densité d'énergie de corrélation. L'énergie d'échange peut être connue exactement car elle découle du principe d'exclusion Pauli, mais l'énergie de corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation de résultats des calculs de type Monte-Carlo ⁽²⁴⁾ ou dynamique moléculaire. Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 70. Les plus anciens sont celles de Dirac ⁽²⁵⁾, Wigner ⁽²⁶⁾, Von Barth et Hedin ^(27,28) S. H. Vosko et collaborateurs ⁽²⁹⁾. Ainsi les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger ⁽³⁰⁾, et de J. P. Perdew et Y. Wang ⁽³¹⁾. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder ⁽³²⁾. On peut faire la description d'un schéma de paramétrisation en suivant le formalisme développé par Von Barth et Hedin ^(33,34) qui ont fourni un des premiers schémas pour l'énergie, où la formulation de l'énergie d'échange est celle pour un gaz de spin polarisé :

$$E_{xc} = -3\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}[\rho_{\uparrow}^{3/4} + \rho_{\downarrow}^{3/4}] \quad (\text{I.42})$$

On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité

²⁴ L.J. Sham et W. Kohn, Phys. Rev. 145, 561–567, (1966)

²⁵ Christofer J. Cramer, Essentials of Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2004).

²⁶ Tran, F., & Blaha, P., Physical Review B, 83(23), 235118, (2011)

²⁷ D.M. CEPERLEY, B.J. ALDER, Phys. Rev. Lett., 45, 566–569, (1980)

²⁸ S.J. VOSKO, L.W. ILK, M. N. USAIR., Can. J. Phys. 581200-1211, (1980)

²⁹ J.P. PERDEW, Y. WANG., Phys. Rev. B 45, 13244–13249. (1992)

³⁰ J.C. Slater, Quantum Theory of Matter, 2nd edition. McGraw-Hill. (1964).

³¹ E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002, (1934)

³² L. Hedin, et B. I. Lundqvist, J. Phys. C : Solid St. Phys. 4, (1971) 2064.

³³ U. Von Barth et L. Hedin, J Phys. C 5, 1629. (1972)

³⁴ S.H. Vosko, et L. Wilk, Phys. Rev. B 22, 3812. (1980)

ρ varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock. Mais, cette observation doit néanmoins être tempérée en plusieurs domaines. La LDA donne, par exemple, une très mauvaise estimation du gap des isolants et des semi-conducteurs (environ 100% d'erreur), ce qui n'est pas très surprenant, car cette grandeur ne relève que partiellement de l'état fondamental. Plus gênant est le fait qu'elle ne permet pas de corriger le problème de self-interaction. Il a été également noté que :

- ❖ Les énergies de cohésion des solides sont systématiquement surestimées, et l'erreur augmente au fur et à mesure que la taille et/ou la dimensionnalité du système diminuent,
- ❖ Les distances de liaison à l'équilibre sont toujours sous-estimées, souvent faiblement, mais l'erreur peut atteindre 10% dans les petits systèmes.

Si l'on rentre un peu plus dans le détail, on s'aperçoit que pour les atomes, la **LDA** sous-estime d'environ 10% le terme d'échange et surestime d'à peu près 100% le terme de corrélation. Cette erreur de 100% a été attribuée au fait que, contrairement au gaz uniforme où il intervient pour moitié, le terme de corrélation dans les systèmes finis est beaucoup plus faible pour les électrons de même spin que pour des électrons de spin opposé.

Puisque, mis à part la mésestimation du gap, toutes ces insuffisances concernent des propriétés de l'état fondamental, il est tout à fait possible, en principe, d'améliorer la qualité des résultats sans perdre les avantages que procure la DFT.

I.3.1.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \varepsilon[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \quad (\text{I.43})$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs ⁽³⁵⁾

³⁵ J.P. PERDEW, A. Z UNGER. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)

I.3.2. Fonctionnelles GGA -PBEsol et TB-mBJ

I.3.2.1. Introduction

Dans la communauté des états solides, la grande majorité des calculs des propriétés électroniques et structurales sont effectuées à l'aide des équations de Kohn–Sham avec l'approximation du gradient généralisé GGA ou de la densité locale LDA pour l'énergie d'échange-corrélation et le potentiel. La raison principale est que ces (semi) approximations locales donnent, en de nombreux cas, des résultats qui sont assez précis pour aider à interpréter les données expérimentales ou d'avoir le pouvoir de prédire exactement ces données. Un autre avantage important des fonctionnelles semi local est qu'ils conduisent à des calculs qui ne sont pas cher à comparer avec les méthodes sophistiquées. Toutefois, l'application de la LDA et GGA aux solides peut également conduire, selon les propriétés du solide étudié, à des résultats qui sont en très mauvais accord avec l'expérience, comme la bande interdite des semi-conducteurs et des isolants qui est largement sous-estimée ainsi que les paramètres de maille.

Dans cette partie nous allons présenter et décrire la fonctionnelle Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson qui est conçu pour pouvoir élargir les prédictions du calcul pour la bande interdite, vers des valeurs plus proches à l'expérience. D'autre part la fonctionnelle GGA-PBEsol qui tente d'améliorer l'évaluation de l'énergie d'échange et corrélation afin d'améliorer les paramètres et propriétés structurales.

I.3.2.2. Fonctionnelle d'échange et corrélation PBEsol

Aujourd'hui les calculs les plus couramment utilisés sont de la Version (PBE) Perdew Burke Ernzerhof à l'état solide de l'approximation du gradient généralisé GGA. Utilisant à la fois la densité et son gradient en chaque point de l'espace elle représentée (PBE) un point de succès pour le développement de la fonctionnel non empirique il y'a 11 ans, mais a pris beaucoup de limitations depuis.

Une nouvelle fonctionnelle, nommée PBEsol de Perdew, et al. ⁽³⁶⁾ est présente, destinée à l'état solide et surface des systèmes. Elle est basée sur un gradient d'expansion de l'énergie d'échange et le fit final de l'énergie de l'échange-corrélation de surface jellium.

³⁶ J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quantum Chem. 57. 309 (1996)

I.3.3. Fonctionnelle GGA PBE

La fonctionnelle d'échange **GGA** s'écrivent comme le produit de l'énergie d'échange par électron, le plus souvent dans l'approximation LSDA et d'un facteur \mathcal{F}_x dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int_r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x(s) d\mathbf{r} \quad (\text{I.44})$$

$\epsilon_x[\rho]$ est l'énergie d'échange par électron et s est le gradient réduit et s'écrit :

$$s[\rho] = \frac{|\nabla_r \rho(\mathbf{r})|}{2k_F(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.45})$$

ρ est le densité électronique et k_F est le vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F(\mathbf{r}) = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (\text{I.46})$$

Un exemple simple de facteur correctif $\mathcal{F}_x(s)$ est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof .En effet, ils utilisent pour \mathcal{F}_x , une forme mathématique ⁽³⁷⁾ en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (\text{II.47})$$

μ se déduit grâce à la limite correcte du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale ⁽³⁸⁾:

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + \mu s^2 + \frac{0}{s \rightarrow 0} (s^2) \quad (\text{II.48})$$

Dans ces conditions μ s'écrit $\mu = \mu_{PBE} = 0,220 k = k_{PBE} = 0,804$.

I.3.4. Fonctionnelle GGA PBESol

Perdew et al. ⁽³⁹⁾ notent que pour atteindre des énergies d'échange atomiques précises, tout **GGA** doit fortement diminuer le gradient pour les densités variables lentement, ce qui est valable pour les matériaux solides et leurs surfaces.

Une approche pragmatique des paramètres de maille est donc d'utiliser une fonctionnelle modifiée en particulier pour les matières solides qui, contrairement aux suggestions précédentes, recouvre le gradient l'expansion d'échange sur un large intervalle de gradients de densité.

La Restauration du gradient d'expansion d'échange nécessite une modification complémentaire pour la corrélation. En tant qu'alternative, la fonctionnel **PBESol** maintient

³⁷ J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. A. J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 97. 223002 (2006).

³⁸ D. Becke The Journal of Chemical Physics, 84. 4524 (1986).

³⁹ S. Moroni, D. M. Ceperley et G. Senatore. Physical Review Letters. 75. 689 (1995).

la forme de **PBE**, modifie le paramètre μ pour l'échange et le paramètre β en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la **PBE**, en plus de la récupération du gradient d'expansion d'échange pour une large gamme de gradients de densité ⁽⁴⁰⁾. Le facteur μ est réduit à la valeur $\mu_{GE} = \frac{10}{81} = 0.123457$ appropriée pour du gradient d'expansion ⁽⁴¹⁾ du second ordre pour l'échange ⁽⁴²⁾ dans le gaz d'électrons faiblement inhomogène.

La fonctionnelle de corrélation **GGA** qui récupère la limite uniforme du gaz s'écrit :

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(\mathbf{r}) \{ \epsilon_c[\rho(\mathbf{r})] + \beta t^2(\mathbf{r}) + \dots \} d\mathbf{r} \quad (\text{I.49})$$

Où β est un coefficient et t est le gradient réduit de la densité de corrélation appropriée (fixé par le vecteur d'onde écranté de Thomas-Fermi) et définit par:

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_{TF}\rho} \quad (\text{I.50})$$

$$k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (\text{I.51})$$

Une Satisfaction exacte des études Perdew et al. ⁽⁴³⁾ donnerait $\beta = 0,0375$ mais une valeur de compromis satisfèra d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications l'état solide. Les performances de la **PBEsol** ont été étudiées dans plusieurs travaux récents. Ropo et al. ⁽⁴⁴⁾ ont comparé les performances de la **PBEsol**, avec plusieurs approximations tel que la **PBE** ⁽⁴⁵⁾, **AM05**, ⁽⁴⁶⁾ et la **GAL** ⁽⁴⁷⁾ pour 29 systèmes métalliques et cela a néanmoins confirmé la bonne performance de ces approches.

I.3.5. Fonctionnelle de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson

Les approximations du gradient généralisé **GGA** et de la densité locale **LDA** donnent une mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non-locale, elles sont performantes pour l'étude des propriétés de l'état fondamental (l'énergie de cohésion, les fréquences des phonons ou la densité de charge des électrons de valence), mais se montrent insuffisantes pour fournir des résultats très fiables sur les états excités. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment

⁴⁰ M. Ropo, K. Kokko, and L. Vitos, Phys. Rev. B. 77. 195445 (2008)

⁴¹ L. Vitos, B. Johansson, J. Kollár, and H. L. Skriver, Phys. Rev. B. 62. 10046 (2000)

⁴² R. Armiento and A. E. Mattsson, Phys. Rev. B. 72. 085108 (2005)

⁴³ F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102. 226401 (2009)

⁴⁴ M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. 99. 246403 (2007)

⁴⁵ A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006)

⁴⁶ A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989)

⁴⁷ D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B. 83. 195134 (2011)

flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et de corrélation. Ces phénomènes conduisent alors à une délocalisation électronique trop importante et il est notoire que ces approximations sous-estiment la valeur de la bande interdite des isolants et des semi-conducteurs entre 1 et 2 (eV), et qu'elle ne reproduit qu'imparfaitement leur structure de bandes réelle.

1.3.5.1. Fonctionnelle de Tran et Blaha (description mathématique)

Tran et Blaha ⁽⁴⁸⁾ présentent de manière succincte en 2009 une nouvelle mise au point de la densité fonctionnelle. Cette fonctionnelle notée **(TB-mBJ)** est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Elle a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que **LDA** ou **PBE**, donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la **GW** par exemple ⁽⁴⁹⁾). Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson ⁽⁵⁰⁾, sous la forme

$$v_{x,\sigma}^{MBJ}(\mathbf{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.52})$$

ou $\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité électronique

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II.53})$$

$t_{\sigma}(\mathbf{r})$ est la densité d'énergie cinétique

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (\text{II.54})$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ est le potentiel de Becke-Roussel ⁽⁵¹⁾ donné par l'expression :

$$v_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) = \frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \quad (\text{II.55})$$

x_{σ} dans l'équation **I.55** est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes, $\rho_{\sigma} \nabla \rho_{\sigma}$, $\nabla^2 \rho_{\sigma}$, t_{σ} et b_{σ} est calculée à partir de

$$b_{\sigma} = [x_{\sigma}^3 e^{-x_{\sigma}} / (8\pi \rho_{\sigma})]^{1/3} \quad (\text{II.56})$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson car pour les atomes ils sont quasiment identiques ⁽⁵²⁾.

1.2.5.2. Becke et Johnson modifiée : paramètre « c »

⁴⁸ M. A.L.Marques, J.Vidal, M. J. T.Oliveira, L.Reining, and S. Botti, Phys. Rev. B 83,035119 (2011)

⁴⁹ W. Al-Sawai, H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, Phys. Rev. B 82, 125208 (2010)

⁵⁰ W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, and Y. Yao, Phys. Rev. B 82, 235121 (2010)

⁵¹ W. Feng, D. Xiao, J. Ding, and Y. Yao, Phys. Rev. Lett. 106, 016402 (2011)

⁵² S. D. Guo and B.-G. Liu, Europhys. Lett. 93, 47006 (2011)

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c = 1$ on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$.

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-57})$$

V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système. α et β sont deux paramètres libres, déterminés en fonction de des ajustements des valeurs expérimentales.

la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\alpha = -0.012 \text{ Sans unités}$$

$$\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$$

L'influence de la variation de c sur les gaps électroniques est très intéressante. Pour $c = 1$ on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que **LDA**, mais toujours moins bon que le gap expérimental. Pour $c > 1$, les gaps augmentent de manière monotone avec c , si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson.

1.2.5.3. Becke et Johnson améliorée : paramètre « c »

Le potentiel de Becke et Johnson modifiée **TB-mBJ** a montré ⁽⁵³⁾ que, pour les calculs de la bande interdite, il est aussi précis que la méthode hybride et la **GW** beaucoup plus cher. La force du potentiel d'échange **TB-mBJ** est que, en tant que potentiel multiplicatif, on peut prévoir des bandes interdites des semi-conducteurs et les isolants avec une meilleure précision que tout autre potentiel multiplicative et ce, à un coût de calcul régulier de l'ordre de la **GGA**. La **TB-mBJ** a déjà été utilisée dans de nombreux travaux ⁽⁵⁴⁾ et sa performance a été analysée en détail très précis ⁽⁵⁵⁾. Cette analyse a montré que, bien que dans de nombreux cas, sa performance a été très bon, mais il y'a aussi des cas où il effectue des résultats moins satisfaisant. Pour cette raison David K. et al. présentent certaines tentatives d'amélioration sur la **TB-mBJ**. Tout d'abord, ils utilisent un plus grand ensemble de tests sur des solides pour optimiser les paramètres de l'équation. **I-57** et également une deuxième série dont les solides ont été limités à de petit gap à semi-conducteurs.

⁵³ D. J. Singh, Phys. Rev. B. 82. 155145 (2010)

⁵⁴ Y. S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B. 82, 205212 (2010).

⁵⁵ A. F. Lima, S. A. S. Farias, and M. V. Lalic, J. Appl. Phys. 110. 083705 (2011)

L'équation **I-57** peut s'écrire pour le paramètre c sous la forme :

$$c = \alpha + \beta \sqrt{\bar{g}} \quad (\text{II.58})$$

Où

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \quad (\text{II.59})$$

Ils proposent un nouveau paramétrage pour l'équation **I-58** avec un facteur e défini par :

$$c = \alpha + \beta \bar{g}^e \quad (\text{II.60})$$

Il a été observé que seule la modification de la valeur de l'exposant e de **(0,2 à 1,5)** affecte la qualité des fits, et donc, par souci de simplification, l'exposant est fixé $e = 1$. Les paramètres α et β dans l'équation. **I.60** ont ensuite été déterminés par minimisation de l'erreur relative moyenne absolue d'une sélection de matériaux solides. En résumé le potentiel **TB-mBJ** nous permet de faire un choix judicieux des paramétrages du paramètre c afin d'obtenir des bons résultats pour le gap électronique suivant les différents types des matériaux étudiés.

Nous avons présenté les performances des fonctionnelles de densité récentes pour l'énergie d'échange-corrélation des matériaux. Les fonctionnelles décrites sont d'une part la Perdew Burke Ernzerhof pour les solides de l'approximation du gradient généralisé GGA PBEsol. Cette fonctionnelle (**PBEsol**) maintient la forme de la **PBE**, modifie le paramètre μ pour l'échange et le paramètre β en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la **PBE**, atteignant une grande précision pour les paramètres de maille ainsi que pour le module de compression.

D'autre part la fonctionnelle de Tran et Blaha notée (**TB-mBJ**) qui est une version modifiée et améliorée de la fonctionnelle de Becke et Johnson, qui a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés. Les paramètres induits dans le potentiel d'échange permettent d'atteindre des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la GW par exemple). Cela justifiera notre choix pour ces fonctionnelles, combinées pour obtenir des résultats meilleur que possible.

I.3.Base 6-311+G (d, p)

Base 6-311G

Concernant la base 6-311G, chaque OA de cœur d'un atome est représentée par une gaussienne unique contractée composée de 6 primitives et chaque orbitale de valence par trois gaussiennes «interne» et une gaussienne «externe». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes. La qualité des bases peut encore être améliorée en ajoutant : fonctions de polarisation et fonctions diffuses ⁽⁵⁶⁾.

Fonctions de polarisation

Le but de ces orbitales est de décrire une modification de la forme de la densité électronique autour d'un noyau. Pratiquement, il s'agit de modifier la forme des orbitales atomiques. Pour cela, il suffit d'ajouter des orbitales de type p aux atomes d'hydrogène, des orbitales de type d au carbone...

Fonctions diffuses

Un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitales atomiques chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, qui augmentent la taille du nuage électronique. Pour les espèces ayant des doublets libres et les espèces chargées (anions), la présence d'orbitales diffuses est indispensable. On note par le signe (+) la présence d'orbitales diffuses, et par un astérisque (*) les orbitales de polarisation.

⁵⁶ C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785, (1988)



CHAPITRE II

Etude des propriétés géométriques de dérivés du benzothiazole



II.1.Définition

Le benzothiazole est un composé hétérocyclique aromatique de formule chimique C_7H_5NS . Il est constitué d'un cycle thiazole fusionné avec un noyau benzène. Les 9 atomes des deux cycles sont coplanaires entre eux et avec leurs substituants éventuels, qui forment une classe de dérivés appelés benzothiazoles. Le benzothiazole lui-même se présente sous la forme d'un liquide incolore légèrement visqueux. Si le composé en lui-même n'est pas très employé, il a beaucoup de dérivés. Quelques-uns sont présents dans la nature. Certains dérivés industriels sont très utilisés comme additifs de produits commerciaux (pour la fabrication de biocides ou du caoutchouc synthétique et des pneus notamment). Certains d'entre eux sont hautement toxiques (dont le MBT/mercapto benzothiazole par exemple, qui peut être relargué par le caoutchouc, et qui est notamment cancérigène).

