

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 : rayonnement**

Par

✓ **Tahir fatima zohra**

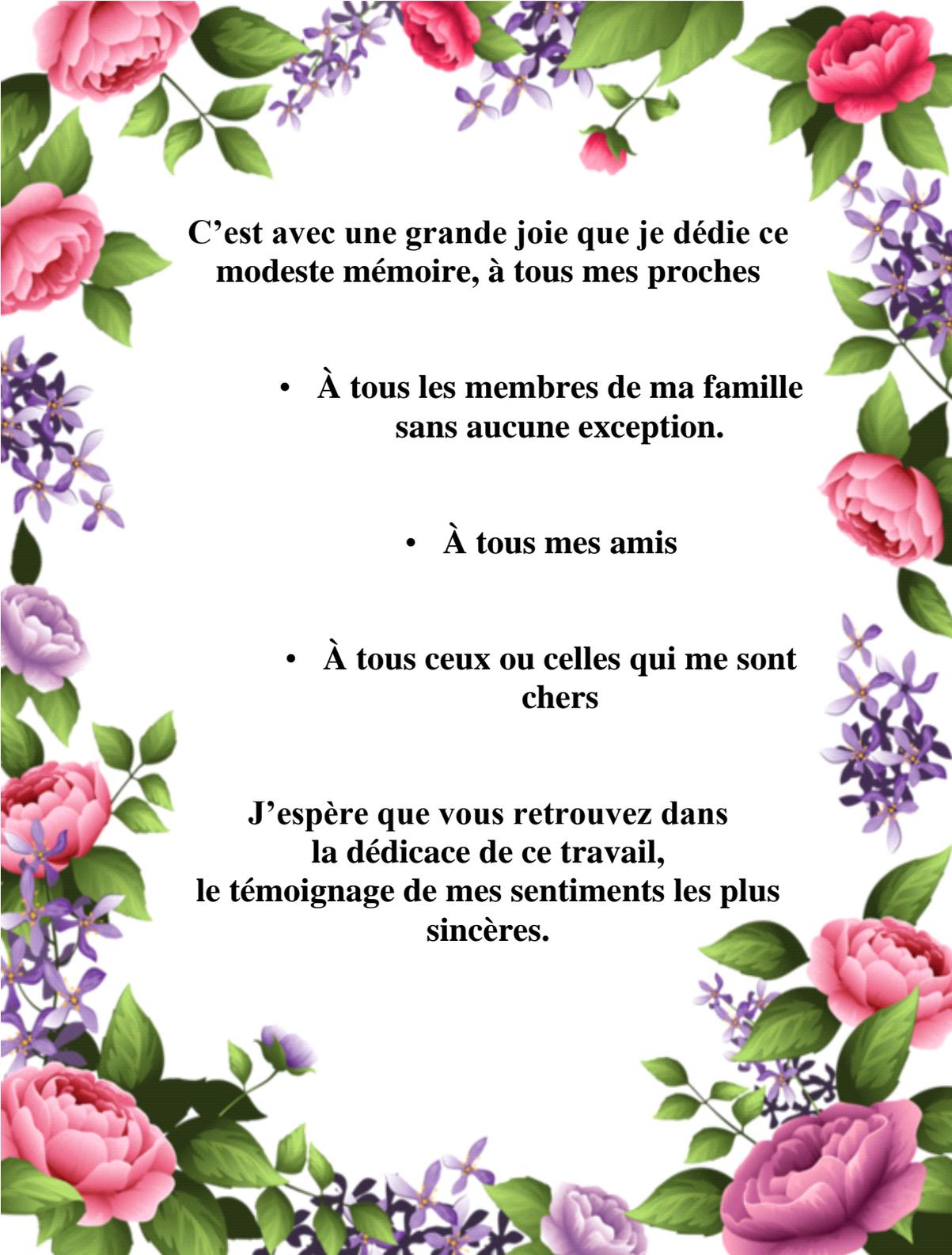
Sur le thème

**Étude théorique par la méthode DFT des propriétés structurale,
vibrationnelle, électronique et optique non linéaire de dérivés de
L'indole**

Soutenu le : 07/ 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 Mokhtaria	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

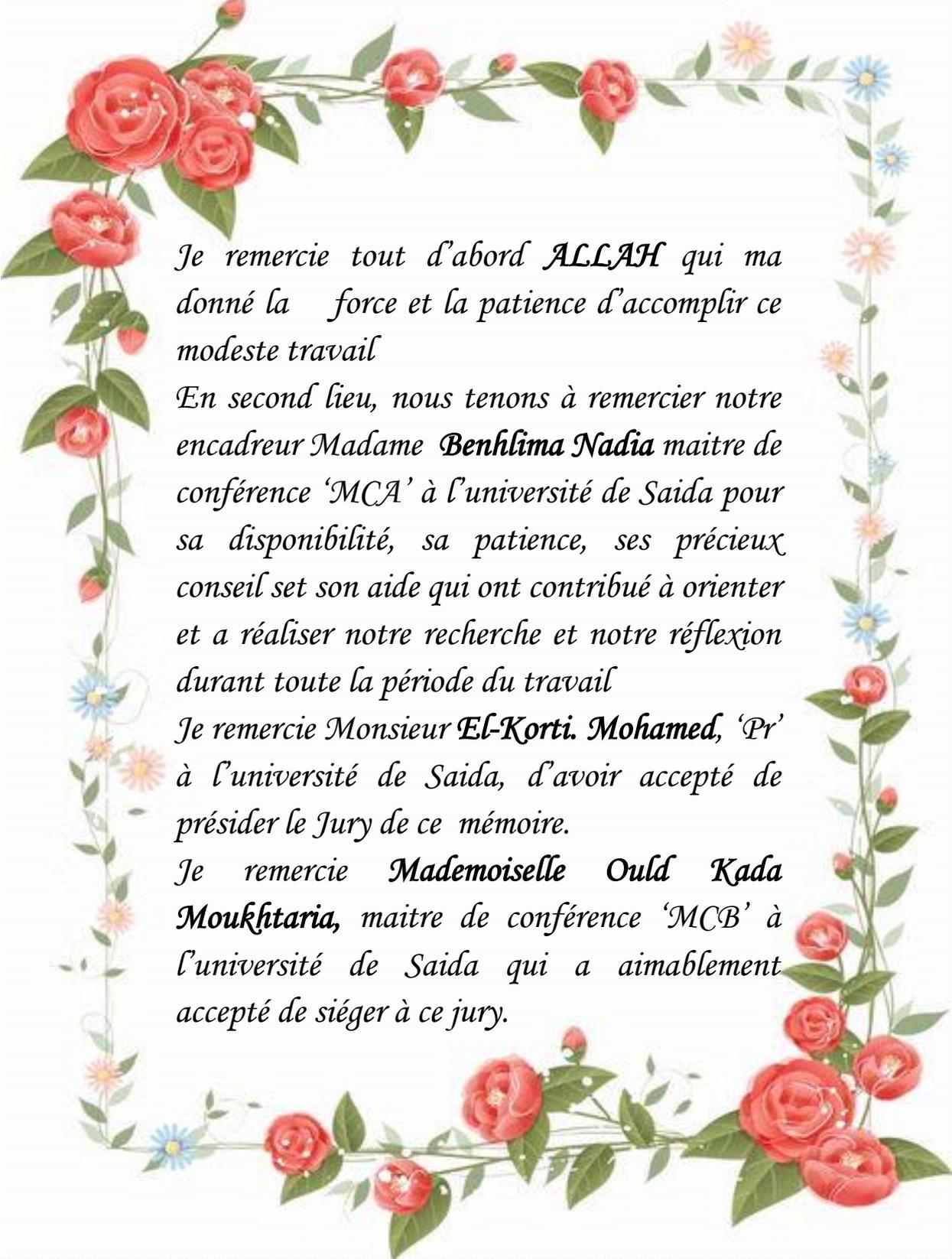
Année Universitaire 2020 – 2021



**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.**



*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 **Benhlina Nadia** maitre 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.*

*Je remercie **Mademoiselle Ould Kada Moukhtaria**, maitre de conférence 'MCB' à l'université de Saida qui a aimablement accepté de siéger à ce jury.*

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>	05
<i>I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer (adiabatique)</i>	07
<i>I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)</i>	07
<i>I.2.4. Approximation Hartree-Fock</i>	09
<i>I.2.5. Fonction de Base</i>	09
<i>I.2.6. Formulation de la Corrélation Electronique</i>	11
<i>I.2.6.1. Corrélation courte-portée/dynamique</i>	11
<i>I.2.6.2. Corrélation longue-portée/non dynamique</i>	12
<i>I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</i>	13
<i>I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i>	15
<i>I.3.3. Solutions d'équation de Kohn-Sham</i>	17
<i>I.3.4. Fonctionnelle d'échange et corrélation</i>	18
<i>I.3.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)</i>	18
<i>I.3.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)</i>	19
<i>I.3.4.3. Fonctionnelles hybrides</i>	20
<i>I.3.5. Base 6-311+G (d,p)</i>	20
<i>I.4. Succès et limites de la DFT</i>	21
<i>Chapitre II : Etude des propriétés géométriques de dérivés de l'indole</i>	
<i>II.1. Dérivés de l'indole</i>	22
<i>II.2. Etude des propriétés géométriques de dérivés de l'indole</i>	23
<i>II.2.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT</i>	23
<i>II.2.2. Analyse des données géométriques</i>	24
<i>Chapitre III : Analyse vibrationnelle des dérivés de L'indole</i>	
<i>III.1. Aspects théoriques de la spectroscopie de vibration dans l'infrarouge</i>	32
<i>III.1.1. Spectroscopie infrarouge</i>	32
<i>III.1.2. Principes et mise en œuvre</i>	32
<i>III.2. Vibration dans les molécules poly-atomiques</i>	34

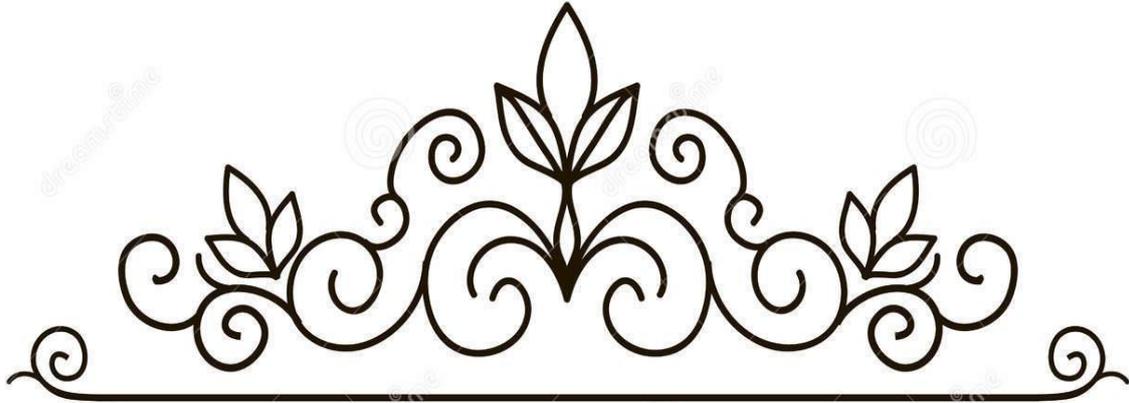
<i>III.3. Modes de vibrations moléculaires</i>	34
<i>III.3 .1. Vibration de valence</i>	34
<i>III.3 .2. Vibration angulaire</i>	35
<i>III.3.3 Influence de divers facteurs sur les fréquences de vibration</i>	36
<i>III.3.4. Différentes zones du spectre en infrarouge</i>	37
<i>III.4. Calcul analytique des spectres IR</i>	37
<i>III.5. Caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge</i>	38
<i>III.5.1. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé IA-Cl</i>	38
<i>III.5.2. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé IA- OCH₃</i>	42
<i>III.5.3. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé IA-H</i>	46
<i>Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de L'indole</i>	
<i>IV.1 Propriétés électroniques moléculaires</i>	49
<i>IV.1.1 Orbitales moléculaires frontières (FMO)</i>	49
<i>IV.1.2 Indices de réactivité globaux</i>	51
<i>IV.2. Propriétés optiques non linéaires</i>	54
<i>IV.3. Etude de la distribution de charge</i>	58
<i>IV.4. Potentiel électrostatique</i>	61
<i>Conclusion générale</i>	63
<i>Bibliographies</i>	64

Liste des Figures

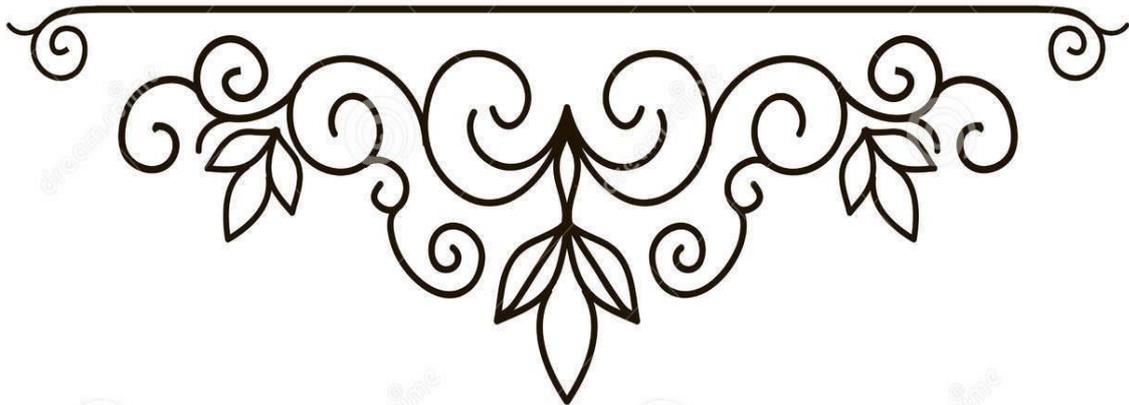
Figure I.1 Organigramme d'un calcul auto cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique	18
Figure II.2 Numérotation des atomes des molécules IA-Cl, IA-OCH ₃ et IA-H	25
Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	33
Figure III.2 Vibration d'élongation symétrique et asymétrique	35
Figure III.3 Vibration angulaire dans le plan	35
Figure III.4 Vibration angulaire hors du plan	36
Figure III.5 Différentes zones du spectre infrarouge	37
Figure III.6 Spectre IR calculé par la fonctionnelle LSDA de la molécule IA-Cl	39
Figure III.7 Représentation de quelques modes de vibrations de la molécule IA-Cl	42
Figure III.8 Spectre IR calculé par la fonctionnelle LSDA de la molécule IA-OCH ₃	44
Figure III.9 Représentation de quelques modes de vibrations de la molécule IA-OCH ₃	45
Figure III.10 Spectre IR calculé par la fonctionnelle LSDA de la molécule IA-H	48
Figure III.11 Représentation de quelques modes de vibrations de la molécule IA-H	48
Figure IV.1 Orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la méthode DFT de la molécule IA-Cl	50
Figure IV.2 Orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la méthode DFT de la molécule IA-OCH ₃	51
Figure IV.3 Orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la méthode DFT de la molécule IA-H	51
Figure IV.4 Représentation schématique d'une molécule « push-pull »	54
Figure IV.5 Variation du moment dipolaire avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP	56
Figure IV.6 Variation du polarisabilités avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP	56
Figure IV.7 Variation de hyper-polarisabilités avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP	58
Figure IV.8 Représentation graphique des charges atomiques de la molécule IA-Cl calculées avec les trois fonctionnelles	60
Figure IV.9 Représentation graphique des charges atomiques de la molécule IA-OCH ₃ calculées avec les trois fonctionnelles	60
Figure IV.10 Représentation graphique des charges atomiques de la molécule IA-H calculées avec les trois fonctionnelles	61
Figure IV.11 Potentiel électrostatique moléculaire des molécules IA-Cl, IA-OCH ₃ et IA-H	62

Liste des Tableaux

Tableau II.1 Longueurs de liaisons (\AA) calculés aux niveaux $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base $6-311+G(d,p)$ et expérimentales (DRX) de la molécule $IA-Cl$	25
Tableau II.2 Angles de valences ($^\circ$) calculés aux niveaux $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base $6-311+G(d,p)$ et expérimentales (DRX) de la molécule $IA-Cl$	26
Tableau II.3 Angles de torsion (\AA) calculés aux niveaux $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base $6-311+G(d,p)$ et expérimentales (DRX) de la molécule $IA-Cl$	27
Tableau II.4 Longueurs de liaisons (\AA) calculés aux niveaux $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base $6-311+G(d,p)$ et expérimentales (DRX) de la molécule $IA-OCH_3$	28
Tableau II.5 Angles de valences ($^\circ$) calculés aux niveaux $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base $6-311+G(d,p)$ et expérimentales (DRX) de la molécule $IA-OCH_3$	29
Tableau II.6 Longueurs de liaisons (\AA) calculés aux niveaux $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base $6-311+G(d,p)$ de la molécule $IA-H$	30
Tableau II.8 Angles de torsion (\AA) calculés aux niveaux $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base $6-311+G(d,p)$ de la molécule $IA-H$	31
Tableau III.1 Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé $IA-Cl$	40
Tableau III.2 Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé $IA-OCH_3$	43
Tableau III.3 Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé $IA-H$	46
Tableau IV. 1 Energies des HOMO-LUMO de la molécule en (eV)	50
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 $6-311+G(d,p)$	53
Tableau IV.3 Valeurs de moments dipolaires (Debye) obtenues par les trois fonctionnelles $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base de calcul $6-311+G(d,p)$	55
Tableau IV.4 Valeurs de polarisabilités ($\times 10^{-23}$ esu) obtenues par les trois fonctionnelles $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base de calcul $6-311+G(d,p)$	57
Tableau IV.5 Valeurs de Hyperpolarisabilités $\beta_{tot} \times 10^{-30}$ (esu) obtenues par les trois fonctionnelles $LSDA$, $BPV86$ et $B3LYP$ avec la base de calcul $6-311+G(d,p)$	57
Tableau IV.6 Charges de Mulliken de dérivés de l'indole obtenues par les trois fonctionnelles	59



Introduction Générale



Introduction Générale

Ces dernières années, les composés hétérocycliques contenant un noyau indole ont été largement investis dans plusieurs travaux de recherche. Les indoles constituent une famille importante de composés hétérocycliques dont le squelette caractéristique est rencontré dans un grand nombre de produits naturels et de molécules biologiquement actives ^(1,2).

Les dérivés d'indole sont des molécules à transfert de charges qui trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'optoélectronique, le photovoltaïque ^(3,4) et le domaine de l'activité pharmacologique, biologique et industriel. Des recherches sur ce type de composés ont montré qu'ils peuvent avoir des applications dans le domaine de l'optique non linéaire ⁽⁵⁾.

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 ^(6,7).

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéresserons à l'optimisation de la structure de dérivés de l'indole 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.

¹ W.E. Kreighbaum; W.L. Matier; R.D. Dennis; J.L. Minielli; D. Deitchman; J.L. Perhach; W.T. Comer, *Journal of Medicinal Chemistry*. 23 (1980) 285

² A-R. Farghaly; N. Haider; D-H. Lee, *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 49 (2012) 799

³ Venkat Swamy Puli, Mahesh Subburu, Bhongiri Yadagiri, Anuj Tripathi, K.R.S. Prasad, Anindita Chatterjee, Someshwar Pola, Prabhakar Chetti, *Journal of Molecular Structure*, 1229, (2021), 129491

⁴ Ergin Keles, Mohamed Yahya, Ebru Aktan, Burcu Aydiner, Nurgül Seferoglu, Alberto Barsella, Zeynel Seferoglu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 402, (2020), 112818

⁵ Nesimi Uludag, Goncagül Serdaroglu, *Journal of Molecular Structure* 1155, (2018), 548-560

⁶ C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* (1951); 23 :69

⁷ W. Heisenberg, *Z.* (1927); *Physik* 43, 172

Introduction Générale

Pour compléter cette 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 trois composés organiques hétérocycliques de la famille indoles de formules chimiques $C_{10}H_7ClN_2$ (2-(4-Chloro-1H-indol-3-yl)acetonitrile) (⁸), $C_{11}H_{10}N_2O$ (2-(4-Methoxy-1H-indol-3-yl)acetonitrile) (⁹), et $C_{10}H_8N_2$ (indole-3-acetonitrile) et d'acronymes **IA-Cl**, **IA-OCH₃** et **IA-H**, 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 (¹⁰), 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 de l'indole, 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 trois molécules **IA-Cl**, **IA-OCH₃** et **IA-H**. 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.

⁸ Mei-Ling Pan, Xiang Li and Yang-Hui Luo, Acta Cryst. (2012). E68, o203

⁹ Yong-Hong Lu, Mei-Ling Pan and Yang-Hui Luo, Acta Cryst. (2012). E68, o143

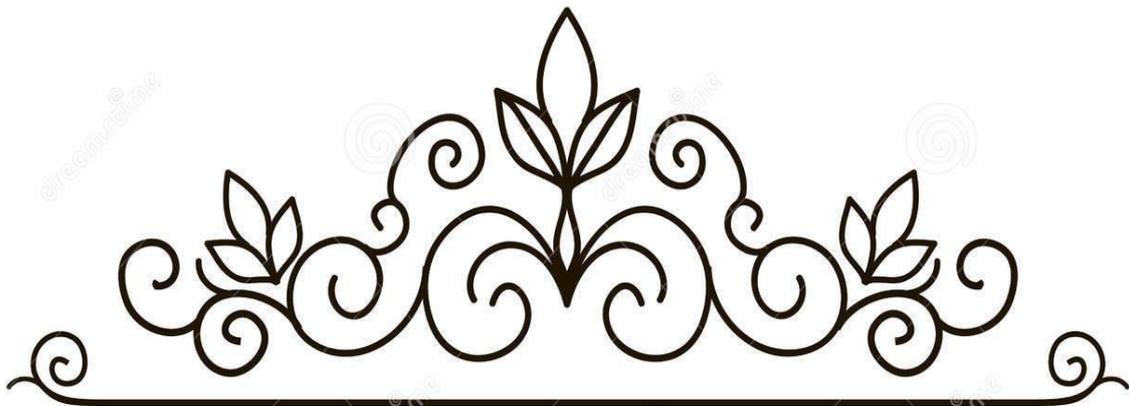
¹⁰ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et all Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)

Introduction Générale

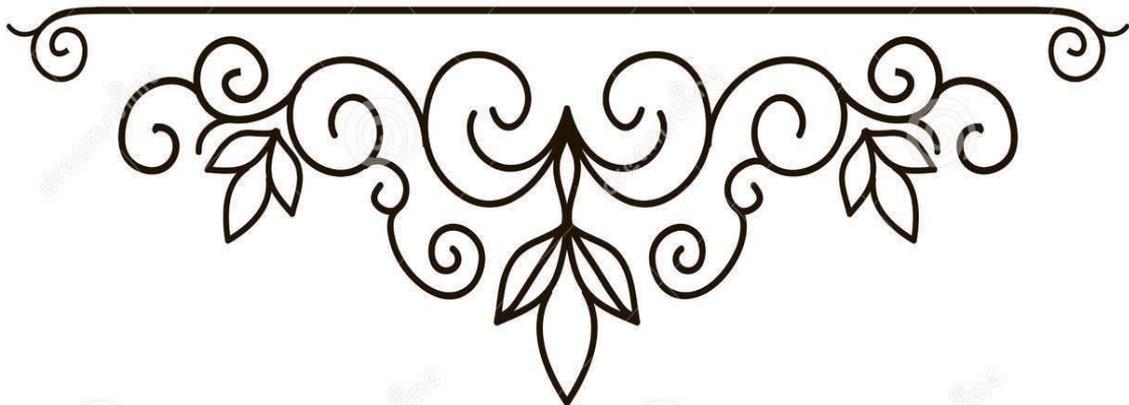
Dans le troisième chapitre, nous avons commencé par clarifier quelques notions théoriques sur la spectroscopie IR puis les différentes modes de vibrations des composés étudiés obtenues par la méthode de DFT.

