

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

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



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

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

Par

BEN CHITA HANANE

Sur le thème

**Calcul computationnel des propriétés Physico-chimiques de
Nuarimol et Fenarimol**

Soutenu le : 28 / 6 /2022 devant le jury composé de :

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

Année Universitaire 2021 - 2022

DEDICACE



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

*✚ À ma famille est petite mon
marié et mon bébé mehamed amine*

*✚ À tous les membres de ma famille
sans aucune exception*

*✚ À tous ceux ou celles qui me sont
chers*

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

REMERCIEMENT

*Je remercie tout d'abord **ALLAH** qui ma 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 conseil set son aide qui ont contribué à orienter et a 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

Introduction générale	01
Chapitre I : Concepts théoriques	
I.1 Introduction	03
I.2 Approches ab.initio	03
I.2.1 Equation de Schrödinger	04
I.2.2 Approximation de Born.Oppenheimer (adiabatique)	06
I.2.3 Approximation Hartree (des électrons libres)	06
I.2.4 Approximation Hartree-Fock	08
I.2.5 Fonction de Base	08
I.2.6 Formulation de la Corrélacion Electronique	10
I.2.6.1 Corrélacion courte-portée/dynamique	10
I.2.6.2 Corrélacion longue-portée/non dynamique	11
I.3 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	12
I.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	14
I.3.2 Equations de Kohn-Sham	15
I.3.3 Solutions d'équation de Kohn-Sham	16
I.3.4 Fonctionnelle d'échange et corrélacion	18
I.3.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)	18
I.3.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	19
I.3.4.3 Fonctionnelles hybrides	19
I.4 Succès et limites de la DFT	20
Chapitre II : Etude des proprietes geometriques des Nuarimol et Fenarimol	
II.1. Nuarimol et Fenarimol	22
II.2. Etude des propriétés géométriques de Nuarimol et Fenarimol	22
II.2.1. Conformation moléculaire calculée à partir de la DFT	22
II.2.2. Analyse des données géométriques	23
Chapitre III : Analyse vibrationnelle de Nuarimol et Fenarimol	
III.1. Spectroscopie infrarouge	31
III.2. Principes et mise en œuvre	31
III.3.Molécules poly-atomiques	32
III.4. Modes de vibration	32
III.4.1.Variation des fréquences des modes normaux	33
III.4.2.Calcul analytique des spectres IR	37
III.5.Etude spectroscopique par infrarouge	38
III.5. 1. Analyse spectroscopique de Nuarimol et Fenarimol	39
Chapitre IV : Etude des propriétés physico-chimie de Nuarimol et Fenarimol	
IV-1 Propriétés électroniques moléculaires	48
IV-1-1 Orbitales moléculaires frontières (FMO) de Nuarimol et Fenarimol	48
IV-1-2 Indices de réactivité globaux de Nuarimol et Fenarimol	50
IV-2 Propriétés optiques non linéaires	52
IV-2-1 Propriétés optiques non linéaires de Nuarimol et Fenarimol	53
IV.3. Etude de la distribution de charge	54
IV.4. Analyse de potentiel électrostatique	56
Conclusion générale	58
Bibliographies	59

Liste de figures

Figure. I.1 Organigramme d'un calcul auto cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique	17
Figure II.1 Structures des deux molécules Nuarimol et Fenarimol	22
Figure II. 2 Numérotation des atomes des molécules Nuarimol et Fenarimol	24
Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	32
Figure III.2 Vibration d'élongation	33
Figure III.3 Vibration dans le plan	33
Figure III.4 Vibration hors du plan	33
Figure III.5 Fréquence de vibration est proportionnelle a la constante de force k	34
Figure III.6 Fréquence de vibration est inversement proportionnelle a la masse réduite μ	35
Figure III.7 Différentes zones du spectre infrarouge	36
Figure III.2 Spectre IR de Nuarimol obtenue par DFT /B3LYP /6-311G	46
Figure III.3 Spectre IR de Nuarimol obtenue par DFT /BPV86 /6-311G	46
Figure III.4 Spectre IR de Fenarimol obtenue par DFT /B3LYP /6-311G	47
Figure III.5 Spectre IR de Fenarimol obtenue par DFT /BPV86 /6-311G	47
Figure IV.1 Représentation des orbitales moléculaires frontières des molécules étudiées	49
Figure. IV. 1 Représentation schématique d'une molécule « push-pull »	52
Figure VI.2 Potentiel électrostatique de Nuarimol et Fenarimol	57

Liste des tableaux

Tableau II.1 Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du Nuarimol	25
Tableau II.2 Angles de valences (°) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du Nuarimol	26
Tableau II.3 Angles de torsion (°) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du Nuarimol	27
Tableau II.4 Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du Fenarimol	28
Tableau II.5 Angles de valences (°) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du Fenarimol	29
Tableau III.1 Nombres d'onde (cm ⁻¹), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du Nuarimol	40
Tableau III.2 Nombres d'onde (cm ⁻¹), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du Fenarimol	43
Tableau IV. 1 Energies des HOMO-LUMO des molécules étudiées en (u.a et eV)	50
Tableau IV. 2 Électronégativité (χ), potentiel chimique(μ), la dureté (η) et l'indice d'électrophile(ω), et mollesse globale (S) de molécules étudiées	51
Tableau IV.3 Valeurs de moments dipolaires(Debye), polarisabilités ($\times 10^{-23}$ esu) et hyper-polarisabilités ($\times 10^{-30}$ esu) des molécules étudiées	53
Tableau. IV.4 Charges de Mulliken de Nuarimol et Fenarimol	55

Liste des tableaux

Introduction Générale

Au cours de ces dernières décennies, les composés hétérocycliques pentagonaux et leurs divers dérivés ont suscité un intérêt particulier pour leurs remarquables applications dans de divers domaines de la physique allant de l'activité biologique jusqu'aux propriétés optiques non linéaires et photovoltaïques. Les nombreux types de composés hétérocycliques contenant l'azote tels que **Nuarimol** et **Fenarimol** ont fait l'objet de nombreux travaux récents. .

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 ^(1,2,3).

Nous présentons dans ce mémoire une étude comparative portant sur la géométrie moléculaire d'un composé hétérocyclique de formule chimique $C_{17}H_{12}ClFN_2O$ et $C_{17}H_{12}C_{12}N_2O$.

L'analyse structurale réalisée dans notre travail donne dans le détail les résultats théoriques de l'optimisation moléculaire obtenue à partir de la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour compléter cette analyse structurale nous avons également fait appel à la spectroscopie IR pour identifier les différents modes de vibrations présents dans la molécule.

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 relative à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et une description des bases d'orbitales atomiques font l'objet du premier chapitre.

¹ Berbouche Dalila, Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives, thèse de doctorat, Université Med Khider Biskra ,2014

² C.C.J. Roothaan. Rev. Mod. Phys. 1951 ;Phys ; 23 :69.

³ W. Heisenberg ,Z. (1927) ;Physik43, 172.

Dans la deuxième chapitre, nous avons calculé la conformation moléculaire de deux composées organiques $C_{17}H_{12}ClFN_2O$ ((RS)-(2-chlorophenyl)-(4-fluorophenyl)(pyrimidin-5-yl)methanol] et $C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$ (**Fenarimol a-(2-Chlorophenyl)-tx-(4-chlorophenyl)-5-pydmidinemethanol**) et d'acronymes **Nuarimol** et **Fenarimol**, respectivement, nous avons utilisé la chaîne des programmes Gaussian (09) pour les calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelles de corrélation et d'échange B3LYP et BPV86 le jeu de base 6-311G en effectuant une étude comparative avec les données expérimentales.

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 , les charges des atomes, le potentiel électrostatique, le moment dipolaire, les orbitales moléculaires frontières ainsi que le gap énergétique, indices de réactivité globaux, Charges de Mulliken, Potentiel électrostatique et propriétés ONL des composés étudiés. L'ensemble de ces propriétés permettra de mettre en évidence le transfert de charge au sein de ces dérivés.

Nous terminons cette travaille par une conclusion générale et résumé.

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 ⁽⁴⁾, 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 :

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

- 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'électrons détermine toutes les propriétés de ce système .

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

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

I.2.Approches ab-initio

La description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement

⁴ Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, 1998

par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce « problème à plusieurs corps » en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

I.2.1. Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est le point de départ de toutes les études quantitatives du système quantique des cristaux, décrites le système de particules (ions + électrons) a interagi avec l'équation de Schrödinger suivante ⁽⁵⁾ :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{I.1})$$

Où

- H est l'opérateur hamiltonien du système.
- Ψ est la fonction d'onde du système.
- E est l'énergie totale du système.

L'hamiltonien totale (H_t) de système en mécanique quantique de N électrons et M noyaux en interaction est la somme des opérateurs de l'énergie cinétique totale (T_t) et l'énergie potentielle totale (V_t)

$$H_t = T_t + V_t \quad (\text{I.2})$$

$$H_t = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{I.3})$$

Les termes sont exprimés en (SI)

Où :

- $T_e = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$: L'énergie cinétique des N électrons.
- $T_n = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2$: L'énergie cinétique des M noyaux.
- $V_{n-n} = +\frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|}$: L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.
- $V_{e-n} = -\sum_{i, I} \frac{Z_I e^2}{|R_i - R_I|}$: L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
- $V_{e-e} = +\frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|R_i - R_j|}$: L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.
- i, j : Les coefficients Spécifique aux électrons.

⁵ Schrödinger, E.. Ann. Physik.(1926) ,84, 361.

- \mathbf{I}, \mathbf{J} : Les coefficients Spécifique aux noyaux.
- $Z_1 e^2$: La Charge du noyau.
- $|\vec{\mathbf{R}}_1 - \vec{\mathbf{R}}_j|$: La distance entre les noyaux.
- $|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{R}}_1|$: La distance entre noyaux-électrons.
- $|\vec{\mathbf{r}}_1 - \vec{\mathbf{r}}_j|$: La distance entre les électrons.
- \mathbf{m}, \mathbf{M} : Les masses des électrons et des noyaux.
- ∇_i^2 : Laplacien $\nabla_i^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$

Où \mathbf{E} est l'énergie associée à la fonction d'onde $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, obtenue en Résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \mathbf{E}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{I.4})$$

Qui n'est autre que l'équation aux valeurs de l'hamiltonien \mathbf{H} . Les fonctions Ψ_i solutions de l'équation (I.4) sont appelées états stationnaires du système associé aux énergies \mathbf{E}_i . L'état Ψ_0 associé à l'énergie la plus basse \mathbf{E}_0 est appelé état fondamental du système. A l'équation (I.4) de Schrödinger, pour un système de \mathbf{N} noyaux et \mathbf{n} électrons indépendante du temps, où \mathbf{E} est l'énergie et \mathbf{H} l'hamiltonien du système, correspond l'hamiltonien non relativiste du système de charges ponctuelles :

$$\mathbf{H}\Psi = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{z_I e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{R}}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{\mathbf{r}}_i - \vec{\mathbf{r}}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{z_I z_J e^2}{|\vec{\mathbf{R}}_I - \vec{\mathbf{R}}_J|} \right] \Psi = \mathbf{E} \Psi \quad (\text{I.5})$$

L'équation de Schrödinger (I.1) contient $3(\mathbf{Z}+1)\mathbf{N}$ variables ; \mathbf{N} étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de **5.1022** atomes, en posant $\mathbf{Z}=14$, le nombre des variables sera égal à **2.1024**. Il est évident qu'on ne va pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela tient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité à réaliser, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, il est indispensable de réduire ce système à un système de particules indépendantes. Dans ce cas l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation ne décrivant que le mouvement d'une seule particule. Pour cela il faut faire des approximations.

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

Suivant Born et Oppenheimer on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons, ceci est dû au rapport $M_n/m_e \approx 1800$

Cette observation offre la possibilité de découpler les mouvements nucléaires et électroniques.

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

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

Cela signifie que les électrons seront traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couples ($\mathbf{i} \neq \mathbf{j}$) 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 $V_{n-n} = \text{cts}$ qu'on peut choisir comme une nouvelle référence des énergies potentielles par conséquent le nouvel hamiltonien résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer devient ⁽⁶⁾ :

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

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 ⁽⁷⁾ consiste à supposer que chaque électron du système polyélectronique 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 décomposé en un produit de fonctions d'ondes élémentaires décrivant l'état d'un électron particulier :

⁶Born, D; Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. (1927), 84, 457.