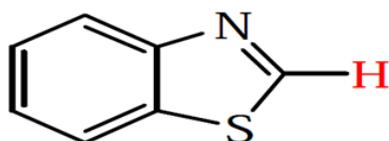


Figure II. I Structure de benzothiazole

II.1.1. Domaines d'application

Activité pharmacologique et biologique

Les dérivés du benzothiazole ont été intensivement étudiés. Cette structure est considérée comme un pharmacophore privilégié dans le domaine de la chimie médicinale. Les benzothiazoles ont émergé comme noyaux dans plusieurs structures pour des applications thérapeutiques diversifiées à savoir les activités antimicrobiennes, Anticancér, anthelminthiques, antidiabétiques, antituberculeuses, anticonvulsivants, antioxydants, anti-inflammatoires, antibactériens, anti-proliférative, antifongiques et anti-psychotiques (^{57,58}).

⁵⁷ Abdul Rouf, Cihangir Tanyeli, European Journal of Medicinal Chemistry, 97, 911-927, (2015)

⁵⁸ Masao Yoshida, Ichiro Hayakawa, Noriyuki Hayashi, Toshinori Agatsuma, Youko Oda, Fumie Tanzawa, Shiho Iwasaki, Kumiko Koyama, Hidehiko Furukawa, Shinichi Kurakata, Yuichi Sugano, Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 14, 15, 3328-3332, (2005)

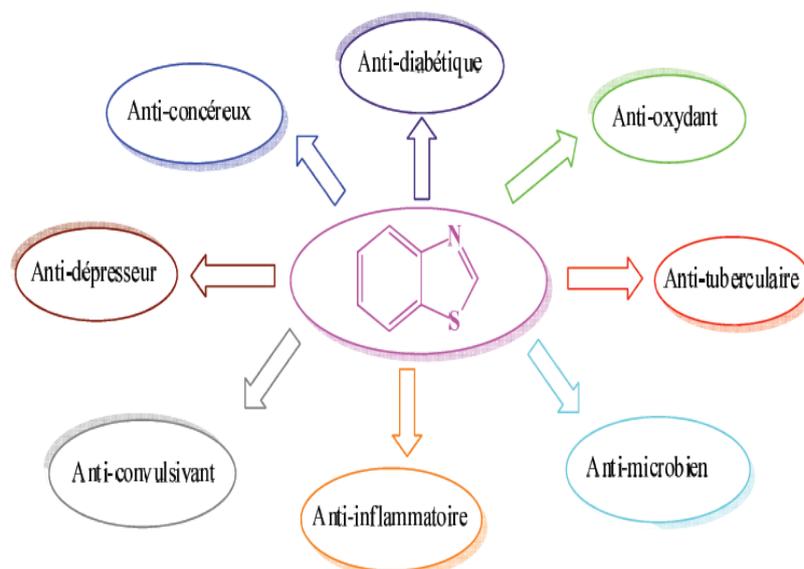


Figure II.2 Activités biologiques de benzothiazole

Activité photovoltaïque

Au cours des vingt dernières années, les composés photovoltaïques organiques (OPV) et en particulier les matériaux issus de systèmes conjugués étendus, ont fait l'objet d'une intense activité de recherche car ils apparaissent comme des alternatives peu coûteuses par rapport aux dispositifs photovoltaïques semi-conducteurs conventionnels. Cependant, ils doivent encore améliorer leurs performances en termes d'efficacité et de durée de vie. Les composés organiques comportant le motif benzothiazole et ses dérivés ont montré une activité photovoltaïque importante.

Activité optique non linéaire

Les dérivés de benzothiazole sont ainsi prometteurs dans le domaine de l'optique non linéaire en raison de leurs applications dans le traitement du signal optique et le stockage d'informations (^{59, 60}).

⁵⁹ Kiran Singh, Indubala, Ramesh Kataria, Chemical Physics, 538, 110873, (2020)

⁶⁰ Benková, Z., Černušák, I. & Zahradník, P. Struct Chem 17, 287–300 (2006)

II.1.2. Structure de quelques benzothiazoles

Benzothiazoles sont rarement des produits naturels : on peut citer le cas d'un arôme produit par des champignons. Par contre, ils sont synthétisés à grande échelle au niveau industriel, pour des applications variées. Ainsi selon la nature du substituant R en position 2 du cycle thiazole, ils peuvent être utilisés :

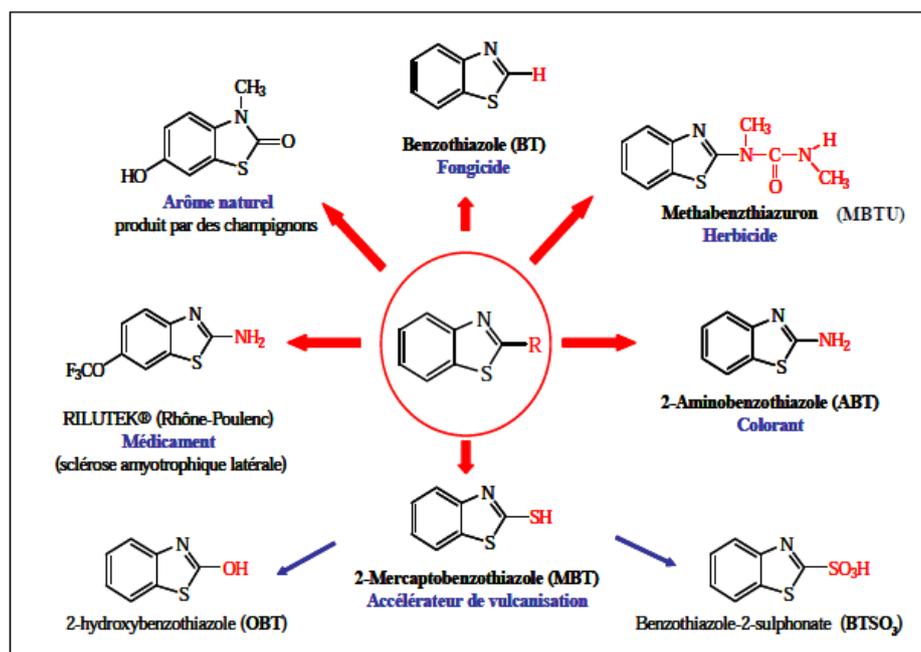


Figure II .3 Structure de quelques benzothiazoles

II.2. Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzimidazole

II.2.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT

La géométrie la plus stable pour la molécule NO₂-BTH correspond aux énergies minimales de formation : -1158.5778215, -1153.2824 378 et -1158.4755739 u.a. obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP, respectivement. La géométrie la plus stable pour la molécule OH-BTH 2 correspond aux énergies minimales de formation : -1029.2384681, -1024.6077742 et -1029. 1657917 u.a obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP, respectivement. Les meilleurs résultats de l'étude conformationnelle ont été obtenus par la méthode DFT en utilisant la méthode hybride B3LYP.

II.2.2. Analyse des données géométriques

Du point de vue général, la détermination de structures géométriques moléculaires est très intéressante pour l'étude de toutes les propriétés physico-chimiques. Ces dernières années des nombreux travaux ont été réalisés, montrent que les calculs basés sur les méthodes *ab initio* et la théorie de la fonctionnelle de la densité permettent de donner des prédictions très précises pour l'optimisation géométrique, sur les positions atomiques dans la maille, les distances inter-atomiques, les angles de valence et les angles de torsion. Par ailleurs, le choix de la méthode de calcul est un outil important pour attester les résultats expérimentaux ^(61,62).

Généralement une structure est décrite par les différentes positions des atomes qui la constituent. A partir des positions atomiques il est possible de calculer les distances interatomiques, les angles de valence et les angles de torsion d'un composé. Le travail que nous avons réalisé dans cette partie concerne l'étude théorique des propriétés structurales des composés organiques de la famille des benzothiazoles (NO₂-BTH et OH-BTH). Les calculs sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les fonctionnelles LSDA, BPV86, B3LYP. La base de calcul employée est 6-311+G (d,p). Tous les calculs théoriques et la visualisation des molécules ont été effectués à l'aide du programme Gaussian 09 et le programme Gauss-View5 ⁽⁶³⁾. Les paramètres géométriques (longueurs de liaison, angles de valences et angles dièdres) de la structure la plus stable de cette molécule déterminés théoriquement à l'aide des différents fonctionnelles utilisés et ceux obtenus par diffraction des rayons X sont reportés dans les tableaux II.1-6 (Pour la numérotation des atomes, voir la figure II.4).

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule déterminés théoriquement à l'aide des fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP sont reportés dans les tableaux ci-dessous. Comme l'illustre le tableau II.1, les distances optimales obtenues par les fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p) sont identiques.

⁶¹ N. Benhalima, A. Djedouani, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, E. Elandaloussi, J. Modelling and Simulation, 14 3-11, (2018)

⁶² R. Rahmani, A. Djafri, J. C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Acta Cristal E, 72 155–157, (2016)

⁶³ A. E. Frisch, A. B. Nielsen, A. J. Holder, Gauss view, Gaussian Inc., Pittsburg, USA (2003)

CHAPITRE II *Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzothiazole*

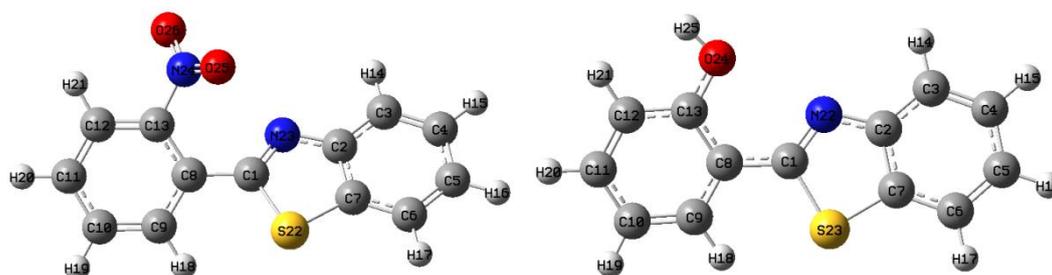


Figure II. 4 Numérotation des atomes des molécules NO₂-BTH et OH-BTH

Tableau II.1

Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule NO₂-BTH

Distances (Å)	DRX	LSDA	BPV86	B3LYP	^a Err	^b Err	^c Err
C1—N23	1.2906	1.2914	1.3032	1.2907	0.0008	0.0126	1E-04
C1—C8	1.4752	1.4482	1.4711	1.4738	0.027	0.0041	0.0014
C1—S22	1.7335	1.761	1.7907	1.7793	0.0275	0.0572	0.0458
C2—N23	1.3858	1.3614	1.3824	1.3815	0.0244	0.0034	0.0043
C2—C3	1.394	1.3939	1.4084	1.4013	1E-04	0.0144	0.0073
C2—C7	1.4	1.4138	1.4264	1.4146	0.0138	0.0264	0.0146
C3—C4	1.371	1.3786	1.3932	1.3862	0.0076	0.0222	0.0152
C4—C5	1.381	1.3972	1.4112	1.4051	0.0162	0.0302	0.0241
C5—C6	1.371	1.3824	1.3971	1.3895	0.0114	0.0261	0.0185
C6—C7	1.395	1.3824	1.4017	1.3957	0.0126	0.0067	0.0007
C7—S22	1.7247	1.7269	1.7522	1.7496	0.0022	0.0275	0.0249
C8—C13	1.3844	1.3946	1.4107	1.402	0.0102	0.0263	0.0176
C8—C9	1.391	1.3929	1.4089	1.4006	0.0019	0.0179	0.0096
C9—C10	1.381	1.3836	1.3977	1.3919	0.0026	0.0167	0.0109
C10—C11	1.371	1.3871	1.4002	1.3926	0.0161	0.0292	0.0216
C11—C12	1.38	1.384	1.3981	1.3916	0.004	0.0181	0.0116
C12—C13	1.377	1.3806	1.3956	1.3883	0.0036	0.0186	0.0113
C13—N24	1.4617	1.4585	1.4882	1.4821	0.0032	0.0265	0.0204
N24—O26	1.2103	1.2192	1.2352	1.2228	0.0089	0.0249	0.0125
N24—O25	1.2142	1.2161	1.233	1.2207	0.0019	0.0188	0.0065

a DRX- BPV86 , b DRX- LSDA, c DRX- BPV86

Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,05 Å (C1—S22) et pour le reste des distances la différence varie entre 0,00001 et 0,03 Å. Les longueurs des liaisons du NO₂-BTH calculées par la fonctionnelle LSDA sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle LSDA et B3LYP.

CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzothiazole

Les résultats regroupés dans le tableau II.2 et le tableau II.3 et qui représentent les angles de liaison de la molécule NO2-BTH montrent que la différence entre les valeurs obtenues par LSDA, BPV86 et B3LYP ne dépasse pas 2° ce qui confirme que les résultats obtenus par les trois fonctionnelles sont similaires.

Tableau II.2

Angles de valences (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule NO2-BTH

Angles de valences (°)	DRX	LSDA	BPV86	B3LYP	^a Err	^b Err	^c Err
N23—C1—C8	124.15	124.5519	124.3644	123.9864	0.4019	0.2144	0.1636
N23—C1—S22	116.61	115.4461	115.487	115.5505	1.1639	1.123	1.0595
C8—C1—S22	119.24	119.9903	120.1403	120.455	0.7503	0.9003	1.215
N23—C2—C3	125.64	125.5209	125.1903	125.1628	0.1191	0.4497	0.4772
N23—C2—C7	115	115.0669	115.3341	115.2056	0.0669	0.3341	0.2056
C3—C2—C7	119.36	119.4118	119.4747	119.6309	0.0518	0.1147	0.2709
C4—C3—C2	118.84	118.9438	118.9231	118.8827	0.1038	0.0831	0.0427
C3—C4—C5	121.16	121.0072	120.9905	120.9411	0.1528	0.1695	0.2189
C6—C5—C4	121.63	121.2322	121.2032	121.1206	0.3978	0.4268	0.5094
C5—C6—C7	117.59	117.8633	117.8899	117.9595	0.2733	0.2999	0.3695
C6—C7—C2	121.41	121.5413	121.5181	121.4649	0.1313	0.1081	0.0549
C6—C7—S22	129.23	129.1187	129.1417	129.311	0.1113	0.0883	0.081
C2—C7—S22	109.36	109.3382	109.3388	109.2231	0.0218	0.0212	0.1369
C13—C8—C9	117.22	117.2548	117.0057	117.0964	0.0348	0.2143	0.1236
C13—C8—C1	122.09	121.9825	122.4581	122.5365	0.1075	0.3681	0.4465
C9—C8—C1	120.68	120.633	120.4187	120.2448	0.047	0.2613	0.4352
C10—C9—C8	120.72	121.1984	121.3847	121.2814	0.4784	0.6647	0.5614
C11—C10—C9	120.44	120.1905	120.1794	120.2161	0.2495	0.2606	0.2239
C10—C11—C12	120.29	119.7364	119.7227	119.7158	0.5536	0.5673	0.5742
C13—C12—C11	118.56	119.3569	119.4306	119.3557	0.7969	0.8706	0.7957
C12—C13—C8	122.75	122.1981	122.2319	122.2982	0.5519	0.5181	0.4518
C12—C13—N24	117.52	116.4705	116.2318	116.3244	1.0495	1.2882	1.1956
C8—C13—N24	119.58	121.2204	121.4297	121.2846	1.6404	1.8497	1.7046
C1—N23—C2	110.13	111.5507	111.4362	111.6084	1.4207	1.3062	1.4784
O26—N24—O25	124.46	126.1516	125.9029	125.59	1.6916	1.4429	1.13
O26—N24—C13	118.28	116.6479	116.833	116.9902	1.6321	1.447	1.2898
O25—N24—C13	117.25	117.1004	117.1631	117.3355	0.1496	0.0869	0.0855
C7—S22—C1	88.91	88.596	88.4016	88.4108	0.314	0.5084	0.4992

a DRX- BPV86 , b DRX- LSDA, c DRX- BPV86

CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzothiazole

Tableau II.3

Angles de torsion (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule NO2-BTH

Angles de torsion (°)	DRDX	LSDA	BPV86	B3LYP	^a Err	^b Err	^c Err
N23—C2—C3—C4	179.67	-179.98	-179.89	-179.88	0.31	0.22	0.21
C7—C2—C3—C4	-0.80	-0.23	-0.25	-0.20	0.57	0.55	0.60
C2—C3—C4—C5	0.30	0.12	0.13	0.11	0.18	0.17	0.19
C3—C4—C5—C6	0.40	-0.01	-0.01	0.00	0.39	0.39	0.40
C4—C5—C6—C7	-0.50	0.01	0.01	-0.01	0.49	0.49	0.49
C5—C6—C7—C2	0.00	-0.12	-0.14	-0.09	0.12	0.14	0.09
C5—C6—C7—S22	179.49	-179.57	-179.65	-179.67	0.08	0.16	0.18
N23—C2—C7—C6	-179.77	-179.99	179.94	179.90	0.22	0.17	0.13
C3—C2—C7—C6	0.70	0.24	0.26	0.20	0.46	0.44	0.50
N23—C2—C7—S22	0.64	-0.44	-0.46	-0.44	0.20	0.18	0.20
C3—C2—C7—S22	-178.90	179.78	179.86	179.86	0.88	0.96	0.96
N23—C1—C8—C13	-47.30	-32.08	-37.09	-42.57	15.22	10.21	4.73
S22—C1—C8—C13	131.81	149.22	144.00	138.52	17.41	12.19	6.71
N23—C1—C8—C9	131.96	143.66	138.85	133.29	11.70	6.89	1.33
S22—C1—C8—C9	-48.95	-35.04	-40.06	-45.62	13.91	8.89	3.33
C13—C8—C9—C10	0.00	0.19	0.06	0.30	0.19	0.06	0.30
C1—C8—C9—C10	-179.32	-175.75	-176.10	-175.78	3.57	3.22	3.54
C8—C9—C10—C11	0.40	1.54	1.29	1.01	1.14	0.89	0.61
C9—C10—C11—C12	0.10	-1.13	-0.83	-0.79	1.03	0.73	0.69
C10—C11—C12—C13	-1.00	-0.99	-0.97	-0.74	0.01	0.03	0.26
C11—C12—C13—C8	1.40	2.81	2.39	2.13	1.41	0.99	0.73
C11—C12—C13—N24	-174.13	-173.40	-173.90	-174.41	0.73	0.23	0.28
C9—C8—C13—C12	-0.90	-2.38	-1.91	-1.89	1.48	1.01	0.99
C1—C8—C13—C12	178.36	173.50	174.16	174.10	4.86	4.20	4.26
C9—C8—C13—N24	174.55	173.66	174.19	174.48	0.89	0.36	0.07
C1—C8—C13—N24	-6.20	-10.46	-9.74	-9.54	4.26	3.54	3.34
C8—C1—N23—C2	178.70	-178.62	-178.80	-178.93	0.08	0.10	0.23
S22—C1—N23—C2	-0.41	0.13	0.16	0.04	0.28	0.25	0.37
C3—C2—N23—C1	179.35	179.96	179.86	179.95	0.61	0.51	0.60
C7—C2—N23—C1	-0.16	0.20	0.20	0.26	0.04	0.04	0.10
C12—C13—N24—O26	-52.80	-46.74	-49.86	-46.83	6.06	2.94	5.97
C8—C13—N24—O26	131.55	137.01	133.81	136.60	5.46	2.26	5.05
C12—C13—N24—O25	125.64	129.85	126.71	130.03	4.21	1.07	4.39
C8—C13—N24—O25	-50.05	-46.40	-49.62	-46.55	3.65	0.43	3.50
C6—C7—S22—C1	179.76	179.91	179.99	179.98	0.15	0.23	0.22
C2—C7—S22—C1	-0.69	0.41	0.43	0.36	0.28	0.26	0.33
N23—C1—S22—C7	0.67	-0.33	-0.36	-0.24	0.34	0.31	0.43
C8—C1—S22—C7	-178.49	178.48	178.65	178.76	0.01	0.16	0.27

a LSDA - BPV86 , b LSDA -B3LYP , c BPV86- B3LYP

CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzothiazole

En ce qui concerne les angles dièdres, les écarts entre les valeurs obtenues par les deux fonctionnelle hybride BPV86 et B3LYP sont plus importants. LSDA donne des résultats plus élevés par rapport à les autres fonctionnelles.