Dans la quatrième chapitre, nous décrivons les propriétés moléculaires obtenus par calcul théorique tels que les orbitales moléculaires frontières ainsi que le gap énergétique, indices de réactivité globaux, le moment dipolaire, les propriétés ONL, charges de Mulliken, le potentiel électrostatique 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

Avec le début du vingtième siècle, les lois de la mécanique classique mise en œuvre par Isaac Newton ne permettent plus de décrire le comportement de petites particules ⁽¹¹⁾, telles que les électrons et les noyaux. La mécanique quantique est apparue, elle permet de calculer et de comprendre les propriétés physiques, chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Il existe trois grandes familles de modèles théoriques :

Méthodes quantiques

La chimie quantique applique les principes de la mécanique quantique aux systèmes moléculaires pour tenter de résoudre l'équation de Schrödinger. En effet, le comportement électronique et nucléaire des molécules, étant responsable des propriétés chimiques, peut être décrit de façon réaliste à partir de cette équation. Différentes méthodes de résolution ont alors été développées. En particulier, le développement grandissant des moyens informatiques ont permis le développement de ces méthodes. Nous distinguons trois approches ⁽¹²⁾ :

- ❖ Les méthodes *ab initio* : elles visent à la résolution de l'équation électronique de Schrödinger pour déterminer la fonction d'onde approchée du système étudié;
- ❖ La 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'électron détermine toutes les propriétés de ce système ;

Méthodes semi-empiriques

Sont des techniques de résolution de l'équation de Schrödinger de systèmes à plusieurs électrons. Contrairement aux méthodes *ab initio*, les méthodes semi-empiriques utilisent des données ajustées sur des résultats expérimentaux afin de simplifier les calculs ⁽¹³⁾.

Méthodes de mécanique moléculaire

La mécanique moléculaire correspond à l'utilisation de la mécanique newtonienne pour modéliser des systèmes moléculaires. Les approches de la mécanique moléculaire sont souvent appliquées pour l'amélioration des structures moléculaires, les simulations de dynamique moléculaire et les simulations par la méthode de Monte-Carlo.

¹¹ G. Náray-Szabó, I. Berente, Journal of Molecular Structure (Theochem), Computer Modeling of Enzyme Reaction, P637-644, 2003

¹² Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, 1998

¹³ J. L. Rivail, Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes, CNRS Editions, Paris, 1999.

Chapitre I : Concepts théoriques

Typiquement, les modèles de mécanique moléculaire consistent en des atomes sphériques reliés par des ressorts qui représentent les liaisons. Les forces internes considérées dans la structure modélisée sont décrites en utilisant de simples fonctions mathématiques. La loi de Hooke est généralement employée pour décrire les interactions de liaison. Les atomes peuvent être traités comme des sphères dures non-élastiques ou ils peuvent interagir selon le potentiel de Lennard-Jones.

I.2.Approches ab-initio

Les méthodes ab initio cherchent à prédire les propriétés des matériaux, par la résolution des équations de la mécanique quantique, sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. C'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides.

I.2.1.Equation de Schrödinger

Le premier postulat de la mécanique quantique stipule que l'état et toutes les propriétés observables d'un système quantique; atome, molécule, ensembles de molécules, macromolécules ou solides sont en principe déterminés par sa fonction d'onde Ψ , En général cette fonction d'onde d'épand de l'espace et du temps, $\psi(\mathbf{r}, t)$. Le physicien autrichien E. Schrödinger posé l'équation qui donne l'évolution de $\psi(\mathbf{r}, t)$, connue sous le nom d'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{I.1})$$

où :

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05475 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$,
- ∇^2 est le laplacien,
- m la masse de la particule,
- $V(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle de la particule au point \mathbf{r} .

Dans le cas stationnaire, l'expression de la fonction d'onde devient indépendante du temps, et l'équation se simplifie en :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{I.2})$$

Chapitre I : Concepts théoriques

où : E est l'énergie de la particule.

La mécanique quantique s'appuie sur une approche mathématique rigoureuse basée sur

L'équation de Schrödinger ⁽¹⁴⁾ :

$$\mathbf{H}(\psi) = E(\psi) \quad (\text{I.3})$$

Où Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et contient toute information du système.

E : l'énergie totale du système.

H : est l'opérateur hamiltonien contient tous les termes énergétiques du système.

Cette équation ne peut pas se résoudre pour des systèmes moléculaires, y compris les plus simples, et approximations sont adaptées.

La première approximation en chimie quantique est de considérer l'équation de Schrödinger non relativiste indépendante du temps, et pour un système de « N » noyaux et « n » électrons.

L'hamiltonien s'écrit en unités atomiques.

$$H_t = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{I.4})$$

$$H = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{M_I}}_{T_N} - \underbrace{\sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_I}{R_{iI}}}_{V_{e-N}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{e-e}} + \underbrace{\sum_{I=1}^{N-1} \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}}}_{V_{N-N}} \quad (\text{I.5})$$

- ❖ T_e : Energie cinétique des électrons.
- ❖ T_N : Energie cinétique des noyaux.
- ❖ V_{e-N} : Energie d'attraction des électrons par les noyaux.
- ❖ V_{N-N} : Energie de répulsion entre les noyaux.
- ❖ V_{e-e} : Energie de répulsion entre les électrons.

Avec :

- ❖ M_I : La masse du noyau.
- ❖ Z : Le nombre atomique.
- ❖ ∇ : L'opérateur de Laplace.

La résolution exacte de cette équation conduit à des calculs encore inenvisageables, à cause des interactions entre les électrons, qu'elle ne peut être résolue exactement que dans rares cas

¹⁴E. Schrödinger, Ann.physik, 79, 361, 1926.

par exemples l'atome d'hydrogène, et les ions hydrogènoïdes. Cette complexité oblige à chercher des approximations de Born- Oppenheimer.

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 $\frac{M_n}{m_e} \approx 1800$.

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 (\mathbf{R}) et d'une autre fonction d'onde décrivant les électrons (\mathbf{r})

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \varphi_{\mathbf{r}}(\mathbf{R}) \quad (\text{I.6})$$

Cela signifie que les électrons seront traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couples ($i \neq j$) 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 ⁽¹⁵⁾ :

$$\mathbf{H} = H_e + V_{n-n} \quad (\text{I.7})$$

Avec

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (\text{I.8})$$

H_e : L'hamiltonien des électrons

Donc l'équation de Schrödinger des électrons est :

$$H_e \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = [T_e + V_{ee} + V_{ne}] \Psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (\text{I.9})$$

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

I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation Hartree ⁽¹⁶⁾ 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 :

¹⁵ Born, D; Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. 84, 457, (1927)

¹⁶ D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, (1928), 24, 89.

Chapitre I : Concepts théoriques

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \cdot \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{I.10})$$

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-1é**)

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

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I.11})$$

Où

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.12})$$

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^{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.

$$V_i(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \iiint \frac{\rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I.13})$$

La densité d'électrons dans (I.13) est donnée par :

$$\rho_i \rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i}^N |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.14})$$

Somme étendue aux N_e états occupés. Substituant (I.12, I.13, I.14) dans (I.11)

Obtient l'équation de Hartree mono électronique

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i(\mathbf{r}) + \left(\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \iiint \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right) \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

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 $\rho(\mathbf{r})$.

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i}^N |\Psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.16})$$

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 ⁽¹⁷⁾ 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 ⁽¹⁸⁾. 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.

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \Psi_N(r_N) \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.17})$$

: 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 contraignant les spins orbitales appariées de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, **UHF** (pour « Unrestricted Hartree-Fock ») ⁽¹⁹⁾ 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. Fonction de Base

Après avoir présenté sur le choix de la méthode pour le calcul de la fonction d'onde, il convient à présent de parler du choix de la base, qui va elle aussi conditionner la qualité du résultat des calculs. Les calculs de chimie quantique sont réalisés majoritairement dans

¹⁷ V. Fock, Z. Phys., 61, 126, (1930)

¹⁸ J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Inter-Editions/Editions du CNRS: Paris, (1989).

¹⁹ J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys., 22, 571, (1954)

Chapitre I : Concepts théoriques

l'approximation **LCAO** (Linear Combinaison of Atomic Orbitals). Les orbitales moléculaires (**OM**) sont alors traitées comme des combinaisons linéaire d'orbitale atomiques (**OA**) :

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^n C_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (\text{I.18})$$

Où n est le nombre d'**OA**, Φ_{μ} la μ^{eme} **OA** et Ψ_i la i^{eme} **OM**. Les coefficients $C_{\mu i}$ sont relatifs au poids de chaque **OA** dans chaque **OM**. Historiquement, les premières **OA** avoir été utilisées étaient de type Slater (Slater Type Orbitals (**STO**) en anglais). Celles-ci prennent alors la forme suivante :

$$\Phi_i(\zeta, n, l, m, r, \theta, \Phi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \Phi) \quad (\text{I.19})$$

où r , θ et Φ représentent les coordonnées sphériques, N est le coefficient de normalisation, ζ est appelé "exposant" et Y_{lm} est le moment angulaire de l'orbitale (**s**, **p**, **d**,...). n , l et m représentent les trois nombres quantiques (respectivement nombre principal, moment angulaire et moment magnétique). Ce type de base reste très peu usité au vu de la difficulté que celles-ci engendrent lors du calcul des intégrales bi-électroniques, difficultés du à la présence du terme en $e^{-\zeta r}$. Afin de résoudre ce problème, Boys ⁽²⁰⁾ démontra que des orbitales de type Slater pouvaient être approximées par une combinaison linéaires d'orbitales de type gaussienne (Gaussian Type Orbitals (GTO)) de forme :

$$g(\alpha, l, m, n, x, y, z) = N r^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \quad (\text{I.20})$$

En effet, bien que comportant toujours un terme exponentiel, le fait que celui-ci soit en r^2 simplifie grandement le calcul des intégrales bi-électroniques, du fait que sa dérive soit nulle pour $r = 0$. Ces gaussiennes sont alors qualifiées de primitives. Dans le cadre du calcul moléculaire, ces primitives sont alors contractées, c'est à dire que sont réalisées des combinaisons de gaussiennes. Le choix le plus simple réside alors en ne considérer qu'une seule contraction pour chaque **OA**. Une telle base est alors qualifiée de minimale ou **simple- ζ** . Cependant, ces bases possèdent beaucoup de défauts, notamment leur incapacité à décrire correctement la polarisation du nuage électronique lors de la formation de liaison. On peut alors utiliser des bases de qualité double voir **triple- ζ** ou chaque **OA** est à présent représentée respectivement par **2** ou **3** contractions de gaussiennes. Cela permet alors une meilleure flexibilité radiale de la base ce qui permet à la fonction d'onde de mieux s'adapter au système étudié. Ces bases peuvent être aussi augmentées par des orbitales de polarisation et des orbitales diffuses (permettant un meilleur traitement du système), celles-ci n'étant généralement pas peuplées à l'état fondamental.

²⁰ S. Boys, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 1950, 200(1063), 542-554.

Parmi l'ensemble des bases existantes, on peut citer deux grandes familles :

- les bases dites "split valence" ou l'on utilise plus de contractions pour décrire les **OA** de valences, celles-ci étant les plus importantes car elles participent à la liaison chimique et sont susceptibles d'être réactives.
- les bases "corrélation consistant" introduites par Dunning en 1989. Celles-ci ont alors l'avantage d'avoir été paramétrées sur la base de calcul faisant intervenir la corrélation électronique. Elles sont donc particulièrement bien adaptées aux méthodes corrélées (**post-HF**).

Cependant, l'utilisation de telles bases restent en général assez lourdes d'utilisation, particulièrement dans le cas où les molécules étudiées possèdent des atomes lourds (possédant de nombreux électrons de cœur).

I.2.6. Formulation de la Corrélation Electronique

L'approximation Hartree-Fock consiste à remplacer le terme d'interaction inter-électronique de l'équation de Schrödinger par une interaction de champ moyen. Dans ce cadre, un électron est soumis au champ de répulsion moyen créé par les autres électrons. L'utilisation de la méthode Hartree-Fock avec une base de fonctions suffisamment importante permet de récupérer **99%** de l'énergie. Néanmoins, les **1%** restants sont souvent cruciaux pour décrire les phénomènes chimiques, comme par exemple la formation de liaisons. La différence d'énergie entre l'énergie exacte non-relativiste et l'énergie Hartree-Fock est l'énergie de corrélation électronique ⁽²¹⁾.

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (\text{I.21})$$

Généralement, la corrélation peut être séparée en deux types : la corrélation courte-portée et la corrélation longue-portée, même si la frontière entre les deux reste vague.

I.2.6.1. Corrélation courte-portée/dynamique

La fonction d'onde électronique d'un système physique doit satisfaire l'équation de Schrödinger :

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (\text{I.22})$$

Si on considère un atome d'hélium, le Hamiltonien s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (\text{I.23})$$

²¹ P. O. Löwdin, Phys. Rev. (1955), 97, 1474.

On constate que lorsque r_{12} tend vers zéro, il y a un paradoxe. En effet, la partie de gauche de l'équation (I.22) semble devenir infinie (à cause de la singularité créée par le terme en $1/r_{12}$), alors que la partie de droite reste raisonnable. L'énergie $H\Psi/\Psi$ ne peut pas avoir de singularité car elle est constante. Il doit donc y avoir à gauche de l'équation (I.22) un terme supplémentaire qui annule la singularité de la composante en $1/r_{12}$ au voisinage de $r_{12} = 0$. La transformation de l'équation (I.23) dans le référentiel du centre de masse, et le développement de la fonction d'onde en série de Taylor permet d'établir la condition suivante :

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial r_{12}} \right|_{r_{12}=0} = \frac{\Psi}{2} \Big|_{r_{12}=0} \quad (\text{I.24})$$

C'est la condition du cusp électronique (^{22,23}) (ou trou de Coulomb), qui montre que quel que soit la direction dans laquelle on se déplace aux alentours de $r_{12} = 0$, la fonction d'onde croît linéairement. Une étude du comportement de la fonction d'onde Hartree-Fock pour l'atome d'hélium au voisinage de $r_{12} = 0$ montre que la condition énoncée équation (I.24) n'est pas respectée (^{24,25}).

De la même manière qu'il existe un trou de Coulomb pour les électrons présentant des spins opposés, il existe un trou de Fermi pour les électrons de spins parallèles. Par contre, la méthode Hartree-Fock permet de prendre en compte une grande partie de la corrélation apportée par cette condition de répulsion par le biais du principe de Pauli, qui stipule que deux électrons possédant les mêmes nombres quantiques ne peuvent se trouver dans la même spin-orbitale. La corrélation électronique est ainsi plus importante pour les électrons de spins opposés. La corrélation courte-portée est récupérée par les méthodes de type Interaction de Configuration (IC), et est aussi appelée corrélation dynamique. Dans les systèmes où la corrélation dynamique est importante, Hartree-Fock va généralement surestimer les longueurs de liaisons.

I.2.6.2. Corrélation longue-portée/non dynamique

La corrélation longue-portée est importante pour les molécules où l'état fondamental est décrit par plusieurs déterminants de Slater possédant de large coefficients. Pour la plupart des systèmes dans leurs états fondamentaux près de la géométrie d'équilibre, la corrélation dynamique prime. Par contre, pour des molécules dans des états excités, ou proches de la dissociation, la corrélation non dynamique est prédominante. Toutes les méthodes qui

²² E. Fermi, Rend. Lincei, 1928, 7, 342–346.

²³ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136(3B), 864–871.

²⁴ W. Kohn, L. Sham, et al., Phys. Rev, 1965, 140(4A), A1133–A1138

²⁵ P. Dirac In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 1930,26.

s'appuient sur un état obtenu après un calcul Hartree-Fock ne sont ainsi pas valables pour traiter la corrélation longue-portée (**CC**, **MP2** ...). Une des manières d'obtenir une bonne description de cette corrélation consiste à utiliser des approches multi-déterminantales comme la méthode **CASSCF** (Complete Active Space Self-Consistent-Field), ou **MCSCF** (Multi-Configurational Self-Consistent Field) ^(26,27). Il est à noter, que ces dernières ne sont pas adaptées aux grands systèmes moléculaires comme les complexes à transition de spin. Une solution tenant compte de la corrélation pour de tels composés et qui permet de résoudre le système en fonction de sa densité mono électronique, est apportée par la théorie de la fonctionnelle de densité **DFT**.

I.3. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité DFT « Density Functional Theory », est une méthode de la chimie quantique où ces bases ont été posées en 1927 par Thomas ⁽²⁸⁾ et Fermi ⁽²⁹⁾ qui calculent l'énergie d'un atome en exprimant son énergie cinétique en fonction de la densité. Cette théorie venant compléter les méthodes HF et Post HF et elle présente plusieurs avantages qui facilitent son utilisation dans différents domaines, sur tout en chimie et science des matériaux.

- Elle inclut dans son formalisme une grande part de la corrélation électronique.
- Elle peut être appliquée à des systèmes aussi différents que les matériaux covalents et ioniques.
- L'aspect mono-électronique permet de donner une interprétation « chimique » de la fonction d'onde

Aussi, cette méthode utilise la fonctionnelle de densité électronique ρ du système comme variable fondamentale définissant l'énergie ⁽³⁰⁾, tandis que dans le cas des méthodes **HF**, il s'agissait d'exprimer l'énergie du système en fonction de la fonction d'onde Ψ .

En **1920**, Thomas et Fermi ont montré que l'énergie d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique. L'idée de Hohenberg et Kohn en **1964** fut de généraliser cette approche à tout système électronique ⁽³¹⁾. Ces derniers montrent que

²⁶ M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer, Adv. Quantum Chem. (1986),18, 207– 279.

²⁷ J. Hinze, C. C. J. Roothaan. Phys. Suppl. (1967),40, 37–51.

²⁸ L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc (1928), 23 , 542.

²⁹ E. Fermi. Z. Phys (1928), 48, 73.

³⁰ W. Kohn, Density functional theory: Fundamentals and applications, In F Bassani, F. Fumi, M. P. Tosi, editors, Highlights of Condensed Matter Theory (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"). Elsevier Science Ltd, (1985).

³¹ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B (1964) ,136, 864.

Chapitre I : Concepts théoriques

l'énergie totale E d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron $\rho(\mathbf{r})$

$$E = E(\rho) \quad (\text{I.25})$$

$$E_{vext}[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{e-e} + V_{ext} | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + V_{e-e} | \Psi \rangle + \langle \Psi | V_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{I.26})$$

$$E_{vext}[\rho] = F_{HF}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{I.27})$$

Et comme la valeur minimale de la fonction de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamentale du système. Ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamental d'une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{I.28})$$

Reste à déterminer $F_{HF}[\rho]$. Formellement :

$$F_{HF}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.29})$$

Où $T[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électron. Comme les expressions de T et de V_{e-e} n'étaient pas connues, Kohn et Sham ⁽³²⁾ ont proposés les séparations suivantes :

$$T[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] - V_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.30})$$

$T_s[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électron sans interaction

$V_c[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie de corrélation qui est négligée dans l'approximation de Hartree-Fock

$$V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = V_H[\rho(\mathbf{r})] + (V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})]) = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_X[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.31})$$

$V_H[\rho(\mathbf{r})]$ est la composante de Hartree de l'énergie

$V_X[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie de l'échange qui est négligée par Hartree

Donc:

$$\begin{aligned} F_{HF}[\rho(\mathbf{r})] &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] + H_c[\rho(\mathbf{r})] + V_X[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T_s[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (\text{I.32})$$

Tel que :

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = V_X[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.33})$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \{V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]\} + \{T[\rho(\mathbf{r})] - T_s[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{I.34})$$

C'est un terme contenant les contributions d'échange et de corrélation à l'énergie, ainsi que la contribution provenant des interactions électroniques non prise en compte dans T_s et E_H . On en déduit les équations de Kohn et Sham qui permettent de résoudre le problème :

³²W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A (1965) 140, 1133

Chapitre I : Concepts théoriques

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.35})$$

Tel que :

$$V_{eff} = V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{I.36})$$

Où la densité électronique est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} \Phi_{i(\mathbf{r})}^* = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{I.37})$$

Où :

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule
- $V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$
- $V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta Exc(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ (est le potentiel d'échange et de corrélation)

L'équation (I.35) peut être vue comme une équation de Schrödinger d'une seule particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (I.36). Les fonctions d'ondes alors obtenues n'ont pas de signification physique. Le problème de départ revient donc à la résolution de N équations de ce type. Jusqu'ici la **DFT** est une méthode exacte, mais pour que la **DFT** et les équations de Kohn et Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formulation de $Exc[\rho(\mathbf{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème 1 « Toute quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la seule densité électronique de l'état fondamental ».

Théorème 2 « La densité électronique exacte de l'état fondamental d'un système dans un potentiel externe donné peut être obtenue par la minimisation de la fonctionnelle d'énergie ».

Hohenberg-Kohn (³³), a pris l'énergie totale du système des électrons en interaction dans un potentiel externe (potentiels de noyaux) est la seule fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

Autrement dit,

$$E = E(\rho) \quad (\text{I.38})$$

Où ils ont démontré que la densité qui donne le minimum est exactement la densité de l'état fondamentale des particules, chaque les propriétés d'état fondamentale sont fonction de la densité électronique, comme suit :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I.39})$$

³³ H. Masumoto, K. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. 1972, 32, 281–281

Chapitre I : Concepts théoriques

Cela exprime la fonction d'énergie :

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{I.40})$$

Où

$$F_{\text{H.K}}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (\text{I.41})$$

Où

- **U** : potentiel
- **T** : énergie cinétique des électrons

En utilisant l'approximation Hartree, nous trouvons :

$$\begin{aligned} F_{\text{H.K}}(\rho) &= \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G(\rho) \\ &= F_{\text{H.K}}(\rho) + \int V_{\text{ext}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{I.42})$$

Où :

G(ρ): L'énergie cinétique des électrons plus représente la différence entre l'énergie de réaction réelle et l'énergie de réaction Hartree.