⁷D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, (1928), 24, 89.

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

Qui veut dire que les électrons sont considérés indépendants, par conséquent, chacun d'eux se sent dans le potentiel moyen créé par les autres 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 $i^{\text{ème}}$ électron (qui remplace l'interaction électrostatique électrons-électrons V_{ee}) avec tous les électrons

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

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

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

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{I.14})$$

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

Obtient l'équation de Hartree mono électronique

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\mathbf{r})\right) \Psi_i(\mathbf{r}) + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \iiint \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \Psi_i(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.15})$$

Remarque

Le potentiel de Hartree $V_i(\mathbf{r})$ donnée par la relation (I.13) 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.14). 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 Ne mis en j'en est très grand, la densité mono électronique $\rho_i(\mathbf{r})$ est supposée égale à la densité électronique totale $\rho(\mathbf{r})$

$$\rho_i(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N |\Psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{I.16})$$

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 ⁽⁸⁾ 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 ⁽⁹⁾. 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.

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

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

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

Remarque

- Les méthodes Hartree-Fock (HF) ne comprennent pas de traitement de la corrélation.
- La méthode **HF** peut être restreinte, **RHF** pour (« Restricted Hartree-Fock ») et concernera les systèmes à couches fermées (sans les électrons célibataires), et contraignant les spin orbitales appariés de spin différents à avoir la même partie spatiale. Une deuxième approche, dite non restreinte, **UHF** (pour « Unrestricted Hartree-Fock ») ^(10,11) 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

⁸V. Fock, Z. Phys. (1930), 61, 126.

⁹J. L. Rivail, *Éléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter-Éditions/Éditions du CNRS: Paris, 1989.

¹⁰G. Berthier, J. Chem Phys, (1954), 51, 363.

¹¹J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys, (1954), 22, 571.

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 :

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

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,...**). \mathbf{n}, \mathbf{l} et \mathbf{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 due à la présence du terme en $e^{-\zeta r}$. Afin de résoudre ce problème, Boys ⁽¹²⁾ démontra que des orbitales de type Slater pouvaient être approximées par une combinaison linéaire d'orbitales de type gaussienne (Gaussian Type Orbitals (GTO)) de forme :

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

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 dérivée 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** où 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.

¹² 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 ⁽¹³⁾.

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

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 :

$$H\Psi(r_1, r_2) = E\Psi(r_1, r_2) \quad (\text{I.22})$$

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

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

¹³ P. O. Löwdin, Phys. Rev. (1955), 97, 1474.

On constate que lorsque \mathbf{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 $\mathbf{H}\Psi/\Psi$ 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 $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{0}$. 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 (^{14,15,16,17}) (ou trou de Coulomb), qui montre que quel que soit la direction dans laquelle on se déplace aux alentours de $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{0}$, 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 $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{0}$ montre que la condition énoncée équation (I.24) n'est pas respectée.

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

¹⁴ E. Fermi, Rend. Lincei, 1928, 7, 342–346.

¹⁵ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136(3B), 864–871.

¹⁶ W. Kohn, L. Sham, et al., Phys. Rev, 1965, 140(4A), A1133–A1138

¹⁷ P. Dirac In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol. 1930,26.

dissociation, la corrélation non dynamique est prédominante. Toutes les méthodes qui 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) ^(18,19,20).

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 ⁽²¹⁾ et Fermi ⁽²²⁾ 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 ⁽²³⁾, 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

¹⁸T. Kato, Perturbation theory for linear operators, Springer. (1980).

¹⁹M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer, Adv. Quantum Chem. (1986),18, 207– 279.

²⁰J. Hinze, C. C. J. Roothaan. Phys. Suppl. (1967),40, 37–51.

²¹L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc (1928), 23 , 542.

²²E. Fermi. Z. Phys (1928), 48, 73.

²³W. 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).

de généraliser cette approche à tout système électronique ⁽²⁴⁾. Ces derniers montrent que 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 ⁽²⁵⁾ 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

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

²⁴ P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B (1964) ,136, 864.

²⁵ W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A (1965) 140, 1133

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 :

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

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 :

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

Où :

- Les Φ_i sont les états d'une seule particule
- $V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$
- $V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ (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 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ et pour cela, on est obligé de passer par une approximation.

I.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème1 « Toute quantité observable d'un système quantique stationnaire est déterminée par la seule densité électronique de l'état fondamental ».

Théorème2 « 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⁽²⁶⁾, 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,

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

²⁶ H. Masumoto, K. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. 1972, 32, 281–281

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 :

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

Cela exprime la fonction d'énergie :

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

Où

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

Où

- **U** : Le potentiel
- **T** : L'énergie cinétique des électrons

En utilisant l'approximation Hartree, nous trouvons :

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

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 $F_{H,K}$

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⁽²⁷⁾ 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 $E_{HF}(\rho)$ donnée par :

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

²⁷ K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, J. Magn. Mater. (1983), 38, 1.

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

Où :

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

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

$V_{XC} = V_X + V_C$ est 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 :

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

I.3.3 Solutions d'équation de Kohn-Sham

Les différentes méthodes de calcul de la structure des bandes d'énergie sont initialement focalisées sur la **DFT** et sont organisées en fonction de leur utilisation de la densité, de la latence et des orbitales de Kohn-Sham ⁽²⁸⁾.

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 :

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

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 :

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

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

²⁸ 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.

- O : matrice de couverture

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

- 1 Commencer par une densité d'essai pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques.
- 2 Faire un maillage 3D pour le calcul point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.
- 3 Calculer la matrice KS.
- 4 Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
- 5 Calculer la nouvelle densité.
- 6 Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à l'étape 1.
- 7 Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
- 8 Calculer les propriétés ; fin du calcul.

On peut présenter ce cycle par le schéma suivant :

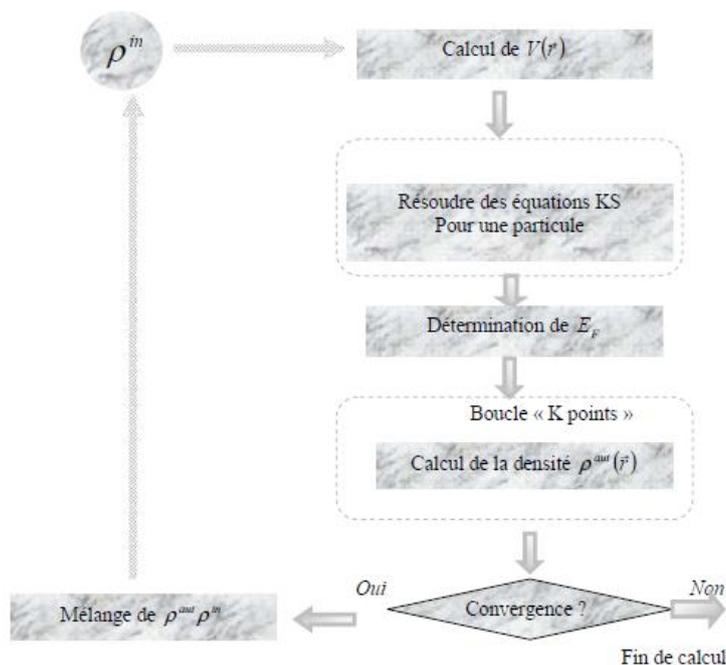


Figure. I.1 Organigramme d'un calcul auto cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique

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)

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) ⁽²⁹⁾, qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

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

Où $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ 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 :

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

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 :

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

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

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{I.54})$$

l'énergie d'échange est : $\epsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s}$ 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 : $\epsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$

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

C'est-à-dire :

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

²⁹ L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev (1966) 145, 561

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 :

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

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

La **GGA** est donnée par différentes paramétrisations, parmi elles celles de Perdew et ses collaborateurs^(30,31)

I-3-4-3 Fonctionnelles hybrides

Ce dernier type de fonctionnelle est basé sur le formalisme de connexion adiabatique⁽³²⁾. 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**. Cette fonctionnelle est appelée half-half. Celle-ci semble cependant posséder l'inconvénient d'une trop forte proportion **HF**.

Parmi ces fonctionnelles hybrides, la plus communément utilisée de nos jours pour traiter de systèmes organiques est la fonctionnelle **B3LYP**⁽³³⁾. 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 corrigée du gradient de Lee, Yang et Parr (**LYP**).

La fonctionnelle **B3LYP** est :

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

Des travaux plus récents ont vu l'apparition de nouvelles fonctionnelles sans paramètres.

On peut par exemple citer celle développée par Perdew, Burke et Ernzerhof (**PBE**)⁽³⁴⁾ ainsi que sa forme hybride développée par Adamo et Barone⁽³⁵⁾.

³⁰ 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.

³¹ J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. (1996) Let.77, 3865.

³² J. Harris and R. Jones, J. Phys. F, 1974, 4, 1170–1186.

³³ A. Becke, J. Chem. Phys., 1993, 98(7), 5648–5652.

³⁴ J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, et al., Phys. Rev. Lett., 1996, 77(18), 3865–3868.

³⁵ C. Adamo and V. Barone, J. Chem. Phys., 1999, 110(13), 6158–6170.

peut être déterminée la fonctionnelle **PBE** comme une intégrale de la densité d'échange, et qui s'écrit :

$$E_x^{PBE} = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\mathbf{r}), \mathbf{s}(\mathbf{r})) \quad (\text{I.58})$$

Où $\mathbf{s} = |\nabla| / (2k_f \rho)$ est la réduction de gradient avec $k_f = (2\pi^2 \rho)^{1/3}$

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(\mathbf{r}), \mathbf{s}(\mathbf{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) * \mathbf{F}_x^{PBE}(\mathbf{s}(\mathbf{r})) \quad (\text{I.59})$$

$$\mathbf{F}_x^{PBE}(\mathbf{s}(\mathbf{r})) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s, y)$$

Où $J^{PBE}(s, y)$ est la partie d'échange de la fonctionnelle **PBE**.

La fonctionnelle **HSE** est :

La HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) d'échange-corrélation fonctionnelle utilise une fonction d'erreur filtré potentiel coulombien pour calculer la section d'échange de l'énergie afin d'améliorer l'efficacité de calcul, en particulier pour des systèmes métalliques.

$$E_{xc}^{\omega PBEh} = \alpha E_x^{HF,SR}(\omega) + (1-\alpha) E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}(\omega) \quad (\text{I.60})$$

où est le paramètre de mélange et est un paramètre ajustable contrôlant le court-rangeness de l'interaction. Valeurs standard et ont été montrés (généralement appelés **HSE06**) pour donner de bons résultats pour la plupart des systèmes. Dégénérés fonctionnels **HSE** échange corrélation avec la fonction hybride **PBE0** pour . est la courte portée Hartree-Fock change exact fonctionnel, et sont les composants de la gamme courte et longue de l'échange de PBE

fonctionnel, et est la corrélation PBE fonctionnelle. $\alpha \omega \alpha = 1/4 \omega = 0.2 \omega = 0$

$$E_x^{HF,SR}(\omega), E_x^{PBE,SR}(\omega), E_x^{PBE,LR}(\omega), E_c^{PBE}(\omega) \quad (\text{I.61})$$

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 NUARIMOL
ET FENARIMOL*

II.1. Nuarimol et Fenarimol

Cette partie de notre travail est consacré à l'étude structurale de deux composés organiques hétérocycliques de formules chimiques $C_{17}H_{12}ClFN_2O$ ((RS)-(2-chlorophenyl)-(4-fluorophenyl)(pyrimidin-5-yl)methanol] (³⁶) et $C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$ (**Fenarimol a-(2-Chlorophenyl)-tx-(4-ehlorophenyl)-5-pydmidinemethanol**) (³⁷) et d'acronymes **Nuarimol** et **Fenarimol**, respectivement.