Tableau II.4

Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) de la molécule OH-BTH

Distances (Å)	LSDA	BPV86	B3LYP
C1—N23	1.2925	1.3036	1.2911
C1—C8	1.4447	1.4686	1.4716
C1—S22	1.7808	1.8078	1.7942
C2—N23	1.3617	1.3825	1.3815
C2—C3	1.3938	1.4084	1.4013
C2—C7	1.4132	1.4265	1.4148
C3—C4	1.3798	1.3941	1.387
C4—C5	1.3963	1.4105	1.4045
C5—C6	1.3834	1.3978	1.3901
C6—C7	1.3871	1.4019	1.3957
C7—S22	1.7249	1.7502	1.7478
C8—C13	1.4064	1.4207	1.4105
C8—C9	1.3964	1.4111	1.4024
C9—C10	1.3796	1.3952	1.3898
C10—C11	1.3881	1.4008	1.3933
C11—C12	1.3814	1.3965	1.3904
C12—C13	1.3914	1.4052	1.3974
C13—O24	1.3394	1.3649	1.3594

a DRX- BPV86 , b DRX- LSDA, c DRX- BPV86

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule OH-BTH déterminés théoriquement à l'aide des fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP sont reportés dans le tableau ci-dessous. Comme l'illustre le tableau II.4, les distances optimales obtenues par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p) sont identiques.

CHAPITRE II *Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzothiazole*

Tableau II.5

Angles de valences (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) de la molécule OH-BTH

Angles de valences (°)	LSDA	BPV86	B3LYP
N23—C1—C8	118.5226	118.7644	119.0994
N23—C1—S22	114.5003	114.7035	114.8067
C8—C1—S22	126.9771	126.5318	126.0926
N23—C2—C3	125.3805	125.0498	125.0147
N23—C2—C7	115.3451	115.6009	115.4746
C3—C2—C7	119.2741	119.3482	119.5095
C4—C3—C2	119.1447	119.1104	119.0545
C3—C4—C5	120.9217	120.925	120.8872
C6—C5—C4	121.1066	121.0817	121.0078
C5—C6—C7	118.0375	118.0734	118.1279
C6—C7—C2	121.5153	121.4612	121.413
C6—C7—S22	129.1303	129.2318	129.452
C2—C7—S22	109.3537	109.3061	109.1345
C13—C8—C9	118.0012	117.9178	118.1885
C13—C8—C1	121.9953	122.045	121.701
C9—C8—C1	119.9998	120.0354	120.11
C10—C9—C8	122.233	122.0923	121.861
C11—C10—C9	119.1357	119.2699	119.2611
C10—C11—C12	119.9062	119.9563	120.0529
C13—C12—C11	121.1647	118.964	120.7713
C12—C13—C8	119.559	119.8207	119.8606
C12—C13—O24	121.3243	121.3693	121.4269
C8—C13—O24	119.1093	118.7938	118.6943
C1—N23—C2	112.0226	111.8162	111.9669
O25—O24—C13	108.7396	108.3495	109.4229
C7—S22—C1	88.7715	88.5649	88.6114

Lorsque en comparant les valeurs théoriques à celles obtenues par l'expérience, quelques écarts apparaissent au niveau des paramètres géométriques (Distances, Angle, Angles de torsion). Cet écart est dû au fait que dans les calculs, on considère la molécule isolée dans son état fondamental, alors que dans l'analyse par rayons X, la molécule est décrite en tenant compte des interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène, les interactions de Van Der Waals, les interactions de type π - π ..., qui peuvent avoir lieu avec les molécules voisines dans le système cristallin.

CHAPITRE II Etude des propriétés géométriques de dérivés de benzothiazole

Tableau II.6

Angles de torsion (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) de la molécule OH-BTH

Angles de torsion (°)	LSDA	BPV86	B3LYP
N23—C2—C3—C4	-179.8843	-179.989	-179.6985
C7—C2—C3—C4	-0.0861	-0.219	-0.1131
C2—C3—C4—C5	0.0033	0.1312	0.0581
C3—C4—C5—C6	0.0718	-0.0302	0.0369
C4—C5—C6—C7	-0.059	0.0191	-0.0732
C5—C6—C7—C2	-0.0262	-0.1117	0.0162
C5—C6—C7—S22	-179.6958	-179.5849	-179.6915
N23—C2—C7—C6	179.9173	-179.9923	179.7012
C3—C2—C7—C6	0.0994	0.2143	0.0773
N23—C2—C7—S22	-0.3544	-0.4254	-0.5377
C3—C2—C7—S22	179.8277	179.7812	179.8385
N23—C1—C8—C13	-19.2774	-32.0414	-41.2299
S22—C1—C8—C13	160.7319	149.2345	139.2035
N23—C1—C8—C9	161.4374	143.6903	139.0362
S22—C1—C8—C9	-18.5533	-35.0339	-40.5304
C13—C8—C9—C10	0.0188	0.1797	0.7451
C1—C8—C9—C10	179.3323	-175.7473	-179.5117
C8—C9—C10—C11	0.0852	1.5439	-0.2436
C9—C10—C11—C12	-0.1011	-1.1338	-0.2637
C10—C11—C12—C13	0.0136	-0.9904	0.2505
C11—C12—C13—C8	0.0917	2.8051	0.2658
C11—C12—C13—O24	-178.911	-173.3876	-178.1615
C9—C8—C13—C12	-0.1062	-2.3753	-0.7468
C1—C8—C13—C12	-179.4052	173.4945	179.5143
C9—C8—C13—N24	178.9187	173.6388	177.7233
C1—C8—C13—N24	-0.3802	-10.4914	-2.0156
C8—C1—N23—C2	-179.2424	-178.6509	-179.0617
S22—C1—N23—C2	0.7486	0.1257	0.5211
C3—C2—N23—C1	179.5497	179.9771	179.6159
C7—C2—N23—C1	-0.2555	0.1982	0.6485
C12—C13—N24—O25	1.5337	4.5444	0.6704
C8—C13—N24—O25	-177.4735	-171.6883	-177.7747
C6—C7—S22—C1	-179.6924	179.9138	-179.6155
C2—C7—S22—C1	0.6062	0.3895	0.0156
N23—C1—S22—C7	-0.81	-0.314	-0.7044
C8—C1—S22—C7	179.1818	178.5221	178.9098



Chapitre III
Analyse vibrationnelle des Dérivés de Benzothiazole



III.1. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge

Les mouvements des atomes d'une molécule peuvent être classés en trois catégories : les translations, les rotations et les vibrations. De nos jours, les études par spectroscopie vibrationnelle sont, de plus en plus, complétées par des calculs de chimie quantique ⁽⁶⁴⁾. Dans ce cas, l'apport de la modélisation moléculaire est très important pour comprendre des mécanismes réactionnels ou avoir accès à des propriétés chimiques. En effet, les méthodes de la chimie quantique permettent de modéliser un très grand nombre de grandeurs caractéristiques des systèmes atomiques ou moléculaires ou de simuler une grande variété de processus réactionnels. Aussi, la combinaison de ces deux techniques se révèle très puissante pour expliquer à l'échelle moléculaire des détails mécanistiques ⁽⁶⁵⁾. Le but principal de la spectroscopie vibrationnelle est la détermination des fréquences de vibration d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes impliqués dans le mode normal de vibration ainsi que de la force des liaisons interatomiques. En conséquence, des informations précises sur la structure d'une molécule peuvent être déduites à partir d'un spectre vibrationnel ⁽⁶⁶⁾. Les vibrations moléculaires ont lieu à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Ces fréquences correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique ⁽⁶⁷⁾.

III.1.1. Spectroscopie infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) a été découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composantes majeures de différents échantillons. Cette technique analytique consiste à produire un rayonnement infrarouge et lorsque la molécule reçoit ce rayonnement à une fréquence où elle peut entrer en résonance, celle-ci absorbe cette énergie et l'amplitude de ses vibrations se trouve augmentée. La spectroscopie infrarouge produit un rayonnement dont la fréquence (nombre d'onde) varie de 660 à 4000 cm^{-1} . La notation "nombre d'onde" exprimée en cm^{-1} correspond à l'inverse de la longueur d'onde exprimée en μm .

III.1.2. Principes et mise en œuvre

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique.

⁶⁴ E.B. Wilson, Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra, Courier Dover Publications, (1955).

⁶⁵ É. Biémont, Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale, De Boeck Supérieur, (2008)

⁶⁶ A. CHEDIN; Z. CIHLA, Cahiers de Physique. 21 , 129 (1966)

⁶⁷ M. Dalibart, Spectroscopie Dans l'infrarouge, Ed. Techniques Ingénieur, (2000)

Cette radiation électromagnétique est découverte en **1800** par Frédéric Wilhelm Herschel, le domaine infrarouge s'étend de 0,8 à 1000 μm (10 à 12500 cm^{-1}). Il est situé entre la région du spectre visible et micro-onde, peut être divisé en trois catégories selon les longueurs d'onde :

- Le proche infrarouge entre 0,8 et 2,5 μm (4000 - 12500 cm^{-1}), le plus énergétique peut provoquer les vibrations complexes (harmoniques, combinaisons) ;
- Le moyen infrarouge entre 2,5 et 25 μm (400 - 4000 cm^{-1}), peut être utilisé pour étudier les vibrations et les rotations des molécules, cette région la plus riche en informations sur les structures des composés examinés ;
- Le lointain infrarouge entre 25 et 1000 μm (10 - 400 cm^{-1}), faible énergie, peut être utilisé pour étudier les rotations des molécules.

(figure.III.1). La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière (^{68,69})...

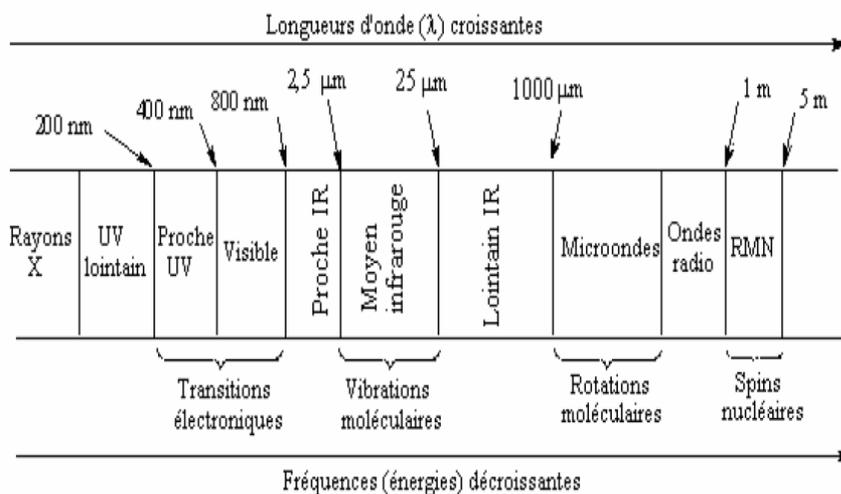


Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

⁶⁸ Céline Daher, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris, (2012).

⁶⁹ Emil Biémont. Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale. De Boeck Université. Bruxelles, (2008)

III.2. Vibration dans les molécules poly-atomiques

Considérons une molécule composée de N atomes. 3N coordonnées sont nécessaires pour définir la position de N atomes. Le mouvement global d'une molécule non linéaire est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de celui-ci), et le mouvement global d'une molécule linéaire est repéré par 5 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 2 pour les rotations parce que la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique).

Donc, en règle générale, le nombre de modes de vibration est :

- $3N - 6$ pour une molécule poly-atomique non linéaire ;
- $3N - 5$ pour une molécule poly-atomique linéaire.

III.3. Modes de vibrations moléculaires

Les vibrations moléculaires dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et de la nature des liaisons entre les atomes. Une vibration moléculaire se produit lorsque les atomes d'une molécule sont dans un mouvement périodique pendant que la molécule dans son ensemble subit un mouvement de translation et de rotation. La fréquence du mouvement périodique est appelée fréquence de vibration. Une vibration est un mouvement oscillatoire, donc on peut modéliser la molécule comme un ensemble d'oscillateurs liés les uns aux autres. Tous les atomes de la molécule vibrent avec une fréquence autour de leur position d'équilibre. Chacune de ces vibrations est appelée mode normal de vibration. Les modes normaux des molécules poly-atomiques sont indépendants les uns des autres, chacun d'entre eux impliquant des vibrations simultanées des différentes parties de la molécule. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes

- Vibration de valence (élongation, stretching) ;
- Vibration angulaire (déformation, bending).

III.3.1. Vibration de valence

Il concerne les vibrations du nombre d'atomes lesquel les deux atomes liés oscillent continuellement en changeant la distance entre eux sans changement ni de l'axe, ni de l'angle de liaison. Il peut se produire dans des molécules linéaires ou poly atomiques. Les vibrations d'élongation sont symbolisées par « ν ». Ces vibrations se situent dans la région du spectre allant de 4000 à 1000 cm^{-1} .

Vibration symétrique (ν_s) : c'est une vibration avec conservation de la symétrie moléculaire.

Vibration asymétrique (ν_{as}) : c'est une vibration avec une perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie de la molécule ce qui exige plus d'énergie.

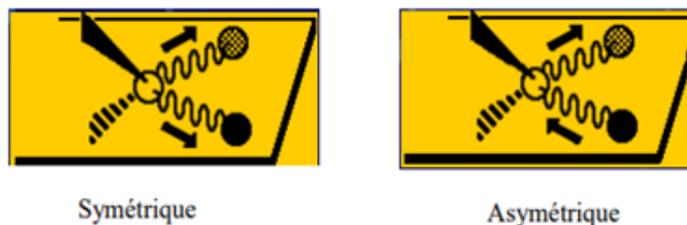


Figure III.2 Vibration d'élongation symétrique et asymétrique

III.3 .2.Vibration angulaire

Lors de ce mouvement, la distance interatomique reste constante, l'angle formé par les deux liaisons varie. Ces vibrations sont d'intensité plus faible que celle d'élongation, et constituent la région du spectre dite «empreinte digitale» (1000 à 600 cm^{-1}). Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement, car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Elles sont souvent difficiles à attribuer. Ces vibrations peuvent être classées en deux catégories : dans le plan et hors du plan.

Vibration angulaire dans le plan

Dans le plan : on distingue les déformations angulaires symétriques et antisymétriques correspondent à des mouvements de cisaillement δ (scissoring) ou de rotation ρ (rocking) de trois atomes formant l'angle.

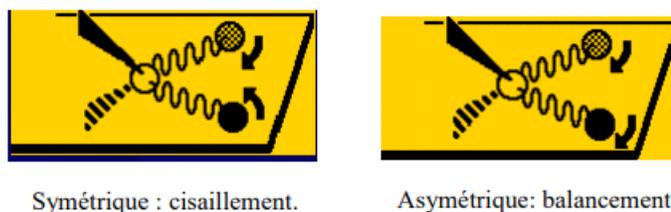


Figure III.3 Vibration angulaire dans le plan

Vibration angulaire hors du plan

Hors du plan : il s'agit des déformations angulaires hors d'un plan moléculaire qui peuvent induire un mouvement collectif de la molécule correspondant à des mouvements de torsion τ (twisting) ou de balancement ω (wagging).



Symétrique : va et vient.

Asymétrique : torsion.

Figure III.4 Vibration angulaire hors du plan

III.3.3 Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration

Les fréquences d'élongation peuvent être estimées par l'application de la loi de Hooke. Dans l'application de cette loi, deux atomes et leur liaison se traitent comme un oscillateur harmonique simple composé de deux masses reliées par un ressort. Loi de Hooke établit la relation entre la fréquence d'oscillations, les masses atomiques et la constante de force de la liaison.

$$\nu = \frac{2}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (\text{III.1})$$

- ν = fréquence de vibration (cm^{-1})
- c = vitesse de la lumière ($\frac{\text{cm}}{\text{s}}$)
- K = constante de force de la liaison ($\frac{\text{dyne}}{\text{cm}}$)
- μ = masse réduite $\mu = \frac{m_x m_y}{m_x + m_y}$

On peut remarquer que la fréquence augmente avec la force de la liaison (k), et diminue quand la masse des atomes augmente.

➤ Influence de μ

L'augmentation de la masse réduite μ déplace logiquement la fréquence de vibration ν vers les basses fréquences, par exemple : C-H (3000 cm^{-1}), C-C (1200 cm^{-1}), C-O (1100 cm^{-1}), C-Cl (800 cm^{-1}) et C-Br (550 cm^{-1}).

➤ Influence de la multiplicité

La constante de force k augmente avec la multiplicité, par exemple :

- $\nu_{\text{C-C}}(1200 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\text{C=C}}(1650 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\text{C}\equiv\text{C}}(2150 \text{ cm}^{-1})$
- $\nu_{\text{-C-H}}(sp^3, 2900 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\text{-C-H}}(sp^2, 3100 \text{ cm}^{-1}) < \nu_{\equiv\text{C-H}}(sp, 3300 \text{ cm}^{-1})$

➤ Influence des liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogènes apparaissent dans tout système contenant un groupe donneur de proton (X...H) et un groupe accepteur de proton (Y). Les liaisons hydrogène modifient la constante de

force des deux groupes ; ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées. Les bandes d'élongation X...H se déplacent vers des fréquences plus basses et Avec un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande.