Hohenberg-Kahun a également démontré que la densité de l'état fondamental est la densité minimale $F_{\text{H.K}}$

I.3.2. Equations de Kohn-Sham

Théorème « La densité électronique de l'état fondamental d'un système de particules en interaction peut être calculée comme la densité électronique de l'état fondamental d'un système auxiliaire sans interaction ».

En 1965, Kohn-Sham ⁽³⁴⁾ a écrit la densité d'électrons comme la somme de la densité des particules avec l'utilisation de principe de covariance pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, de sorte que la densité de probabilité de la charge est donnée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.43})$$

Où l'énergie total des électrons $E_e(\rho)$ et l'énergie de Hartree-Fock $E_{\text{HF}}(\rho)$ donnée par :

$$E_e(\rho) = T + V \quad (\text{I.44})$$

$$E_{\text{HF}}(\rho) = T_0 + (V_H + V_X) \quad (\text{I.45})$$

Où :

- **T** : l'énergie cinétique des particules en interaction
- **V** : le potentiel d'interaction électron-électron
- V_H : le potentiel de Hartree

³⁴ K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, J. Magn. Mater. (1983),38, 1.

Chapitre I : Concepts théoriques

- T_0 : l'énergie cinétique des électrons libres
- V_X : le potentiel d'échange des électrons qui connu par : $V_X = V - V_H$
- V_C : le potentiel de corrélation des électrons qui connu par : $V_C = T - T_0$

Donc la fonction F_{HF} est :

$$\begin{aligned} F_{HF} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_H + (V_X + V_C) \end{aligned} \quad (\text{I.46})$$

$V_{XC} = V_X + V_C$: le potentiel d'échange-corrélation

Alors, l'énergie totale est :

$$(E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho)) \quad (\text{I.47})$$

L'équation de Kohn-Sham est :

$$(T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) + V_H + V_H(\mathbf{r}))\varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.48})$$

I.3.3. Solutions d'équation de Kohn-Sham

Les différentes méthodes de calcul de la structure des gangs d'énergie sont initialement focalisées sur la **DFT** et sont organisées en fonction de leur utilisation de la densité, de latence et des orbitales de Kohn-Sham ⁽³⁵⁾.

La méthode d'onde à augmentation linéaire **FP-LAPW** s'appuie sur les orbitales de Kohn-Sham, et donc la fonction d'onde de base est :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (\text{I.49})$$

Où $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de propagation pour la fonction d'onde. Pour calculer les coefficients $C_{i\alpha}$,

pour que l'énergie du système soit prise au minimum les solutions d'équation de Kohn-Sham est :

$$(\mathbf{H} + \varepsilon_i \mathbf{O}) \mathbf{C}_i = 0 \quad (\text{I.50})$$

- \mathbf{H} : l'hamiltonien de Kohn-Sham
- \mathbf{O} : matrice de couverture

L'équation de Kohn-Sham KS est résolue d'une manière itérative selon un schéma proposé ci-dessous.

- Commencer par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
- Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.

³⁵ P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Alloys and compounds of d-elements with main group elements Part 2, in: H.R.J. Wijn (Ed.), Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol. 19/c, Springer, Berlin, 1988, pp. 75-184.

Chapitre I : Concepts théoriques

- Calculer la matrice KS.
- Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
- Calculer la nouvelle densité.
- Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à l'étape 1.
- Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
- Calculer les propriétés ; fin du calcul.

On peut présenter ce cycle par le schéma suivant :

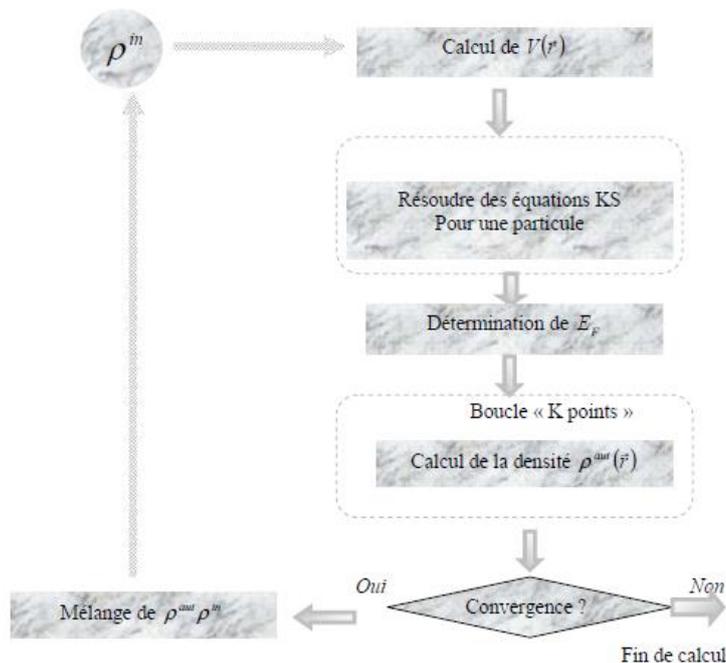


Figure. I.1 Organigramme d'un calcul auto cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique

I.3.4. Fonctionnelle d'échange et corrélation

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité ou des orbitales. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards, qui ont déjà été largement utilisées.

I.3.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur physique dépendante de plusieurs paramètres comme la densité électronique, l'énergie cinétique, etc. Afin d'obtenir une bonne approximation de cette fonction, elle doit reproduire au mieux les caractéristiques

physiques du trou d'échange-corrélation. Elle se base sur les propriétés d'un gaz homogène d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes.

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) ⁽³⁶⁾, qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{I.51})$$

Où $\mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît, sa forme est :

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\mathbf{r})}[\rho(\mathbf{r})] = \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{I.52})$$

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA: local spin Density Approximation) où l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{I.53})$$

Sachant que, l'énergie d'échange - corrélation est divisée en deux parties.

$$\mathcal{E}_{xc}(\rho) = \mathcal{E}_x(\rho) + \mathcal{E}_c(\rho) \quad (\text{I.54})$$

l'énergie d'échange est : $\mathcal{E}_x = \frac{-0.4582}{r_s}$ et Ça avec l'utilisation des unités atomiques et

$$\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1}$$

l'énergie de corrélation est : $\mathcal{E}_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$

Pour calculer la densité des électrons, toutes les orbitales occupées sont collectées

C'est-à-dire :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.55})$$

I.3.4.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Malgré la simplicité de la LDA, elle a donné des résultats fiables dans plusieurs cas, mais il y avait des cas où elle était en contradiction avec l'expérience. Pour cette raison le gradient de la densité d'électron a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA où l'énergie E_{xc} est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad (\text{I.56})$$

$\nabla \rho(\mathbf{r})$: exprimer le gradient de la densité électronique.

³⁶ L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev (1966) 145, 561

La **GGA** est donnée par différentes para métrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs^(37,38)

I.3.4.3. Fonctionnelles hybrides

Ce dernier type de fonctionnelle est basé sur le formalisme de connexion adiabatique ⁽³⁹⁾. L'utilisation de ce formalisme permet alors l'utilisation de l'échange **HF** dans le formalisme Kohn-Sham. La première fonctionnelle de ce type a été développée par Becke et contient **50 %** d'échange **HF**. Ce fonctionnel est appelée half-half. Celle-ci semble cependant posséder l'inconvénient d'une trop forte proportion **HF**.

Parmi ces fonctionnels hybrides, la plus communément utilisée de nos jours pour traiter de systèmes organiques est la fonctionnelle **B3LYP** ⁽⁴⁰⁾. Celle-ci ne contient alors que **20%** d'échange **HF** et est constituée de **3** paramètres combinant les fonctionnelles d'échange de Becke et d'échange **HF** avec les fonctionnelles de corrélations locales (**VWN**) et corrigé du gradient de Lee, Yang et Parr (**LYP**).

La fonctionnelle **B3LYP** est :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + \alpha_0(E_x^{hf} - E_x^{LDA}) + \alpha_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + \alpha_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (I.57)$$

avec $\alpha_0 = 0.20$, $\alpha_x = 0.72$, $\alpha_c = 0.81$

α_0 , α_x et α_c : sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests.

I.3.5. 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 ⁽⁴¹⁾.

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

³⁷ J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. (1992), B.46, 6671.

³⁸ J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. (1996) Let.77, 3865.

³⁹ J. Harris and R. Jones, J. Phys. F, 1974, 4, 1170–1186.

⁴⁰ A. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98(7), 5648–5652.

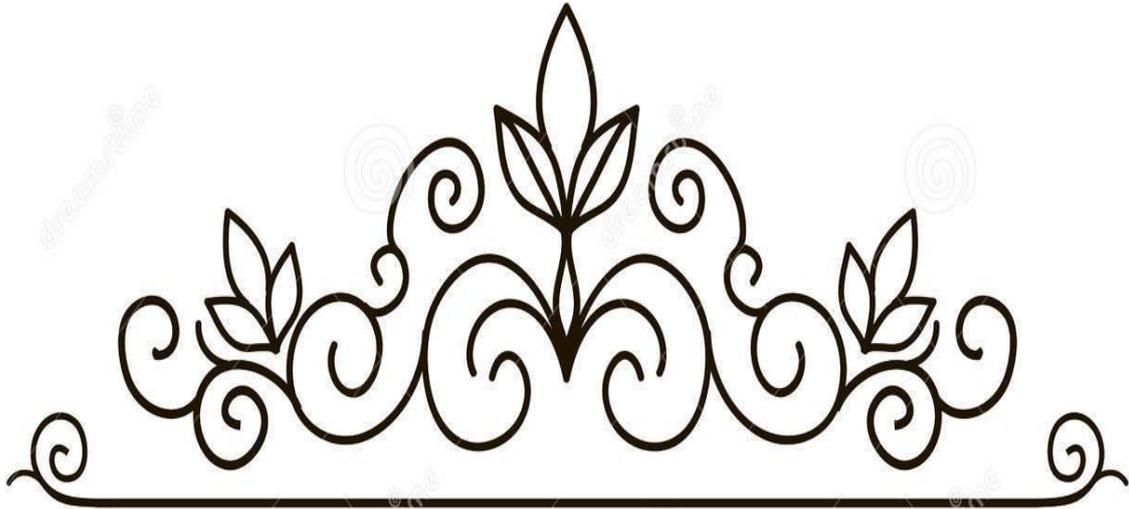
⁴¹ C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785, 1988

orbitales atomique. Pour cela, il suffit d'ajouter des orbitales de type p aux atomes d'hydrogène, des orbitales de type d au carbone...

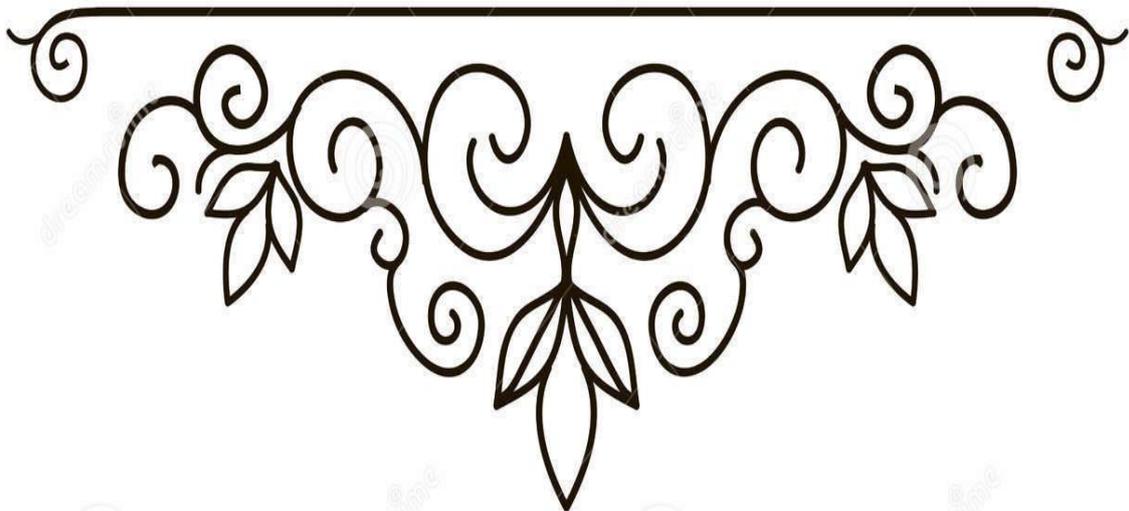
Fonctions diffuses : un autre type de fonctions est indispensable à inclure dans la base d'orbitale atomique chaque fois que le phénomène physique décrivant la propriété étudiée nécessite une bonne description de l'espace situé au-delà des orbitales de valence (espace diffus). Ce sont les fonctions diffuses, 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.

I.4. Succès et limites de la DFT

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs post-Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, ce que les calculs post-Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés de systèmes moléculaires complexes ou même biologiques. Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats pour les états fondamentaux de systèmes très divers (semi-conducteurs, métalliques, ioniques, organométalliques, organique, hybrides, métaux de transition...) pour de nombreuses propriétés (structures moléculaires, fréquences de vibration, potentiels d'ionisation...) et en particulier la fonctionnelle hybride B3LYP. Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi, il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ou de Van der Waals ne sont pas encore traitées correctement en DFT sauf dans les fonctionnelles développées spécialement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes. De plus, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate.



*CHAPITRE II : ETUDE DES
PROPRIETES GEOMETRIQUES DE
DERIVES DE L'INDOLE*



CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE L'INDOLE

II.1. Dérivés de l'indole

Les dérivés de l'indole occupent une place très importante dans plusieurs domaines, notamment dans le domaine pharmaceutique. Aussi, les modifications de structure de base de l'indole, ont permis la synthèse de nouveaux dérivés présentant un large spectre d'activités biologiques (^{42, 43}). L'indole et appartenant à la famille des alcaloïdes, est un composé organique aromatique hétérocyclique de formule chimique C₈ H₇ N (Figure II.1).

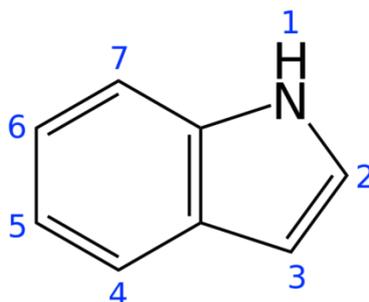


Figure II.1 Structure de l'indole

L'indole et ses dérivés sont présents dans de nombreuses plantes. Il est admis que les grandes quantités d'indoles extraites au début du XX^{ème} siècle provenaient de la dégradation de molécules plus complexes. Ainsi, de nombreuses plantes, comme les jasmins, ou certains agrumes (citrons et oranges), sont connues pour contenir de grandes quantités de composés indoliques.

Activité pharmacologique et biologique

Les dérivés des indoles ont de nombreuses propriétés biochimiques et pharmacologiques. L'activité de ces molécules dépend de la structure et de la nature des substituant. La majorité des indoles et leurs dérivées ont été soumises à de profondes investigations dans le but d'évaluer leurs effets sur la santé humaine, les recherches ont montré qu'elles peuvent être des agents anti HIV, anti-inflammatoire, anticancéreuse, anti-microbienne, anticonvulsant, antiépileptique, antimicrobien, et antifongique (⁴⁴).

⁴² Archana Kumari, Rajesh K. Singh, Bioorganic Chemistry 89 (2019) 103021

⁴³ M. Soledade C. Pedras*, Chintamani Thapa, Phytochemistry 169 (2020) 112188

⁴⁴ Pearson, J. L. Shamanism and the ancient mind: a cognitive approach to archaeology Rowman Altamira Ed., 2002, p.101.

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIÉTÉS GÉOMÉTRIQUES DE DÉRIVÉS DE L'INDOLE

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 indole et ses dérivés ont montré une activité photovoltaïque importante

Activité optique non linéaire

Les dérivés de l'indole 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.

II.2. Etude des propriétés géométriques de dérivés de l'indole

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

La géométrie la plus stable pour la molécule IA-H (indole-3-acétonitril) correspond aux énergies minimales de formation : -492.707, -495.528 et -495.502 u.a. obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP, respectivement. La géométrie la plus stable pour la molécule IA-Cl (2-(4-Chloro-1H-indol-3-acetonitrile)) correspond aux énergies minimales de formation : -951.193, -955.191 et -955.126 u.a et pour la molécule IA-OCH₃ (2-(4-Methoxy-1H-indol-3-yl)acetonitrile) l'énergie minimale de formation : -606.694, -610.093 et -610.061 u.a obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP, respectivement. Les meilleurs résultats de l'étude conformationnelle ont été obtenus par la méthode DFT en utilisant la méthode hybride BPV86.

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE L'INDOLE

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 ^(45, 46).

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 indoles (IA-Cl, IA-OCH₃ et IA-H). 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. 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.2). Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule IA-Cl déterminés théoriquement à l'aide des fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

⁴⁵ N. Benhalima, A. Djedouani, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, E. Elandaloussi, J. Modelling and Simulation, 14 (2018) 3-11.

⁴⁶ R. Rahmani, A. Djafri, J. C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F. Hamzaoui, Acta Cristal E, 72 (2016) 155–157.

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE L'INDOLE

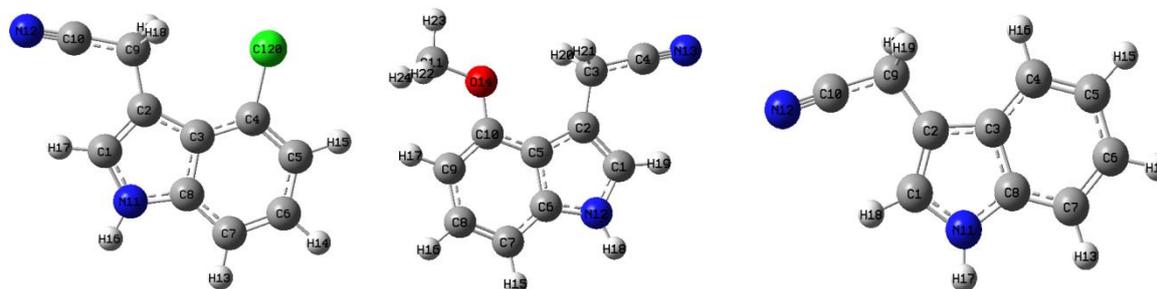


Figure II. 2 Numérotation des atomes des molécules IA-Cl, IA-OCH₃ et IA-H

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 IA-Cl

					^a Err	^b Err	^c Err
	RX	LSDA	BPV86	B3LYP	LSDA	BPV86	B3LYP
Cl20—C4	1.742	1.7345	1.7662	1.7632	0.0075	0.0242	0.0212
N11—C1	1.385	1.3664	1.3829	1.3776	0.0186	0.0021	0.0074
N11—C8	1.421	1.3653	1.3821	1.3766	0.0557	0.0389	0.0444
N12—C10	1.132	1.1573	1.1656	1.1529	0.0253	0.0336	0.0209
C1—C2	1.346	1.3681	1.3799	1.3696	0.0221	0.0339	0.0236
C2—C3	1.432	1.4239	1.4442	1.443	0.0081	0.0122	0.011
C2—C9	1.511	1.4891	1.5127	1.5097	0.0219	0.0017	0.0013
C3—C4	1.391	1.3944	1.4109	1.4047	0.0034	0.0199	0.0137
C3—C8	1.424	1.4181	1.4344	1.4247	0.0059	0.0104	0.0007
C4—C5	1.390	1.3771	1.3915	1.3836	0.0129	0.0015	0.0064
C5—C6	1.388	1.3979	1.4121	1.4063	0.0099	0.0241	0.0183
C6—C7	1.373	1.3802	1.3935	1.3856	0.0072	0.0205	0.0126
C7—C8	1.364	1.3877	1.4018	1.3962	0.0237	0.0378	0.0322
C9—C10	1.441	1.4393	1.4627	1.462	0.0017	0.0217	0.021

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

Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0.0557Å pour la distance (N11—C8) a été obtenus par la fonctionnelle LSDA et pour le reste des distances la différence varient entre 0.0017et 0.0253Å, ces résultats sont confirmé par les autres fonctionnelles (BPV86, B3LYP). Les longueurs des liaisons du IA-Cl calculées par la fonctionnelle B3LYP et LSDA sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle BPV86. Les résultats regroupés dans le tableau II.2 et le tableau II.3 et qui représentent les angles de liaison de la molécule IA-Cl montrent que la différence entre les

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE L'INDOLE

valeurs obtenues par LSDA, BPV86 et B3LYP ne dépasse pas 4° 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 IA-CI

	DRX	LSDA	BPV86	B3LYP	^a Err	^b Err	^c Err
C1—N11—C8	109	109.8	109.6	109.5	0.8	0.6	0.5
C2—C1—N11	109.9	109.6	109.7	109.9	0.3	0.2	0.0
C1—C2—C3	107.9	106.7	106.7	106.6	1.2	1.2	1.3
C1—C2—C9	124.7	125.8	125.8	126.0	1.1	1.1	1.3
C3—C2—C9	127.4	127.5	127.5	127.4	0.1	0.1	0.0
C4—C3—C8	114.4	117.4	116.8	117.0	3.0	2.4	2.6
C4—C3—C2	137.6	135.5	136.2	136.2	2.1	1.4	1.4
C8—C3—C2	107.9	107.1	107.0	106.9	0.8	0.9	1.0
C3—C4—C5	121	120.7	120.9	120.8	0.3	0.1	0.2
C3—C4—C10	119.8	119.7	120.3	120.5	0.1	0.5	0.7
C5—C4—C10	119.2	119.7	118.8	118.7	0.5	0.4	0.5
C6—C5—C4	120.7	120.2	120.3	120.3	0.5	0.4	0.4
C7—C6—C5	121.2	121.5	121.3	121.3	0.3	0.1	0.1
C6—C7—C8	116.4	117.4	117.4	117.5	1.0	1.0	1.1
C7—C8—C3	126.2	122.8	123.2	123.1	3.4	3.0	3.1
C7—C8—N11	128.6	130.3	129.9	129.8	1.7	1.3	1.2
C3—C8—N11	105.1	106.9	106.9	107.1	1.8	1.8	2.0
C10—C9—C2	111.5	111.6	112.7	112.7	0.1	1.2	1.2
N12—C10—C9	176.5	178.0	179.5	179.5	1.5	3.0	3.0

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

En ce qui concerne les angles dièdres, Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 21° pour l'angle dièdre (C2—C9—C10—N12) a été obtenus par les trois fonctionnelles, ce qui confirme que la structure n'est pas plane. Pour le reste des angles dièdres la différence varient entre 0,0007 et 9°.