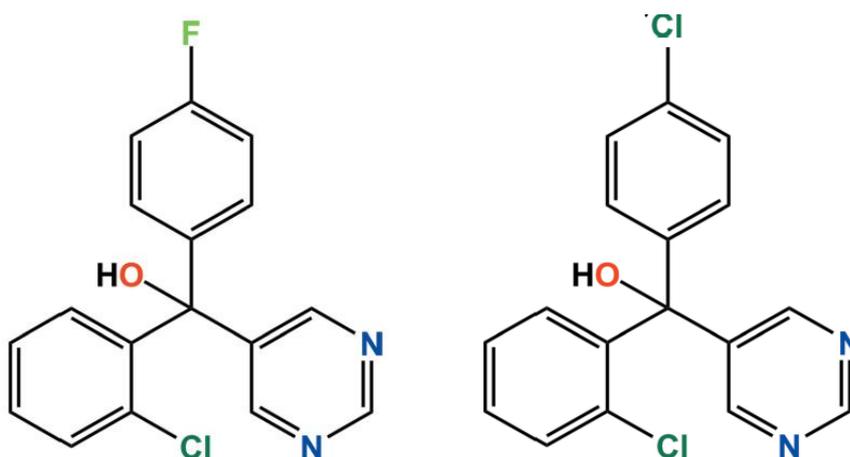


Figure II.1 Structures des deux molécules Nuarimol et Fenarimol

II.2. Etude des propriétés géométriques de Nuarimol et Fenarimol

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

La géométrie la plus stable pour la molécule **Nuarimol** (RS)-(2-chlorophenyl)-(4-fluorophenyl)(pyrimidin-5-yl)methanol], $C_{17}H_{12}ClFN_2O$, correspond aux énergies minimales de formation : -1399.7471 et **-1399.8640** u.a. obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et BPV86, respectivement. La géométrie la plus stable pour la molécule **Fenarimol a-(2-Chlorophenyl)-tx-(4-ehlorophenyl)-5-pydmidinemethanol**, $C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$, correspond aux énergies minimales de formation : -1760.1048 et **-1760.2539** u.a obtenues à partir des calculs de la DFT avec les fonctionnelles B3LYP et BPV86, respectivement. Les meilleurs résultats de l'étude conformationnelle ont été obtenus par la méthode DFT en utilisant la méthode hybride BPV86.

³⁶ Gihaeng Kang, Jineun Kim, Hyunjin Park and Tae Ho Kim , Acta Cryst. (2015). E71, o586–o587

³⁷ ALBERTO ALBINATI, Acta Cryst. (1988). C44, 1782-1784

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 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. 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. Nous présentons ci-dessous la description des structures **de Nuarimol et Fenarimol**. L'optimisation géométrique en utilisant le logiciel Gaussian 09 a été effectuée avec la base d'orbitale atomique 6-311G. Nous avons effectué des calculs d'optimisation de géométrie de **Nuarimol et Fenarimol** de type ab initio la théorie de la fonctionnelle de la densité en utilisant le fonctionnelle B3LYP et BPV86 avec la base de calcul 6-311G. Les paramètres géométriques trouvés par nos analyses des résultats de calcul sont donnés dans les Tableaux (II.1-5), respectivement, dans lesquelles nous avons représenté les longueurs de liaison, les angles de valences et les angles dièdres obtenus à partir la méthode de la DFT (Pour la numérotation des atomes, voir la figure II.2). Tous les calculs théoriques ont été effectués à l'aide du programme Gaussian09 et le programme Gauss-View⁵² (³⁸).

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule **Nuarimol** déterminés théoriquement à l'aide des fonctionnelles B3LYP et BPV86 sont reportés dans le tableau ci-dessous. Comme l'illustre le **Tableau II.1**, les distances optimales obtenues par les fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec la base de calcul 6-311G sont identiques. Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0,05 et 0,09 Å pour quelques distances seulement O1—C7 et C118—C2) et pour le reste des distances la différence varie entre 0,00 et 0,03 Å. Les longueurs des

³⁸ A. E. Frisch, A. B. Nielsen, A. J. Holder, Gauss view, Gaussian Inc., Pittsburg, USA (2003).

CHAPITRE II Etude des propriétés Geometriques de nuarimol et fenarimol

liaisons de **Nuarimol** calculées par la fonctionnelle B3LYP sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle BPV86.

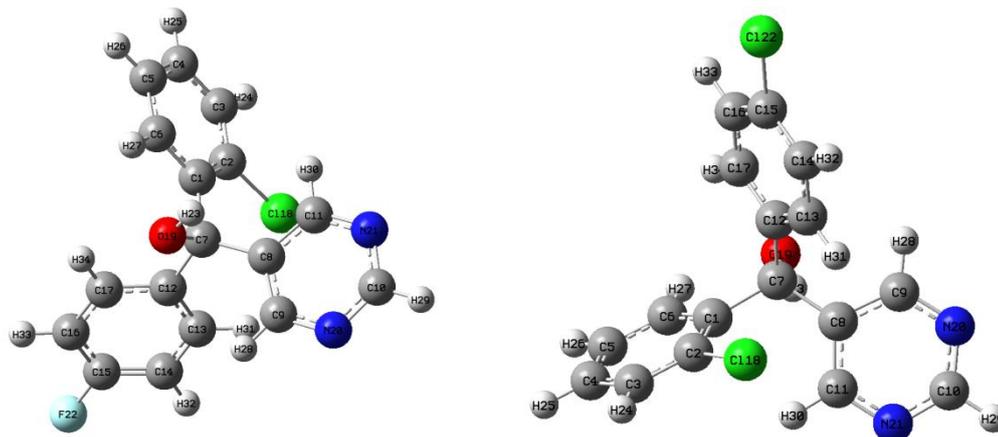


Figure II. 2 Numérotation des atomes des molécules **Nuarimol et Fenarimol**

Les résultats regroupés dans le Tableau **II.2** qui représentent les angles de liaison de la molécule **Nuarimol** montrent que la différence entre les valeurs obtenues par la B3LYP et BPV86 ne dépasse pas 2° ce qui confirme que les résultats obtenus par les deux fonctionnelles sont similaires. En ce qui concerne les angles dièdres (Tableau **II.3**), les écarts entre les valeurs obtenues par la fonctionnelle hybride BPV86 sont plus au moins importants. B3LYP donne des résultats un peu plus élevés par rapport à BPV86. L'écart le plus significatif est de l'ordre de 10° noté pour l'angle dièdre C12—C7—C8—C11. Et pour les autres angles dièdres, la différence est inférieure à 9° .

CHAPITRE II Etude des propriétés Geometriques de nuarimol et fenarimol

Tableau II.1

Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du **Nuarimol**

	DRX	B3LYP	BPV86
C1—C2	1.395	1.4027	1.4097
C1—C6	1.395	1.4072	1.4141
C1—C7	1.553	1.553	1.5542
C2—C3	1.392	1.392	1.3991
C11—C2	1.7464	1.8391	1.8418
C3—C4	1.381	1.3944	1.4022
C4—C5	1.378	1.3942	1.402
C5—C6	1.387	1.3942	1.4013
C7—C8	1.526	1.5291	1.5305
C7—C12	1.535	1.5394	1.5403
O1—C7	1.4307	1.4844	1.4979
C8—C9	1.387	1.4035	1.4114
C8—C11	1.381	1.3987	1.407
N20—C9	1.337	1.3489	1.3591
N20—C10	1.335	1.3501	1.3608
N21—C10	1.324	1.3462	1.3572
N21—C11	1.3392	1.3524	1.3623
C12—C13	1.39	1.4009	1.4084
C12—C17	1.395	1.4047	1.4118
C13—C14	1.388	1.3981	1.405
C14—C15	1.37	1.3838	1.3924
C15—C16	1.368	1.3868	1.3951
F22—C15	1.3653	1.4011	1.41
C16—C17	1.387	1.3942	1.4012

CHAPITRE II Etude des propriétés Geometriques de nuarimol et fenarimol

Tableau II.2

Angles de valences (°) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du **Nuarimol**

	DRX	B3LYP	BPV86
C6—C1—C2	116.42	115.9418	116.0393
C2—C1—C7	125.38	125.4623	125.2068
C6—C1—C7	118.18	118.516	118.6718
C3—C2—C1	121.72	122.8036	122.8184
C1—C2—C118	122.68	122.3241	121.955
C3—C2—C118	115.6	114.8722	115.2263
C4—C3—C2	120.09	119.6843	119.5704
C5—C4—C3	119.64	119.2984	119.3921
C4—C5—C6	119.68	120.0218	119.9827
C5—C6—C1	122.42	122.2462	122.1925
C8—C7—C1	113.22	114.3189	114.2101
C12—C7—C1	108.71	109.5117	109.4969
O19—C7—C1	109.53	108.4915	108.6892
C8—C7—C12	114.59	115.0484	115.141
O19—C7—C8	104.86	104.8791	104.7437
O19—C7—C12	105.51	103.7412	103.7272
C9—C8—C7	119.13	120.0987	120.0748
C11—C8—C7	124.14	123.3564	123.2492
C11—C8—C9	115.56	116.0576	116.1694
N20—C9—C8	122.61	122.3558	122.53
N21—C10—N20	126.77	125.3879	126.0754
N21—C11—C8	123.29	122.3408	122.5326
C13—C12—C7	123.32	122.8853	122.815
C17—C12—C7	117.92	118.2391	118.1703
C13—C12—C17	118.72	118.8661	119.0049
C14—C13—C12	121.05	120.8259	120.7612
C15—C14—C13	118.02	118.4365	118.408
C16—C15—C14	123.07	122.5807	122.6194
F22—C15—C14	118.23	118.7621	118.7377
F22—C15—C16	118.7	118.6568	118.6425
C15—C16—C17	118.41	118.3943	118.3483
C16—C17—C12	120.66	120.8959	120.8578
C10—N20—C9	116.05	116.878	116.2967
C10—N21—C11	115.64	116.9359	116.3372

CHAPITRE II Etude des propriétés Geometriques de nuarimol et fenarimol

Tableau II.3

Angles de torsion (°) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du **Nuarimol**

	DRX	B3LYP	BPV86
C6—C1—C2—C3	1.3	0.7131	0.7812
C6—C1—C2—C118	-178.4	-179.1738	-179.0031
C7—C1—C2—C3	179.8	177.3998	177.4271
C7—C1—C2—C118	0.1	-2.4871	-2.3572
C2—C1—C6—C5	-0.2	-0.6622	-0.6752
C7—C1—C6—C5	-178.83	-177.5912	-177.5519
C2—C1—C7—C8	58.98	58.4521	58.5295
C2—C1—C7—C12	-69.58	-72.3199	-72.2648
C2—C1—C7—O19	175.61	175.084	175.0595
C6—C1—C7—C8	-122.57	-124.9388	-124.9054
C6—C1—C7—C12	108.87	104.2892	104.3003
C6—C1—C7—O19	-5.94	-8.3069	-8.3754
C1—C2—C3—C4	-1.5	-0.3211	-0.3865
C118—C2—C3—C4	178.29	179.5736	179.4112
C2—C3—C4—C5	0.4	-0.1594	-0.1529
C3—C4—C5—C6	0.6	0.2049	0.2508
C4—C5—C6—C1	-0.7	0.2244	0.1813
C1—C7—C8—C9	-179.99	-171.8641	-172.1232
C1—C7—C8—C11	12.9	16.466	16.3602
C12—C7—C8—C9	-54.52	-43.8565	-44.1532
C12—C7—C8—C11	138.39	144.4736	144.3302
O19—C7—C8—C9	60.67	69.438	69.0854
O19—C7—C8—C11	-106.42	-102.2319	-102.4312
C1—C7—C12—C13	101.97	100.3145	101.6313
C1—C7—C12—C17	-75.74	-78.5523	-77.2195
C8—C7—C12—C13	-25.8	-30.066	-28.663
C8—C7—C12—C17	156.47	151.0673	152.4862
O19—C7—C12—C13	-140.63	-144.0241	-142.4937
O19—C7—C12—C17	41.66	37.1091	38.6555
C7—C8—C9—N20	-165.84	-174.5423	-174.6943
C11—C8—C9—N20	2.3	-2.2837	-2.5953
C7—C8—C11—N21	165.81	173.717	173.7227
C9—C8—C11—N21	-1.7	1.7373	1.9003
C10—N20—C9—C8	-0.5	1.0602	1.2007
C9—N20—C10—N21	-2.3	0.8888	1.1009
C11—N21—C10—N20	2.9	-1.4026	-1.7469
C10—N21—C11—C8	-0.7	-0.0174	0.1157
C7—C12—C13—C14	-175.65	-178.7375	-178.8124
C17—C12—C13—C14	2	0.1224	0.0293
C7—C12—C17—C16	175.96	178.7334	178.8563
C13—C12—C17—C16	-1.9	-0.1799	-0.0394
C12—C13—C14—C15	-0.2	0.0862	0.102
C13—C14—C15—C16	-2	-0.2501	-0.233
C13—C14—C15—F22	177.54	179.9891	179.9869
C14—C15—C16—C17	2.2	0.1943	0.2231
F22—C15—C16—C17	-177.36	179.9554	-179.9966
C15—C16—C17—C12	-0.2	0.0265	-0.0821

CHAPITRE II Etude des propriétés Géométriques de nuarimol et fenarimol

Les paramètres géométriques de la structure la plus stable de la molécule **Fenarimol** déterminés théoriquement à l'aide des deux fonctionnelles B3LYP et BPV86 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 sont identiques.