III.3.4. Différentes zones du spectre en infrarouge

D'une manière générale, les masses des atomes étudiés en chimie organique (C, N, O...) sont quasiment identiques, de même, les énergies des liaisons sont relativement semblables, ce qui conduit à dégager différentes zones du spectre en fonction de l'absorption observée. La figure III.5 représente les différentes zones du spectre infrarouge :

On peut distinguer quatre régions principales :

- ❖ 4000-2500 cm^{-1} : Elongations X-H (O-H, N-H, C-H)
- ❖ 2500-1900- cm^{-1} : Elongations des triples liaisons $\text{C}\equiv\text{C}$ et $\text{C}\equiv\text{N}$ et des doubles liaisons cumulées $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (allènes, iso cyanates....)
- ❖ 1900-1500 cm^{-1} : Elongations des doubles liaisons ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, NO_2)
- ❖ 1500-200 cm^{-1} : Elongations de simples liaison ($\text{C}-\text{N}$ (NO_2 : forte a $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$) ; $\text{C}-\text{O}$: forte entre 1000 et 1300 cm^{-1} ...). Cette zone, appelée région des empreintes digitales, est utilisée pour identifier avec certitude un composé et attester de sa pureté.

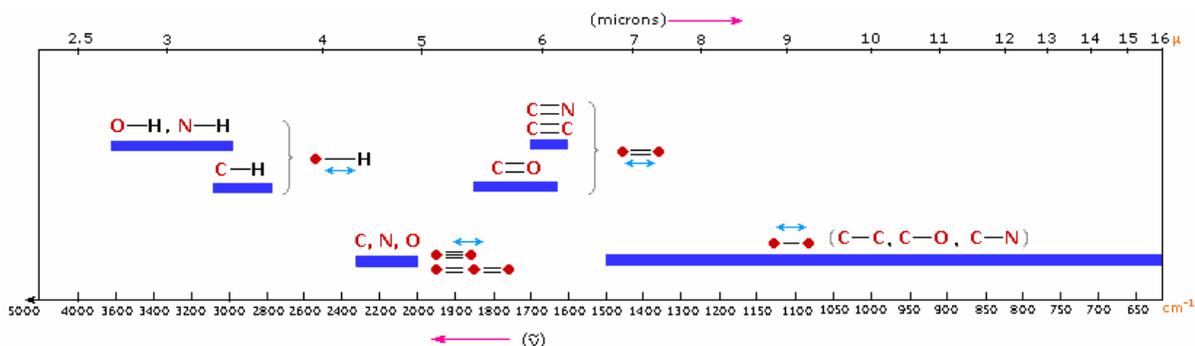


Figure III.5 Différentes zones du spectre infrarouge

III.4. Calcul analytique des spectres IR

Les constantes de force permettent le calcul des fréquences vibrationnelles harmoniques. Elles sont obtenues en coordonnées cartésiennes à partir des dérivées secondes analytiques de l'énergie par rapport aux coordonnées nucléaires ($\partial^2 E / \partial x^2$, $\partial^2 E / \partial y^2$, $\partial^2 E / \partial z^2$, $\partial^2 E / \partial x \dots$), déterminées pour chaque géométrie optimisée en utilisant la technique de différenciation analytique grâce au

programme Gaussian 09. Ces constantes de force cartésiennes sont ensuite transformées en constantes de force exprimées en coordonnées internes pour chaque mode de vibration par le programme VEDA 4 (Vibrational Energy Distribution Analysis version 4). Outre les fréquences vibrationnelles, un calcul de modes normaux permet aussi d'obtenir les distributions d'énergie potentielle PED qui donnent des informations sur les contributions relatives (exprimées en %) des constantes de force à l'énergie potentielle d'un mode normal de vibration. La PED est une donnée importante qui constitue la seule indication permettant de savoir si une fréquence calculée est conforme ou non à l'attribution en termes de vibration de groupe. Les calculs de la PED et des vecteurs propres ont été effectués pour chaque mode de vibration à partir des constantes de force exprimées en coordonnées locales de symétrie grâce au programme VEDA 4.

III.5. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge

Le but essentiel de cette partie du travail est d'assigner l'ensemble des modes de vibration internes de la molécule pour l'obtention d'une conformation moléculaire calculée similaire à celle donnée par l'expérience. Les fréquences de vibration calculées avec les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP accompagnées de la distribution d'énergie potentielle (PED) sont rassemblées dans les tableaux III.1 et III.2. Le PED a été calculé à l'aide du programme VEDA.7⁽⁷⁰⁾.

Les composés étudiés sont constitués de (26 et 25) atomes, qui subissent 72 et 69 modes de vibration normaux pour les deux molécules. Ils comportent quatre types de vibration fondamentaux à savoir:

- ♣ vibration d'élongation apparait entre deux atomes,
- ♣ vibration de déformation apparait entre trois atomes,
- ♣ vibration de torsion apparait entre quatre atomes dans le même plan,
- ♣ vibration de torsion hors plan (au moins un atome de quatre est hors plan atomique).

Aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirme que la géométrie optimale de la molécule est située dans un minimum local dans la surface d'énergie potentielle, ce qui explique aussi le bon choix des fonctionnelles utilisées dans notre étude.

III.5.1. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé NO₂-BTH et OH - BTH

Nous avons séparé les modes de vibrations en :

⁷⁰ M.H. Jamróz, Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations, Spectrochim.Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros, 114 (2013) 220-230.

Vibrations du groupe nitro NO₂

Les bandes les plus caractéristiques du groupement nitro dans les spectres des molécules organiques sont dues aux vibrations d'élongation νNO_2 . Dans les composés aromatiques contenant un groupement nitro, les vibrations d'élongation asymétriques sont toujours observées à un nombre d'ondes plus élevé que les vibrations d'élongation symétriques. Les vibrations d'élongation asymétriques du nitrobenzène substitué se produisent dans la région 1570-1485 cm^{-1} par contre, les vibrations d'élongation symétriques apparaissent dans la région 1370-1320 cm^{-1} (⁷¹)

Tableau III.1

Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé NO₂- BTH

N	LSDA		BPV86		B3LYP		NO ₂ - BTH Prédiction de modes de vibration
	Freq	IR	Freq	IR	FREQ	IR	
72	3135.02	1.86	3136.66	3.15	3211.70	1.87	vCHphy (85)
71	3134.76	2.62	3131.04	8.99	3201.20	8.18	vCHbth (89)
70	3128.06	2.72	3125.82	7.13	3198.51	6.42	vCHphy (98)
69	3126.84	1.57	3124.00	12.67	3193.43	13.15	vCHbth (94)
68	3119.33	1.37	3114.79	3.42	3189.06	4.62	vCHphy (89)
67	3117.26	0.84	3113.65	5.99	3183.27	5.96	vCHbth (97)
66	3109.25	0.81	3104.98	1.35	3178.28	1.46	vCHphy (79)
65	3099.98	0.72	3101.54	1.20	3171.47	1.11	vCHbth (94)
64	1642.61	30.12	1593.99	5.00	1646.11	22.10	vCC phy (43) + vCC bth (12)
63	1632.94	37.74	1586.19	5.67	1635.36	6.98	vCC phy (17) + vCC bth (47)
62	1618.04	184.41	1561.09	3.23	1612.74	35.00	vCC phy (62)
61	1601.25	14.70	1545.52	4.90	1596.20	255.32	vCCbth (61) + δHCCbth (11)
60	1583.25	9.15	1526.26	248.66	1593.37	4.83	vasNO ₂ (92)
59	1572.57	19.52	1513.36	14.64	1566.26	25.26	vNCbth (66)
58	1480.04	25.83	1458.00	24.12	1509.16	22.71	δHCCphy (68)
57	1464.03	6.98	1441.80	4.64	1486.92	5.33	vCCbth (40) + δHCCbth (20)
56	1443.44	10.81	1421.82	3.72	1469.44	2.85	v CC phy (29) + ρHCCphy (45)
55	1436.77	3.99	1414.74	7.32	1460.29	12.68	δHCCbth (38)
54	1403.37	22.11	1340.33	8.99	1392.12	159.56	v CCbth (62)
53	1395.33	154.81	1338.53	21.22	1345.25	18.27	v CCphy (66)
52	1386.41	12.85	1320.56	154.98	1337.18	21.40	vs NO ₂ (78) + δONO (10)
51	1319.16	6.66	1282.81	4.43	1314.28	4.58	vNCbth (31) + $\rho\text{HCC bth}$ (28)
50	1249.97	22.06	1249.81	0.00	1292.24	0.44	v CC phy (10)+ $\rho\text{HCC phy}$ (59)
49	1242.20	1.45	1234.07	5.19	1268.71	7.21	v CCbth (15)+ ρHCCbth (37)
48	1235.31	1.31	1211.75	19.58	1248.19	22.27	v NCbth (10)+ vCC (31)+ δHCC (10)
47	1148.78	9.48	1154.54	0.11	1188.79	0.20	δHCCphy (81)
46	1146.04	2.29	1152.26	1.37	1185.25	1.56	δHCCbth (67)
45	1140.14	0.65	1130.47	3.34	1165.43	3.07	v CCphy (26)+ δHCCphy (27)
44	1112.45	3.40	1112.86	3.72	1144.83	3.09	v CCbth (17)+ δHCCbth (45)

⁷¹ O. Tamer, D. Avci, Y. Atalay, Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. Part B Spectrochim, Acta 136 644-650, (2015)

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de Benzothiazole

43	1096.18	3.14	1075.22	6.09	1111.93	5.20	vNC phy (13)+ δCCCphy (53)
42	1067.30	3.30	1046.23	2.44	1079.03	3.51	vSC bth (20)+ δCCCbth (44)
41	1047.84	8.62	1034.80	3.98	1062.18	2.75	v CCphy (65)+ δHCCphy (18)
40	1022.04	6.58	1010.48	5.22	1036.59	5.08	v CCbth (61)+ δHCCbth (19)
39	963.78	0.94	961.68	0.65	1009.16	0.55	τHCCCphy (76)+ τCCCC phy(18)
38	956.33	40.42	949.00	0.03	994.70	0.02	τHCCCbth (74)
37	950.45	0.11	939.27	37.09	979.94	14.96	δCCCbth (10)+ δCNCbth (27)+ δCCCphy (12)+ τHCCNphy(17)
36	931.14	3.19	929.12	14.05	970.60	40.29	τHCCNphy(66)+ τCCCCphy (10)
35	916.79	1.35	913.77	1.10	957.97	1.27	τHCCCbth (81)
34	867.02	6.03	858.28	0.03	898.60	0.13	τHCCNphy(68)
33	861.75	10.93	848.21	5.91	875.10	12.59	vNCbth (13)+ δCCCbth (51)
32	857.43	5.39	831.04	15.50	866.46	1.02	vsNO ₂ (12)+ δONO (47)
31	827.94	1.32	828.24	0.67	861.87	11.60	ωHCCCbth (85)
30	778.64	8.47	764.59	17.27	800.72	14.77	ωHCCCphy(46)+ βNCCC (33)
29	747.16	48.41	741.60	57.75	773.24	53.18	ωHCCCbth (10)+ τHCCNphy (12)+ τHCCCphy(23)+ βNCCC(15)
28	745.36	28.25	740.34	26.93	771.28	33.02	ωHCCCbth (53)+ βSCCC (14)
27	713.46	29.68	702.89	31.67	735.30	28.83	ωHCCCbth (23)+ βSCCC (43)
26	712.80	8.71	700.83	7.78	729.31	18.14	ωHCCCphy(13) + βOCON (38)
25	708.93	30.27	695.52	3.23	716.29	3.80	vSC bth (20)+ δCCC (55)
24	704.63	19.02	686.84	20.14	711.73	19.43	δCCCphy (56)
23	684.03	7.74	664.18	9.68	686.02	10.16	δCCCbth (40)+ δCCSbth (13)
22	647.74	1.40	639.47	2.69	661.89	2.91	δCCCphy (63)
21	621.04	0.92	608.47	1.36	634.93	1.81	τCCCCbth (47)
20	572.45	0.47	565.39	0.77	585.42	0.57	τCCCCphy (20)
19	568.25	4.33	560.81	3.87	581.53	2.98	δONCphy (25)+ ωCCCCphy (13)
18	539.63	3.38	533.42	2.57	554.99	1.90	δONCphy (10)+ τCCCC bth(43)
17	505.09	0.13	494.43	0.21	510.03	0.55	vSC bth (29)+ δCCCbth (33)+ δCCC (12)
16	482.76	3.33	477.06	3.01	499.55	2.31	δCCC (13)+ τCCNO phy(11)+ τCCCCphy(12)
15	432.94	3.73	426.21	3.89	444.59	3.79	βSCCC (43) +τCCCNbth (12)
14	412.85	2.28	404.41	1.47	418.84	1.76	τCCCCphy (19)
13	391.49	0.97	380.66	0.91	397.75	1.20	vNCphy (15)+ δONCphy(10)+ τCCCCphy(38)
12	375.05	2.00	366.97	2.00	380.52	2.08	δCCCbth (11)+ δCCSbth (27)
11	331.29	2.89	327.36	3.08	343.34	2.90	τCCCN bth(27)
10	273.53	2.51	268.66	2.52	278.00	2.99	δONCphy (12)+ δNCCphy (11)+ τCCCNbth(15)
9	258.45	0.20	252.77	0.10	261.51	0.13	vCC (15)
8	203.55	0.92	201.16	0.91	211.65	1.03	δCNCbth (11)+ δNCCphy (22)
7	196.75	1.81	192.49	1.62	198.98	1.74	τCCCbth (73)
6	158.56	1.06	150.76	0.96	155.40	1.07	δNCCphy (16)+ τCCNOphy (17)
5	130.98	0.24	126.70	0.29	133.83	0.25	βNCCC (49)
4	98.22	0.20	90.31	0.21	93.20	0.17	δCCN (17)+ τCCNO (55)
3	57.81	1.23	59.51	1.14	61.75	1.25	δCCN (32)+ τCCNOphy (32)
2	52.54	2.23	52.35	2.19	52.69	2.26	τCNCC (65)
1	26.16	0.23	23.83	0.23	24.56	0.22	τCCNOphy(88)

v : élongation; as : asymétrique, s : symétrique δ: déformation angulaire dans le plan (cisaillement); ρ: déformation angulaire dans le plan (rotation) ; τ déformation angulaire hors le plan (torsion) ; ω déformation angulaire hors le plan (balancement) β: déformation hors du plan; bth : benzothiazol ; phy : phynile