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE L'INDOLE

Tableau II.3

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

	DRX	LSDA	BPV86	B3LYP	^a Err	^b Err	^c Err
C8—N11—C1—C2	-4.9	0.0036	0.007	0.0021	4.8964	4.893	4.8979
N11—C1—C2—C3	3.9	-0.0024	-0.0056	0.0018	3.8976	3.8944	3.8982
N11—C1—C2—C9	-178.4	179.9956	179.9909	179.9935	1.5956	1.5909	1.5935
C1—C2—C3—C4	177.3	179.9984	179.999	179.9941	2.6984	2.699	2.6941
C9—C2—C3—C4	-0.2	0.0005	0.0026	0.0026	0.1995	0.1974	0.1974
C1—C2—C3—C8	-1.5	0.0003	0.0022	-0.0049	1.4997	1.4978	1.4951
C9—C2—C3—C8	-179.1	-179.9976	-179.9942	-179.9964	0.8976	0.8942	0.8964
C8—C3—C4—C5	-2.0	-0.0025	-0.0036	-0.0047	1.9975	1.9964	1.9953
C2—C3—C4—C5	179.2	179.9995	179.9999	179.9963	0.7995	0.7999	0.7963
C8—C3—C4—C120	179.3	179.9971	179.9951	179.9947	0.6971	0.6951	0.6947
C2—C3—C4—C120	0.5	-0.0009	-0.0014	-0.0043	0.4991	0.4986	0.4957
C3—C4—C5—C6	1.0	0.0011	0.0015	0.0019	0.9989	0.9985	0.9981
C120—C4—C5—C6	179.7	-179.9985	-179.9972	-179.9975	0.2985	0.2972	0.2975
C4—C5—C6—C7	0.0	0.0007	0.0011	0.0014	0.0007	0.0011	0.0014
C5—C6—C7—C8	0.4	-0.0009	-0.0014	-0.0016	0.3991	0.3986	0.3984
C6—C7—C8—C3	-1.7	-0.0006	-0.0009	-0.0015	1.6994	1.6991	1.6985
C6—C7—C8—N11	-177.9	179.9981	179.9977	179.9956	2.0981	2.0977	2.0956
C4—C3—C8—C7	2.5	0.0023	-179.9956	0.0046	2.4977	2.4956	2.4954
C2—C3—C8—C7	-178.3	-179.9991	-179.9992	-179.9961	1.6991	1.6992	1.6961
C4—C3—C8—N11	179.4	-179.9967	-179.9956	-179.9931	0.5967	0.5956	0.5931
C2—C3—C8—N11	-1.4	0.0018	0.0019	0.0062	1.3982	1.3981	1.3938
C1—N11—C8—C7	-179.4	179.9977	179.9958	179.9973	0.5977	0.5958	0.5973
C1—N11—C8—C3	3.8	-0.0033	179.9958	-0.0052	3.7967	3.7958	3.7948
C1—C2—C9—C10	8.9	0.0289	0.0493	0.0675	8.8711	8.8507	8.8325
C3—C2—C9—C10	-173.9	-179.9736	-179.955	-179.9426	6.0736	6.055	6.0426
C2—C9—C10—N12	21	-0.08582	-0.31512	-0.49384	20.91418	20.68488	20.50616

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

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule IA-OCH₃ 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 deux fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec la base de calcul 6-311G+ (d,p) sont identiques.

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE L'INDOLE

Tableau II.4

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 IA-OCH₃

	DRX	LSDA	BPV86	B3LYP	^a Err	^b Err	^c Err
C5—C6	1.407	1.4093	1.4253	1.4155	0.0023	0.0183	0.0085
C5—C10	1.407	1.3992	1.4171	1.4108	0.0078	0.0101	0.0038
C5—C2	1.435	1.4209	1.4419	1.4403	0.0141	0.0069	0.0053
C2—C1	1.350	1.3682	1.38	1.3694	0.0182	0.03	0.0194
C2—C3	1.492	1.4871	1.511	1.5081	0.0049	0.019	0.0161
C10—O14	1.365	1.3514	1.3753	1.3676	0.0136	0.0103	0.0026
C10—C9	1.384	1.3829	1.3976	1.3893	0.0011	0.0136	0.0053
O14—C11	1.437	1.4022	1.4307	1.4227	0.0348	0.0063	0.0143
N12—C6	1.357	1.3668	1.3836	1.3776	0.0098	0.0266	0.0206
N12—C1	1.366	1.3694	1.3859	1.3813	0.0034	0.0199	0.0153
C6—C7	1.411	1.392	1.4059	1.401	0.019	0.0051	0.01
N13—C4	1.142	1.1575	1.1657	1.1531	0.0155	0.0237	0.0111
C4—C3	1.465	1.4389	1.4626	1.462	0.0261	0.0024	0.003
C9—C8	1.400	1.4024	1.4163	1.4113	0.0024	0.0163	0.0113
C7—C8	1.353	1.3785	1.3916	1.3831	0.0255	0.0386	0.0301
					0,1985	0,2471	0,1767

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

Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,04 Å pour quelques distances seulement (C2—C1, C7—C8) a été obtenus par la fonctionnelle BPV86 et pour le reste des distances la différence varient entre 0.002Å et 0.0386 Å. ces résultats sont confirmé par les autres fonctionnelles (BPV86, B3LYP). Les longueurs des liaisons du IA-OCH₃ calculées par la fonctionnelle B3LYP et LSDA sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle BPV86.

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE L'INDOLE

Tableau II.5

Angles de valences (°) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) et expérimentales (DRX) de la molécule IA-OCH₃

	DRX	LSDA	BPV86	B3LYP	^a Err	^b Err	^c Err
C6—C5—C10	119.2	119.0215	118.4586	118.6502	0.1785	0.7414	0.5498
C6—C5—C2	106.4	107.5798	107.371	107.3181	1.1798	0.971	0.9181
C10—C5—C2	134.3	133.3987	134.1704	134.0316	0.9013	0.1296	0.2684
C1—C2—C5	106.9	106.6825	106.7336	106.6466	0.2175	0.1664	0.2534
C1—C2—C3	124.9	127.0498	126.8348	127.1158	2.1498	1.9348	2.2158
C5—C2—C3	128.1	126.2677	126.4316	126.2376	1.8323	1.6684	1.8624
O14—C10—C9	126.0	124.9356	125.0211	124.9862	1.0644	0.9789	1.0138
O14—C10—C5	115.0	115.9368	115.7667	115.8679	0.9368	0.7667	0.8679
C9—C10—C5	119.0	119.1276	119.2122	119.146	0.1276	0.2122	0.146
C10—O14—C11	117.4	116.7133	117.4903	118.3764	0.6867	0.0903	0.9764
C6—N12—C1	109.7	109.8735	109.7497	109.5901	0.1735	0.0497	0.1099
N12—C6—C5	107.3	106.6801	106.8067	106.9426	0.6199	0.4933	0.3574
N12—C6—C7	130.4	130.8915	130.3002	130.3105	0.4915	0.0998	0.0895
C5—C6—C7	122.2	122.4284	122.8931	122.7469	0.2284	0.6931	0.5469
N13—C4—C3	179.4	179.61258	178.30220	179.6115	0.21258	1.0978	0.2115
C2—C1—N12	109.6	109.1841	109.339	109.5025	0.4159	0.261	0.0975
C4—C3—C2	114.1	112.0932	113.0858	113.0825	2.0068	1.0142	1.0175
C10—C9—C8	119.2	120.3199	120.5442	120.5142	1.1199	1.3442	1.3142
C8—C7—C6	115.7	116.9153	116.8547	116.9097	1.2153	1.1547	1.2097
C9—C8—C7	124.7	122.1873	122.0372	122.0331	2.5127	2.6628	2.6669

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

Les résultats regroupés dans les tableaux II.5 et qui représentent les angles de liaison de la molécule IA-OCH₃ montrent que la différence entre les valeurs obtenues par la LSDA, BPV86 et B3LYP ne dépasse pas 3° ce qui confirme que les résultats obtenus par les trois fonctionnelles sont similaires.

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

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE L'INDOLE

Tableau II.6

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

	LSDA	BPV86	B3LYP
N11—C1	1.3681	1.3857	1.3807
N11—C8	1.3672	1.3847	1.3796
N12—C10	1.1573	1.1655	1.1528
C1—C2	1.3677	1.3796	1.36914
C2—C3	1.4229	1.442	1.4398
C2—C9	1.4853	1.5091	1.5061
C3—C4	1.3948	1.4105	1.4044
C3—C8	1.4157	1.43	1.4202
C4—C5	1.3806	1.3946	1.3871
C5—C6	1.3995	1.414	1.4083
C6—C7	1.3821	1.396	1.3882
C7—C8	1.3873	1.4019	1.3965
C9—C10	1.4392	1.4622	1.4616

Les résultats regroupés dans le tableau II.7. II.8 et qui représentent les angles de liaison de la molécule IA montrent que la différence entre les valeurs obtenues par les fonctionnelles LSDA. BPV86 et B3LYP ne dépasse pas 1° ce qui confirme que les résultats obtenus par les trois fonctionnelles sont similaires.

Tableau II.7

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

	LSDA	BPV86	B3LYP
C1—N11—C8	109.6416	109.5407	109.3925
C2—C1—N11	109.2853	109.3947	109.5543
C1—C2—C3	107.1085	107.0767	106.9973
C1—C2—C9	127.0916	107.0767	127.735
C3—C2—C9	125.7999	125.4922	125.2676
C4—C3—C8	119.2132	118.8872	118.991
C4—C3—C2	133.9555	134.229	134.1406
C8—C3—C2	106.8313	106.8838	106.8684
C3—C4—C5	118.8201	118.9709	118.982
C6—C5—C4	121.0979	121.1482	121.0739
C7—C6—C5	121.3642	121.2642	121.2474
C6—C7—C8	117.5028	117.4851	117.5581
C7—C8—C3	122.0017	122.2444	122.1475
C7—C8—N11	130.865	130.6516	130.665
C3—C8—N11	107.1333	107.104	107.1875
C10—C9—C2	112.1847	113.3324	113.3626
N12—C10—C9	178.1888	179.32925	179.43749

CHAPITRE II : ETUDE DES PROPRIETES GEOMETRIQUES DE DERIVES DE L'INDOLE

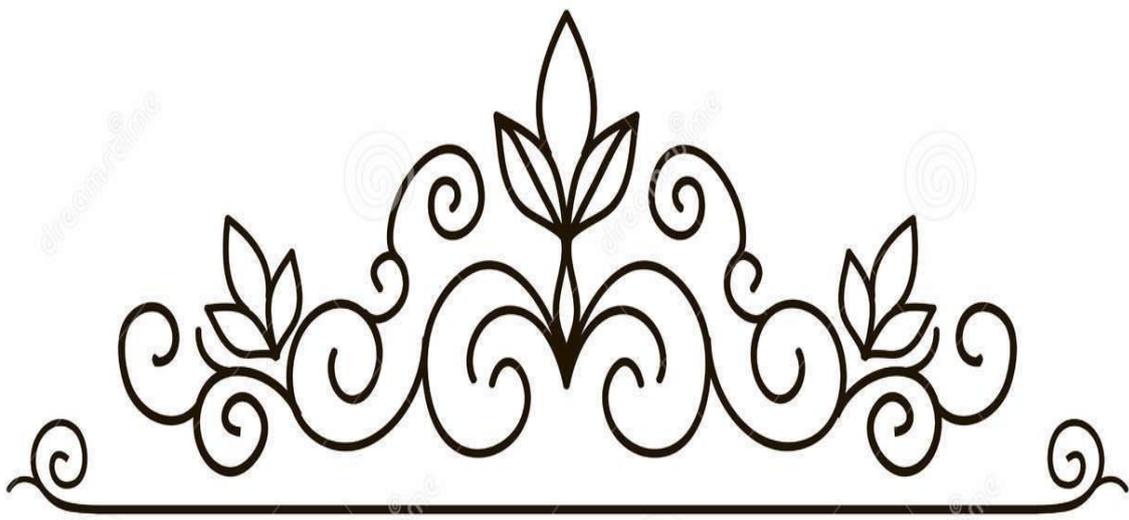
En ce qui concerne les angles dièdres, les écarts entre les valeurs obtenues par les trois fonctionnelles sont identiques. Les valeurs des angles dièdres montrent que tous les angles sont nuls. Donc on dit que la molécule IA-H a une structure plane parfaite. D'après les résultats obtenus.

Tableau II.8

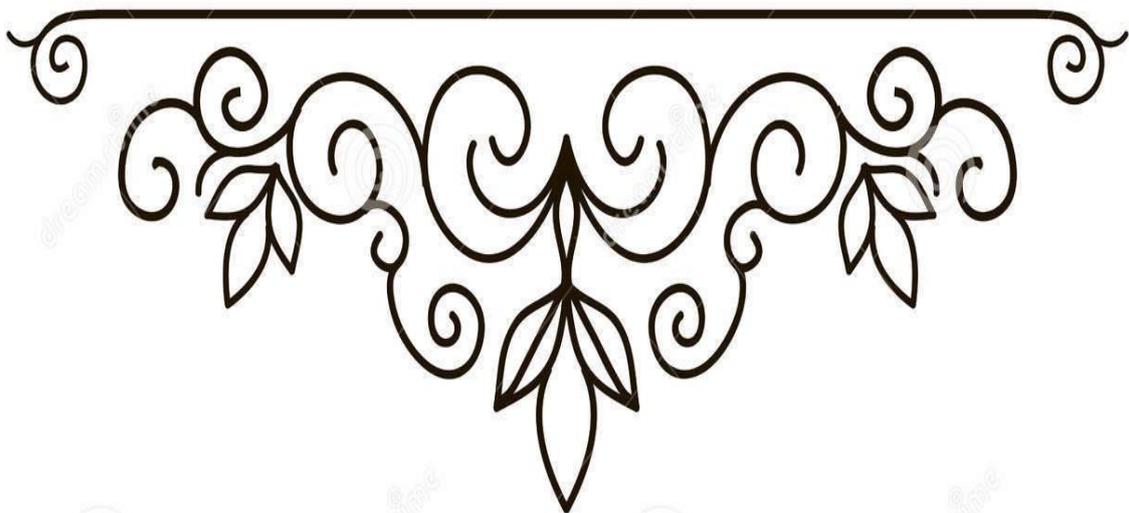
Angles de torsion (Å) calculés aux niveaux LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base 6-311+G (d,p) de la molécule IA-H

	LSDA	BPV86	B3LYP
C8—N11—C1—C2	0.0044	0.0096	0.0048
N11—C1—C2—C3	-0.0019	-0.0061	-0.0015
N11—C1—C2—C9	179.9872	179.977	179.9828
C1—C2—C3—C4	179.9994	179.999	179.9977
C9—C2—C3—C4	0.0101	0.0156	0.0128
C1—C2—C3—C8	-0.0012	0.0005	-0.0022
C9—C2—C3—C8	-179.9905	-179.9829	-179.987
C8—C3—C4—C5	-0.0053	-0.0059	-0.0045
C2—C3—C4—C5	179.994	179.9958	179.9957
C3—C4—C5—C6	0.0037	0.0035	0.0025
C4—C5—C6—C7	-0.0007	0.0035	0.0002
C5—C6—C7—C8	-0.0005	-0.0007	-0.0007
C6—C7—C8—C3	-0.0013	-0.0018	-0.0015
C6—C7—C8—N11	179.9999	179.9967	179.9972
C4—C3—C8—C7	0.0043	0.0052	0.0041
C2—C3—C8—C7	-179.9952	-179.9961	-179.996
C4—C3—C8—N11	-179.9967	-179.9936	-179.9948
C2—C3—C8—N11	0.0039	0.0052	0.005
C1—N11—C8—C7	179.9938	179.9923	179.9951
C1—N11—C8—C3	-0.0051	-0.009	-0.0061
C1—C2—C9—C10	0.1332	0.154	-121.1622
C3—C2—C9—C10	-179.8796	-179.8659	-179.9025
C2—C9—C10—N12	-0.35869	-0.71654	-0.75925

Lorsqu'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 III
Analyse vibrationnelle des Dérivés de l'indole



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 ⁽⁴⁷⁾. 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 ⁽⁴⁸⁾. 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 ⁽⁴⁹⁾. 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 ⁽⁵⁰⁾.

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 exprimé 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.

⁴⁷ E.B. Wilson, *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*, Courier Dover Publications, (1955).

⁴⁸ É. Biémont, *Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale*, De Boeck Supérieur, (2008)

⁴⁹ A. CHEDIN; Z. CIHLA, *Cahiers de Physique*. 21 , 129 (1966)

⁵⁰ M. Dalibart, *Spectroscopie Dans l'infrarouge*, Ed. Techniques Ingénieur, (2000)

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de l'indole

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 (^{51, 52})...

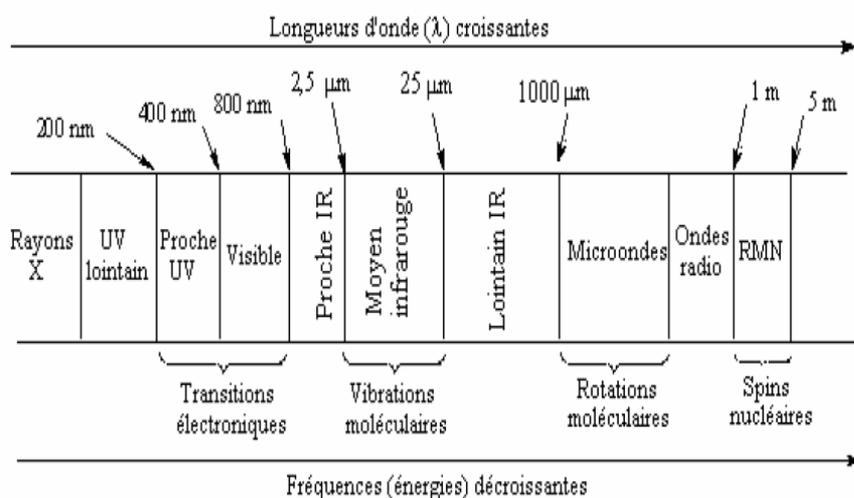


Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

⁵¹ Céline Daher, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris, (2012).

⁵² 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 lesquelles 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.

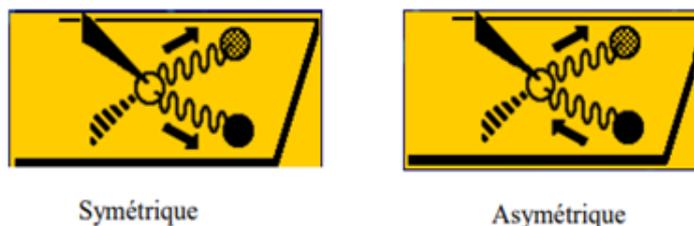


Figure III.2 Vibration d'élongation symétrique et asymétrique

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.

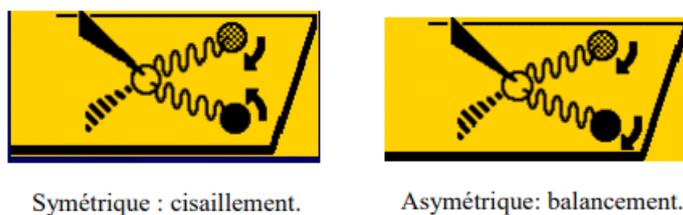


Figure III.3 Vibration angulaire dans le plan

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).

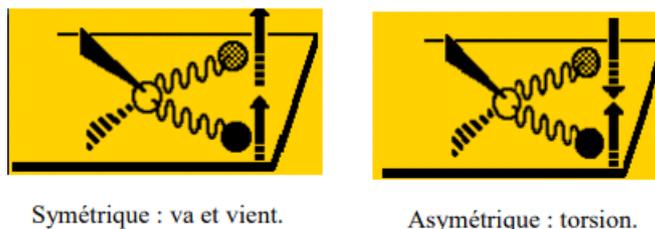


Figure III.4 Vibration angulaire hors du plan

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 :

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

➤ 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

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de l'indole

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.

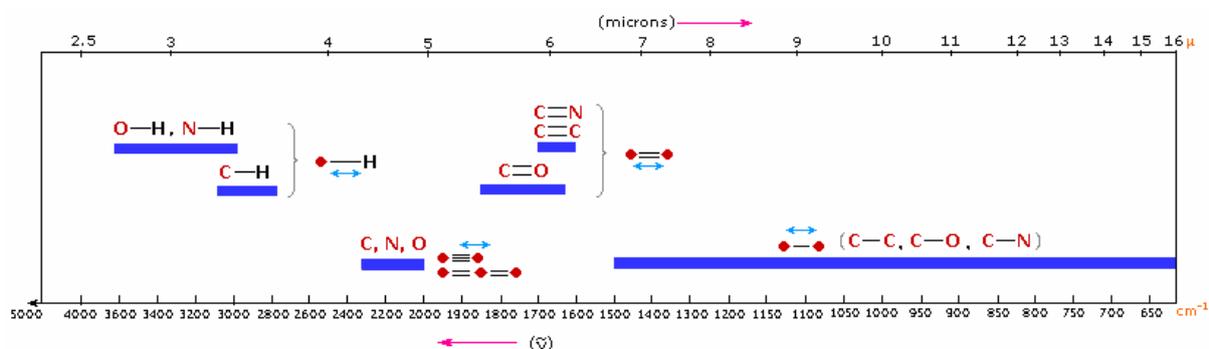


Figure III.5 Différentes zones du spectre infrarouge

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⁽⁵³⁾.

Les composés étudiés sont constitués de (20, 23 et 19) atomes, qui subissent 54, 63 et 51 modes de vibration normaux pour les deux molécules. Ils comportent quatre types de vibration fondamentaux à savoir:

- ♣ vibration d'élongation apparaît entre deux atomes,
- ♣ vibration de déformation apparaît entre trois atomes,
- ♣ vibration de torsion apparaît 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 IA-CI

Nous avons séparé les modes de vibrations en :

⁵³ M.H. Jamróz, Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations, Spectrochim.Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros, 114 (2013) 220-230.

Il est connu que la vibration d'élongation de la fonction (N-H) du cycle pyrrole de l'indole apparaît généralement dans la région 3590 et 3650 cm^{-1} (⁵⁴). Les calculs de DFT pour la molécule (IA-Cl) ont donné (3582.79 , 3586.68 et 3672.15 cm^{-1}). Selon la littérature, les vibrations d'élongations caractéristiques ($\nu\text{C-H}$) dans les dérivés aromatiques sont attendues à apparaître dans la région $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ (^{55,56}). L'apparition de trois ou quatre pics est attendue dans cette région. Les valeurs de fréquence d'élongation ($\nu\text{C-H}$) du cycle indole calculés par les trois fonctionnelles sont identifiées à (3174.22 , 3135.34 , 3124.73 et 3112.93), (3183.89 , 3133.72 , 3120.12 et 3106.13) et (3254.28 , 3204.45 , 3190.10 et 3175.80), respectivement, avec des valeurs de PED supérieures à 88%. Les vibrations d'élongation symétriques et asymétriques C-H sont habituellement attendues autour de $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ et $3100\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, (⁵⁷) respectivement. L'élongation asymétriques et symétriques CH_2 du cycle indole est identifiée à (2987.74 , 2960.42), (2988.46 , 2963.30) et (2963.30 , 3039.49) cm^{-1} , obtenus par les trois fonctionnelles respectivement. La présence de vibration d'élongation C-N observée dans la région $1382\text{-}1266\text{ cm}^{-1}$. Les calculs de DFT ont donné (1311.80 , 1288.87 et 1327.75). La structure aromatique montre la présence des vibrations d'élongation C=C dans la région $1480\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$, ces vibrations d'élongation sont identifiées à (1658.4 , 1610.14 , 1655.09) cm^{-1} .