Tableau II.4

Longueurs de liaisons (Å) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du **Fenarimol**

	DRX	B3LYP	BPV86
C1—C2	1.389	1.4028	1.4097
C1—C6	1.392	1.4072	1.4141
C1—C7	1.537	1.5523	1.5537
C2—C3	1.383	1.3919	1.3991
C118—C2	1.754	1.8388	1.8415
C3—C4	1.361	1.3944	1.4022
C4—C5	1.379	1.3942	1.402
C5—C6	1.382	1.3942	1.4013
C7—C8	1.534	1.5292	1.5307
C7—C12	1.537	1.5397	1.5406
O19—C7	1.447	1.4842	1.4976
C8—C9	1.371	1.404	1.4118
C8—C11	1.378	1.3984	1.4066
N20—C9	1.318	1.3485	1.3588
N20—C10	1.344	1.3503	1.3611
N21—C10	1.314	1.346	1.357
N21—C11	1.325	1.3527	1.3625
C12—C13	1.379	1.3994	1.407
C12—C17	1.384	1.4034	1.4105
C13—C14	1.39	1.3986	1.4055
C14—C15	1.376	1.3867	1.3949
C15—C16	1.358	1.39	1.3978
C122—C15	1.746	1.8302	1.8336
C16—C17	1.388	1.3945	1.4017

Nous remarquons d'abord que la plus grande différence notée est de l'ordre de 0.05 pour la distance (O19—C7) Å et 0,09 Å pour la distance (C118—C2), et pour le reste des distances la différence varie entre 0,00 et 0,04 Å. Les longueurs des liaisons du **Fenarimol** calculées par la fonctionnelle B3LYP sont légèrement plus courtes par rapport à celles trouvées par la fonctionnelle BPV86.

CHAPITRE II Etude des propriétés Geometriques de nuarimol et fenarimol

Tableau II.5

Angles de valences (°) calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du **Fenarimol**

	DRX	B3LYP	BPV86
C6—C1—C2	115.6	115.9676	116.0642
C2—C1—C7	123.8	125.3759	125.1549
C6—C1—C7	120.6	118.5902	118.7144
C3—C2—C1	122.7	122.7931	122.8037
C1—C2—C118	121.1	122.2757	121.9366
C3—C2—C118	116.2	114.9309	115.2591
C4—C3—C2	119.7	119.6761	119.5669
C5—C4—C3	120	119.3101	119.4025
C4—C5—C6	119.4	120.0244	119.9846
C5—C6—C1	122.5	122.2237	122.1722
C8—C7—C1	110.5	114.2891	114.1763
C12—C7—C1	111.6	109.6352	109.6322
O19—C7—C1	110.9	108.5709	108.7607
C8—C7—C12	111.3	114.9071	114.9701
O19—C7—C8	109.3	105.0212	104.8974
O19—C7—C12	103	103.5651	103.5725
C9—C8—C7	121.8	119.8014	119.8177
C11—C8—C7	122.8	123.6686	123.5029
C11—C8—C9	115.4	116.0838	116.2095
N20—C9—C8	123.0	122.3645	122.5281
N21—C10—N20	128	125.3927	126.0857
N21—C11—C8	123.4	122.2938	122.4828
C13—C12—C7	122.6	123.0056	122.8845
C17—C12—C7	118.8	118.268	118.2453
C13—C12—C17	118.6	118.7215	118.8648
C14—C13—C12	121.1	120.9152	120.8539
C15—C14—C13	118.4	118.8084	118.7316
C16—C15—C14	121.9	121.811	121.9354
C122—C15—C14	118.6	119.1472	119.0835
C122—C15—C16	119.5	119.0415	118.9808
C15—C16—C17	119.1	118.7721	118.6907
C16—C17—C12	120.8	120.9711	120.923
C10—N20—C9	114.8	116.8543	116.2748
C10—N21—C11	115.4	116.9682	116.3622

CHAPITRE II Etude des propriétés Geometriques de nuarimol et fenarimol

Les résultats regroupés dans le Tableau **II.5** qui représentent les angles de liaison de la molécule **Fenarimol** montrent que la différence entre les valeurs obtenues par la B3LYP et BPV86 ne dépasse pas 4 ° ce qui confirme que les résultats obtenus par les deux fonctionnelles sont similaires. Lorsque en comparant les valeurs théoriques à celles obtenues par l'expérience, quelques écarts apparaissent au niveau des paramètres géométriques (Distances, Angle, Angles de torsion). Cet écart est dû au fait que dans les calculs, on considère la molécule isolée dans son état fondamental, alors que dans l'analyse par rayons X, la molécule est décrite en tenant compte des interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène, les interactions de Van Der Waals, les interactions de type π - π ..., qui peuvent avoir lieu avec les molécules voisines dans le système cristallin.

Chapitre III

*ANALYSE VIBRATIONNELLE DE
NUARIMOL ET FENARIMOL*

III.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.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. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000 cm^{-1} (0,7-2,5 μm en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400 cm^{-1} (2,5-25 μm) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm^{-1} (25-1000 μm) (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 ⁽³⁹⁾...

³⁹ <http://dx.doi.org/10.1051/photon/20115368>

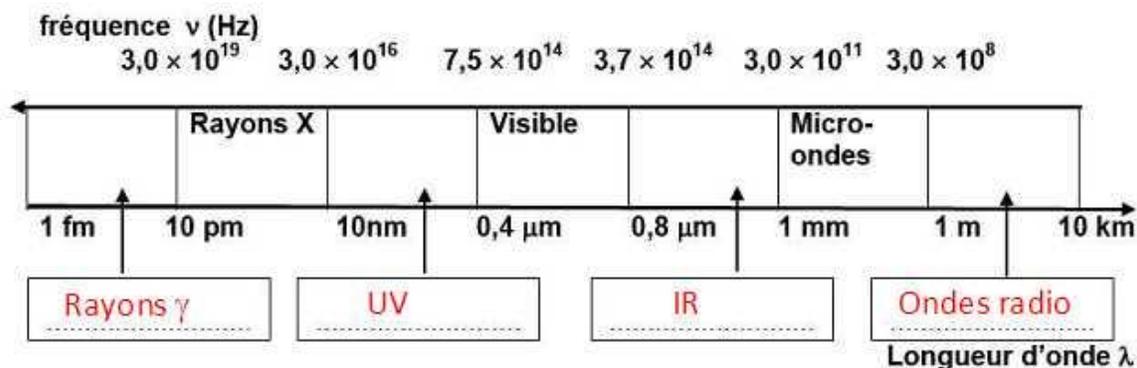


Figure III.1 Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

III.3. 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.4. Modes de vibration

L'absorption infrarouge par une molécule poly-atomique se traduit par deux types de vibration :

- ❖ Vibration de valence (élongation) ;
- ❖ Vibration angulaire (déformation).

1) Vibration de valence (stretching) :

La distance interatomique varie sur l'axe de liaison.

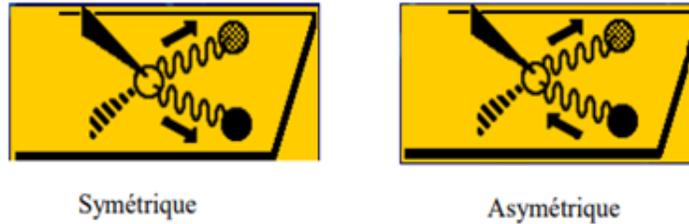


Figure III.2 Vibration d'élongation

2) Vibration angulaire (Bending):

L'angle formé par les deux liaisons varie. Elles sont moins intenses et plus nombreuses.

On distingue :

- Vibration dans le plan ;
- Vibration hors du plan.

2.1) Vibration dans le plan :

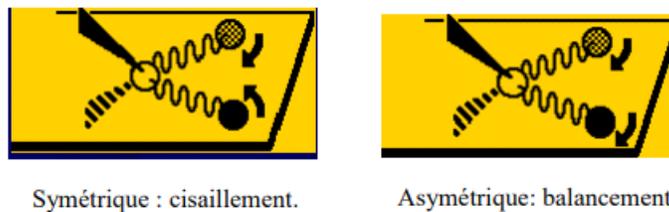


Figure III.3 Vibration dans le plan

2.2) Vibration hors du plan :

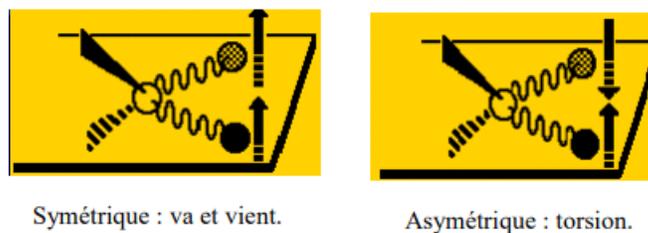


Figure III.4 Vibration hors du plan

III.4.1. Variation des fréquences des modes normaux

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.

➤ **Effet de k**

On peut remarquer que la fréquence augmente avec la force de la liaison (k), et diminue quand la masse des atomes augmente. La fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force k .

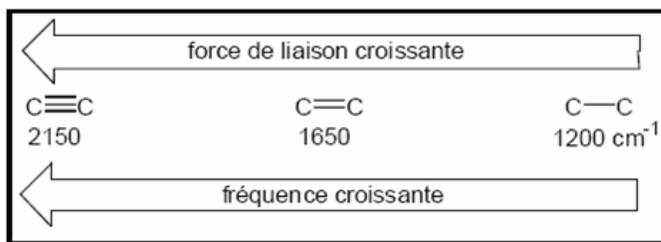


Figure III.5 Fréquence de vibration est proportionnelle à la constante de force k

➤ **Effet 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}).

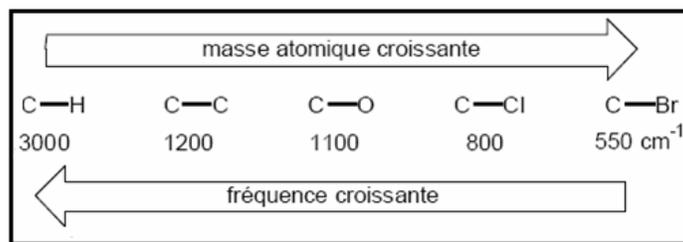


Figure III.6 Fréquence de vibration est inversement proportionnelle à la masse réduite μ

➤ **Influence de la multiplicité**

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

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

➤ **Influence des liaisons hydrogène**

Les liaisons hydrogènes apparaissent dans tout système contenant un groupe donneur de proton (X...H) et un groupe accepteur de proton (Y). Les liaisons hydrogène modifient la constante de force des deux groupes ; ainsi, les fréquences des vibrations d'élongation et de déformation angulaire sont modifiées. Les bandes d'élongation X...H se déplacent vers des fréquences plus basses et Avec un accroissement d'intensité et d'un élargissement de la bande.

(40,41).

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.7 représente les différentes zones du spectre infrarouge :

⁴⁰ G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., (1945), Chapitre 2.