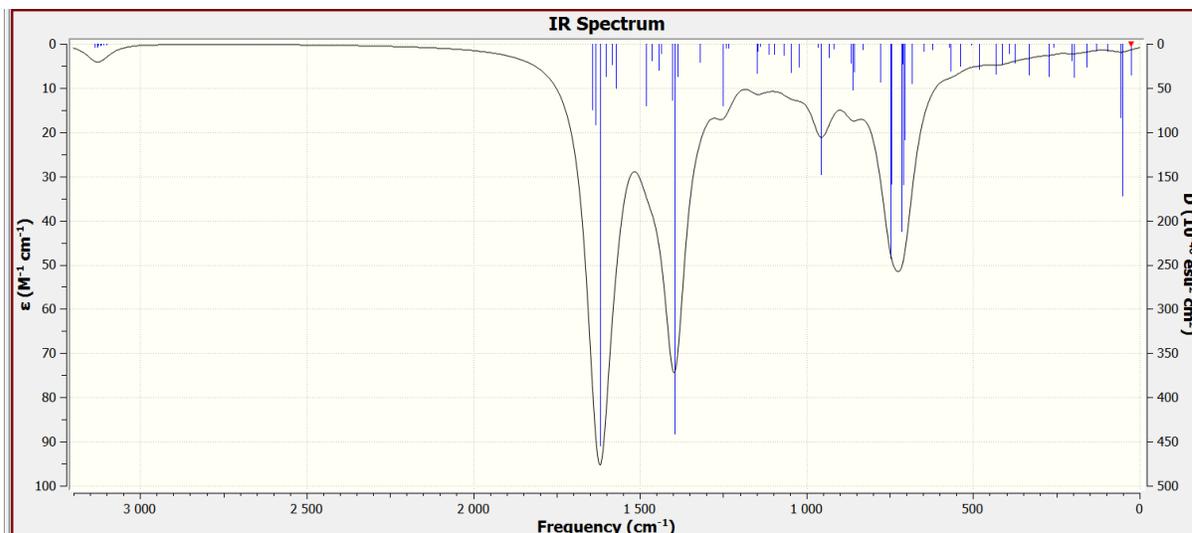


Figure III.6 Spectre infrarouge théorique de la molécule NO₂- BTH

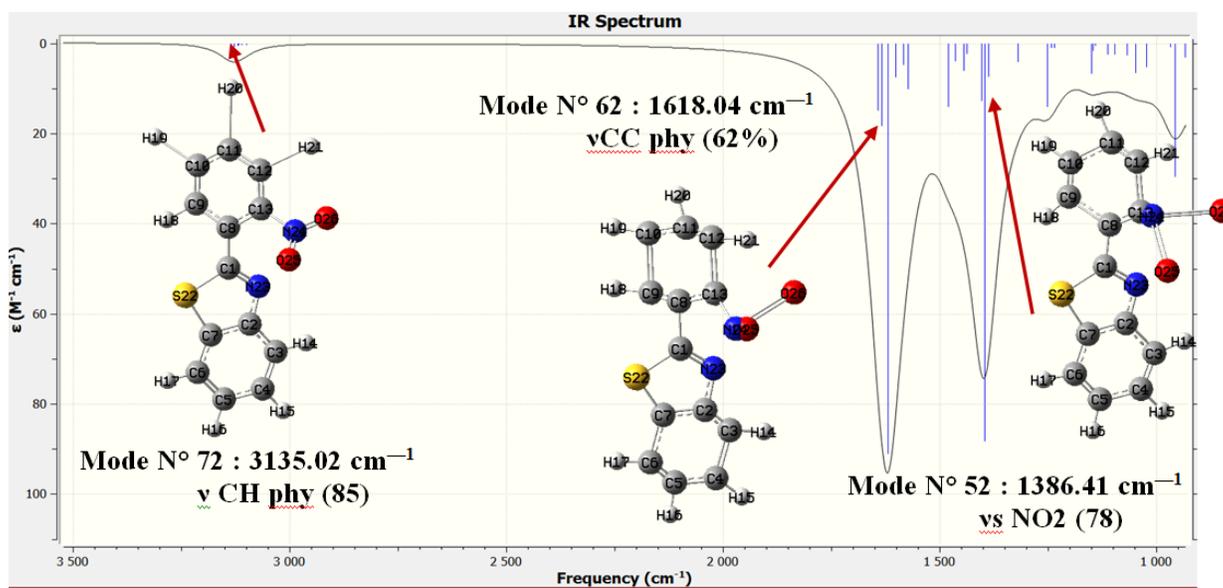


Figure III.7 Représentation de quelques modes théoriques de la molécule NO₂- BTH

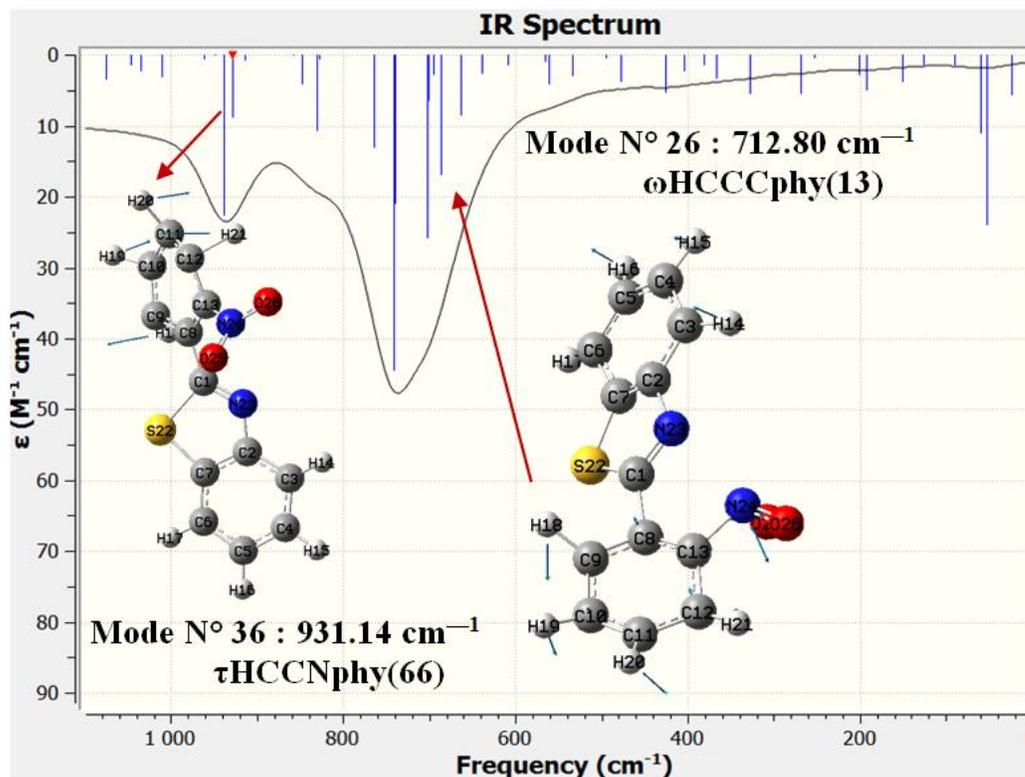


Figure III.8 Représentation de quelques modes théoriques de la molécule NO₂- BTH

Vibrations d'élongation des liaisons C-H

Selon la littérature, les vibrations d'élongations caractéristiques (ν C-H) dans les dérivés aromatiques sont attendues à apparaître dans la région 2900-3100 cm^{-1} (⁷²). L'élongation ν C-H du cycle aromatique est identifiée à (3135.02, 3128.06, 3119.33, 3109.25) et (3133.33, 3116.02, 3088.51 et 3077.71) pour les molécules NO₂- BTH et OH- BTH respectivement avec des valeurs de PED supérieures à 79 %. Les vibrations de déformation CH dans le plan se trouvent dans la région 1300-1000 cm^{-1} (⁷³). Cette vibration de déformation a été calculée dans la plage de longueur d'onde 1480.04–950.45 cm^{-1} avec la fonctionnelle LSDA. Les vibrations de déformation CH hors du plan donnent lieu à des bandes dans la région 1000–750 cm^{-1} (⁷⁴). Cette vibration a été prédite à 963.78 cm^{-1} avec la fonctionnelle LSDA.

⁷² M. Rafilovich, J. Bernstein, J. Am. Chem. Soc, 128 12185–12191, (2006)

⁷³ Ö. Tamer, B. S. Arslan, D. Avcı, M. Nebioğlu, Y. Atalay, B. Çoşut, J. Mol. Struct, 1106 89–97, (2016)

⁷⁴ T. Polat, F. Bulut, I. Arıcan, F. Kandemirli, G. Yildirim, J. Mol. Struct. 1101189–211, (2015)

Tableau III.2

Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé OH- BTH

N	LSDA		BPV86		B3LYP		OH- BTH Prédiction de modes de vibration
	Fréq	IR	Fréq	IR	Fréq	IR	
69	3704.81	71.18	3698.82	53.06	3830.73	70.37	vOH (100)
68	3133.33	3.76	3127.73	10.30	3198.85	10.43	vCH phy (96)
67	3132.68	4.72	3127.02	16.85	3197.84	13.28	vCH bth (95)
66	3125.96	4.34	3120.88	16.02	3191.32	16.27	vCH bth (93)
65	3116.86	1.81	3110.29	6.67	3181.92	12.15	vCH bth (98)
64	3116.02	1.62	3109.50	10.38	3180.65	6.76	vCH phy (90)
63	3106.80	0.83	3100.26	1.13	3174.44	1.15	vCH bth (97)
62	3088.51	1.96	3098.32	1.22	3168.78	1.23	vCH phy (95)
61	3077.71	8.50	3075.98	14.09	3149.22	12.49	vCH phy (95)
60	1643.37	40.53	1596.90	32.47	1646.12	39.53	vCC phy (61)
59	1628.67	1.03	1585.37	1.76	1633.77	2.86	vCCbth (59)
58	1613.93	34.50	1573.44	22.46	1622.14	22.07	vCC phy (36)+ δCCC phy (35)
57	1582.86	9.19	1545.19	3.60	1592.80	4.17	vCCbth (65)
56	1572.86	36.85	1515.45	39.48	1567.70	47.50	vNC (71)
55	1504.92	73.45	1480.62	46.60	1529.31	46.58	vOC (13)+ δHCC phy (36)+ δCCC phy (14)
54	1465.62	10.78	1440.59	7.35	1485.82	7.89	vCCbth (35)+ vNC (16)+ δHCCbth (22)
53	1448.12	43.34	1428.13	41.29	1474.36	41.16	vCC phy (23)+ δHCC phy (28)
52	1442.59	3.97	1416.53	12.15	1461.39	19.61	vCCbth (27)+ vCCbth (10)+ δHCC bth(14)
51	1412.50	12.75	1352.61	15.86	1359.36	41.35	vCC phy (75)
50	1383.92	16.97	1338.28	15.22	1343.71	16.39	vCCbth (39)+ δHCC bth(21)+ δCCCbth (17)
49	1317.14	20.53	1289.04	61.18	1325.19	46.08	vNC (10)+ vNC (40)+ δHCCbth (19)
48	1302.18	48.65	1278.40	42.81	1309.83	26.60	vOC (44)+ δHCC phy (32)
47	1278.49	51.13	1253.82	19.15	1282.85	28.79	δHOC (26)+ ρHCC phy (40)
46	1238.74	30.40	1234.70	11.52	1269.53	17.52	vCC (24)+ ρHCC bth(30)
45	1232.83	19.83	1203.59	53.31	1240.54	58.75	vCC (14)+ ρHCCbth (27)
44	1150.08	21.21	1160.12	21.22	1193.04	25.41	δHOC (32)+ δHCC phy (37)
43	1144.11	3.88	1151.46	3.43	1185.05	8.29	δHCCbth (57)
42	1137.55	7.00	1150.45	5.46	1183.74	1.95	δHCC phy (85)
41	1110.53	8.75	1110.97	5.76	1143.38	4.79	δHCCbth (61)
40	1102.69	51.76	1095.18	47.77	1125.37	50.26	vCC phy (22)+ δHOC (20)+ δHCC phy (22)
39	1069.19	13.09	1048.77	8.44	1080.96	8.41	vSC (13)+ δCCC bth(53)
38	1055.60	6.44	1040.33	4.85	1067.17	4.53	vCC bth(55)+ δHCC phy (27)
37	1021.79	7.75	1010.68	6.39	1036.85	6.05	vCCbth (49)+ δHCCbth (30)
36	948.65	0.02	944.06	0.05	990.51	0.02	τHCCCbth (72)+ τCCCC bth(11)
35	941.18	3.27	938.77	0.08	987.11	0.08	τHCCCphy (75)
34	939.07	35.06	924.44	43.94	963.03	40.71	δCNC (53)
33	913.20	1.34	909.72	1.34	954.95	1.47	τHCCCbth (80)+ τCCCCbth (16)
32	905.57	1.79	906.47	5.07	952.02	17.88	τHCCCphy (81)+ τCCCCphy (11)
31	862.72	3.47	848.11	4.05	872.42	4.25	vNC (14)+ δCCCbth (31)
30	826.45	1.23	826.86	0.88	865.37	0.83	τHCCC bth(80)
29	824.90	15.56	815.51	0.64	857.60	0.91	vCCbth (10)+ vOC (15)+ δCNC (31)
28	819.62	1.54	802.02	19.03	825.36	19.73	τHCCCphy (63)+ βOCCC (22)
27	743.13	40.76	737.94	54.23	769.58	53.74	ωHCCCbth (57)+ βCCCC (18)
26	731.11	65.03	729.93	71.85	761.79	69.61	ωHCCCphy (70)+ βOCCC (19)
25	721.03	11.24	717.89	1.94	752.84	4.31	τHCCCphy (41)+ βCCCC (11)+ βOCCC (26)
24	711.51	4.08	701.23	19.30	734.23	20.92	vSC (33)+ δCCCbth (30)

23	706.81	36.99	695.48	2.15	716.27	2.84	ω HCCCbth (47)+ τ CCCNbth (11)+ β CCCC (12)+ τ CCCCbth (11)
22	684.64	27.06	660.46	26.77	683.10	26.04	δ CCC (47)
21	654.92	1.92	647.54	1.09	669.72	0.99	δ CCC phy (67)
20	618.63	2.47	607.44	6.18	634.94	7.85	β CCCC (15)+ τ CCCCbth (46)
19	576.85	5.34	571.17	3.61	590.55	2.18	δ CCCphy (42)
18	555.61	0.42	548.08	0.63	569.17	0.62	τ CCCC phy (14)+ τ CCCCbth (42)
17	529.79	1.13	523.31	2.04	541.72	2.95	δ CCCCbth (43)
16	513.10	4.11	509.58	5.04	532.90	4.18	τ CCCC phy(52)+ τ CCCNbth (10)
15	503.58	0.29	493.65	0.09	508.71	0.03	ν SC (18)+ δ CCCCbth (44)
14	474.22	16.05	463.21	11.61	480.83	8.50	δ CCO (52)+ δ CCS (14)
13	450.66	2.00	446.01	3.79	463.10	5.01	τ CCCCphy (43)+
12	419.44	6.11	415.74	6.18	433.99	7.37	τ HCCCbth (13) τ CCCCbth (63)
11	388.61	26.89	380.17	3.91	390.58	2.30	δ CCS (28)+ τ HOCC phy(27)
10	381.01	66.81	356.37	86.58	338.92	52.32	δ CCS (14)+ τ HOCCphy (64)
9	314.62	3.08	317.59	3.33	330.63	37.57	τ CNCCbth (49)+ τ CNCC (10)
8	279.29	1.45	276.17	2.57	286.07	7.93	ν CC (15)+ δ CCN (39)
7	251.77	0.45	245.34	0.20	251.28	0.17	ν CC (11)+ δ CCCphy (12)+ δ CNC (17)
6	219.47	0.67	206.35	0.40	208.32	0.32	τ CCCCphy (31)
5	187.31	1.62	185.33	1.36	192.21	1.31	τ CNCCbth (72)
4	143.45	0.19	148.51	0.13	158.34	0.12	δ CCN (12)+ τ CCCC phy(33)+ τ CCCNbth (24)
3	97.32	1.42	84.79	1.44	83.41	1.66	δ CCN (66)
2	57.85	3.11	57.40	2.71	58.93	2.56	τ CNCC (69)
1	22.97	0.42	27.29	0.25	29.33	0.21	τ NCCC (92)

ν : élongation; α s : asymétrique, α s : symétrique δ : déformation angulaire dans le plan (cisaillement); ρ : déformation angulaire dans le plan (rotation) ; τ déformation angulaire hors le plan (torsion) ; ω déformation angulaire hors le plan (balancement) β : déformation hors du plan; bth : benzothiazol ; phy : phynile

Vibrations d'élongation des liaisons C=C

Généralement les vibrations d'élongation C=C dans les composés aromatiques se produisent dans la région 1600–1400 cm^{-1} ⁽⁷⁵⁾. Pour le composé NO₂- BTH, les vibrations d'élongation C-C sont calculées dans l'intervalle 1642.61 –1395.33 cm^{-1} .

Vibration de cycle benzothiazole

Dans le composé NO₂- BTH, l'analyse vibrationnelle de benzothiazole est faite principalement sur la base des vibrations C-H, C=C, C-N et C-S. Nos calculs théoriques prédisent la présence des vibrations d'élongation C=C qui apparaissent à l'intervalle 1632.94–1403.37 cm^{-1} . Selon la littérature, les vibrations d'élongations caractéristiques (ν C-H) dans les dérivés de benzothiazole sont attendues à apparaître dans la région 2900–3100 cm^{-1} . L'apparition de trois ou quatre pics est attendue dans cette région. L'élongation ν C-H est identifiée à (3134.76, 3126.84, 3117.26 et

⁷⁵ F. Chain, E. Romano, P. Leyton, C. Paipa, C. A. N. Catalan, M. A. Fortuna, S. A. Brandan, J. Mol. Struct. 1065-1066 (2014) 160–169.

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de Benzothiazole

3099.98) et (3132.68, 3125.96, 3116.86 et 3106.80) pour les molécules NO₂- BTH et OH- BTH respectivement avec des valeurs de PED supérieures à 89 %.