Figure III.6 Spectre IR calculé par la fonctionnelle LSDA de la molécule IA-Cl

⁵⁴ J.R. Carney; T.S. Zwier, *The Journal of Physical Chemistry A*. 104 (2000) 8677.

⁵⁵ A. Fujii; S. Morita; M. Miyazaki; T. Ebata; N. Mikami, *The Journal of Physical Chemistry A*. 108 (2004) 2652.

⁵⁶ W.B. Collier; T.D. Klots, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 51 (1995) 1255

⁵⁷ Joe, I.H., Aruldas, G., Kumar, S.A., Ramasamy, P. *Cryst. Res. Technol.* 29, 685, (1994).

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de l'indole

Tableau III.1

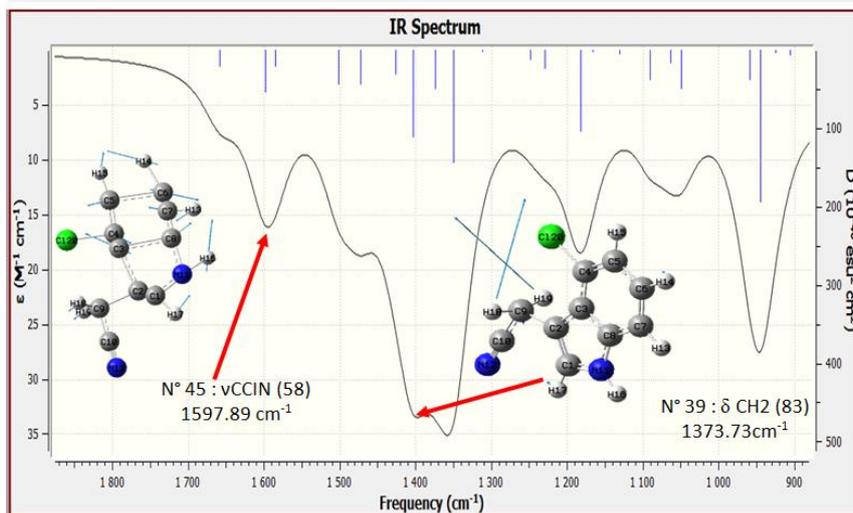
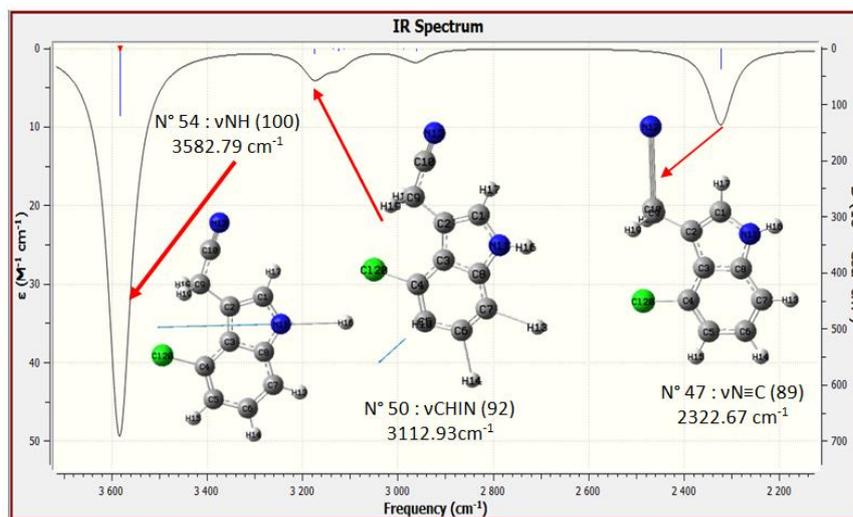
Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé IA-Cl

	LSDA		BPV86		B3LYP		Prédiction de modes de vibration
	freq	IR	freq	IR	freq	IR	
54	3582.79	107.29	3583.92	80.50	3672.15	92.12	vNH (100)
53	3174.22	7.38	3183.89	2.06	3254.28	2.18	vCHIN (99)
52	3135.34	0.36	3133.72	3.21	3204.45	3.06	vCHIN (88)
51	3124.73	2.98	3120.12	10.63	3190.10	10.53	vCHIN (94)
50	3112.93	0.63	3106.13	1.89	3175.80	2.00	vCHIN (92)
49	2987.74	0.58	2988.46	0.13	3064.44	0.22	vasCH2 (99)
48	2960.42	3.22	2963.30	5.27	3039.49	4.32	vsCH2 (100)
47	2322.67	21.02	2266.78	14.59	2355.57	15.87	vN≡C (89)+ vCC (11)
46	1658.42	8.48	1610.14	9.14	1655.09	10.70	vCCIN (70)
45	1597.89	21.18	1555.85	12.48	1603.89	8.73	vCCIN (58)
44	1584.82	8.14	1542.73	13.93	1587.39	19.44	vCCIN (66)
43	1501.32	16.06	1471.09	21.13	1516.83	23.34	vCCIN(42)+ δHCCIN (15)
42	1472.71	15.89	1418.16	18.46	1466.00	6.38	vCCIN (48)
41	1426.57	10.91	1414.12	11.56	1459.45	15.85	δHNC (22)+ δHCCIN (15)
40	1403.50	38.89	1409.51	7.99	1442.93	28.73	vCC IN(28)+ δ CCNIN (38)
39	1373.73	16.58	1349.24	34.86	1379.09	13.41	δ CH2 (83)+ δ HCCN (10)
38	1349.60	48.60	1331.44	19.84	1362.62	30.52	vNCIN (19)+ δCCCCIN (10)
37	1311.80	0.20	1288.87	1.18	1327.75	0.77	vNCIN (42)+ δHCC IN (16)
36	1248.55	3.38	1245.45	9.84	1284.16	11.74	vCCIN (12)+ τ HCCN(31) vNCIN (24)+ δHNC (26)+ δHCC IN (10)+ τ HCCN(16)
35	1228.72	6.90	1218.98	3.27	1255.62	2.45	HCCN(16)
34	1181.72	30.28	1188.25	0.28	1237.10	0.25	ρHCCIN (47)+ δ CCNIN (10)
33	1165.57	0.55	1174.00	48.75	1209.54	57.21	δHCCIN (73)+ τ HCCN(12)+ τ NCCC (11)
32	1130.58	1.16	1136.07	8.29	1168.93	8.59	δHCCIN (68)
31	1090.19	10.13	1090.98	7.74	1122.28	10.81	δHNC (21)+ δHCC IN (42)
30	1063.43	4.18	1056.56	3.86	1086.05	3.50	vCC (10)+ δHCC IN (36)+ δ CCNIN (15)
29	1049.09	12.70	1032.11	14.40	1061.02	14.65	vCCIN (36)+ δHCC IN (10)+ δ CCNIN (13)
28	959.06	8.87	923.78	12.90	967.37	0.75	vCC (65)
27	944.79	45.62	919.43	0.63	955.78	0.35	vCIC (17)+ δCCCCIN (22)+ δ CCNIN (13)
26	924.45	0.79	915.53	44.22	944.60	44.45	τ HCCN(76)
25	905.56	1.33	913.48	0.36	939.46	13.47	δHCC IN (18)+ τ HCCN(31)+ τ NCCC (36)
24	842.09	0.10	839.32	0.18	883.67	0.17	τ HCCNIN(80)+
23	828.15	6.81	814.72	10.65	837.29	10.96	δCCCCIN (45)+ δ CCNIN (15)
22	785.58	7.71	774.71	9.99	823.78	11.79	τHCCC(80)
21	765.37	18.83	749.65	28.34	787.86	26.32	τHCCCIN (15)+ βNCCC (53)
20	749.84	1.76	734.76	1.31	756.12	1.49	vCC (37)+ δCCCCIN (11)+ δ CCNIN (13)
19	717.59	68.03	716.39	51.51	747.81	51.61	ωHCCCIN (68)+ βNCCC (17)
18	651.06	3.38	637.76	3.88	657.36	3.86	vCIC (12)+ δCCCCIN (50)
17	615.32	0.10	600.44	0.45	621.77	0.19	τCCNCIN (60)+ τ CCCCIN (10)
16	576.64	1.02	566.51	1.49	588.86	1.09	τ HCCNIN(15)+ βNCCC (11)+ τ CCCCIN (52)
15	573.42	4.77	564.68	5.29	581.50	5.21	δCCCCIN (49)
14	517.22	1.59	503.71	1.06	518.12	1.35	vCIC (10)+ δ CCNIN (39)
13	509.21	5.44	499.55	1.80	517.58	1.05	τHNCC(10)+ βCICCC (63)
12	463.24	79.94	437.00	0.81	451.51	0.40	τHNCC(78)+ τCCNC (12)
11	448.88	0.50	409.33	79.74	419.42	85.91	δ CCNIN (61)
10	386.33	6.32	375.58	7.39	386.92	8.29	vCIC (33)+ δ CCC (13)
09	374.61	0.07	362.26	0.05	378.12	0.00	δHCC IN (10)+ τ HCCN(45)+ τ NCCC (39)
08	297.44	0.08	283.89	1.11	296.72	1.20	βCCCC (78)
07	268.84	0.36	265.82	0.39	273.34	0.28	δ CCC (60)

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de l'indole

06	218.33	8.23	215.80	9.87	223.69	10.76	β NCCC(64)
05	203.41	10.00	200.32	5.94	208.22	5.64	β CCCC (84)
04	174.25	2.46	173.12	2.72	180.22	3.11	δ CCC (61)
03	99.31	3.46	98.50	5.31	103.62	5.39	β CCCC
02	98.48	6.20	95.27	3.46	99.05	3.84	δ CCIN (14)+ δ CCC (74)
01	48.30	4.03	43.68	4.37	46.11	4.22	τ CCIN (85)

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; IN : Indole



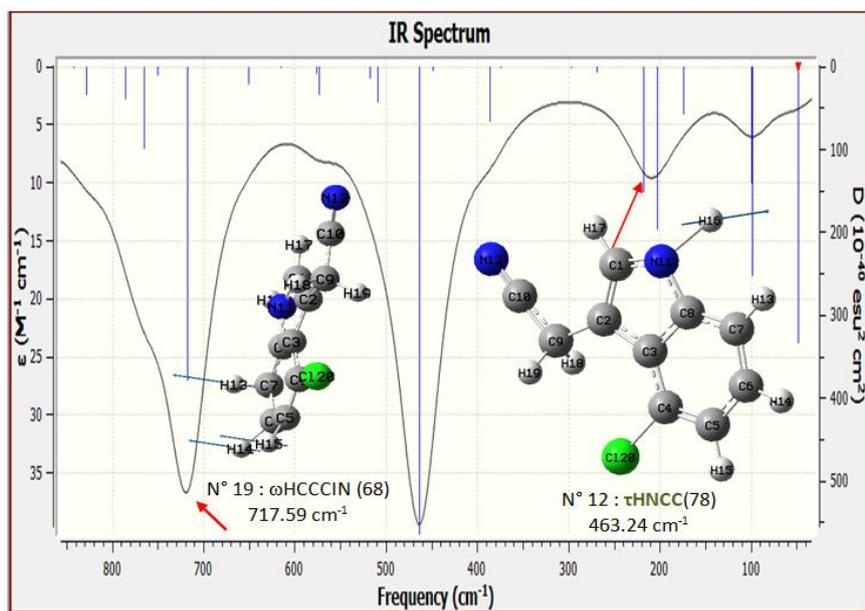


Figure III.7 Représentation de quelques modes de vibrations de la molécule IA-Cl

III.5.2. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé IA-OCH₃

Les calculs de DFT sur la molécule (IA-OCH₃) ont donné (3586.59, 3587.01, 3675.08) cm⁻¹ respectivement dans le spectre IR, ces valeurs est attribués à la fréquence de vibration d'élongation de la fonction (N-H). L'élongation νC-H du cycle indole est identifiée à (3175.36, 3134.51, 3124.1 et 3110.16) cm⁻¹, (3183.26, 3132.77, 3118.23 et 3101.83) cm⁻¹ et (3253.14, 3207.01, 3187.13 et 3170.74) cm⁻¹, obtenus par les trois fonctionnelle LSDA, BPV86 et B3LYP, respectivement avec des valeurs de PED supérieures à 90%. L'élongation asymétriques et symétriques CH₂ du cycle indole est identifiée à (2988.88, 2963.81), (2987.55, 2964.47) et (3062.46, 3039.79) cm⁻¹. Les vibrations d'élongation (vasCH₃) asymétriques (3078.61, 2993.92, 2930.06) cm⁻¹, (3067.79, 2997.43, 2935.11) cm⁻¹ et (2930.06, 2935.11, 3009.38) cm⁻¹, et les vibrations d'élongation (vsCH₃) symétriques sont identifiée à (2930.06, 2935.11 et 3009.38) cm⁻¹ obtenus par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP respectivement. Ces vibrations ont été observées dans la région 2930-2834 cm⁻¹ (58) dans le spectre IR.

⁵⁸ M. Silverstein, G. C. Basseler, C. Morill, Spectrometric identification of organic compounds, Wiley, New York, (1981).

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de l'indole

Tableau III.2

Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé IA- OCH₃

	LSDA		BPV86		B3LYP		Prédiction de modes de vibration
	freq	IR	freq	IR	IR	freq	
66	3586.59	100.48	3587.01	75.21	85.9	3675.08	vNH (100)
65	3175.36	5.71	3183.26	1.21	1.32	3253.14	vCHIN (99)
64	3134.51	1.36	3132.77	7.42	7.33	3207.01	vCHIN (90)
63	3124.1	7.07	3118.23	17.38	17.25	3187.13	vCHIN (95)
62	3110.16	0.93	3101.83	2.45	2.41	3170.74	vCHIN (90)
61	3078.61	7.89	3067.79	16.56	18.78	3133.43	vasCH3 (100)
60	2993.92	21.89	2997.43	33.45	33.69	3069.58	vasCH3(100)
59	2988.88	0.22	2987.55	0.51	0.72	3062.46	vasCH2 (100)
58	2963.81	4.62	2964.47	7.49	6.37	3039.79	vsCH2 (99)
57	2930.06	57.55	2935.11	67.11	60.83	3009.38	vsCH3 (99)
56	2321.94	24.08	2265.1	16.75	17.97	2353.5	N≡C (89)+ vCC (12)
55	1659.27	20.78	1608.89	18.69	23.37	1653.82	vCCIN (61)
54	1623.01	81.1	1576.3	56.43	56.97	1624.22	vCCIN (62)
53	1584.56	9.5	1542.54	14.4	24.9	1587.52	vCCIN (60)
52	1525.81	94.21	1492.79	75.54	81.53	1539.59	vCCIN (47)+ δHCCIN (10)
51	1477.9	29.72	1456.64	43.02	38.41	1506.68	vCCIN (55)+ vNCIN (10)
50	1434.79	33.23	1439.73	9.42	9.08	1491.97	δCH3 (44)+ τHCOC (17) δHCCIN (12)+ δCH3 (27)+ δCCC IN(17)+
49	1427.37	11.84	1426.37	7.72	0.51	1475.89	τHCOC (10)
48	1420.92	19.58	1420.1	13.22	4.38	1463.08	vCC (21)+ δHNC (14)
47	1409.77	14.32	1412.99	8.34	21.14	1461.35	δCH3 (72)+ τHCOC (28)
46	1409.42	21.78	1408.23	10.7	20.87	1446.69	δCH3 (60)
45	1375.27	56.2	1367.98	23.35	39.18	1388.64	δCH2 (53)
44	1367.66	36.64	1343.27	37.08	22.68	1385.51	δCH2 (28)+ δCH3 (15)+ τHCCN (12)
43	1315.16	2.39	1290.48	6.05	10.26	1329.49	vNC IN(41)+ δHCCIN (11)
42	1270.08	83.66	1250.41	1.59	20.82	1290.72	vOC (27)+ ρHCCIN (19)
41	1253.04	11.1	1239.94	146.78	150.89	1278.55	τHCCN (41)
40	1222.35	7.23	1215.63	18.33	15.96	1253.53	vNCIN (14)+ δHNC (26)+ ρHCCIN (26)
39	1174.73	26.25	1190.22	0.16	0.15	1236.37	vOC (19)+ ρHCCIN (32)
38	1166.75	0.29	1168.25	1.43	1.74	1206.93	δCCH2 (71)+ τHCCN (13+ τNCCC (12)
37	1153.33	6.32	1154.52	3.96	7.07	1190.47	δCH3 (22)+ τHCOC (59)
36	1126.11	0.13	1125.96	0.51	0.92	1168.89	δCH3 (27)+ τHCOC (72)
35	1125.35	33.4	1110.98	24.95	42.43	1142.94	vOC (11)+ δHCCIN (58)
34	1087.49	55.86	1075.25	115.91	114.72	1108.77	vNC IN(11)+ δHNC (16)+ δHCCIN (33)
33	1066.81	7.11	1060.99	11.96	11.19	1090.65	vCC (12)+ δHCCIN (37)
32	1053.59	23.71	1036.1	31.57	28.81	1065.8	vCC (35)+ δCCIN (15)
31	1009.02	2.39	962.3	5.86	6	990.58	vOC (41)+ vNCIN (11)
30	957.33	5.5	921.94	6.8	0.07	954.47	vCC (65)+
29	910.28	0.22	911.09	0.13	0.69	951.43	τHCCIN (75)
28	902.07	1.61	904.26	0.4	9.18	938.79	ρCCH2 (18)+ τHCCN (31+ τNCCC (35)
27	835.4	3.55	824.19	3.45	3.26	847.94	δCCIN (34)+ δCNC (24)

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de l'indole

26	808.45	1.02	801.33	0.81	1.22	846.93	τ HCCCIN (78)+ β CCCC (10)
25	785.23	1.75	763.14	2.1	7.89	810.27	τ CCCCIN (64)
24	768.69	20.85	753.45	26.09	22.62	793.89	τ HCCC (74)
23	758.73	1.39	741.69	0.53	0.57	763.08	ν CC (17)+ δ CCN (36)
22	706.53	81.9	705.58	72.06	70.48	737.79	ω HCCCIN (87)
21	701.18	5.03	683.08	5.49	6.22	700.59	ν OC (16)+ ν CC (10)+ ν NCIN (10) τ HCCCIN (11)+ τ CCNCIN (33)+ τ CCOC (15)+ τ CCCCIN (18)
19	625.13	5.21	611.29	0.84	0.74	634.95	δ CCN (59)
18	598.07	0.54	585.46	0.5	0.66	608.08	β CCCC (14)+ τ CCCCIN (54)
17	544.98	0.77	532.52	0.3	0.38	547.97	δ CCNIN (40)+ δ CCC (23)
16	539.49	3.52	527.24	2.82	1.98	545.5	τ CCCCIN (67)
15	503.66	5.01	497.48	5.11	5.54	512.39	δ CCNIN (22)+ δ CNC (11)
14	456.62	81.32	419.75	1.87	2.65	434.39	τ HNCCIN (82)
13	431.81	2.09	401.55	76.52	82.34	412.8	δ CCNIN (11)+ δ CCC (10)+ δ CCN (45)
12	369.79	0.1	359.07	0.16	0.07	374.78	δ CCH ₂ (11)+ τ HCCN (44)+ τ NCCC (39)
11	362.39	1.19	351.81	1.27	1.09	360.91	δ CCC IN(10)+ δ COC (56)
10	304.55	0.31	289.61	3.78	3.89	302.11	τ HCOC (11)+ τ CCCCIN (59)
09	271.54	2.33	263.63	1.8	1.58	270.48	δ CCC (74)
08	262.33	2.03	254.16	0.32	0.31	264.81	τ HCOC (40)+ β CCCC (47)
07	233.18	6.43	226.32	7.08	7.96	232.53	τ HCOC (10)+ τ CCCCIN (13)+ β NCCC (47) τ HCOC (30)+ τ CCNCIN (20)+ τ CCCCIN (10)+ β NCCC (14)
06	200.18	0	197.14	0.03	0.06	205.81	δ CCNIN (46)+ δ CNC (15)
05	165.43	4.83	166.09	5.01	5.64	172.28	β CCCC (79)
04	129.19	14.11	119.47	12.1	12.4	122.68	δ CCC (78)
03	90.39	3.78	92.28	3.12	3.1	96.58	τ CCOC (62)
02	83.46	0.82	77.59	1.26	1.53	78.59	τ CCCC (93)
01	40.19	4.74	36.73	4.77	4.75	40.56	