⁴¹ Erwin Klingsberg. Pyridine and its derivatives part one interscience publishers, Editor Atircricon Cyanamid company, Bound Brook, New Jersey, INC. NEW YORK Interscience Publishers LTD., London (1960)

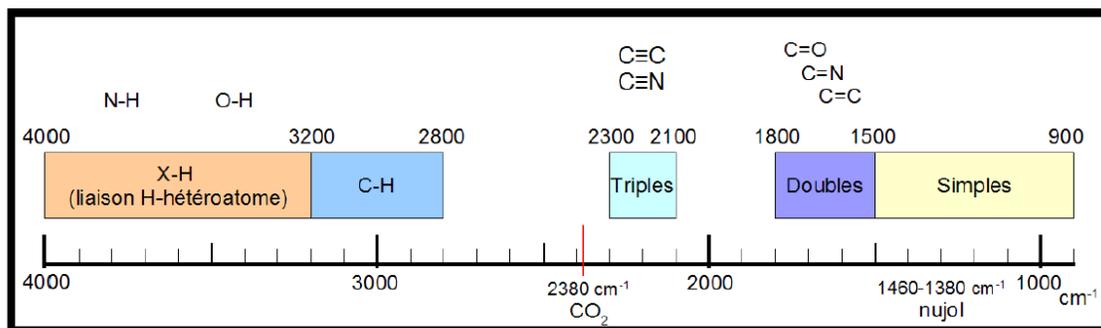


Figure III.7 Différentes zones du spectre infrarouge

➤ Vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H

En phase gazeuse, les vibrations d'élongation des liaisons O-H et N-H se présentent sous la forme d'une bande fine, respectivement entre 3590 et 3650 cm^{-1} et 3862,94 cm^{-1} . En solution ou en liquide pur, les hydrogènes sont engagés dans des liaisons H, ce qui a pour effet, d'une part d'affaiblir la liaison (baisse du nombre d'onde) et d'autre part de provoquer un élargissement des raies par effet de solvation.

➤ Vibrations d'élongation des liaisons C-H

Les bandes de vibration d'élongation des liaisons C-H s'étendent sur une plage allant de 2850 à 3100 cm^{-1} . Un des intérêts principaux est que les vibrations des liaisons C-H dépendent largement de l'atome de carbone portant l'hydrogène : les hydrogènes liés à un carbone saturé présentent leurs bandes de vibration en deçà de 3000 cm^{-1} , alors que dans le cas d'un carbone insaturé, ces bandes sont au-delà de 3000 cm^{-1} .

➤ Vibrations d'élongation des liaisons C=O

La vibration d'élongation de la liaison C=O absorbe entre 1973 et 1951 cm^{-1} , région peu sollicitée par d'autres absorptions, et est donc facilement reconnaissable.

De nombreuses informations peuvent être obtenues à partir de la position de la bande d'absorption.

➤ Vibrations de déformations angulaires dans les composés aromatiques

Les vibrations de déformation ont en général une fréquence d'absorption plus basse et une intensité plus faible que les vibrations d'élongation, ce qui amène les bandes dans la zone d'empreinte digitale et rend leur repérage et leur analyse délicate. Toutefois, dans le cas des composés aromatiques, les bandes de déformation hors du plan, situées entre 680 et 900 cm^{-1} , sont intenses et permettent de déterminer les différentes substitutions du cycle aromatique.

III.4.2. 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 ($\partial^2 E / \partial x^2$, $\partial^2 E / \partial y^2$, $\partial^2 E / \partial z^2$, $\partial^2 E / \partial x \partial y$), 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) ⁽⁴²⁾. 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.

⁴² M.H. Jamroz, Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4, Warsaw, 2004.

III.5. Etude spectroscopique par infrarouge

Les propriétés vibratoires ont été étudiées pour déterminer les modes de vibration liés à la structure moléculaire. L'analyse vibratoire théorique a également été réalisée sur la base de la géométrie optimisée. Les spectres vibrationnels calculés par les méthodes chimiques quantique DFT/B3LYP et DFT/BPV86 avec la base 6-311 G. Aucun des spectres vibrationnels prévus n'a une fréquence imaginaire ont confirmé que les points stationnaires correspondent à des minima des surfaces d'énergie potentielles. Les affectations des bandes vibratoires ont été effectuées à l'aide de la distribution d'énergie potentielle (PED) à l'aide du programme VEDA. Les géométries moléculaires des deux molécules **Nuarimol et Fenarimol (34 atomes)** Il en résulte **96** modes de vibration). Ils comportent quatre types de vibration fondamentaux à savoir; vibration d'élongation apparaît entre deux atomes **v**, vibration de déformation apparaît entre trois atomes; vibration de déformation angulaire dans le plan (cisaillement **δ**, rotation **ρ**), vibration de torsion apparaît entre quatre atomes dans le même plan; vibration de déformation hors de plan (torsion **τ**, balancement **ω**), vibration de torsion hors plan (au moins un atome de quatre est hors plan atomique **β**). Les résultats de l'analyse vibrationnelle théorique, des deux molécules **Nuarimol et Fenarimol** sont regroupés dans les tableaux **III.1, III.2**, En raison de l'écart entre les fréquences de vibration théoriques et expérimentales, l'ensemble recommandé des facteurs d'échelle transférables ⁽⁴³⁾ a été utilisé pour affiner les facteurs d'échelle. Par conséquent, les facteurs d'échelle estimés pour les principaux modes vibrationnels ont été introduits comme suit: 0.959 for > 2000 cm⁻¹ et 0.978 < 2000 cm⁻¹ pour la molécule **Nuarimol et** 0.999 for > 2000 cm⁻¹ et 0.978 < 2000 cm⁻¹ pour la molécule **Fenarimol**.

⁴³ Pulay, P., Fogarasi, G., Pongor, G., Boggs, J.E., Vargha, A. Journal of the American Chemical Society. 1983, 105, 7037-47.

III.5. 1. Analyse spectroscopique de Nuarimol et Fenarimol

Vibration C-H

Les vibrations d'élongation C-H dans les composés aromatiques apparaissent dans la région 3100 et 3000 cm⁻¹ ⁽⁴⁴⁾ Pour le **Nuarimol**, les vibrations $\nu(\text{C-H})$ sont calculées dans l'intervalle **3099–3049** cm⁻¹ avec la fonctionnelle B3LYP et dans l'intervalle **3153–3106** cm⁻¹ avec la fonctionnelle BPV86, en utilisant la base de calcul 6-311G, avec une distribution d'énergie potentielle de 81 % jusqu'à 98%. Pour le **Fenarimol**, les vibrations d'élongation C-H sont calculées dans l'intervalle **3128–3081** cm⁻¹ avec la fonctionnelle B3LYP et dans l'intervalle **3148–3104** cm⁻¹ avec la fonctionnelle BPV86, en utilisant la base de calcul 6-311G, avec une distribution d'énergie potentielle de 78 % jusqu'à 98%.

Vibrations C-C

Généralement les vibrations d'élongation C-C dans les composés aromatiques se produisent dans la région 1600–1400 cm⁻¹ ⁽⁴⁵⁾. Pour le **Nuarimol**, les valeurs théoriques qui lui sont associées sont calculées dans l'intervalle **1608–1448** cm⁻¹ et **1593–1403** cm⁻¹ en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BPV86, respectivement.

Pour le **Fenarimol**, les valeurs théoriques qui lui sont associées sont calculées dans l'intervalle **1597–1448** cm⁻¹ et **1550–1404** cm⁻¹ en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BPV86, respectivement.

⁴⁴ M. Rafilovich, J. Bernstein, J. Am. Chem. Soc, 128 (2006) 12185–12191.

⁴⁵ T. Polat, F. Bulut, I. Arican, F. Kandemirli, G. Yildirim, J. Mol. Struct. 1101(2015) 189–211.

Tableau III.1

Nombres d'onde (cm^{-1}), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du **Nuarimol**

	B3LYP			BPV86			nuarimol
	Freq Unscal	Freq Scal	IR	Freq Unscal	Freq Scal	IR	
96	3651	3501	16.69	3505	3501	12.67	vOH (100)
95	3231	3099	0.59	3153	3150	1.49	vCH(FI-Ph) (90)
94	3228	3096	5.27	3150	3147	5.42	vCH(FI-Ph) (81)
93	3223	3091	5.13	3144	3141	13.51	vCH(Cl-Ph) (89)
92	3223	3091	18.15	3142	3139	21.46	vCH(Pyr) (96)
91	3215	3083	6.34	3137	3134	4.18	vCH(Cl-Ph) (98)
90	3210	3078	1.98	3135	3132	0.5	vCH(FI-Ph) (95)
89	3209	3077	6.54	3134	3131	8.41	vCH(FI-Ph) (84)
88	3202	3071	14.75	3123	3120	13.82	vCH(Pyr) (95)
87	3198	3067	11.67	3118	3115	14.15	vCH(Pyr) (97)
86	3196	3065	18.7	3111	3108	13.6	vCH(Cl-Ph) (94)
85	3179	3049	4.61	3106	3103	4.06	vCH(Cl-Ph) (92)
84	1644	1608	27.05	1593	1558	28.91	vCC(FI-Ph) (60)+ δ HCC(FI-Ph) (17)
83	1635	1599	7.77	1588	1553	7.56	vCC(FI-Ph) (71)
82	1632	1596	3.13	1584	1549	3.16	vCC(Cl-Ph) (64)+ δ HCC(Cl-Ph) (12)
81	1602	1567	2.8	1555	1521	3.79	vCC(Cl-Ph) (55)
80	1592	1557	16.49	1532	1498	10.67	vCC(Pyr) (16)+ vNC (31)+ δ HCN (27)
79	1556	1522	58.82	1501	1468	101.41	vCC(Pyr) (24)+ vNC (27)+ δ CCN (11)+ δ HCN (14)
78	1551	1517	77.16	1499	1466	26.55	vCC(Cl-Ph) (13)+ δ HCC(FI-Ph) (57)
77	1506	1473	25.35	1457	1425	24.89	δ HCC(Cl-Ph) (63)
76	1481	1448	24.53	1435	1403	25.23	vCC(Cl-Ph) (10)+ ρ HCC(Cl-Ph) (63)
75	1452	1420	21.88	1407	1376	17.4	vCC(Pyr) (10)+ δ HCN (49)
74	1443	1411	11.15	1400	1369	12.33	vCC(Cl-Ph) (24)+ δ HCN (11)+ δ HCC(FI-Ph) (31)
73	1435	1403	99.77	1383	1353	90.8	vNC (44)+ δ HCN (39)
72	1390	1359	4.04	1345	1315	2.41	ρ HCN (82)
71	1360	1330	16.46	1340	1311	5.47	ρ HCC(FI-Ph) (64)
70	1342	1312	21.59	1323	1294	6.85	vCC(FI-Ph) (36)+ δ HOC (21)
69	1331	1302	26.93	1314	1285	23	vCC(Cl-Ph) (13)+ vCC(FI-Ph) (29)+ δ HOC (26)
68	1318	1289	8.07	1298	1269	40.76	vCC(Cl-Ph) (56)+ δ HCC(Cl-Ph) (16)
67	1303	1274	11.66	1261	1233	11.93	vCC(Cl-Ph) (11)+ δ HCC(Cl-Ph) (43)
66	1248	1221	17.65	1212	1185	18.11	vCC (25)+ δ HCN (18)
65	1242	1215	33.92	1205	1178	33.45	vFC (36)+ δ HCC(FI-Ph) (28)
64	1216	1189	0.94	1190	1164	1.02	δ HCC(Cl-Ph) (83)
63	1206	1179	11.09	1180	1154	1.28	vCC(Pyr) (12)+ vNC (48)