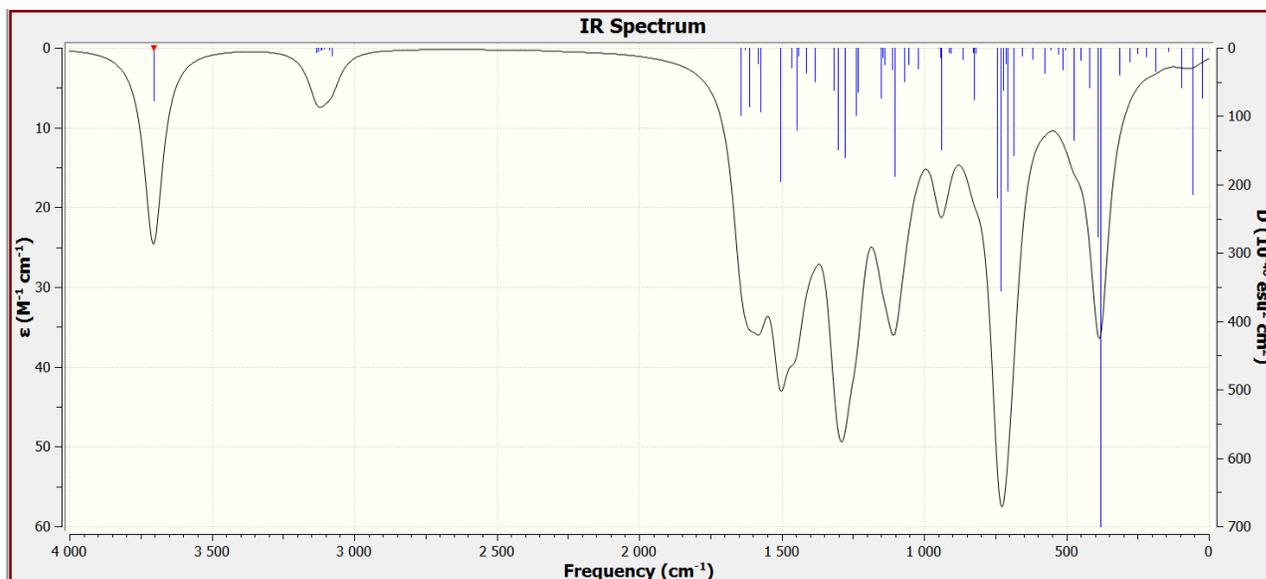


Figure III.9 Spectre infrarouge théorique de la molécule OH- BTH

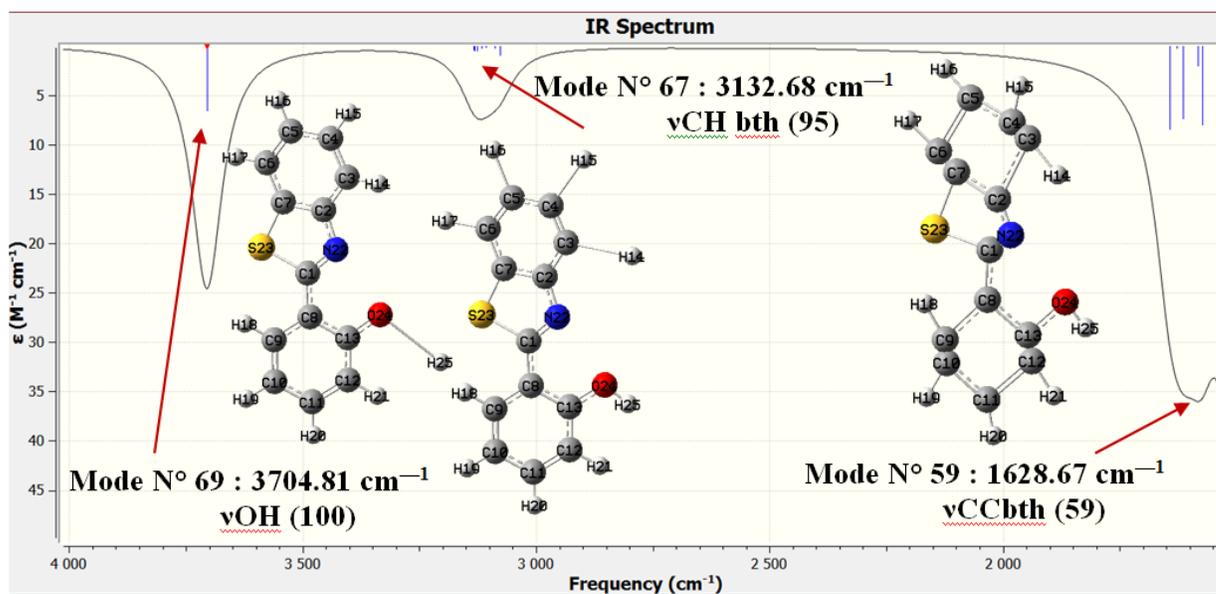


Figure III.10 Représentation de quelques modes théoriques de la molécule OH- BTH

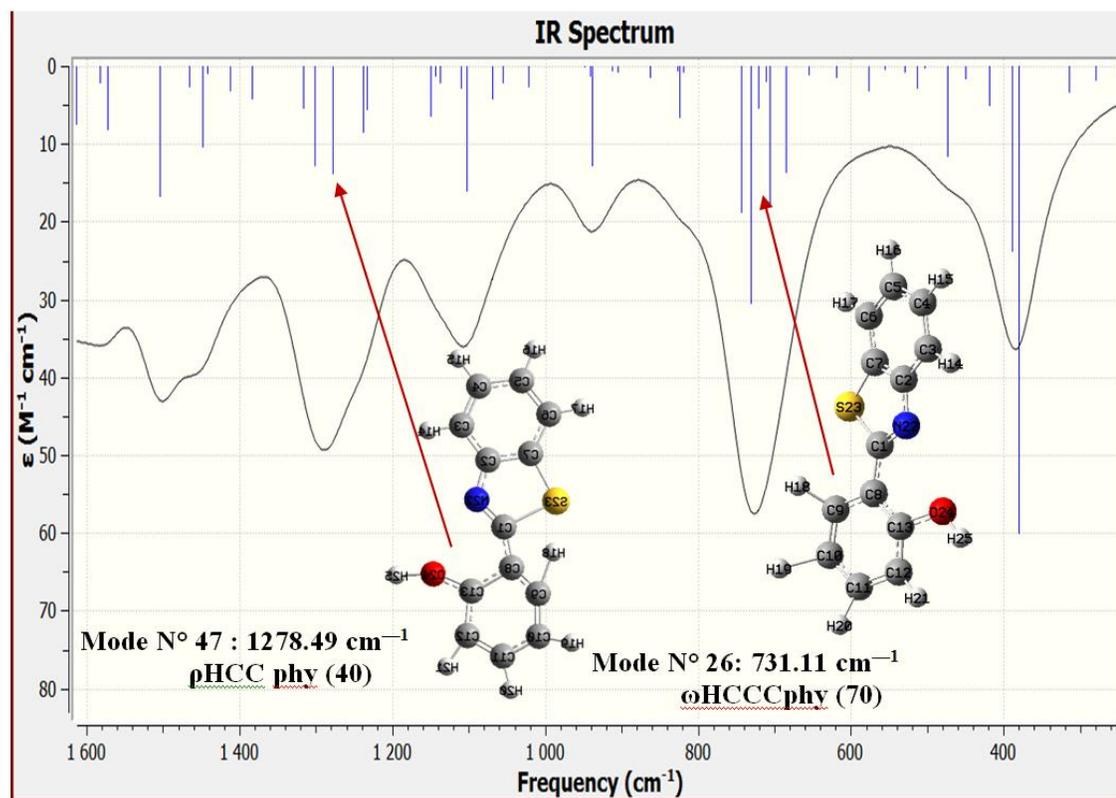


Figure III.11 Représentation de quelques modes théoriques de la molécule OH- BTH



CHAPITRE IV
Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole



IV.1 Propriétés électroniques moléculaires

Les propriétés intéressantes de cette molécule proviennent essentiellement de la présence des liaisons doubles conjuguées ainsi que de la délocalisation des électrons π le long de la chaîne.

Aussi, un effort considérable a été consacré à la compréhension des propriétés fondamentales de cette molécule. Théoriquement, il est difficile d'étudier les propriétés électroniques de ce système où le désordre structural joue un rôle majeur dans la détermination de leurs propriétés physiques.

IV.1.1 Orbitales moléculaires frontières (FMO)

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle crucial dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité moléculaire, ainsi que les propriétés électriques et optiques (⁷⁶). Les orbitales moléculaires les plus importantes sont l'orbitale moléculaire la plus haute occupée (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) qui peut intervenir dans une réaction en tant que donneur d'électrons, et l'orbitale moléculaire la plus basse vacante (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui, puisqu'elle est vide, peut recevoir des électrons. Conventionnellement, La HOMO représente la capacité de donner un électron tandis que la LUMO représente la capacité d'accepter un électron. L'écart entre ces deux orbitales donne le gap énergétique.

Nous avons présenté les valeurs des orbitales HOMO et LUMO et leur écart d'énergie (le gap (ΔE)) obtenu par la théorie de la fonctionnelle de la densité avec les fonctionnelles, BPV86, LSDA et B3LYP en utilisant la 6-311+G (d,p) représenté dans la figure IV.1 e. A partir de la structure optimisée des molécules en question, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires.

Tableau IV. 1

Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)

		EHOMO (eV)	ELUMO (eV)	ΔE (eV)
NO2-BTH	BPV86	-6.10632	-3.47679	2.62953
	LSDA	-6.70329	-4.05324	2.65005
	B3LYP	-6.7419	-2.66058	4.08132
OH-BTH	BPV86	-5.54985	-2.45349	3.09636
	LSDA	-6.09039	-3.0699	3.02049
	B3LYP	-6.22485	-1.64025	4.5846

⁷⁶ R. R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño, Garcia-Granda S. Spectrochim. Acta Part A, 121 268-275, (2014)

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

Les calculs indiquent que la molécule NO2-BTH contient 450 orbitales moléculaires, dont 66 orbitales sont occupées. L'énergie du niveau HOMO est de -6.10632 eV et l'énergie du niveau LUMO est de -3.47679. La valeur absolue du gap énergétique obtenue par la BPV86 qui est de l'ordre de 2.62953 eV est inférieure à celle obtenue par la LSDA et B3LYP qui vaut 2.65005 et 4.08132 eV respectivement. La faible valeur du gap énergétique obtenue permettra un écoulement facile des électrons. Par conséquent, ce gap facilite ainsi le transfert de charge intramoléculaire qui se produit dans la molécule à travers le trajet π -conjugué. Cette absorption électronique correspond à la transition de l'état fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée vers l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée. La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en vert. Ces orbitales moléculaires du composé NO2-BTH sont illustrées dans la figure IV.1. L'orbitale HOMO est localisé sur le cycle benzothiazole et sur le groupement nitro-phényle, tandis que l'orbitale LUMO est localisée sur le groupement nitro-phényle.

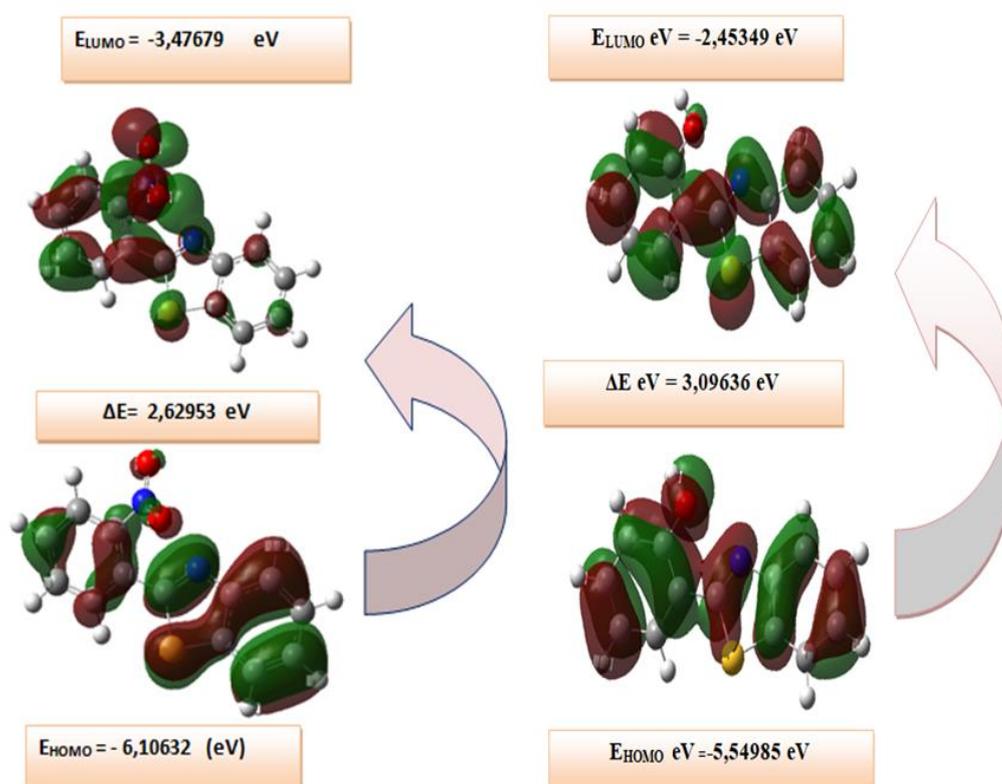


Figure IV. 1 les orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la Méthode DFT/ BPV86 6-311+ G (d,p) de la molécule NO2-BTH et OH-BTH

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

La structure moléculaire de OH-BTH contient 412 orbitales moléculaires dont 59 orbitales sont occupées. L'énergie du niveau HOMO est de -5,54985 eV et l'énergie du niveau LUMO est de -2,45349 eV. L'écart énergétique entre ces deux orbitales moléculaires est de 3,09636 eV. Ces résultats sont représentés dans la figure IV.1.

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte. Ces orbitales moléculaires du composé OH-BTH sont illustrées dans la figure IV.1. Comme le montre la figure IV.1, les deux orbitales sont sensiblement réparties sur le plan de la conjugaison. On remarque aussi que l'orbitale HOMO est fortement localisée sur toute la molécule tandis que l'orbitale LUMO est principalement délocalisée sur toute la molécule sauf le fragment OH. Les petites valeurs d'écart d'énergie indiquent que les deux molécules sont plus réactives et peuvent être très prometteuses pour les applications optiques non linéaires (NLO).

IV.1.2 Indices de réactivité globaux

Les énergies HOMO et LUMO sont utilisées pour déterminer descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD), tels que le potentiel d'ionisation (IP : L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion est l'énergie minimale à fournir pour 'soustraire' complètement un électron à cet atome (ou ion). C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux.), l'affinité électronique (EA : C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion), l'indice d'électrophile (ω), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ) et la dureté (η). Dans les approches de la théorie de l'orbitale moléculaire simple, l'énergie de HOMO ($EHOMO$) est liée à (IP) et l'énergie de LUMO ($ELUMO$) est liée à (EA) par le théorème de Koopmann avec ($IP = -EHOMO$ et $EA = -ELUMO$)^(77,78,79).

$$\chi = \frac{IP+EA}{2} = -\frac{[ELUMO+EHOMO]}{2} \quad (IV.1)$$

L'électronégativité (χ) C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion.

⁷⁷ R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 2 782. (1934)

⁷⁸ J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, J. Phys. Chem., A 111, 1358–1361. (2007)

⁷⁹ R.G. Pearson, J. Chem. Sci, 117 369–377. (2005)

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

L'électronégativité, exprimée en (eV), est définie comme l'écart entre l'énergie d'ionisation (IP) et l'affinité électronique (EA)

$$\mu = -\frac{IP+EA}{2} = -\chi \quad (IV.2)$$

Le potentiel chimique (μ) sert à déterminer le sens du transfert d'électrons lors d'une condensation entre deux molécules.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (IV.3)$$

L'indice global d'électrophile (ω), il s'agit d'une grandeur positive. Plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile.

$$\eta = \frac{IP-EA}{2} \quad (IV.4)$$

La dureté (η) donne une idée sur la durée relative d'une molécule à conserver les électrons dans son environnement.

$$S = \frac{1}{2\eta} \quad (IV.5)$$

La mollesse globale (S) d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule.

Remarque

Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas et / ou à une faible dureté chimique.

Tableau IV.2

Indices globaux de réactivité en (eV) des molécules étudiées, calculés par les trois fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p)

Paramètres	NO2-BTH			OH-BTH		
	BPV86	LSDA	B3LYP	BPV86	LSDA	B3LYP
Potentiel d'ionisation IP	6,1063	6,6193	6,7419	5,5499	6,0904	6,2249
Affinité électronique EA	3,4768	4,3270	2,6606	2,4535	3,0699	1,6403
Electronégativité χ	4,7916	4,8871	4,7012	4,0017	4,5801	3,9326
Potentiel chimique μ	-4,7916	-4,8871	-4,7012	-4,0017	-4,5801	-3,9326
Dureté chimique η	1,3148	1,1403	2,0407	1,5482	1,5102	2,2923
Mollesse chimique S	0,3803	0,4385	0,2450	0,3230	0,3311	0,2181
Indice d'électrophilicité ω	8,7312	10,4723	5,4153	5,1717	6,9451	3,3732

Selon les résultats du tableau IV.2, Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus la molécule est dure, donc stable et moins réactif. Les calculs théoriques effectués avec la méthode BPV86/6-311+G (d,p) montrent que la molécule qui nécessite une grande énergie

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

pour être ionisé est NO₂-BTH avec une énergie de 6,1063 eV. Par contre la forme moléculaire qui donne les électrons facilement (plus réactive) est OH-BTH avec une valeur de 5,5499 eV.

L'ordre décroissant des potentiels d'ionisation des molécules est les suivant :

$$IP_{(NO_2-BTH)} > IP_{(OH-BTH)}$$

L'ordre décroissant d'affinité électronique est :

$$EA_{(NO_2-BTH)} > EA_{(OH-BTH)}$$

Un bon électrophile est associé à un potentiel chimique très bas (électronégativité élevée) et à une faible dureté chimique. A partir des résultats la forme moléculaire qui a le potentiel le plus important est NO₂-BTH avec un potentiel de -4,7916 eV, donc elle est moins stable et plus réactive.

L'ordre du potentiel chimique des molécules est :

$$\mu_{(OH-BTH)} > \mu_{(NO_2-BTH)}$$

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, On observe que la molécule la plus résistante au transfert d'électrons est OH-BTH avec une valeur de 1,5482 eV

L'ordre de la dureté des molécules est :

$$\eta_{(OH-BTH)} > \eta_{(NO_2-BTH)}$$

IV.2. Propriétés optiques non linéaires

Les molécules organiques utilisées pour l'optique non linéaire contiennent généralement une combinaison donneur-accepteur connectée par un pont conjugué. Ce système d'électrons π délocalisés reliant les cycles aromatiques utilisés comme donneurs ou accepteurs, autorise un transfert de charges important entre les groupes à ses extrémités, et par conséquent des moments dipolaires élevés d'états fondamentaux et excités sont possibles. Les moments dipolaires conduisent encore à une hyperpolarisabilité élevée du deuxième ordre qui est la condition pour l'utilisation en ONL. Les molécules dipolaires « push-pull » représentent la première famille de molécules qui présentent de fortes propriétés optiques non linéaires (ONL). Ce sont en fait des molécules constituées d'un groupe électro-donneur (D) et d'un groupe électro-accepteur (A) reliés par un pont π -conjugué polarisable. La figure IV.2 présente le schéma classique des molécules push-pull avec des exemples de groupes (D, A) et de ponts conjugués. Les propriétés optiques non linéaires (ONL) de ce type de molécule sont caractérisées par un fort transfert de charges intramoléculaire (TCI) de faible énergie.

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole



Figure IV.2 Représentation schématique d'une molécule « push-pull »

Les équations complètes pour calculer la grandeur du moment dipolaire totale (μ_{tot}), la polarisabilité totale (α_{tot}) et le premier ordre de l'hyper polarisabilité (β_{tot}), en utilisant les composantes x, y, z du programme Gaussienne 09 sont les suivantes:

$$\mu_{\text{tot}} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (\text{IV.6})$$

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (\text{IV.7})$$

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{IV.8})$$

Où :

- $\beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}$
- $\beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{xxy} + \beta_{yzz}$
- $\beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{xxz} + \beta_{yzz}$

Cependant, les valeurs β et α sont exprimées en unités atomiques (a.u), de sorte qu'elles ont été converties en unités électroniques (esu).

- $\alpha : 1 \text{ a.u} = 0.1482 \times 10^{-24} \text{ esu}$
- $\beta : 1 \text{ a.u} = 8.6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$

Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité α_{tot} et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_{tot} . A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique. Le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité du premier ordre ont été calculés par les trois fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p). Les paramètres NLO sont regroupés dans les tableaux IV.3, IV.4 et IV.5. La valeur maximale du moment dipolaire a été obtenue avec la fonctionnelle LSDA pour les deux molécules.

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

Tableau IV.3

Valeurs de moments dipolaires (Debye) des deux molécules NO₂-BTH et OH-BTH obtenues par les trois fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p)

		μ_x	μ_y	μ_z	M (D)
NO ₂ - BTH	BPV86	-0.4194	-4.2867	-0.7198	4.3668
	LSDA	-0.3491	-4.3737	-0.6669	4.4380
	B3LYP	-0.5958	-4.4704	-0.7917	4.5789
OH-BTH	BPV86	-1.7377	0.0807	0.4935	1.8082
	LSDA	-1.8139	0.1684	0.3381	1.8528
	B3LYP	-1.6968	-0.0406	0.5568	1.7862

Pour la molécule NO₂- BTH, les valeurs du moment dipolaire moléculaire sont respectivement de 4.5789 (3 fois celle de l'urée $\mu = 1.3732$ Debye), 4.4380 et 4.3668 D obtenus par BPV86, LSDA et B3LYP. Les valeurs de polarisabilité moléculaire (α_{tot}) sont respectivement égales à 31.63×10^{-24} , 31.15×10^{-24} et 29.88×10^{-24} esu obtenus par les trois fonctionnelles niveaux BPV86, LSDA, et B3LYP. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité β_{tot} , calculées avec les trois fonctionnelles sont de 13.58×10^{-30} (36 fois celle de l'urée $\beta = 0.3728 \times 10^{-30}$ esu), 13.84×10^{-30} (37 fois celle de l'urée) et 7.90×10^{-30} esu (21 fois celle de l'urée), respectivement.