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; IN: Indole

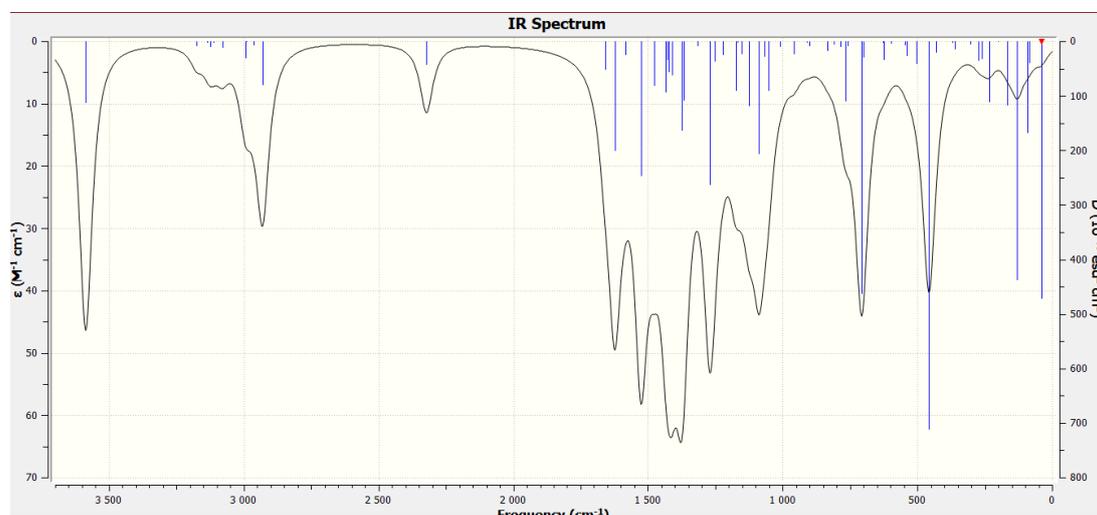


Figure III.8 Spectre IR calculé par la fonctionnelle LSDA de la molécule IA-OCH₃

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de l'indole

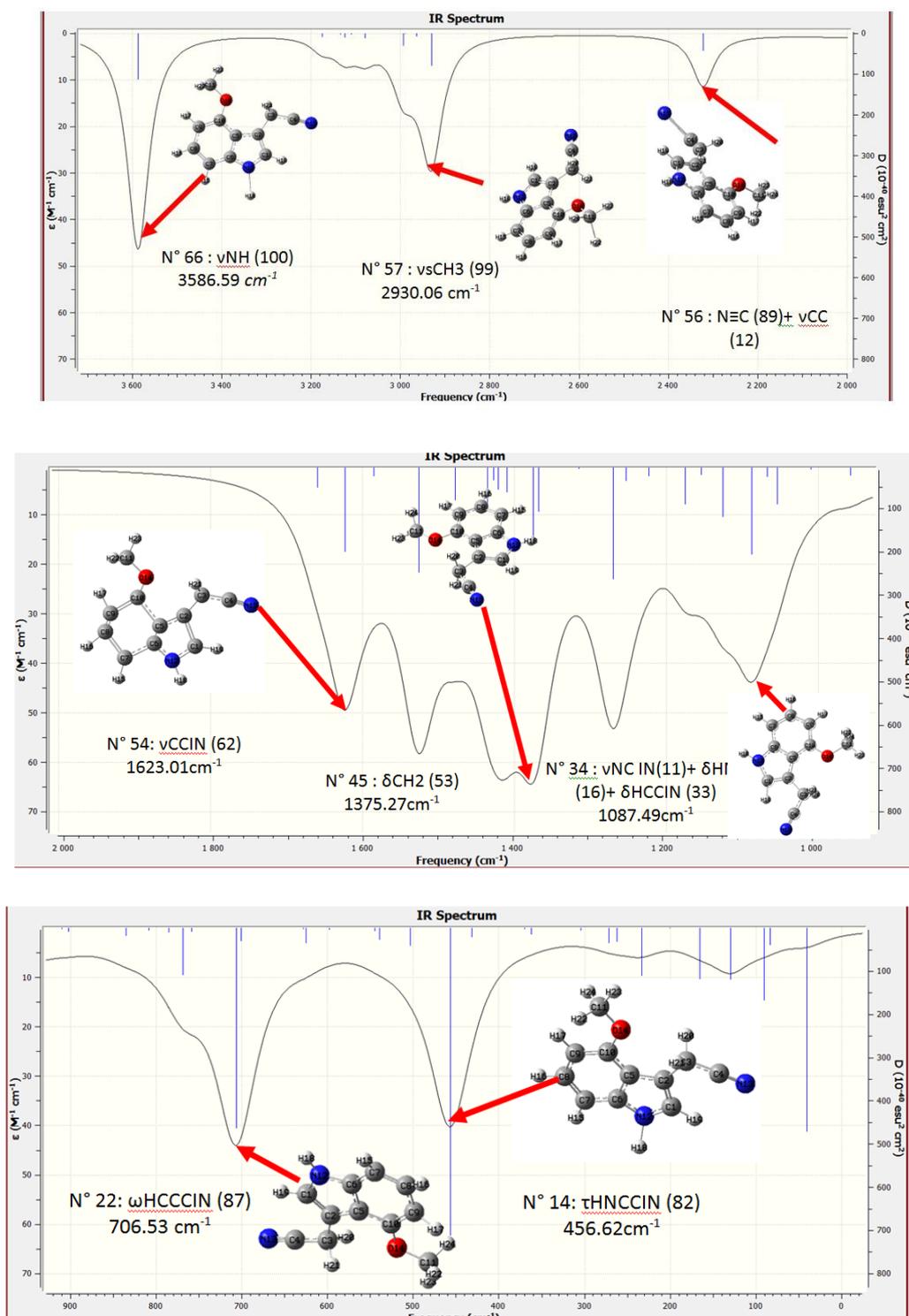


Figure III.9 Représentation de quelques modes de vibrations de la molécule IA-OCH₃

III.5.3. Analyse spectroscopique vibrationnelle infrarouge du composé IA-H

Les calculs de DFT sur la molécule (IA-H) ont donné (3583.01, 3584.03, 3673.23) cm⁻¹ respectivement dans le spectre IR, ces valeurs est attribués à la fréquence de vibration d'élongation de la fonction (N-H). L'élongation vC-H du cycle indole est identifiée à (3172.67, 3127.85, 3115.56 et 3104.82) cm⁻¹, (3180.40, 3121.45, 3109.14 et 3098.76) cm⁻¹ et (3249.89, 3191.30, 3179.19 et 3168.76) cm⁻¹, obtenus par les trois fonctionnelle LSDA, BPV86 et B3LYP, respectivement avec des valeurs de PED supérieures à 80%. L'élongation asymétriques CH₂ du cycle indole est identifiée à (3095.96, 2968.35), (3092.01, 2962.70) et (3162.19, 3036.50) cm⁻¹. L'élongation symétriques CH₂ du cycle indole est identifiée à (2941.70), (2940.42) et (3015.09) cm⁻¹.

Tableau III.3

Fréquences vibrationnelles théoriques obtenus par la DFT caractérisant le composé IA-H

	LSDA		BPV86		B3LYP		Prédiction de modes de vibration
	freq	IR	freq	IR	IR	freq	
54	3583.01	96.04	3584.03	72.33	3673.23	83.61	v NH (100)
53	3172.67	5.51	3180.40	1.09	3249.89	1.19	v CHIN (99)
52	3127.85	5.01	3121.45	15.63	3191.30	15.38	v CHIN (80)
51	3115.56	8.93	3109.14	24.84	3179.19	24.41	v CHIN(90)
50	3104.82	0.53	3098.76	1.51	3168.76	1.77	v CHIN (87)
49	3095.96	3.49	3092.01	4.06	3162.19	3.44	vas CH ₂ (96)
48	2968.35	0.01	2962.70	1.79	3036.50	2.20	vas CH ₂ (100)
47	2941.70	9.80	2940.42	14.76	3015.09	12.79	v CH ₂ (100)
46	2324.22	22.86	2267.72	16.07	2356.25	16.94	v N≡C (89)+ vCC(11)
45	1660.22	2.97	1614.35	3.53	1660.15	4.49	v CCIN (53)
44	1609.28	2.58	1568.98	2.10	1616.23	1.42	v CCIN (61)+ δCCIN (11)
43	1589.56	3.34	1547.70	3.62	1592.87	5.43	v CC IN(59)
42	1503.94	3.13	1478.67	1.76	1522.49	2.08	v CCIN (46)+ δ HCCIN (10)
41	1477.75	15.79	1439.88	16.92	1481.57	18.56	v NCIN (11) v NCIN (11)+ δ HCC IN(19)+ δ HCCIN (26)
40	1432.15	5.14	1416.46	4.90	1471.16	5.14	
39	1408.70	33.83	1411.50	11.29	1447.88	24.29	δ CCNIN (12)
38	1383.23	8.83	1357.41	26.32	1388.67	5.59	δ CH ₃ (80)+ τ HCCN (17)
37	1358.37	26.92	1343.01	8.06	1368.85	20.25	N NC IN(13)+ δ HCCIN (30) v NCIN (39)+ δ HCCIN (12)+ δ HCC IN(16)
36	1313.77	1.69	1290.25	4.12	1326.29	3.72	
35	1268.77	0.12	1270.52	0.64	1314.83	1.72	δ HCCIN (24)+ τ HCCN (28) v CCIN (11)+ δ HCC IN(31)+ δ HCCIN (11)+ δ HCCIN (21)
34	1227.20	0.75	1225.64	9.25	1262.37	11.89	

Chapitre III Analyse vibrationnelle des Dérivés de l'indole

33	1222.57	12.63	1208.15	17.65	1240.90	19.23	ν NC IN(17)+ δ HCCIN (11)+ δ HCCIN (10)+ δ CCNIN (10)+ β HCCN (17)
32	1166.55	0.34	1189.67	0.19	1235.97	0.21	δ CCH3 (74)+ τ HCCN (12)+ τ NCCC (11)
31	1133.07	0.36	1144.39	0.72	1176.78	1.33	δ HCCIN (82)
30	1115.00	0.33	1115.87	1.57	1146.59	2.40	ν CCIN (23)+ δ HCCIN (57)
29	1082.89	29.34	1083.67	28.08	1113.90	32.81	ν NCIN (12)+ δ HCC IN(18)+ δ HCCIN (37)
28	1050.87	12.59	1036.19	12.09	1066.35	11.44	ν CCIN (10)+ ν CC IN(19)+ δ CCCIN(20)+ δ CCNIN(14)+ β HCCN(12)
27	1019.49	7.27	1007.86	7.71	1033.52	7.54	ν CC IN(41)+ δ CCCIN (10)+ δ HCCIN(32)
26	957.41	3.20	935.38	0.00	981.57	0.00	ν CCIN (66)
25	942.17	0.01	923.13	4.58	958.39	0.00	δ HCCC IN(76)
24	911.60	0.06	916.82	0.00	940.30	7.08	δ CC H3(15)+ τ HCCN (28)+ τ NCCC (32)
23	896.61	1.48	892.99	0.87	938.68	1.12	τ HCCNIN(76)
22	873.04	0.59	864.05	0.34	889.83	0.20	δ CCCIN (12)+ δ CCCIN(56)
21	823.21	0.49	815.41	0.38	853.99	0.42	τ HCCN(67)+ β NCCC (12)
20	794.82	3.57	776.56	2.76	817.99	15.73	δ CCC (15)+ δ CCCIN(12)
19	781.17	13.67	769.92	15.43	797.20	2.62	δ HCCC (80)
18	755.81	0.00	740.17	0.77	770.27	0.77	τ HCCNIN(19)+ β NCCC (44)+ β CCCC(19)
17	740.91	1.20	727.31	1.57	750.34	85.84	ν CC IN(31)+ δ CCNIN(41)
16	721.01	92.74	719.33	85.44	747.85	1.82	τ HCCN(86)
15	621.84	0.49	613.33	1.02	633.79	0.99	δ CCCIN (46)+ δ CCN(20)
14	608.03	2.98	594.01	2.89	614.33	1.79	δ HNCCIN(11)+ τ CCNCIN(52)
13	577.02	4.59	566.55	5.45	585.62	5.12	δ HCCCIN (17)+ δ CCCCIN(63)
12	555.41	1.27	548.86	1.22	564.90	1.15	δ CCCIN (53)
11	469.24	9.33	461.66	8.11	474.71	8.08	δ CCNIN (45)
10	451.65	71.89	419.84	0.65	434.60	1.20	δ HNCCIN(84)
09	430.76	0.49	412.39	0.60	429.45	1.65	δ CCC (13)+ δ CCC (10)+ δ CCN(52)
08	415.77	19.69	391.48	85.75	400.51	90.81	δ CCCC IN(80)
07	371.15	0.06	359.75	0.59	374.82	0.70	τ HCCN (45)+ τ NCCC(39)
06	290.88	0.63	275.48	0.75	288.16	1.10	τ CCNC IN(15)+ β CCCC(57)
05	219.65	8.28	215.56	8.14	222.89	8.72	β NCCC(13)+ β NCCC(65)
04	203.33	0.92	206.00	1.00	213.51	1.32	δ CCC (21)+ δ CCCIN(48)
03	148.85	8.36	144.04	7.55	149.06	7.77	β CCCC(80)
02	96.27	6.89	99.06	6.13	104.17	6.25	δ CCC (84)
01	42.90	5.62	38.64	5.80	40.77	5.90	43.47+ δ CCCC(92)

ν : élongation; α : asymétrique, σ : 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; IN: Indole

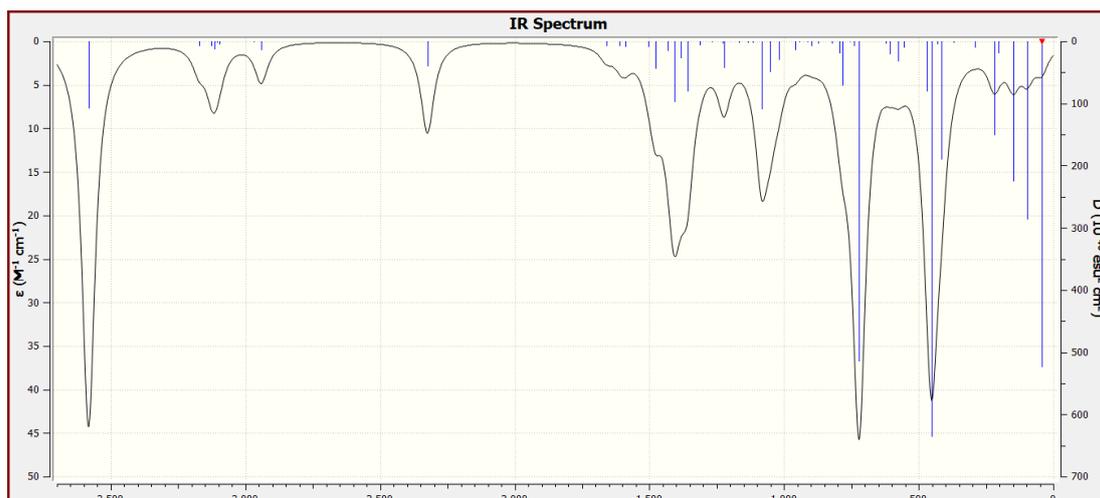


Figure III.10 Spectre IR calculé par la fonctionnelle LSDA de la molécule IA-H

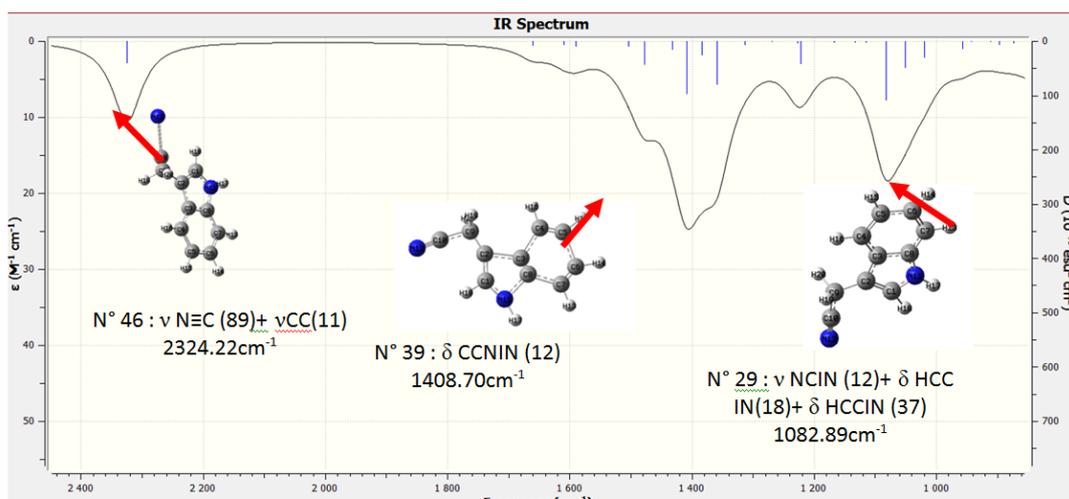
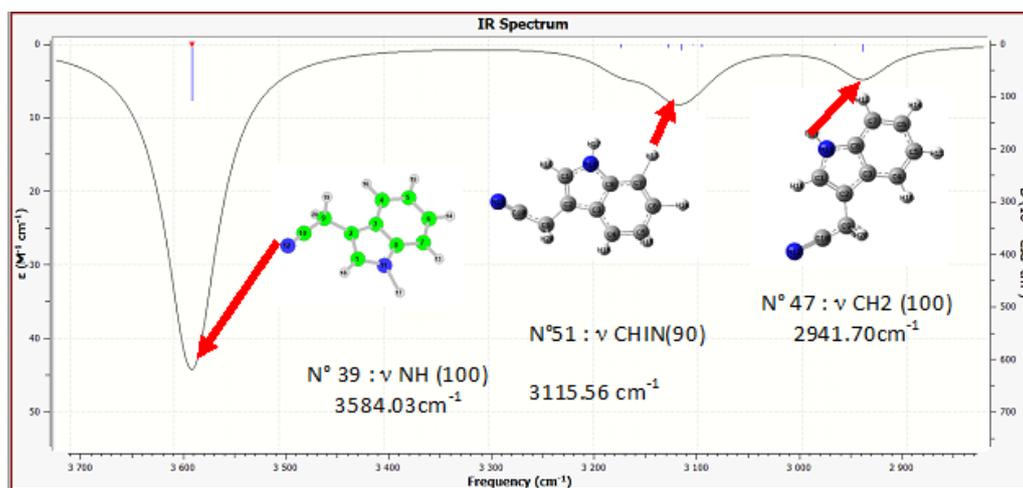
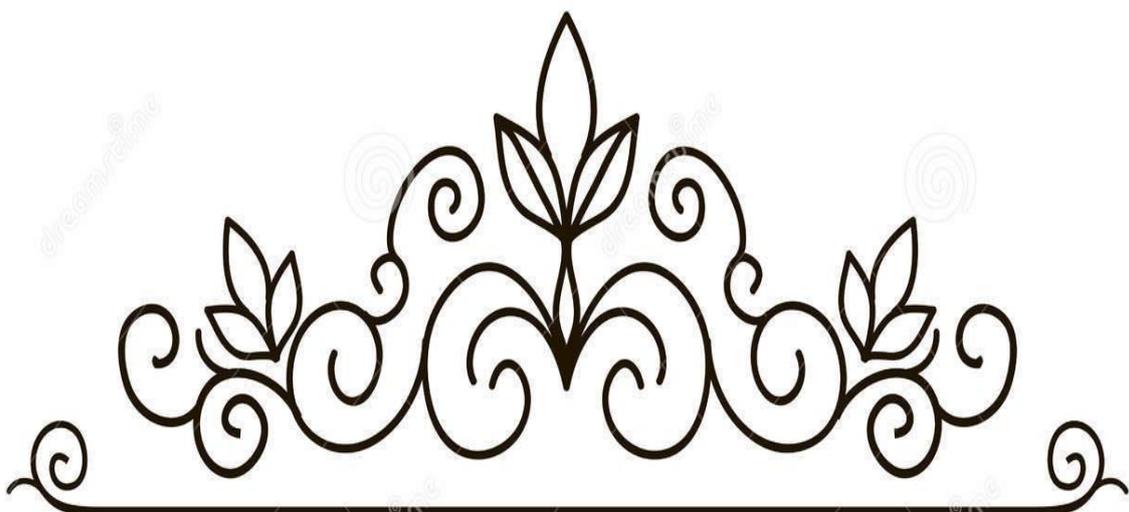
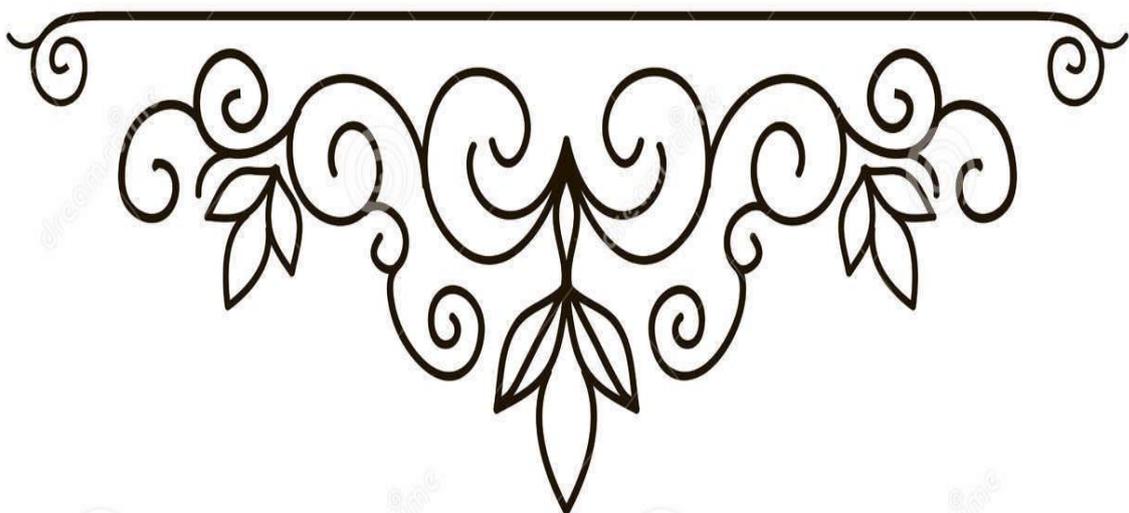


Figure III.11 Représentation de quelques modes de vibrations de la molécule IA-H



CHAPITRE IV
Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole



CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

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 (⁵⁹). 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, LSDA, BPV86 et B3LYP en utilisant la 6-311+G (d,p) représenté dans les figures IV.1-3 . A partir de la structure optimisée des molécules en question, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Pour les trois molécules, la valeur absolue du gap énergétique obtenue par la fonctionnel BPV86 est de l'ordre de 3.56238, 3.58641 et 3.68685 eV, respectivement, les valeurs de gap énergétique obtenus par la fonctionnel BPV86 est inférieure à celle obtenue par les deux fonctionnelles LSDA et B3LYP . 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

⁵⁹ 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 l'indole

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.

Tableau IV. 1

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

		E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
IA-CI	LSDA	-6.06825	-2.48589	3.58236
	BPV86	-5.52339	-1.96101	3.56238
	B3LYP	-6.18948	-1.21041	4.97907
IA-OCH3	LSDA	-5.58306	-1.95696	3.6261
	BPV86	-5.01444	-1.42803	3.58641
	B3LYP	-5.67567	-0.6615	5.01417
IA-H	LSDA	-5.99805	-2.27394	3.72411
	BPV86	-5.42268	-1.73583	3.68685
	B3LYP	-6.07473	-0.97389	5.10084

La phase positive est représentée en rouge tandis que la phase négative est représentée en verte. Ces orbitales moléculaires pour les trois molécules sont illustrées dans les figures IV.1-3. Les deux orbitales sont sensiblement réparties sur le plan de la conjugaison. On remarque aussi que ces deux l'orbitale HOMO et LUMO est fortement localisé sur toute la molécule. 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).