62	1200	1174	60.54	1166	1140	17.08	vCC(FI-Ph) (12)+ vFC (20)+ δHCC(FI-Ph) (42)
61	1196	1170	4.37	1164	1138	59.12	vNC (37)
60	1186	1160	11.26	1151	1126	17.07	vNC (33)+ δHCN (13)
59	1174	1148	24.35	1143	1118	15.69	vCC (21)+ δHOC (13)
58	1155	1130	5.37	1121	1096	4.4	vCC(CI-Ph) (30)+ δHCC(CI-Ph) (15)
57	1145	1120	4.92	1112	1088	6.15	vCC(CI-Ph) (18)+ δHCC(FI-Ph) (41)
56	1121	1096	6.58	1088	1064	6.39	vNC (61)
55	1076	1052	2.66	1046	1023	2.81	vCC(CI-Ph) (43)+ δHCC(CI-Ph) (14)
54	1054	1031	10.25	1021	999	26.9	δCNC (68)
53	1050	1027	25.51	1019	997	11.59	vCC(CI-Ph) (28)+ δCCC(CI-Ph) (28)+ δCNC (15)
52	1048	1025	9.95	1016	994	9.86	δCCC(FI-Ph) (77)
51	1035	1012	1.53	989	967	0.68	τHCCC (75)
50	1009	987	1.21	966	945	0.88	τHCNC (73)
49	1004	982	2.14	958	937	0.9	τHCCC(FI-Ph) (59)
48	1003	981	1.06	958	937	1.08	τHCCC (77)
47	998	976	0.45	953	932	0.46	δHCNC (72)+ τCNCN (14)
46	986	964	6.85	939	918	7.25	ωHCCC(FI-Ph) (52)
45	968	947	25.32	923	903	18.22	vOC (37)
44	938	917	9.2	900	880	14.62	ωHCNC (26)
43	929	909	10.76	898	878	5.64	/
42	917	897	15.23	877	858	24.09	τHCCC(CI-Ph) (59)
41	894	874	31.46	861	842	26.77	δCCC(FI-Ph) (10)+ τHCCC(CI-Ph) (24)
40	858	839	105	822	804	99.98	ωHCCC(FI-Ph) (60)
39	852	833	2.32	813	795	0.67	τHCNC (89)
38	823	805	17.09	798	780	14.41	vFC (56)
37	791	774	57.59	762	745	57.42	ωHCCC(CI-Ph) (83)
36	770	753	22.53	745	729	24.64	ωHCNC (35)+ τCCNC (16)
35	762	745	4.37	733	717	2.17	ωHCNC (13)+ τCCCC(CI-Ph) (26)
34	739	723	8.96	714	698	11.06	δCCC(FI-Ph) (13)
33	726	710	1.07	698	683	1.29	τCCCC(CI-Ph) (25)
32	704	689	14.76	682	667	13.1	vCIC (14)+ δCCC(FI-Ph) (20)
31	665	650	6.17	643	629	6.65	δCCC(CI-Ph) (65)
30	659	645	6.86	637	623	6.31	δCCC(FI-Ph) (61)
29	646	632	11.03	622	608	9.74	δCCN (13)+ δCNC (77)
28	613	600	7.08	588	575	8.37	vOC (22)+ βCCCC (36)
27	591	578	31.03	573	560	30.48	vFC (14)+ δCCC(FI-Ph) (33)
26	563	551	5.17	540	528	5.57	ωHCCC(FI-Ph) (11)+ τCCCC(CI-Ph) (22)
25	524	512	7.55	504	493	7.38	τCCCC(CI-Ph) (48)
24	482	471	7.87	464	454	8.2	τCCCC(CI-Ph) (39)
23	466	456	0.48	449	439	0.65	τCCCC(CI-Ph) (22)
22	442	432	0.46	424	415	0.75	τHCCC(FI-Ph) (14)+ τCCCC (45)
21	430	421	8.32	416	407	11.12	vCIC (15)+ δCCF (40)
20	424	415	1.61	400	391	6.71	δHCNC (17)+ τCNCN (65)

19	409	400	7.47	397	388	2.16	vCIC (30)+ δCCF (15)+ δCCCI (15)
18	388	379	1.45	376	368	2.28	δCCF (14)+ δCCCI (12)+ τCCCC(Cl-Ph) (19)
17	362	354	178.59	356	348	165.04	τHOCC (90)
16	335	328	0.68	320	313	1.35	δCCC (10)+ δCCCI (13)+ τCCNC (22)
15	323	316	7.96	309	302	6.42	vCC (13)+ βOCCC (23)
14	308	301	8.56	297	290	5.78	δCCCI (56)
13	290	284	0.46	278	272	1.09	vCC (12)+ δCCC(Cl-Ph) (16)
12	269	263	3.05	258	252	3.01	δCCC (18+ βClCCC (42)
11	249	244	0.21	242	237	0.24	vCC (34)+ δCCN (10)+ δCCC(Cl-Ph) (15)
10	208	203	1.7	198	194	1.29	δCCC (40)+ τCCNC (13)
9	192	188	1.72	184	180	2.06	δCCC (27)+ τCCCC(Fl-Ph) (14)
8	165	161	1.75	158	155	1.48	δCCC (23)+ τCCCC (24)
7	136	133	0.23	131	128	0.21	τCCCC (52)
6	92	90	0.07	89	87	0.05	δCCC (19)+ τCCCC (46)
5	83	81	0.56	79	77	0.53	βCCCC (48)
4	75	73	0.23	72	70	0.18	τCCCC (68)
3	56	55	0.38	56	55	0.34	δCCC (32)+ τCCCC (14)
2	44	43	0.3	42	41	0.28	δCCC (22)+ τCCCC (41)
1	18	18	0.33	15	15	0.29	τCCCC (74)

v: Vibration de valence ou d'élongation ; δ: Vibrations de déformation dans le plan (Scissoring); ρ: Vibrations de déformation dans le plan (rocking); ω : balancement (wagging); τ: torsion (twisting); β: Vibrations de déformation hors du plan; Cl-Ph : chlorophenyl ; Fl-Ph : fluorophenyl ; Pyr: Pyridine

Vibrations C=N

Il est connu que la vibration d'élongation de la fonction (C=N) apparaît généralement dans la région 1650-1500 cm⁻¹ (^{46,47}). La présence de vibration d'élongation C-N observée dans la région 1382-1266 cm⁻¹ (⁴⁸). Pour le **Nuarimol**, les valeurs théoriques correspondantes sont 1557 cm⁻¹ et 1498 cm⁻¹ en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BPV86, respectivement. Pour le **Fenarimol**, les valeurs théoriques correspondantes sont 1556 cm⁻¹ et 1497 cm⁻¹ en utilisant les fonctionnelles B3LYP et BPV86, respectivement.

⁴⁶ Durig, J.R., Zhou, S.X., Zhou, C.X., Durig, N.E., J. Mol. Struct. 967, 1–14, (2010).

⁴⁷ Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Freq, third ed., Wiley, New York (2001).

⁴⁸ Sundaraganesan, N., Meganathan, C., Mustafa Kurt. J. Mol. Struct. (2008), 891, 284.

Tableau III.2

Nombres d'onde (cm⁻¹), intensités IR calculés aux niveaux B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G du **Fenarimol**

	B3LYP			BPV86			Fenarimol
	Freq Unscal	Freq Scal	IR	Freq Unscal	Freq Scal	IR	
96	3651	3538	17.07	3505	3501	13.13	vOH (100)
95	3228	3128	1.52	3151	3148	1.26	vCH(Cl-Phy2) (85)
94	3225	3125	5.96	3147	3144	6.4	vCH(Cl-Ph1) (78)
93	3224	3124	5.42	3145	3142	13.16	vCH(Cl-Phy2) (87)
92	3223	3123	17.19	3142	3139	21.16	vCH(Pyr) (96)
91	3216	3116	6.21	3139	3136	3.7	vCH(Cl-Ph1) (93)
90	3207	3108	0.98	3132	3129	0.88	vCH(Cl-Phy2) (89)
89	3206	3107	3.56	3130	3127	4.36	vCH(Cl-Phy2) (96)
88	3201	3102	15.52	3124	3121	14.44	vCH(Pyr) (96)
87	3199	3100	11.47	3117	3114	14.87	vCH(Pyr) (98)
86	3197	3098	18.46	3112	3109	12.92	vCH(Cl-Ph1) (92)
85	3180	3081	4.52	3107	3104	4.03	vCH(Cl-Ph1) (92)
84	1633	1597	3.23	1585	1550	2.5	vCC(Cl-Ph1) (50)+ δHCC(Cl-Ph1) (11)
83	1628	1592	14.7	1579	1544	19.58	vCC(Cl-Ph1) (11)+ vCC(Cl-Phy2) (39)+ δHCC(Cl-Phy2) (16)
82	1618	1582	2.97	1573	1538	3.61	vCC(Cl-Phy2) (65)
81	1602	1567	2.91	1556	1522	3.92	vCC(Cl-Ph1) (56)+ δHCC(Cl-Ph1) (10)
80	1591	1556	17.28	1531	1497	11.3	vNC (46)+ δHCN (29)
79	1555	1521	54.01	1498	1465	50.99	vCC (61)+ δHCN (18)
78	1536	1502	66.47	1486	1453	65.6	δHCC(Cl-Phy2) (68)
77	1507	1474	25.97	1458	1426	25.82	δHCC(Cl-Ph1) (58)
76	1481	1448	24.72	1436	1404	25.26	vCC(Cl-Ph1) (10)+ δHCC(Cl-Ph1) (62)
75	1450	1418	26.58	1405	1374	22.55	δHCN (53)+ δCCN (12)
74	1438	1406	25	1392	1361	11.5	vNC (17)+ δHCN (15)+ δHCC(Cl-Phy2) (21)
73	1434	1402	92.51	1382	1352	98.02	vNC (22)+ δHCN (26)+ δHCC(Cl-Phy2) (17)
72	1389	1358	4.04	1342	1312	3.83	ρHCN (82)
71	1363	1333	8.58	1334	1305	2.59	ρHCC(Cl-Phy2) (77)
70	1337	1308	38.07	1323	1294	6.03	vCC(Cl-Phy2) (14)+ δHOC (41)
69	1327	1298	10.98	1317	1288	11.94	vCC(Cl-Ph1) (15)+ vCC(Cl-Phy2) (43)
68	1318	1289	8.79	1297	1268	47.39	vCC(Cl-Ph1) (49)+ δHCC(Cl-Ph1) (18)
67	1304	1275	13.06	1264	1236	12.42	vCC(Cl-Ph1) (11)+ δHCC(Cl-Ph1) (39)
66	1246	1219	14.01	1210	1183	15.38	vCC (28)+ δHCN (18)+ δCCN (16)