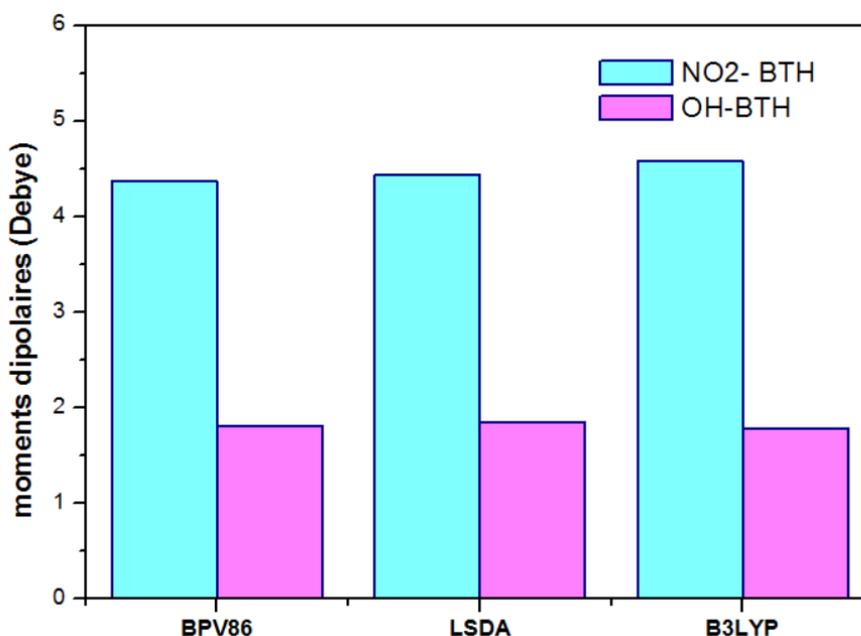


Figure IV.3 Variation du moment dipolaire des deux molécules NO₂-BTH et OH-BTH avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

Pour la molécule OH-BTH, les valeurs du moment dipolaire moléculaire sont respectivement de 1.8082, 2.2951 et 1.7862 D obtenus par BPV86, LSDA et B3LYP. Les valeurs de polarisabilité moléculaire (α_{tot}) sont respectivement égales à 30.32×10^{-24} , 30.10×10^{-24} et 28.58×10^{-24} esu obtenus par les trois fonctionnelles BPV86, LSDA, et B3LYP. Les valeurs de l'hyperpolarisabilité β_{tot} , calculées avec les trois fonctionnelles sont de 3.93×10^{-30} (10 fois celle de l'urée $\beta = 0.3728 \times 10^{-30}$ esu), 2.61×10^{-30} (11 fois celle de l'urée) et 32.74×10^{-30} esu (7 fois celle de l'urée), respectivement. L'urée est l'une des molécules prototypiques utilisées dans l'étude des propriétés NLO des systèmes moléculaires et elle a été utilisée comme une valeur seuil pour faire la comparaison. On peut conclure que, tous ces résultats prédisent que nos molécules pourraient être des candidats potentiels pour de futures recherches sur les propriétés optiques non linéaires.

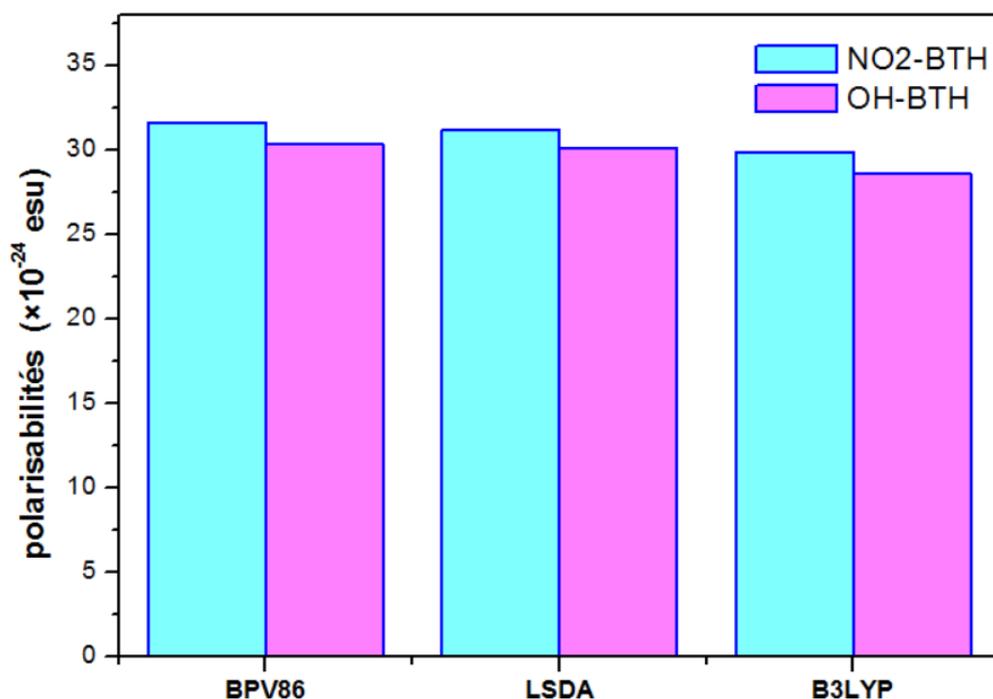


Figure IV.4 Variation de la polarisabilité des deux molécules NO2-BTH et OH-BTH avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

Tableau IV.4

Valeurs de polarisabilités ($\times 10^{-24}$ esu) des deux molécules NO2-BTH et OH-BTH obtenues par les trois fonctionnelles

		α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\alpha(\text{au})$	$\alpha(\text{esu})$
NO2-BTH	BPV86	322.86	19.89	198.82	9.39	-12.74	118.63	213.44	31.63
	LSDA	320.47	19.18	197.40	9.03	-11.65	112.69	210.19	31.15
	B3LYP	297.49	17.85	187.78	9.27	-13.68	119.55	201.61	29.88
OH-BTH	BPV86	326.54	9.68	184.68	0.61	-2.60	102.53	204.58	30.32
	LSDA	328.56	9.28	185.99	0.21	-1.50	94.75	203.10	30.10
	B3LYP	298.16	9.55	175.25	0.67	-3.13	105.04	192.82	28.58

Tableau IV.5

Valeurs de hyper-polarisabilités ($\times 10^{-30}$ esu) des deux molécules NO2-BTH et OH-BTH obtenues par les trois fonctionnelles

		β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	$\beta(\text{au})$	$\beta \times 10^{-30}$ (esu)	ΔE
NO2-BTH	BPV86	-1602.48	-89.76	28.13	-50.78	30.11	-3.35	44.77	15.66	-50.59	-13.85	1571.55	13.58	2.62953
	LSDA	-1627.39	-82.26	21.81	-46.98	35.11	-7.39	39.37	14.00	-48.11	-15.02	1602.53	13.84	2.65005
	B3LYP	-967.45	-76.32	48.12	-6.64	8.20	13.58	52.54	14.42	-37.25	-17.91	913.86	7.90	4.08132
OH-BTH	BPV86	-247.56	-131.20	-35.32	-157.09	-30.93	-5.99	-9.31	-9.16	-55.70	-16.18	454.75	3.93	3.09636
	LSDA	-338.10	-146.48	-39.23	-136.59	-15.85	-5.21	-0.32	-8.07	-52.11	-12.13	511.55	4.42	3.02049
	B3LYP	-51.43	-85.66	-43.89	-136.24	-25.09	-2.36	-18.62	-11.72	-51.63	-25.91	301.87	2.61	4.5846

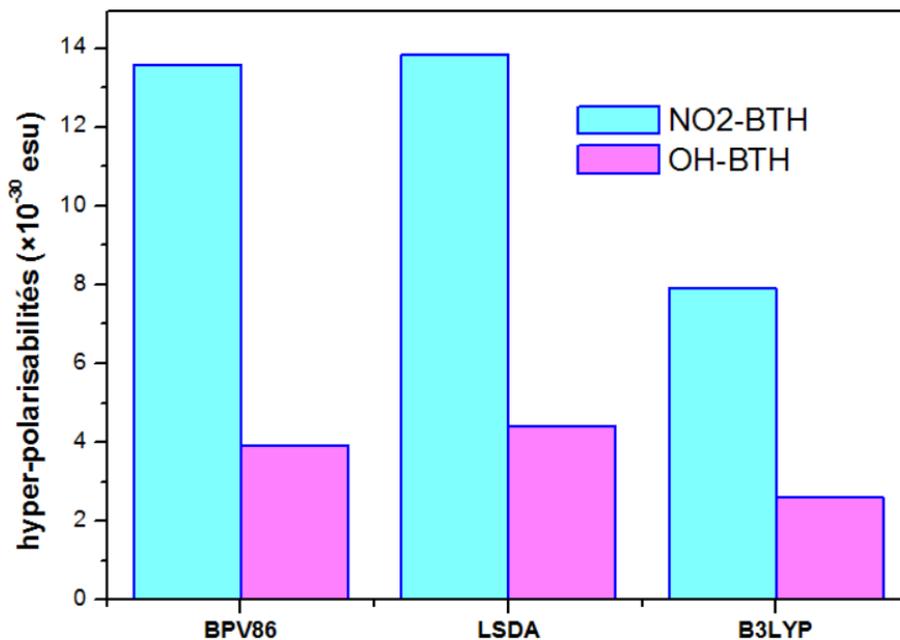


Figure IV.5 Variation de hyper-polarisabilités des deux molécules NO2-BTH et OH-BTH avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP

IV.3. Etude de la distribution de charge

Les charges atomiques contribuent à la caractérisation de comportement physicochimique des composés moléculaires organiques. Elles sont à l'origine de la création et même de la description de certaines propriétés des systèmes moléculaires (moment dipolaire, polarisabilité moléculaire, structure électronique...). Elles peuvent être utilisées dans la prédiction des sites réactionnels nucléophiles ou électrophiles favorisant les interactions intermoléculaires telles que les liaisons d'hydrogène dans les matériaux organiques (^{80, 81}). La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule.

⁸⁰ R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, SpectrochimicaActa Part A: Mol and Biomol Spectroscopy 146 , 261-272, (2015)

⁸¹ Z. Demircioglu, Ç. A. Kastas, O. Büyükgüngör, J. Mol.Struct1091 , 183-195, (2015)

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

Les charges atomiques de Mulliken des deux molécules NO₂-BTH et OH-BTH obtenus par les trois fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p) sont regroupées dans le Tableau IV.6. La distribution des charges atomiques de la structure moléculaire de NO₂-BTH et OH-BTH est représentée sur les figures IV.6 et IV.7, respectivement.

Tableau IV.6

Charges de Mulliken des deux molécules NO₂-BTH et OH-BTH obtenues par les trois fonctionnelles

Atomes	NO ₂ -BTH			Atomes	OH-BTH		
	BPV86	LSDA	B3LYP		BPV86	LSDA	B3LYP
C1	0.588	0.624	0.519	C1	0.277	0.682	0.287
C2	-1.705	-1.822	-1.542	C2	-1.633	-1.471	-1.386
C3	-0.923	-0.990	-0.834	C3	-1.186	-0.695	-0.995
C4	-0.217	-0.257	-0.171	C4	-0.207	-0.397	-0.170
C5	0.015	0.048	0.033	C5	-0.044	0.119	-0.016
C6	0.227	0.078	0.238	C6	0.525	-0.519	0.463
C7	2.154	2.253	1.873	C7	2.051	2.180	1.672
C8	2.247	2.370	2.039	C8	1.704	1.284	1.526
C9	-0.482	-0.494	-0.470	C9	-0.762	-0.560	-0.818
C10	-0.376	-0.383	-0.324	C10	-0.325	-0.187	-0.274
C11	-0.262	-0.290	-0.223	C11	-0.391	-0.454	-0.345
C12	-0.351	-0.466	-0.339	C12	0.146	0.218	0.078
C13	-2.009	-2.102	-1.757	C13	-1.120	-1.393	-0.882
H14	0.144	0.167	0.131	H14	0.139	0.160	0.127
H15	0.147	0.169	0.133	H15	0.142	0.164	0.128
H16	0.146	0.168	0.132	H16	0.142	0.163	0.128
H17	0.144	0.167	0.132	H17	0.140	0.163	0.128
H18	0.155	0.176	0.143	H18	0.148	0.166	0.135
H19	0.153	0.174	0.140	H19	0.140	0.160	0.127
H20	0.156	0.177	0.143	H20	0.144	0.166	0.131
H21	0.167	0.191	0.157	H21	0.118	0.137	0.107
S22	-0.495	-0.396	-0.411	N22	0.278	0.293	0.213
N23	0.367	0.442	0.295	S23	-0.547	-0.554	-0.435
N24	-0.088	-0.171	-0.073	O24	-0.123	-0.084	-0.180
O25	0.044	0.086	0.012	H25	0.246	0.259	0.252
O26	0.055	0.082	0.024				

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

Les valeurs des charges atomiques des structures moléculaires NO₂-BTH et OH-BTH calculées par les trois fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p) ont montré :

- ♣ Tous les atomes d'hydrogène associés à ces deux structures moléculaires sont chargés positivement.
- ♣ les deux atomes d'azote S22 et N24 ont des valeurs maximales de charge négative ce qui imposent des charges positives à tous les atomes de carbone liés à ces deux atomes très électronégatifs

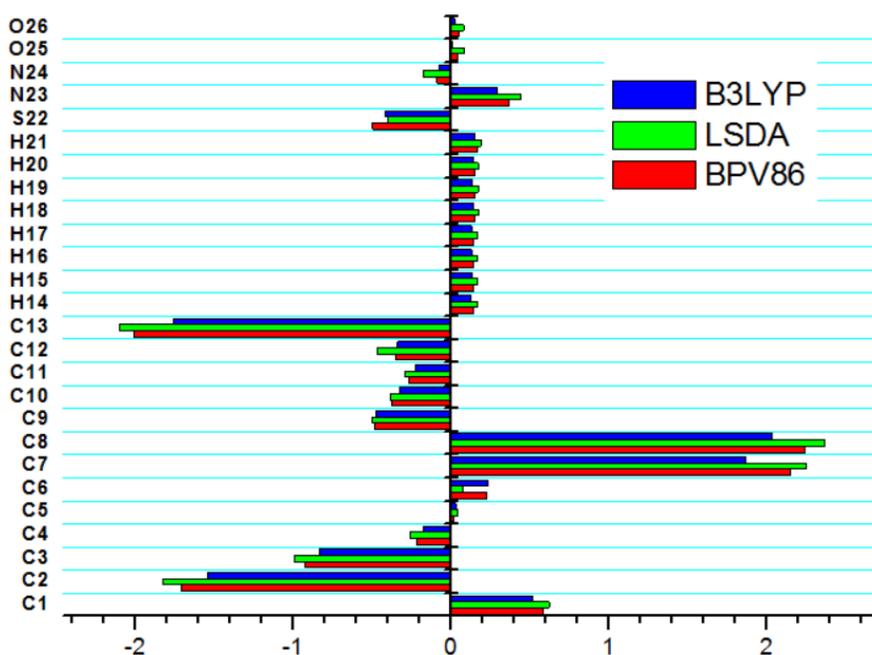


Figure IV.6 Représentation graphique des charges atomiques de la molécule NO₂-BTH calculées avec les trois fonctionnelles

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

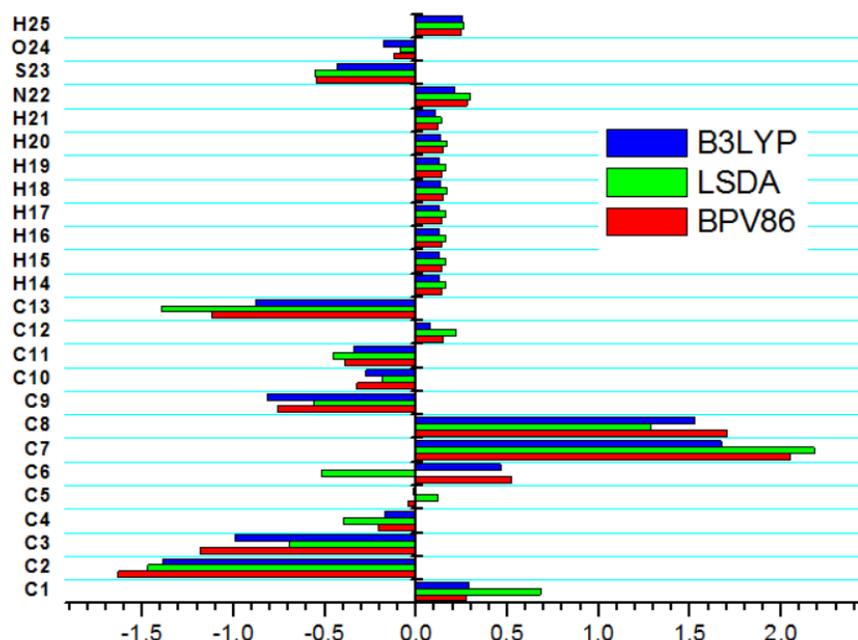


Figure IV.7 Représentation graphique des charges atomiques de la molécule OH-BTH calculées avec les trois fonctionnelles

- ♣ les atomes O24, et H25 possèdent les plus grandes charges négatives et positives de valeurs -0.123 et 0.246 respectivement pour les deux molécules. Ces résultats confirment l'existence d'une interaction de type C-O...H.
- ♣ la valeur de la charge positive maximale est obtenue pour l'atome C8 dû à la charge négative de l'azote N24.
- ♣ tous les atomes d'hydrogène ont des charges positives nettes de sorte que tous les atomes de carbone liés à ces atomes électropositifs présentent des charges négatives.

IV.4. Potentiel électrostatique

Une façon courante pour visualiser la distribution de charge dans une molécule est de cartographier le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions ou de la distribution du potentiel électrostatique de surface (ESP) ou du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) à trois dimensions. Le MEP est très important et plus largement utilisés. Son importance réside dans le fait qu'il présente simultanément la taille moléculaire, la forme ainsi que les régions de potentiel électrostatique positif, négatif et neutre en termes de graduation de couleur. Cette propriété physique est très utile dans l'étude de la structure moléculaire. En général, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Le rouge représente les régions les plus négatives (potentiel électrostatique négatif correspond à une attraction du proton par la densité des électrons dans la molécule) , le vert et le jaune montrent les régions les moins électrostatiques et le bleu indique les régions les plus positives (potentiel électrostatique positif correspond à la répulsion du proton par les noyaux atomiques dans les régions où la densité électronique est faible) du potentiel électrostatique et le vert représente la région du potentiel zéro. Les graphiques (3D) MEP de la dérivés de benzothiazole obtenus avec la géométrie optimisée par le niveau de calcul BPV86 /6-311+G (d, p) sont illustrés sur la figure IV.8 et la figure IV.9. L'analyse de la carte du potentiel électrostatique de la molécule NO₂-BTH montre que:

Les régions moléculaires polarisées négativement sont schématisées en rouge et en jaune. Ces deux couleurs ont été localisées dans l'espace entourant les atomes d'oxygène du groupement nitro (O₂₅ et O₂₆). Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Ces parties sont donc des sites électrophiles. En outre, le potentiel électrostatique est un concept très utile dans la compréhension des sites pour l'attaque électrophile et nucléophile ainsi que les interactions de liaison hydrogène. Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène. Elles

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Elles sont donc des sites nucléophiles. Les cartes MEP montrent que les sites potentiels moins négatifs sont situés sur les atomes d'azote (N23) .