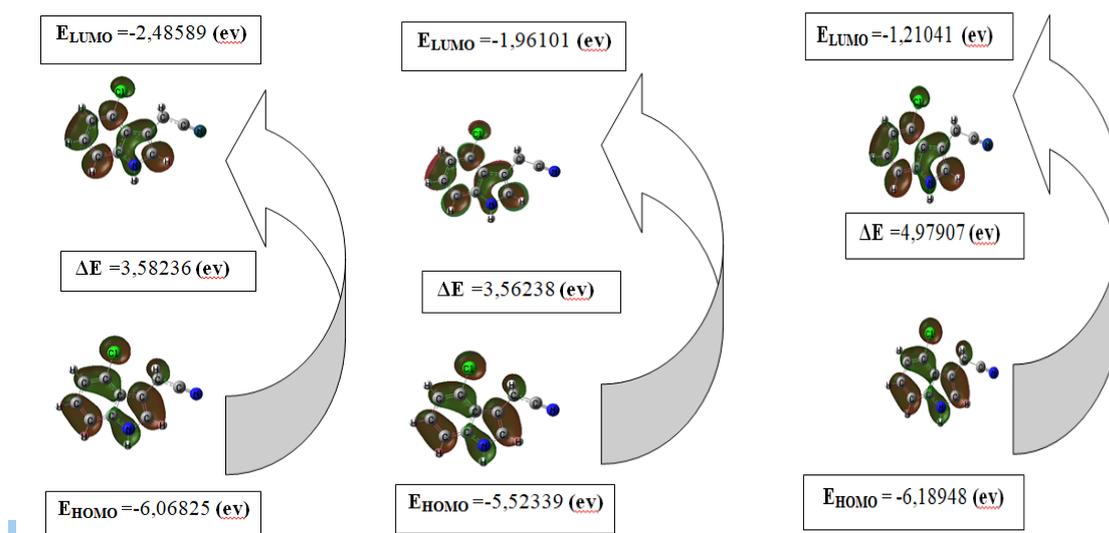


Figure IV. 1 Orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la méthode DFT de la molécule IA-CI

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

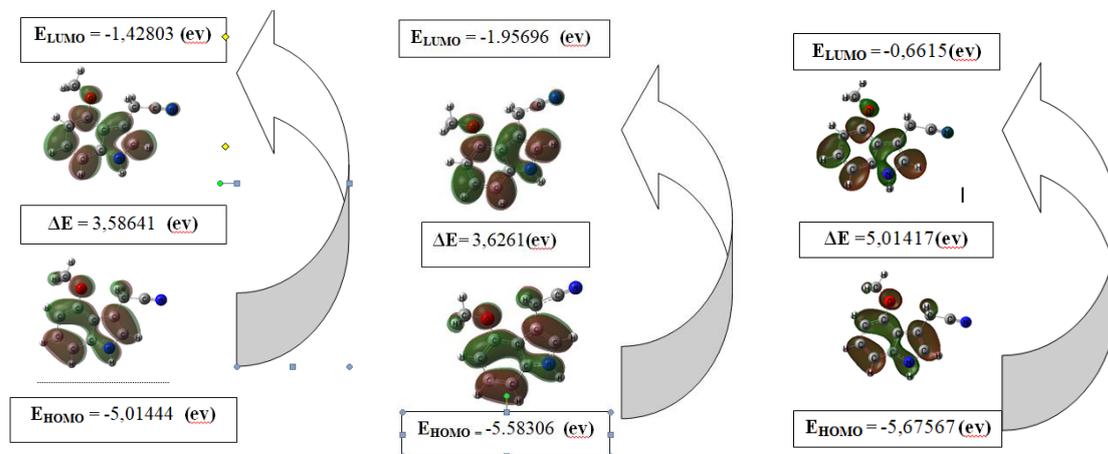


Figure IV. 2 Orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la méthode DFT de la molécule IA-OCH3

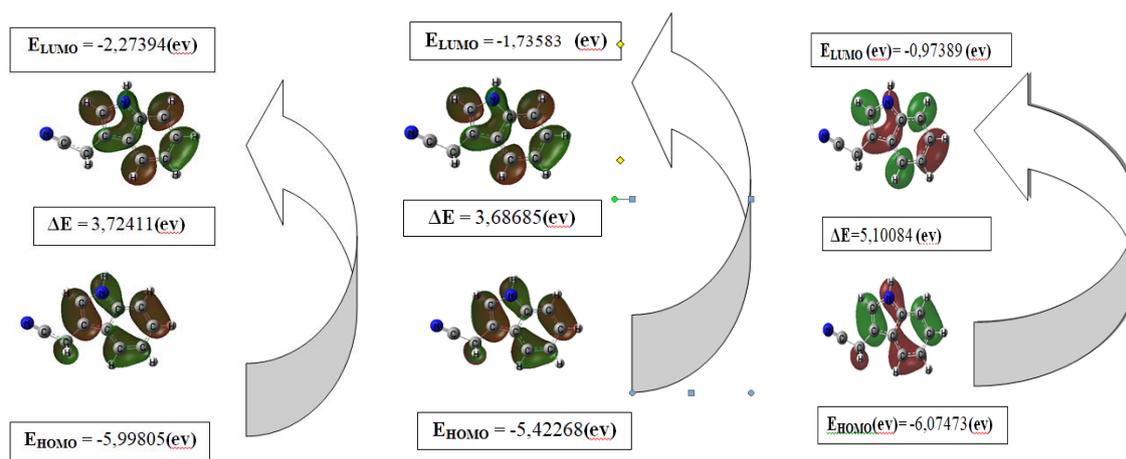


Figure IV. 3 Orbitales HOMO, LUMO et leur écart d'énergie (ΔE) obtenu par la méthode DFT de la molécule IA-H

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

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

(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 lié à (IP) et l'énergie de LUMO ($ELUMO$) est lié à (EA) par le théorème de Koopmann avec ($IP = -EHOMO$ et $EA = -ELUMO$) (^{60,61,62}).

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

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. 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.

⁶⁰ R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 2 782. (1934)

⁶¹ J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, J. Phys. Chem., A 111, 1358–1361. (2007)

⁶² R.G. Pearson, J. Chem. Sci, 117, 369–377. (2005)

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

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)

		IP	EA	μ	χ	η	S	ω
IA-Cl	LSDA	6.068	2.486	-4.277	4.277	1.791	0.279	5.107
	BPV86	5.523	1.961	-3.742	3.742	1.781	0.281	3.931
	B3LYP	6.189	1.210	-3.700	3.700	2.490	0.201	2.749
IA-OCH₃	LSDA	5.583	1.957	-3.770	3.770	1.813	0.276	3.920
	BPV86	5.014	1.428	-3.221	3.221	1.793	0.279	2.893
	B3LYP	5.676	0.662	-3.169	3.169	2.507	0.199	2.002
IA-H	LSDA	5.998	2.274	-4.136	4.136	1.862	0.269	4.593
	BPV86	5.423	1.736	-3.579	3.579	1.843	0.271	3.475
	B3LYP	6.075	0.974	-3.524	3.524	2.550	0.196	2.435

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 pour être ionisé est **IA-Cl** avec une énergie de 5.523 eV. Par contre la forme moléculaire qui donne les électrons facilement (plus réactive) est **IA-OCH₃** avec une valeur de 5.014 eV.

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

$$IP_{(IA-Cl)} > IP_{(IA-H)} > IP_{(IA-OCH_3)}$$

L'ordre décroissant d'affinité électronique est :

$$EA_{(IA-Cl)} > EA_{(IA-H)} > EA_{(IA-OCH_3)}$$

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 **IA-Cl** avec un potentiel de -3.742 eV. Donc elle est moins stable et plus réactive. L'ordre du potentiel chimique des molécules est :

$$\mu_{(IA-OCH_3)} > \mu_{(IA-H)} > \mu_{(IA-Cl)}$$

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron. On observe que les molécules les plus résistantes au transfert d'électrons sont **IA-H** avec une valeur de 1.843 eV et **IA-Cl** avec une valeur d'IA-Cl eV. Donc elles sont les plus stables par contre et les formes anioniques sont les plus molles. L'ordre de la dureté des molécules est :

$$\eta_{(IA-H)} > \eta_{(IA-OCH_3)} > \eta_{(IA-Cl)}$$

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

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.4 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.



Figure IV.4 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).

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

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

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 LSDA, BPV86, et B3LYP avec la base de calcul 6-311G+ (d,p). Les paramètres NLO sont regroupés dans les tableaux IV.3, IV.4 et IV.5.

Tableau IV.3

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

indole		μ_x	μ_y	μ_z	μ_{tot}
IA-CL	LSDA	-3.6728	-2.4188	0.0009	4.3977
	BPV86	-3.6744	-2.6114	0.0018	4.5078
	B3LYP	-3.6744	-2.6426	0.0023	4.5976
IAOCH3	LSDA	-4.4774	-0.3920	0.0005	4.4945
	BVP86	-4.4848	-0.4245	0.0002	4.5048
	B3LYP	-4.5936	-0.4277	-0.0002	4.6135
IA-H	LSDA	3.4957	0.6963	0.0052	3.5643
	BPV86	3.5175	0.7622	0.0060	3.5992
	B3LYP	3.5733	0.7104	0.0040	3.6432

La valeur maximale du moment dipolaire a été obtenue avec la fonctionnelle B3LYP (4.6135D) pour IA-OCH3 (4 fois celle de l'urée $\mu = 1.3732$ Debye). Par contre la plus basse valeur a été obtenue par la fonctionnelle LSDA (3.5643D. 4.3977D) pour la molécule IA-H et la molécule IA-CL. On remarque que la valeur de la polarisabilité α_{tot} est comprise entre $1,852 \times 10^{-23} \text{ esu}$ et $2,205 \times 10^{-23} \text{ esu}$.

Il apparaît clairement que la plus grande valeur de l'hyperpolarisabilité est obtenue en utilisant fonctionnelle **BPV86**. L'urée (μ (1.3732 Debye) et β ($0.3728 \times 10^{-30} \text{ esu}$)) 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.

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

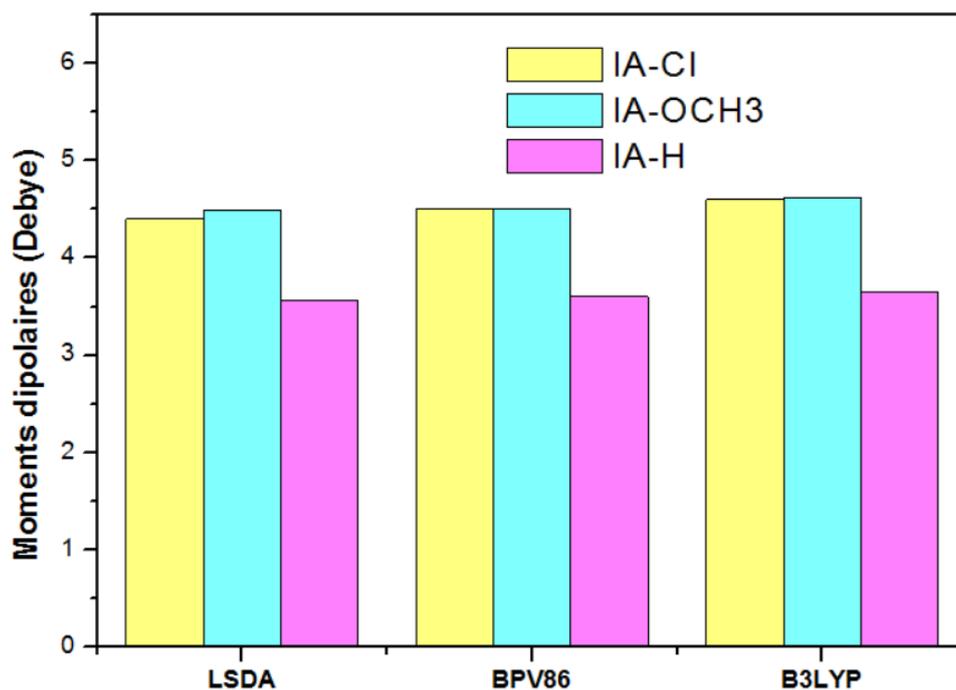


Figure IV.5 Variation du moment dipolaire avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP

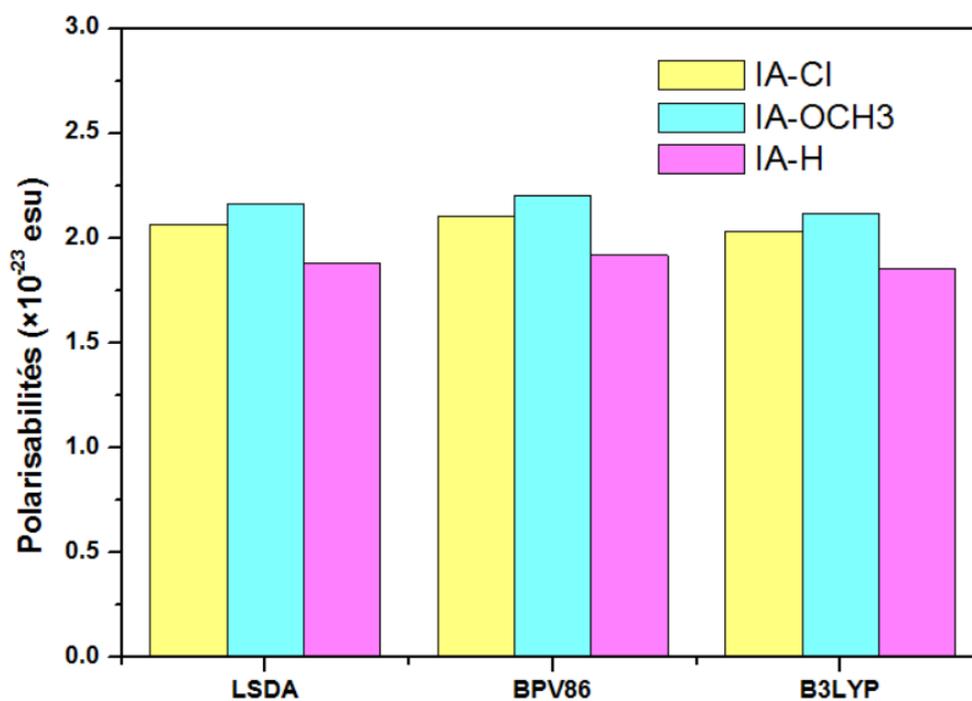


Figure IV.6 Variation du polarisabilités avec les fonctionnelles BPV86, LSDA et B3LYP

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

Tableau IV.4

Valeurs de Polarisabilités ($\times 10^{-23}$ esu) obtenues par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p)

		α_{xx}	α_{xy}	α_{yy}	α_{xz}	α_{yz}	α_{zz}	$\alpha(\text{au})$	$\alpha(\text{esu})$
IA-Cl	LSDA	189.072	-4.554	153.753	0.003	0.002	75.486	139.437	2.066
	BPV86	193.276	-4.455	156.815	0.004	0.003	76.482	142.191	2.107
	B3LYP	184.411	-4.465	151.729	0.007	0.003	75.179	137.106	2.032
IA-OCH3	LSDA	195.283	-5.699	160.509	0.006	0.004	82.540	146.111	2.165
	BPV86	199.562	-5.618	163.501	0.007	0.004	83.357	148.807	2.205
	B3LYP	189.987	-5.621	156.954	0.007	0.004	81.696	142.879	2.117
IA-H	LSDA	180.435	-12.488	130.345	-0.013	-0.009	70.398	127.059	1.883
	BPV86	184.491	-12.987	132.335	-0.014	-0.010	71.363	129.396	1.918
	B3LYP	175.771	-12.520	128.757	-0.012	-0.009	70.337	124.955	1.852

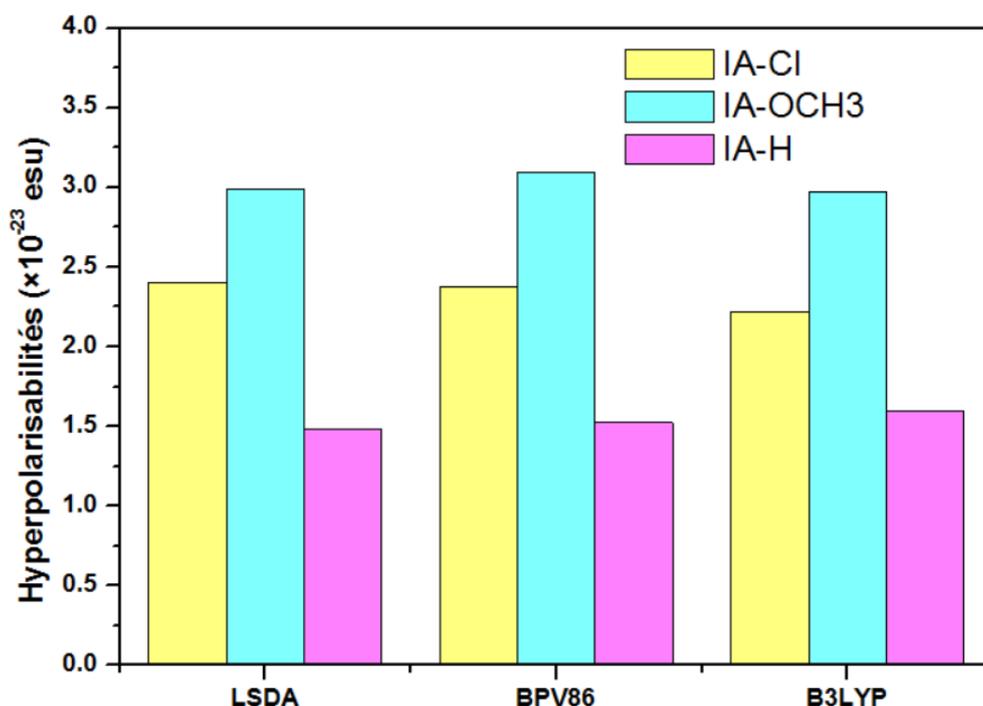
Tableau IV.5

Valeurs de Hyperpolarisabilités $\beta_{\text{tot}} \times 10^{-30}$ (esu) obtenues par les trois fonctionnelles LSDA, BPV86 et B3LYP avec la base de calcul 6-311+G (d,p)

		β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	$\beta(\text{au})$	$\beta(\text{esu})$
IA-Cl	LSDA	-85.779	29.317	-81.895	-198.368	-0.289	-0.238	-0.231	-39.779	-16.726	-0.183	278.479	2.406
	BPV86	-90.509	40.049	-81.602	-190.909	0.204	0.092	-0.335	-44.176	-19.322	0.001	275.213	2.378
	B3LYP	-103.506	43.879	-73.004	-155.245	-0.113	0.074	1.135	-43.801	-20.188	0.051	256.602	2.217
IA-OCH3	LSDA	-146.156	56.955	-64.775	-212.400	0.019	-0.035	-0.375	-91.482	-12.485	-0.022	345.911	2.988
	BPV86	-147.972	64.269	-67.308	-226.285	-0.260	-0.470	-0.590	-93.327	-20.534	-0.125	358.558	3.098
	B3LYP	-149.728	58.473	-63.279	-203.682	0.276	0.399	0.072	-85.894	-24.573	-0.167	343.755	2.970
IA-H	LSDA	4.480	-87.346	5.897	-44.170	-0.468	-0.016	0.158	41.114	-31.914	0.033	171.350	1.480
	BPV86	7.161	-88.709	12.854	-43.302	-0.405	-0.002	0.139	47.471	-30.819	0.006	176.261	1.523
	B3LYP	34.640	-82.453	11.785	-47.340	-0.267	-0.032	0.005	46.556	-30.269	0.069	185.109	1.599

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole



. **Figure IV.7** Variation de hyper-polarisabilités 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 (^{63,64}). La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur

⁶³ R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, SpectrochimicaActa Part A: Mol and Biomol Spectroscopy 146 , 261-272, (2015)

⁶⁴ Z. Demircioglu, Ç. A. Kastan, O. Büyükgüngör, J. Mol.Struct1091 , 183–195, (2015)

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

impliquant le transfert de charge dans la molécule. Les charges atomiques de Mulliken pour les trois molécules **IA-Cl**, **IA-OCH3** et **IA-H** obtenus par les 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 moléculaires de est représentée sur les figures IV.8, IV9, et IV.10, respectivement.

Tableau IV.6

Charges de Mulliken de dérivés de l'indole obtenues par les trois fonctionnelles

	IA-Cl			IA-OCH3			IA-H				
	LSDA	BPV86	B3LYP	LSDA	BPV86	B3LYP	LSDA	BPV86	B3LYP		
C1	-0.214	-0.123	-0.075	C1	-0.405	-0.361	-0.286	C1	-0.261	-0.267	-0.235
C2	1.139	0.278	0.144	C2	1.299	1.165	0.936	C2	1.410	1.274	1.081
C3	1.216	2.228	1.973	C3	2.021	1.842	1.691	C3	0.021	0.044	0.171
C4	-0.093	-0.629	-0.511	C4	-0.877	-0.825	-0.816	C4	-0.836	-0.813	-0.782
C5	-0.708	-0.643	-0.623	C5	-0.352	-0.307	-0.261	C5	1.277	1.144	0.981
C6	-0.372	-0.354	-0.298	C6	-0.418	-0.360	-0.311	C6	-0.681	-0.558	-0.431
C7	-0.928	-0.661	-0.573	C7	-0.254	-0.291	-0.244	C7	-1.121	-0.985	-0.835
C8	-0.720	-0.766	-0.592	C8	-1.362	-1.081	-0.888	C8	-0.349	-0.309	-0.260
C9	-0.393	-0.202	-0.097	C9	-0.290	-0.217	-0.085	C9	-0.758	-0.643	-0.637
C10	-0.734	-0.798	-0.738	C10	-0.695	-0.716	-0.685	C10	-0.028	0.001	0.097
N11	-0.056	-0.048	-0.100	N11	-0.057	-0.065	-0.118	C11	-0.360	-0.269	-0.205
N12	-0.251	-0.227	-0.259	N12	-0.245	-0.225	-0.256	N12	-0.083	-0.085	-0.134
H13	0.148	0.126	0.113	H13	0.144	0.122	0.110	N13	-0.253	-0.236	-0.267
H14	0.166	0.146	0.132	H14	0.160	0.139	0.125	O14	-0.057	-0.114	-0.204
H15	0.170	0.153	0.141	H15	0.159	0.137	0.124	H15	0.141	0.119	0.106
H16	0.334	0.314	0.302	H16	0.152	0.130	0.117	H16	0.158	0.137	0.124
H17	0.173	0.154	0.142	H17	0.328	0.309	0.297	H17	0.158	0.136	0.122
H18	0.277	0.244	0.224	H18	0.168	0.150	0.138	H18	0.334	0.314	0.301
H19	0.277	0.244	0.224	H19	0.261	0.227	0.206	H19	0.168	0.150	0.138
CL20	0.571	0.564	0.472	H20	0.262	0.227	0.206	H20	0.264	0.229	0.208
								H21	0.264	0.229	0.208
								H22	0.193	0.164	0.147
								H23	0.207	0.177	0.160
								H24	0.193	0.164	0.147