65	1231	1204	2.28	1193	1167	2.91	$\nu\text{CC}(\text{Cl-Phy2}) (20) + \delta\text{HCC}(\text{Cl-Phy2}) (69)$
64	1216	1189	1.08	1189	1163	1.07	$\delta\text{HCC}(\text{Cl-Ph1}) (83)$
63	1206	1179	6.9	1181	1155	1.58	$\nu\text{NC} (53)$
62	1197	1171	3.4	1167	1141	8.08	$\nu\text{NC} (43)$
61	1185	1159	13.79	1151	1126	16.29	$\nu\text{NC} (33) + \delta\text{HCN} (12)$
60	1174	1148	11.96	1142	1117	7.96	$\nu\text{NC} (10) + \nu\text{CC} (21) + \delta\text{HOC} (13)$
59	1158	1133	2.72	1124	1099	2.67	$\nu\text{CC}(\text{Cl-Ph1}) (19) + \nu\text{CC}(\text{Cl-Phy2}) (13) + \delta\text{HCC}(\text{Cl-Phy2}) (25)$
58	1151	1126	5.63	1118	1093	5.97	$\nu\text{CC}(\text{Cl-Ph1}) (18) + \nu\text{CC}(\text{Cl-Phy2}) (11) + \delta\text{HCC}(\text{Cl-Phy2}) (26)$
57	1121	1096	8.14	1089	1065	7.8	$\nu\text{NC} (58)$
56	1096	1072	43.62	1066	1043	48.97	$\nu\text{CC}(\text{Cl-Phy2}) (62) + \delta\text{HCC}(\text{Cl-Phy2}) (18)$
55	1077	1053	2.44	1047	1024	2.72	$\nu\text{CC}(\text{Cl-Ph1})(43) + \delta\text{HCC}(\text{Cl-Ph1}) (16) + \delta\text{CCC}(\text{Cl-Ph1}) (13)$
54	1054	1031	11.94	1021	999	31.11	$\delta\text{CNC} (57)$
53	1050	1027	23.93	1019	997	7.46	$\nu\text{CC}(\text{Cl-Ph1}) (25) + \delta\text{CCC}(\text{Cl-Ph1}) (47)$
52	1041	1018	57.1	1010	988	55.03	$\delta\text{CCC}(\text{Cl-Phy2}) (80)$
51	1036	1013	1.18	990	968	0.53	$\tau\text{HCCC} (66)$
50	1009	987	0.91	965	944	0.93	$\tau\text{HCNC} (74) + \tau\text{CCCC}(\text{Cl-Phy2}) (10)$
49	1006	984	2.14	960	939	0.58	$\tau\text{HCCC}(\text{Cl-Phy2}) (72)$
48	1003	981	0.93	958	937	1.37	$\tau\text{HCCC}(\text{Cl-Ph1}) (73)$
47	997	975	2.93	954	933	1.48	$\tau\text{HCNC} (68) + \tau\text{CCCC}(\text{Cl-Phy2}) (12)$
46	994	972	1.5	948	927	2.57	$\tau\text{HCCC}(\text{Cl-Phy2}) (71)$
45	969	948	29.51	924	904	22.48	$\nu\text{OC} (40)$
44	937	916	7.86	900	880	17.95	$\omega\text{HCNC} (27) + \tau\text{CNCN} (10)$
43	931	911	13.51	899	879	4.99	$\delta\text{CCC}(\text{Cl-Ph1}) (11) + \delta\text{CCN} (10)$
42	916	896	15.04	876	857	20.48	$\tau\text{HCCC}(\text{Cl-Ph1}) (61)$
41	891	871	46.34	858	839	44.69	$\nu\text{CC} (10) + \tau\text{HCCC}(\text{Cl-Ph1}) (19)$
40	857	838	0.32	819	801	1.58	$\tau\text{HCCC}(\text{Cl-Phy2}) (86)$
39	850	831	81.12	814	796	75.52	$\omega\text{HCCC}(\text{Cl-Phy2}) (69)$
38	792	775	72.99	763	746	71.48	$\omega\text{HCCC}(\text{Cl-Ph1}) (84)$
37	769	752	21.01	744	728	24.18	$\omega\text{HCNC} (33) + \tau\text{CNCN} (11)$
36	763	746	5.18	735	719	5.33	$\omega\text{HCNC} (15) + \tau\text{CCCC}(\text{Cl-Ph1}) (20) + \tau\text{CCCC}(\text{Cl-Phy2}) (13)$
35	756	739	7.28	732	716	4.42	$\delta\text{CCC}(\text{Cl-Phy2}) (14) + \delta\text{CCC}(\text{Cl-Ph1}) (11) + \delta\text{CCN} (14)$
34	741	725	4.75	713	697	5.74	$\tau\text{CCCC}(\text{Cl-Ph1}) (15) + \tau\text{CCCC}(\text{Cl-Phy2}) (23)$
33	707	691	17.44	686	671	15.88	$\nu\text{CIC} (18) + \delta\text{CCC}(\text{Cl-Ph1}) (21)$
32	699	684	2.76	676	661	2.54	$\nu\text{CC}(\text{Cl-Phy2}) (12) + \delta\text{CCN} (19) + \tau\text{CCCC}(\text{Cl-Ph1}) (18)$
31	664	649	9.72	642	628	10.02	$\delta\text{CCC}(\text{Cl-Ph1}) (40) + \delta\text{CCC} (10)$

30	658	644	4.11	636	622	3.83	δ CCC(Cl-Phy2) (27)+ δ CCC(Cl-Ph1) (14)+ δ CCC (18)
29	646	632	11.27	622	608	9.92	δ CCN (86)
28	612	599	7.52	587	574	8.22	vOC (22)+ τ CNCN (20)
27	563	551	5.79	541	529	5.61	τ CCCC(Cl-Ph1) (33)
26	532	520	9.45	512	501	11.29	τ CCCC(Cl-Ph1) (41)
25	486	475	19.24	469	459	22.09	vCC(Cl-Phy2) (15)+ τ CCCC (29)
24	479	468	10.28	461	451	10.15	τ CCCC(Cl-Ph1) (45)
23	445	435	9.1	432	422	6.64	vCC(Cl-Phy2) (23)+ vCIC (10)+ δ CCCI (12)
22	435	425	0.4	418	409	0.41	τ CCCC(Cl-Phy2) (57)
21	423	414	1.15	404	395	21.34	τ CNCN (53)
20	414	405	18.45	397	388	0.67	vCIC (41)
19	387	378	2.65	374	366	3.51	δ CCC (12)+ δ CCCI (26)
18	359	351	173.2	351	343	162.32	τ HOCC (89)
17	348	340	1.92	336	329	2.14	δ CCC (31)
16	327	320	6.43	310	303	5.81	δ CCC (11)+ τ CNCN (44)
15	308	301	9.15	297	290	6.11	δ CCC(Cl-Phy2) (11)+ δ CCCI (44)
14	290	284	2.59	280	274	2.6	δ CCC (13)+ δ CCC(Cl-Ph1) (12)+ δ CCCI (11)
13	280	274	0.19	269	263	0.07	δ CCC (26)+ τ CNCN (11)
12	260	254	1.94	249	244	1.97	β CICCC (46)
11	232	227	0.05	225	220	0.05	vCC (26)+ δ CCC(Cl-Phy2) (11)
10	188	184	3.15	179	175	3.25	δ CCC(Cl-Ph1) (28)+ δ CCCI (11)+ τ CCCC (10)
9	184	180	0.98	177	173	0.76	δ CCCI (12)+ δ CCC(Cl-Phy2) (37)
8	151	148	0.8	146	143	0.67	τ CCCC(Cl-Ph1) (54)
7	131	128	0.14	127	124	0.16	τ CCCC (64)
6	90	88	0.12	87	85	0.1	δ CCC (15)+ τ CCCC (49)
5	77	75	0.38	74	72	0.4	τ CNCN (12)+ τ CCCN (30)
4	72	70	0.29	70	68	0.22	τ CCCC (55)
3	53	52	0.43	51	50	0.4	δ CCC (10)+ τ CCCC (39)
2	37	36	0.25	36	35	0.23	δ CCC (18)+ β CCCC (52)
1	10	10	0.3	13	13	0.25	τ CCCN (11)+ τ CCCC (68)

v: Vibration de valence ou d'élongation ; δ : Vibrations de déformation dans le plan (Scissoring); ρ : Vibrations de déformation dans le plan (rocking) ; ω : balancement (wagging); τ : torsion (twisting); β : Vibrations de déformation hors du plan; Cl-Ph : chlorophenyl ; Fl-Ph : fluorophenyl ; Pyr: Pyridine