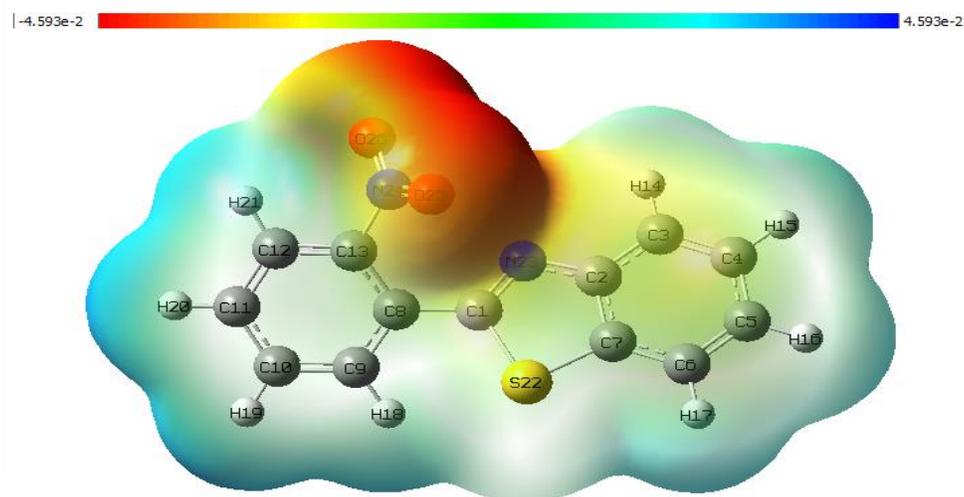


Figure IV.8 Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule NO2-BTH

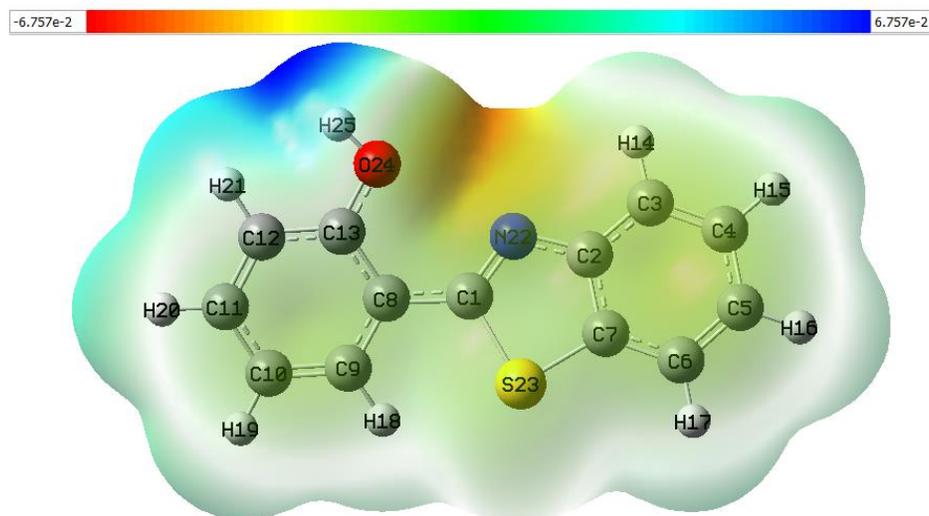


Figure IV.9 Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule OH-BTH

CHAPITRE IV Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de Benzothiazole

Concernant la géométrie moléculaire d'OH-BTH. Le rouge est apparu dans les régions les plus électronégatives ou il y a un maxima de densité électronique. Ceci est associé à l'atome d'oxygène (O1). Ces régions sont caractérisées par les plus faibles valeurs de potentiel électrostatique où la densité électronique est majoritaire. Ces parties sont donc des sites électrophiles. Les régions moléculaires polarisées positivement sont schématisées en bleu. Ces régions sont localisées sur les atomes d'hydrogène. Elles sont caractérisées par les valeurs les plus élevées de potentiel électrostatique où la densité électronique est minoritaire. Elles sont donc des sites nucléophiles. Les cartes MEP montrent que les sites potentiels moins négatifs sont situés sur les atomes d'azote (N22). Ces sites donnent des informations sur les régions à partir desquelles le composé peut avoir des interactions intermoléculaires. La figure IV.9 confirme l'existence d'une interaction de type C-O...H25.



Conclusion Générale



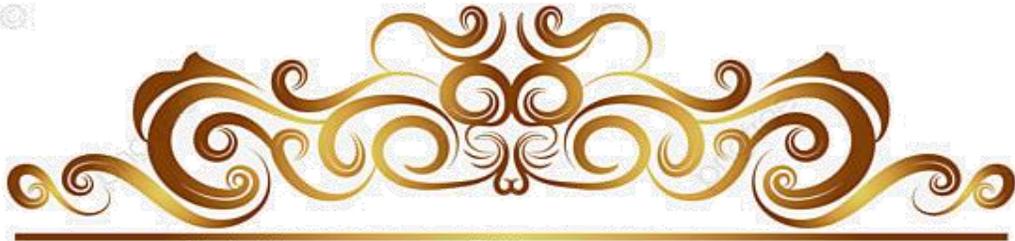
Conclusion Générale

Nous avons effectué une étude théorique détaillée en utilisant les méthodes de chimie quantique afin de déterminer les propriétés structurales et Vibrationnelles des deux composés organiques hétérocycliques de la famille des benzothiazole , NO₂-BTH et OH-BTH . Les calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les trois fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p) implémentées dans le programme Gaussian 09. Les fréquences de vibration sont étudiés en utilisant la méthode de DFT avec la base 6-311+G (d, p). Chaque fréquence de vibration est attribuée sur la base de la distribution d'énergie potentielle (PED).

L'analyse computationnelle nous a permis de spécifier les propriétés électroniques des structures benzothiazoles. A cet effet, les niveaux d'énergie HOMO – LUMO, le gap énergétique, les indices de réactivité globaux, le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité , les charges de Mulliken, le potentiel électrostatique ont été calculés. Ces calculs étant effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p).

La théorie de la fonctionnelle BPV86 donne des résultats précis par rapport aux autres fonctionnelles DFT et reste la méthode la plus appropriée pour ce type de paramètres. Par conséquent, ces résultats montrent que ces composés présentent une délocalisation électronique importante et ils peuvent avoir des applications diverses en relation avec le transfert d'électrons.

Ces simulations numériques permettent néanmoins d'obtenir des informations fiables sur le rôle de la structure géométrique, et de la nature des substituant sur les propriétés ONL. Elles constituent un outil précieux pour prédire l'évolution des caractéristiques moléculaires, et permettent ainsi d'optimiser le choix des molécules, avant de les synthétiser. Il pourrait être intéressant de synthétiser les composés ayant la plus grande valeur de β et la plus petite valeur de l'écart énergétique.



Bibliographies



Bibliographies

- [1] Z. Wang, X. Shi, J. Wang et al., *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 21(4) ; 1097–1101; (2011).
- [2] R. M. Kumbhare, T. Dadmal, U. Kosurkar, V. Sridhar, and J. V. Rao, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 22(1), 453–455, (2012).
- [3] S. Saeed, N. Rashid, P. G. Jones, M. Ali, and R. Hussain, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (4) 1323–1331, (2010).
- [4] Berbouche Dalila, thèse de doctorat, Université Med Khider Biskra, (2014).
- [5] C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. , Phys*, 23, 69 (1951)
- [6] W. Heisenberg, *Z., Physik* 43, 172 (1927).
- [7] S. Vijayakumar, S. Murugavel, R. Selvakumar and M. Bakthadoss , *Acta Cryst E*68, o2362, . (2012).
- [8] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et all Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)
- [9] Born, D; Oppenheimer, J.R. *Ann. Phys. Rev.* 84, 457, (1927)
- [10] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc*, (1928), 24, 89.
- [11] V. Fock, *Z. Phys.*, 61, 126, (1930)
- [12] J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l’usage des chimistes*, Inter-Editions/Editions du CNRS: Paris, (1989)
- [13] G. Berthier, *J. Chem Phys.*, , 51, 363, (1954)
- [14] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, ,22, 571, (1954)
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev. B* 136. 864 (1969)
- [16] J.C. Slater. , *Phys. Rev.* 81, 385–390, (1951)
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn *Inhomogeneous Electron Gas* *Phys.Rev.B*13684 , (1994)
- [18] W.Kohn L.J. Sham, *phys.Rev.*140, B1133 (1965)
- [19] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989)
- [20] M. Levy, *Phys. Rev. A* 26, 1200 (1982)
- [21] E. H. Lieb in *Density Functional Methods in Physics*, edited by R. M. Dreizler and J. da Providencia, Plenum, New York, (1985)
- [22] L.H. T HOMAS. , *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542, (1927)
- [23] R.O. J ONES, O. G UNNARSSON, *Rev. Mod. Phys.* 61, 689–746, (1989)
- [24] L.J. Sham et W. Kohn. , *Phys. Rev.* 145, 561–567, (1966)
- [25] Christofer J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry* 2nd ed, Wiley (2004).
- [26] Tran, F., & Blaha, P., *Physical Review B*, 83(23), 235118, (2011)
- [27] D.M. C EPERLEY, B.J. A LDER, . *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566–569, (1980)
- [28] S.J. VOSKO, L.W ILK, M. N USAIR. , *Can. J. Phys.* 581200-1211 ,(1980)

Bibliographies

- [29] J.P. P ERDEW, Y. WANG. , Phys. Rev. B 45, 13244–13249. (1992)
- [30] J.C. Slater, Quantum Theory of Matter, 2nd edition. McGraw-Hill. (1964).
- [31] E.Wigner, Phys. Rev. 46, 1002, (1934)
- [32] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, J. Phys. C : Solid St. Phys. 4, (1971) 2064.
- [33] U. Von Barth et L. Hedin, J Phys. C 5, 1629. (1972)
- [34] S.H. Vosko, et L.Wilk, Phys. Rev. B 22, 3812. (1980)
- [35] J.P. P ERDEW, A. Z UNGER. Phys. Rev. B 23, 5048 (1981)
- [36] J. P. Perdew and K. Burke, Int. J. Quantum Chem. 57. 309 (1996)
- [37] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. A. J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, Phys. Rev. Lett. 97. 223002 (2006).
- [38] D. Becke The Journal of Chemical Physics, 84. 4524 (1986).
- [39] S. Moroni, D. M. Ceperley et G. Senatore. Physical Review Letters. 75. 689 (1995).
- [40] M. Ropo, K. Kokko, and L. Vitos, Phys. Rev. B. 77. 195445 (2008)
- [41] L. Vitos, B. Johansson, J. Kollár, and H. L. Skriver, Phys. Rev. B. 62. 10046 (2000)
- [42] R. Armiento and A. E. Mattsson, Phys. Rev. B. 72. 085108 (2005)
- [43] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102. 226401 (2009)
- [44] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. 99. 246403 (2007)
- [45] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124. 221101 (2006)
- [46] A. D. Becke and M. R. Roussel, Phys. Rev. A 39 , 3761 (1989)
- [47] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B. 83. 195134 (2011)
- [48] M. A.L. Marques, J. Vidal, M. J. T. Oliveira, L. Reining, and S. Botti, Phys. Rev. B 83, 035119 (2011)
- [49] W. Al-Sawai, H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray, Y. Xia, S.-Y. Xu, M. Z. Hasan, and A. Bansil, Phys. Rev. B 82, 125208 (2010)
- [50] W. Feng, D. Xiao, Y. Zhang, and Y. Yao, Phys. Rev. B 82. 235121 (2010)
- [51] W. Feng, D. Xiao, J. Ding, and Y. Yao, Phys. Rev. Lett. 106. 016402 (2011)
- [52] S. D. Guo and B.-G. Liu, Europhys. Lett. 93. 47006 (2011)
- [53] D. J. Singh, Phys. Rev. B. 82. 155145 (2010)
- [54] Y. S. Kim, M. Marsman, G. Kresse, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B. 82, 205212 (2010).
- [55] A. F. Lima, S. A. S. Farias, and M. V. Lalic, J. Appl. Phys. 110. 083705 (2011)
- [56] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785, (1988)
- [57] Abdul Rouf , Cihangir Tanyeli, European Journal of Medicinal Chemistry, 97, 911-927, (2015)

Bibliographies

- [58] Masao Yoshida, , Ichiro Hayakawa, Noriyuki Hayashi , Toshinori Agatsuma , Youko Oda , Fumie Tanzawa , Shiho Iwasaki · Kumiko Koyama , Hidehiko Furukawa , Shinichi Kurakata , Yuichi Sugano , *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 14, 15 , 3328-3332, (2005)
- [59] Kiran Singh, Indubala, Ramesh Kataria, *Chemical Physics* , 538, 110873, (2020)
- [60] Benková, Z., Černušák, I. & Zahradník, P. *Struct Chem* 17, 287–300 (2006)
- [61] N. Benhalima, A. Djedouani, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, E. Elandaloussi, *J. Modelling and Simulation*, 14 3-11, (2018)
- [62] R. Rahmani, A. Djafri, J. C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F. Hamzaoui, *Acta Cristal E*, 72 155–157, (2016)
- [63] A. E. Frisch, A. B. Nielsen, A. J. Holder, *Gauss view*, Gaussian Inc., Pittsburg, USA (2003)
- [64] E.B. Wilson, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Courier Dover Publications, (1955).
- [65] É. Biémont, *Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale*, De Boeck Supérieur, (2008)
- [66] A. CHEDIN; Z. CIHLA, *Cahiers de Physique*. 21 , 129 (1966)
- [67] M. Dalibart, *Spectroscopie Dans l'infrarouge*, Ed. Techniques Ingénieur, (2000)
- [68] Céline Daher, *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie. Paris, (2012).
- [69] Emil Biémont. *Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale*. De Boeck Université. Bruxelles, (2008)
- [70] M.H. Jamróz, *Vibrational Energie Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations*, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros*, 114 (2013) 220-230.
- [71] O. Tamer, D. Avci, Y. Atalay , *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. Part B Spectrochim, Acta* 136 644-650, (2015)
- [72] M. Rafilovich, J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc*, 128 12185–12191, (2006)
- [73] Ö. Tamer, B. S. Arslan, D. Avci, M. Nebioğlu, Y. Atalay, B. Çoşut, *J. Mol. Struct*, 1106 89–97, (2016)
- [74] T. Polat, F. Bulut, I. Arican, F. Kandemirli, G. Yildirim, *J. Mol. Struct.* 1101189–211, (2015)
- [75] F. Chain, E. Romano, P. Leyton, C. Paipa, C. A. N. Catalan, M. A. Fortuna, S. A. Brandan, *J. Mol. Struct.* 1065-1066 (2014) 160–169
- [76] R. R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño , Garcia-GrandaS. *Spectrochim. Acta Part A*, 121 268-275, (2014)
- [77] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phy.* 2, 782. (1934)
- [78] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, *J. Phys. Chem., A* 111, 1358–1361. (2007)
- [79] R.G. Pearson, *J. Chem. Sci*, 117, 369 –377. (2005)

Bibliographies

- [80] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, *SpectrochimicaActa Part A: Mol and Biomol Spectroscopy* 146 , 261-272, (2015)
- [81] Z. Demircioglu, Ç. A. Kastas, O. Büyükgüngör, *J. Mol.Struct*1091 , 183–195, (2015)

Résumé

Ce travail porte sur une étude théorique de dérivés de benzothiazole, Les calculs théoriques ont été réalisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/ BPV86), (DFT/ LSDA) et (DFT/ B3LYP) avec les bases 6-311+G (d, p). Les résultats de calcul réalisés par (DFT) avec la Fonction BPV86 et la base 6-311+G (d,p) conduit à des résultats similaires dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience. Les calculs de spectroscopie IR ont permis d'attribuer des fréquences aux différents modes de vibration de la molécule. Cette étude a été réalisée pour plusieurs propriétés telles que les propriétés électroniques et les propriétés optiquement non-linéaires. Celles-ci ont été calculées en utilisant les méthodes DFT avec les Fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP. Le moment dipolaire électrique μ , la polarisabilité α et l'hyperpolarisabilité β , la charge Mulliken, potentielle électrostatique ont été calculés en utilisant la méthode DFT. Les calculs d'HOMO, LUMO et ΔE montrent clairement la relation inverse de l'écart HOMO-LUMO avec l'hyperpolarisabilité.

Mots clés : DFT, benzothiazole, ONL, HOMO, LUMO

Abstract

This work relates to a theoretical study of benzothiazole derivatives, The theoretical calculations were carried out using the density functional theory (DFT / BPV86), (DFT / LSDA) and (DFT / B3LYP) with bases 6-311+G (d, p). The calculation results carried out by (DFT) with the BPV86 function and the bases 6-311+G (d, p) leads to similar results in the angles and lengths of connection compared to the experiment. The IR spectroscopy calculations made it possible to assign frequencies to the different modes of vibration of the molecule. This study was carried out for several properties such as electronic properties and optically non-linear properties. These were calculated using the DFT methods with the Functional BPV86, LSDA and B3LYP. The electric dipole moment μ , the polarizability α and the hyperpolarizability β , the Mulliken charge, electrostatic potential were calculated using the DFT method. The HOMO, LUMO and ΔE calculations clearly show the inverse relationship of the HOMO-LUMO deviation with hyperpolarizability.

Key words: DFT, benzothiazole, ONL, HOMO, LUMO

ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة نظرية لمشتقات البنزوثيازول، تم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT / BPV86) و (DFT / LSDA) و (DFT / B3LYP) مع القاعدة 6-311+G (d, p). نتائج الحساب التي أجرتها (DFT) مع وظيفة BPV86 و القاعدة 6-311+G (d, p) يؤدي إلى نتائج مماثلة في الزوايا وأطوال الاتصال فيما يتعلق بالتجربة. جعلت حسابات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء من الممكن تعيين الترددات لمختلف طرق اهتزاز الجزيء. أجريت هذه الدراسة لعدة خصائص مثل الخصائص الإلكترونية والخصائص غير الخطية ضوئياً، وقد تم حسابها باستخدام طرق DFT الوظيفية مع التتابع BPV86 ، LSDA ، B3LYP و القاعدة 6-311+G (d, p). تم حساب عزم ثنائي القطب الكهربائي μ ، الاستقطاب α وفرط الاستقطاب β ، شحنة مولكن، الجهد الكهروستاتيكي باستخدام DFT. تظهر حسابات HOMO و LUMO و ΔE بوضوح العلاقة العكسية بين ΔE و فرط الاستقطاب.

الكلمات المفتاحية : البنزوثيازول , DFT , ONL, HOMO, LUMO