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

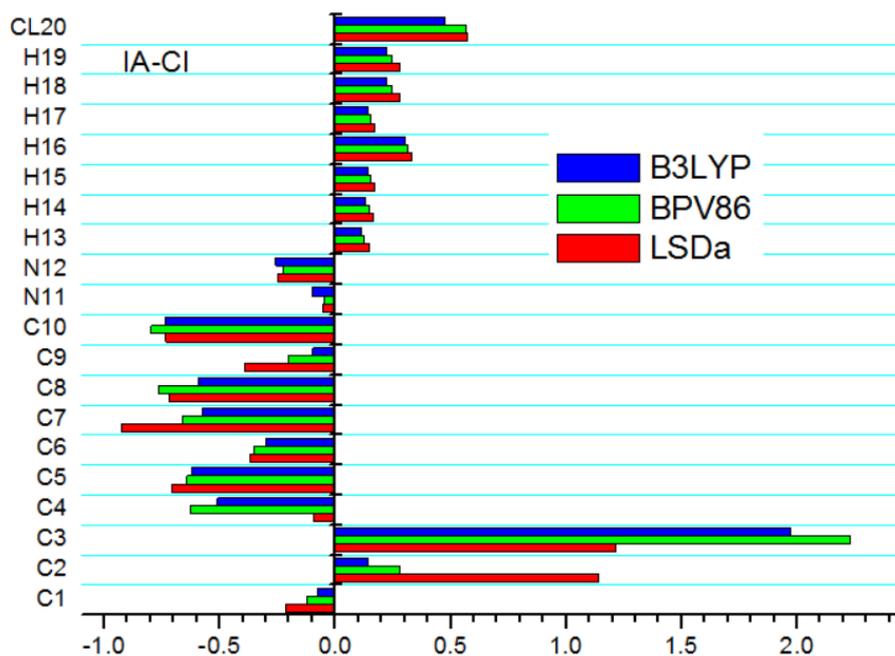


Figure IV.8 Représentation graphique des charges atomiques de la molécule IA-Cl calculées avec les trois fonctionnelles

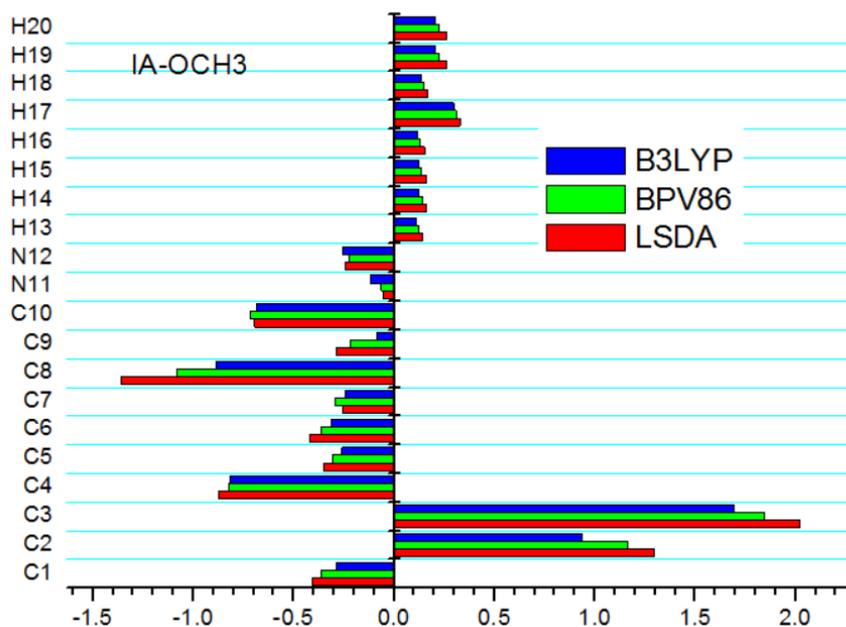


Figure IV.9 Représentation graphique des charges atomiques de la molécule IA-OCH3 calculées avec les trois fonctionnelles

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

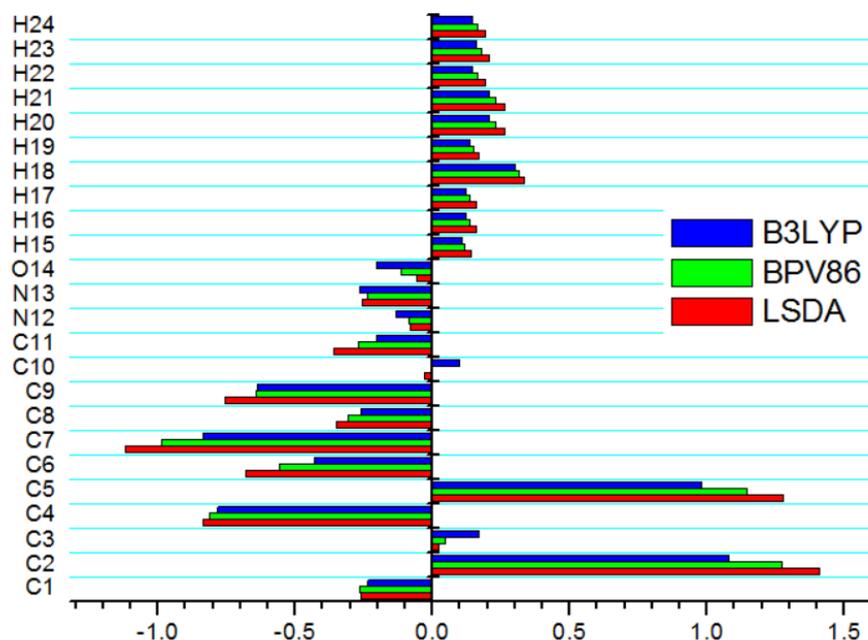


Figure IV.10 Représentation graphique des charges atomiques de la molécule IA-H calculées avec les trois fonctionnelles

Les valeurs des charges atomiques des structures moléculaires 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 structures moléculaires sont chargés positivement, 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

CHAPITRE IV

Etude des propriétés physico-chimie de dérivés de l'indole

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 l'indole obtenus avec la géométrie optimisée par le niveau de calcul BPV86 /6-311+G (d, p) sont illustrés sur la figure IV.11.

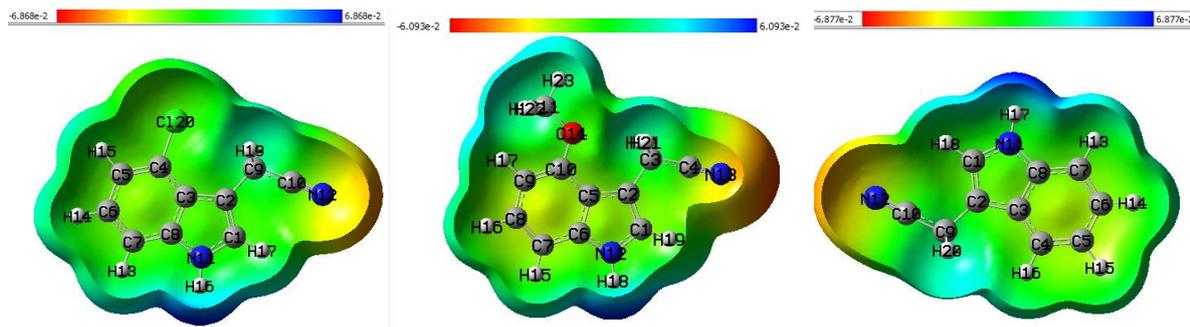
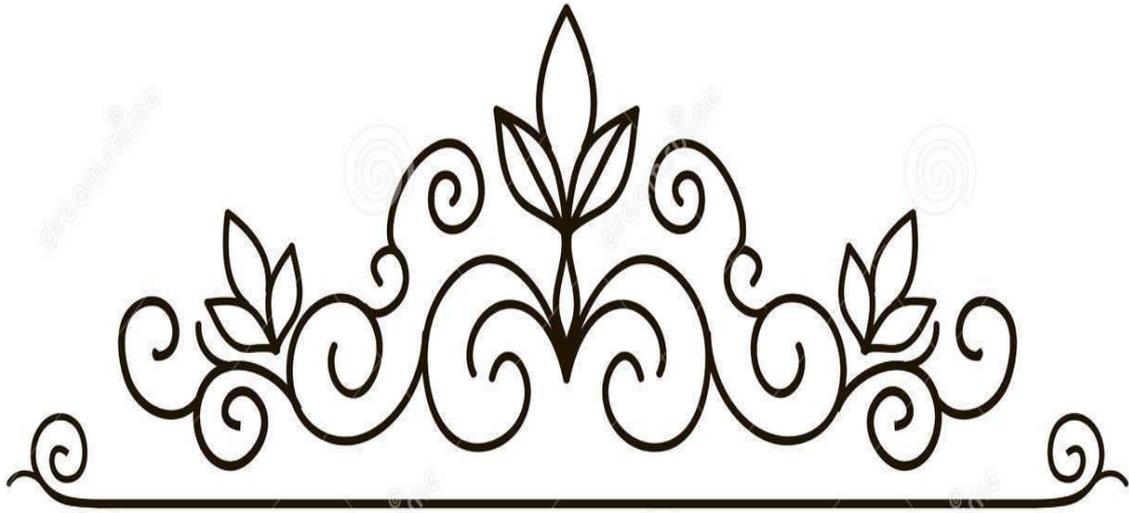
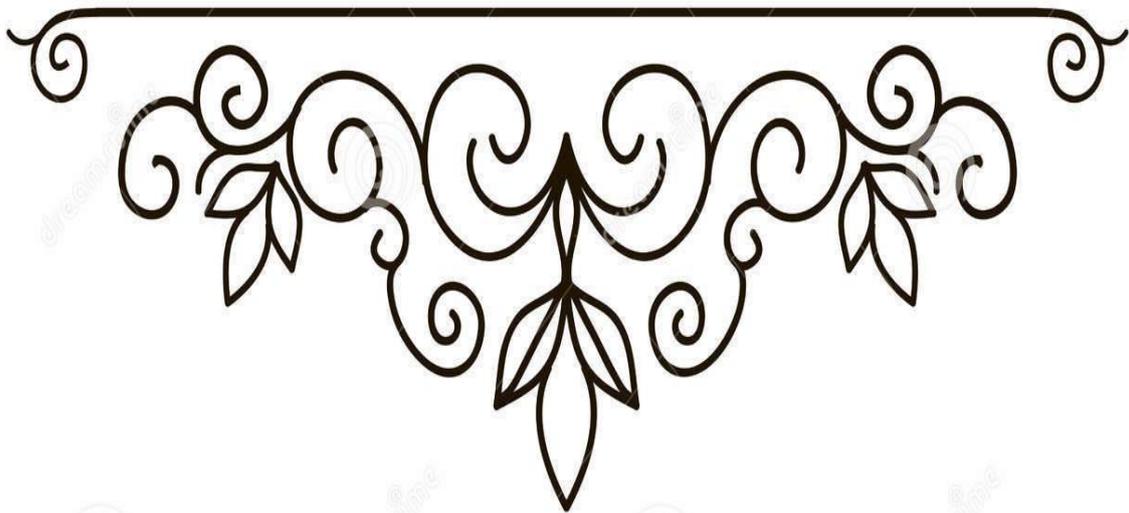


Figure IV.11 Potentiel électrostatique moléculaire des molécules IA-Cl, IA-OCH3 et IA-H

Selon Les résultats obtenus.les cartes MEP montrent que les sites potentiels moins négatifs sont situés sur les atomes d'azotes, oxygène. Par contre les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène pour les trois molécules.



Conclusion Générale



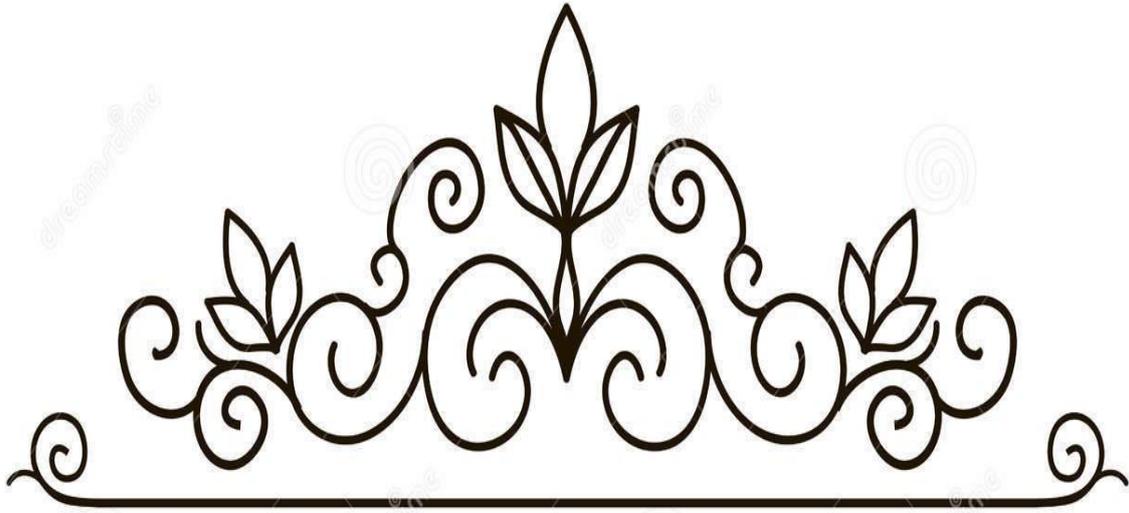
Conclusion Générale

Nous avons effectués 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 indoles IA-Cl, IA-OCH₃, IA-H . 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).

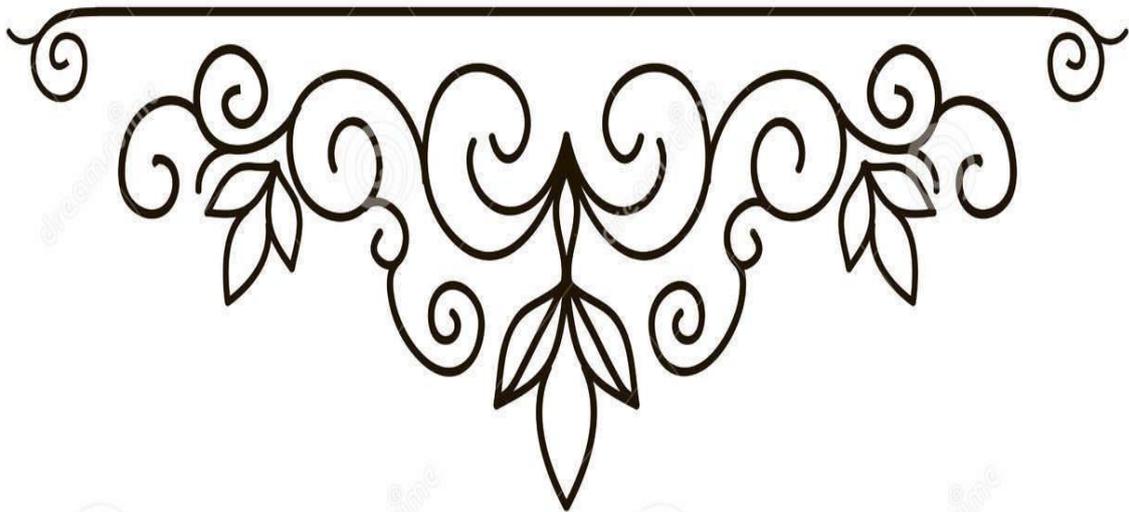
L'analyse computationnelle nous a permis de spécifier les propriétés électroniques des structures indoles. A cet effet, les niveaux d'énergie HOMO – LUMO, le gap énergétique, les indices de réactivité globaux, le moment dipolaire, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité, les charges de Mulliken, le 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] W.E. Kreighbaum; W.L. Matier; R.D. Dennis; J.L. Minielli; D. Deitchman; J.L. Perhach; W.T. Comer, *Journal of Medicinal Chemistry*. 23 (1980) 285
- [2] A-R. Farghaly; N. Haider; D-H. Lee, *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 49 (2012) 799
- [3] Venkat Swamy Puli , Mahesh Subburu , Bhongiri Yadagiri , Anuj Tripathi , K.R.S. Prasad , Anindita Chatterjee , Someshwar Pola , Prabhakar Chetti, *Journal of Molecular Structure* , 1229,(2021) , 129491
- [4] Ergin Keles , Mohamed Yahya , Ebru Aktan, Burcu Aydiner , Nurgül Seferoglu, Alberto Barsella , Zeynel Seferoglu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 402, (2020), 112818
- [5] Nesimi Uludag, Goncagül Serdaroglu, *Journal of Molecular Structure* 1155,(2018), 548-560
- [6] C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. (1951) ;Phys ; 23 :69*
- [7] W. Heisenberg ,*Z. (1927) ;Physik43, 172*
- [8] Mei-Ling Pan, Xiang Li and Yang-Hui Luo, *Acta Cryst. (2012). E68, o203*
- [9] Yong-Hong Lu, Mei-Ling Pan and Yang-Hui Luo, *Acta Cryst. (2012). E68, o143*
- [10] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al *Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2009)*
- [11] G. Náráy-Szabó, I. Berente, *Journal of Molecular Structure (Theochem), Computer Modeling of Enzyme Reaction, P637-644, 2003*
- [12] Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, 1998
- [13] J. L. Rivail, *Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes, CNRS Editions, Paris, 1999.*
- [14] E. Schrödinger, *Ann.physik, 79, 361, 1926.*
- [15] Born, D; Oppenheimer, J.R. *Ann. Phys. Rev. 84, 457, (1927)*
- [16] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc, (1928), 24, 89.*
- [17] V. Fock, *Z. Phys., 61, 126, (1930)*
- [18] J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Inter-Editions/Editions du CNRS: Paris, (1989).*
- [19] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys. ,22, 571, (1954)*
- [20] S. Boys, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 1950, 200(1063), 542–554.*
- [21] P. O. Löwdin, *Phys. Rev. (1955), 97, 1474.*
- [22] E. Fermi, *Rend. Lincei, 1928, 7, 342–346.*
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev., 1964, 136(3B), 864–871.*
- [24] W. Kohn, L. Sham, et al., *Phys. Rev, 1965, 140(4A), A1133–A1138*
- [25] P. Dirac *In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 1930,26.*
- [26] M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer, *Adv. Quantum Chem. (1986),18, 207– 279.*
- [27] J. Hinze, C. C. J. Roothaan. *Phys. Suppl. (1967),40, 37–51.*

Bibliographies

- [28] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc (1928), 23 , 542.
- [29] E. Fermi. Z. Phys (1928), 48, 73.
- [30] W. Kohn, Density functional theory: Fundamentals and applications, In F Bassani, F.Fumi, M. P. Tosi, editors, Highlights of Condensed Matter Theory (Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"). Elsevier Science Ltd, (1985).
- [31] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B (1964) ,136, 864.
- [32] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A (1965) 140, 1133
- [33]H. Masumoto, K. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. 1972, 32, 281–281
- [34]K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, J. Magn. Mater. (1983),38, 1.
- [35]P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Alloys and compounds of d-elements with main group elements Part 2, in: H.R.J. Wijn (Ed.), Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol. 19/c, Springer, Berlin, 1988, pp. 75–184.
- [36]L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev (1966) 145, 561
- [37]J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. (1992), B.46 , 6671.
- [38]J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. (1996) Let.77, 3865.
- [39]J. Harris and R. Jones, J. Phys. F, 1974, 4, 1170–1186.
- [40]A. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98(7), 5648–5652.
- [41]C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, Phys. Rev. B, 37, 785, 1988
- [42]Archana Kumari, Rajesh K. Singh, Bioorganic Chemistry 89 (2019) 103021
- [43]M. Soledade C. Pedras*, Chintamani Thapa, Phytochemistry 169 (2020) 112188
- [44]Pearson, J. L. Shamanism and the ancient mind: a cognitive approach to archaeology Rowman Altamira Ed., 2002, p.101.
- [45]N. Benhalima, A. Djedouani, R. Rahmani, A. Chouaih, F. Hamzaoui, E. Elandaloussi, J. Modelling and Simulation, 14 (2018) 3-11.
- [46]R. Rahmani, A. Djafri, J. C. Daran, A. Djafri, A. Chouaih, F.Hamzaoui, Acta Cristal E, 72 (2016) 155–157.
- [47]E.B. Wilson, Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra, Courier Dover Publications, (1955).
- [48]É. Biémont, Spectroscopie moléculaire: structures moléculaires et analyse spectrale, De Boeck Supérieur, (2008)
- [49]A. CHEDIN; Z. CIHLA, Cahiers de Physique. 21 , 129 (1966)
- [50]M. Dalibart, Spectroscopie Dans l'infrarouge, Ed. Techniques Ingénieur, (2000)
- [51]Céline Daher, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris, (2012).
- [52]Emil Biémont. Spectroscopie moléculaire, structures moléculaires et analyse spectrale. De Boeck Université. Bruxelles, (2008)
- [53]M.H. Jamróz, Vibrational Energie Distribution Analysis (VEDA): Scopes and limitations, Spectrochim.Acta Part A: Mol. Biomol. Spectros, 114 (2013) 220-230.
- [54] J.R. Carney; T.S. Zwier, The Journal of Physical Chemistry A. 104 (2000) 8677.
- [55]A. Fujii; S. Morita; M. Miyazaki; T. Ebata; N. Mikami, The Journal of Physical Chemistry A. 108 (2004) 2652.

Bibliographies

- [56] W.B. Collier; T.D. Klots, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 51 (1995) 1255
- [57] Joe, I.H., Aruldas, G., Kumar, S.A., Ramasamy, P. *Cryst. Res. Technol.* 29, 685, (1994).
- [58] M. Silverstein, G. C. Basseler, C. Morill, *Spectrometric identification of organic compounds*, Wiley, New York, (1981).
- [59] R. R. Saravanan, S. Seshadri, S. Gunasekaran, R. Mendoza-Meroño, Garcia-Granda S. *Spectrochim. Acta Part A*, 121 268-275, (2014)
- [60] R.S. Mulliken, *J. Chem. Phy.* 2 782. (1934)
- [61] J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, *J. Phys. Chem., A* 111, 1358–1361. (2007)
- [62] R.G. Pearson, *J. Chem. Sci.* 117, 369–377. (2005)
- [63] R. Anbarasan, A. Dhandapani, S. Manivarman, S. Subashchandrabose, H. Saleem, *Spectrochimica Acta Part A: Mol and Biomol Spectroscopy* 146, 261-272, (2015)
- [64] Z. Demircioglu, Ç. A. Kastan, O. Büyükgüngör, *J. Mol. Struct.* 1091, 183–195, (2015)

Résumé

Ce travail porte sur une étude théorique de dérivés de l'indole. Les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/ LSDA), (DFT/ BPV86) 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 nonlinéaires. Celles-ci ont été calculées en utilisant les méthodes DFT avec les Fonctionnelles LSDA, BPV86, 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, INDOLE, ONL, HOMO, LUMO

Abstract

This work relates to a theoretical study of Indole derivatives. The theoretical calculations were carried out using the density functional theory (DFT/ LSDA), (DFT/ BPV86) and (DFT/ B3LYP) with bases 6-311+G (d,p). The calculation results carried out by (DFT) with the BPV86 function and the 6-311+G (d, p) base sets, 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 LSDA, BPV86 and B3LYP. The electric dipole moment μ , the polarizability α and the hyperpolarizability β , the Mulliken charge, and the 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, INDOLE, ONL, HOMO, LUMO

ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة نظرية لمشتقات اندول، تم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT / LSDA) و (DFT / BPV86) 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 التوابع 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: اندول، DFT، ONL، HOMO، LUMO