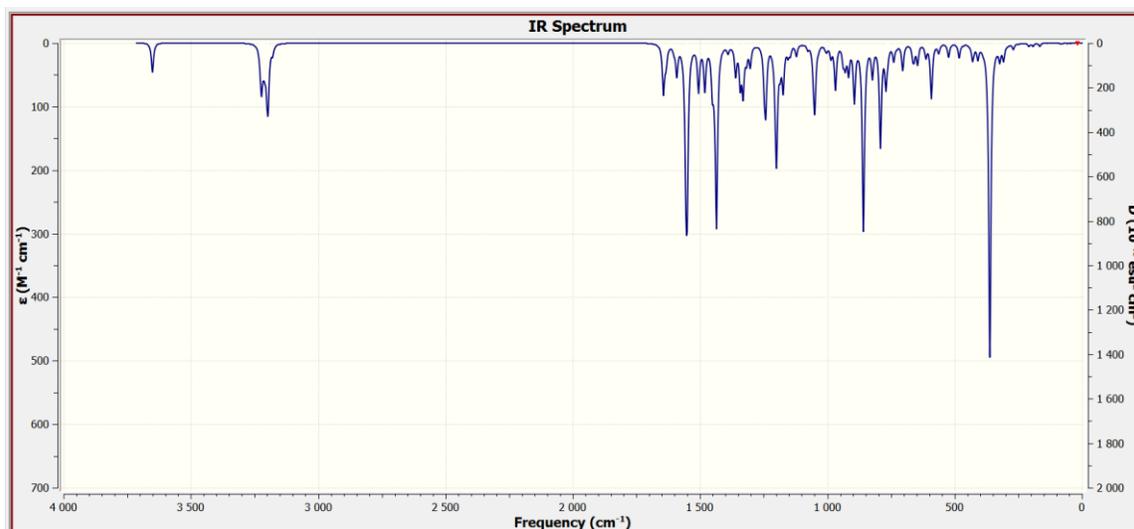


Figure III.2 Spectre IR de **Nuarimol** obtenue par DFT /B3LYP /6-311G

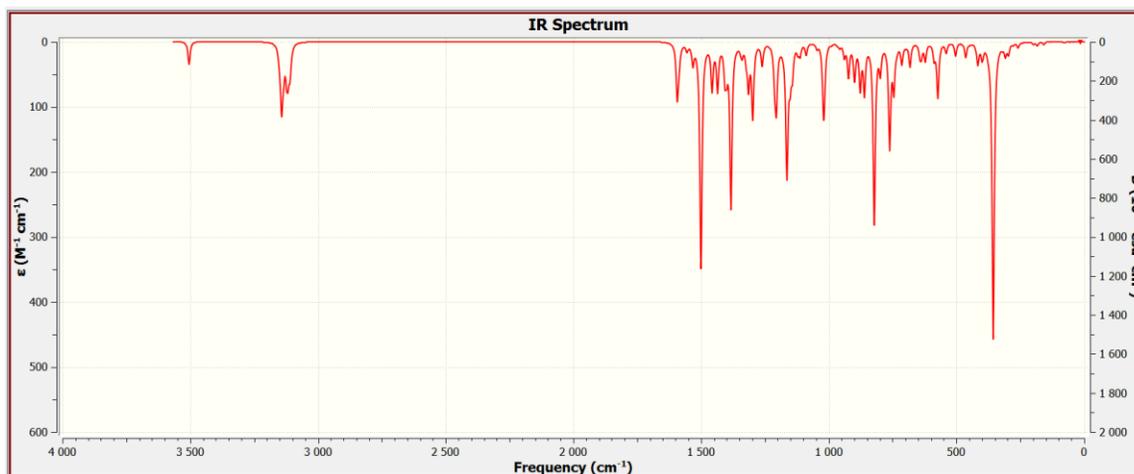


Figure III.3 Spectre IR de **Nuarimol** obtenue par DFT /BPV86 /6-311G

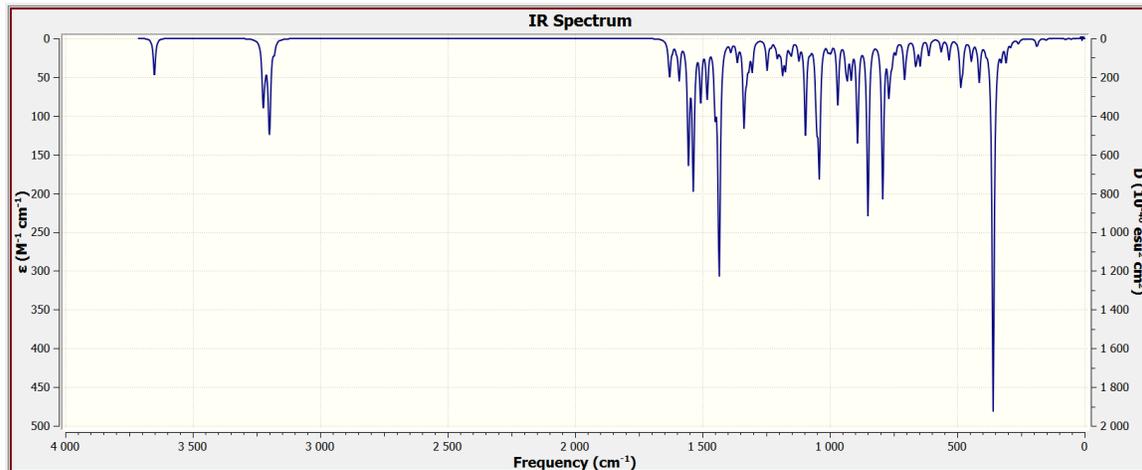


Figure III.4 Spectre IR de Fenarimol obtenue par DFT /B3LYP /6-311G

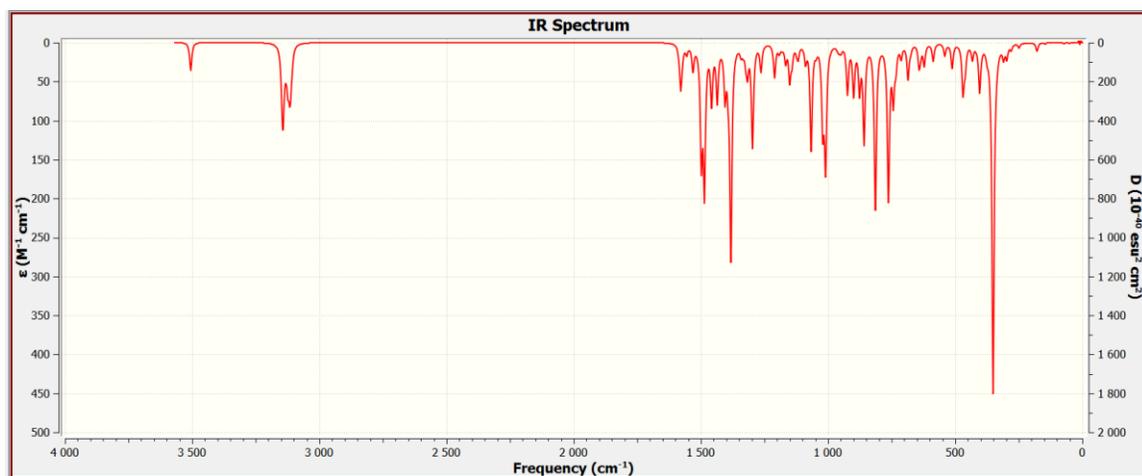


Figure III.5 Spectre IR de Fenarimol obtenue par DFT /BPV86 /6-311G

Chapitre IV

*ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-
CHIMIE DE NUARIMOL ET
FENARIMOL*

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) de Nuarimol et Fenarimol

Les orbitales moléculaires frontières jouent un rôle principal dans la détermination de la réactivité chimique, la stabilité moléculaire, ainsi que les propriétés électriques et optiques ^(49,50). 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 ⁽⁵¹⁾. 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. Il faut noter que cette quantité d'énergie est décrite comme une excitation électronique des orbitales HOMO et LUMO et elle correspond à l'énergie d'absorption électronique. A partir de la structure optimisée avec les deux niveaux de calcul, nous avons effectué une analyse des orbitales moléculaires. Les énergies de HOMO, LUMO et l'écart énergétique ($\Delta E = E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$) ont été calculés à l'aide des deux fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G sont reportées dans le **Tableau IV.1**. Les représentations des orbitales

⁴⁹ Saravanan RR, Seshadri S, Gunasekaran S, Mendoza-Meroño R, Garcia-Granda S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation, UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. Spectrochim. Acta Part A. 2014;121: 268-275.

⁵⁰ Fleming I. Frontier Orbitals, Organic Chemical Reactions. 1976, Wiley, London.

⁵¹ PEARSON RG. Chemical hardness and density functional theory. J. Chem. Sci. 2005; 117(5): 369–377.

Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie de Nuarimol et Fenarimol

moléculaires frontières pour les structures optimisées sont illustrées dans la **Figure IV.1**, les régions vertes et rouges des figures représentent les OM avec des phases totalement opposée. La phase positive de la molécule est représentée en couleur rouge et la phase négative en couleur verte. Selon les résultats du **Tableau VI.1**, les valeurs absolues du gap énergétique (ΔE) obtenu par la BPV86 sont inférieures à celle obtenue par la 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 fondamental au premier état excité et c'est une excitation électronique de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée à l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée.

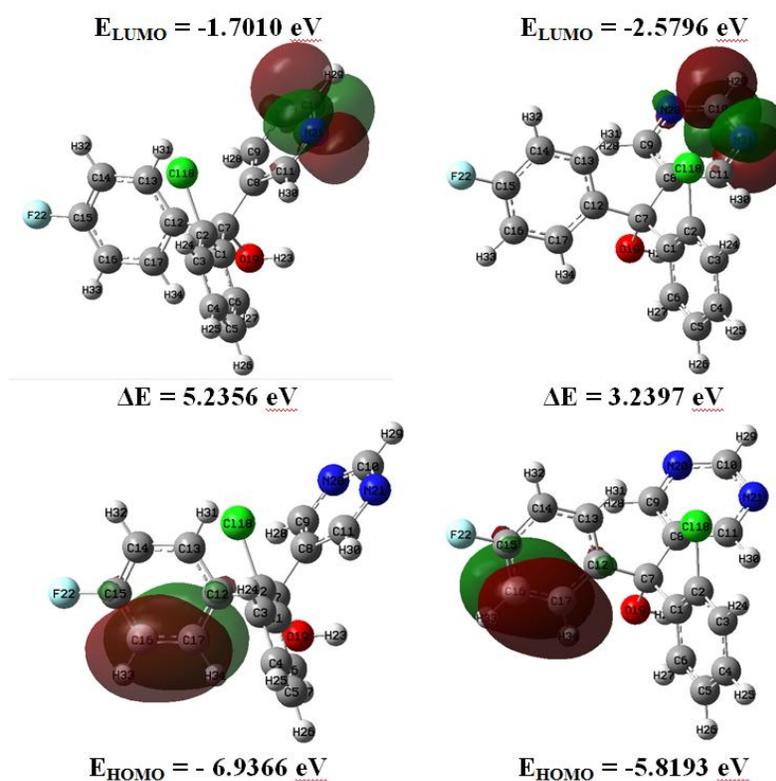


Figure IV.1 Représentation des orbitales moléculaires frontières des molécules étudiées

Tableau IV. 1 Energies des HOMO-LUMO des molécules étudiées en (u.a et eV)

		E_{HOMO} (u.a)	E_{LUMO} (u.a)	ΔE (u.a)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)
Nuarimol	B3LYP	-0.2569	-0.0630	-0.1939	-6.9366	-1.7010	5.2356
	BPV86	-0.2155	-0.0955	-0.1200	-5.8193	-2.5796	3.2397
Fenarimol	B3LYP	-0.2580	-0.0643	-0.1937	-6.9652	-1.7364	5.2288
	BPV86	-0.2168	-0.0969	-0.1199	-5.8544	-2.6174	3.2370

IV-1-2 Indices de réactivité globaux de Nuarimol et Fenarimol

Les énergies HOMO et LUMO sont utilisées pour déterminer descripteurs globaux de réactivité chimique (GCRD), tels que le potentiel d'ionisation (*IP* : L'énergie d'ionisation d'un atome ou d'un ion est l'énergie minimale à fournir pour 'soustraire' complètement un électron à cet atome (ou ion). C'est à dire l'énergie nécessaire pour passer de la molécule neutre à un cation, pris à l'état gazeux.), l'affinité électronique (*EA* : C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qu'accompagne le passage d'un système neutre à un anion), l'indice d'électrophile (ω), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ) et la dureté (η). Dans les approches de la théorie de l'orbitale moléculaire simple, l'énergie de HOMO (E_{HOMO}) est lié à (*IP*) et l'énergie de LUMO (E_{LUMO}) est lié à (*EA*) par le théorème de Koopmann avec ($IP = -E_{HOMO}$ et $EA = -E_{LUMO}$)^(52,53) :

$$\chi = \frac{IP+EA}{2} = -\frac{[E_{LUMO}+E_{HOMO}]}{2} \quad \text{(IV.1)}$$

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**)

⁵² R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 2 (1934) 782.

⁵³ J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, Electrophilicitybased charge transfer descriptor. J. Phys. Chem. (2007), A 111, 1358–1361.

Chapitre IV Étude des propriétés physico-chimie de Nuarimol et Fenarimol

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

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.

Les indices de réactivité globaux sont regroupés dans le **Tableau IV.2**.

Tableau IV. 2 Électronégativité (χ), potentiel chimique(μ), la dureté (η) et l'indice d'électrophile(ω), et mollesse globale (S) de molécules étudiées

		IP (eV)	EA (eV)	χ (eV)	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)	S(eV ⁻¹)
Nuarimol	B3LYP	6.9363	1.701	4.31865	-4.31865	2.61765	3.5625	0.1910
	BPV86	5.8185	2.5785	4.1985	-4.1985	1.62	5.4406	0.3086
Fenarimol	B3LYP	6.966	1.7361	4.35105	-4.35105	2.61495	3.6199	0.1912
	BPV86	5.8536	2.6163	4.23495	-4.23495	1.61865	5.5400	0.3089

Selon les résultats du **Tableau VI.2**, Plus le potentiel d'ionisation est élevé, plus la molécule est dure, donc stable et moins réactif, la molécule qui nécessite une grande énergie pour être ionisé est **Fenarimol** avec une énergie de 5.8536 eV. Par contre la forme moléculaire qui donne les électrons facilement (plus réactive) est **Nuarimol** avec une valeur de 5.8185 eV. 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 **Fenarimol** avec un potentiel de - 4.35105 eV, donc elle est moins stable et plus réactive.

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. 1** 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 (⁵⁴).



Figure. IV. 1 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:

$$\mu_{tot} = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (IV.7)$$

⁵⁴B.L.Davydov,L.D.Dekacheva,V.V.Dunina,M.E.Zhabotinski, V.F.Zolin, L.G.KorenevaetM.A.Samokhina. JETP Lettres, 12, 16, 1970 .

Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie de Nuarimol et Fenarimol

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3} \quad (\text{IV.8})$$

$$\beta_{\text{tot}} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (\text{IV.9})$$

Ou :

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

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

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

Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité α_{tot} et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre β_{tot} . A partir des géométries optimisées, les composantes du tenseur de polarisabilité sont obtenues en calculant les dérivées premières, et secondes de l'énergie par rapport aux coordonnées cartésiennes du champ électrique.

IV-2-1 Propriétés optiques non linéaires de Nuarimol et Fenarimol

Dans la seconde partie de notre travail nous avons étudié les propriétés optiques non linéaires de Nuarimol et Fenarimol. Les géométries ont été obtenues par la méthode DFT avec la base 6-311G.

Tableau IV.3 Valeurs de moments dipolaires(Debye), polarisabilités ($\times 10^{-23}$ esu) et hyper-polarisabilités ($\times 10^{-30}$ esu) des molécules étudiées

		$\mu(\text{D})$	α (au)	$\alpha \cdot 10^{-23}$ (esu)	β (au)	$\beta \cdot 10^{-30}$ (esu)
nuarimol	B3LYP	4.4942	194.6237	2.88432	497.2710	4.29607
	BPV86	4.2994	203.7072	3.01894	716.0299	6.186
Fearimol	B3LYP	4.7635	207.6587	3.0775	638.5779	5.51687
	BPV86	4.5685	217.3335	3.22088	940.7968	8.12783

La valeur maximale du moment dipolaire a été obtenue avec la fonctionnelle B3LYP pour les deux molécules, Par contre la plus basse valeur a été obtenue par la fonctionnelle BPV86. Généralement, l'activité optique non linéaire est directement liée aux valeurs de la polarisabilité α et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre β . 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. Nous avons regroupé les résultats des propriétés ONL obtenus dans le Tableau IV.3 .On remarque que la valeur de la polarisabilité est comprise entre 2.88432×10^{-23} (esu) et 3.22088×10^{-23} (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 ($0,3728 \times 10^{-30}$ 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.

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 ⁽⁵⁵⁾. La distribution des charges sur les atomes suggèrent la formation des paires donneur et accepteur impliquant le transfert de charge dans la molécule.

Le **Tableau IV.4** regroupe les résultats de la distribution des charges sur les différents sites des molécules étudiées, calculés suivant l'analyse de population de Mulliken (MPA) en utilisant la méthode DFT.

⁵⁵ Mulliken RS, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, J. Chem. Phys. 1955;23:1833-1840.

Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie de Nuarimol et Fenarimol

Tableau. IV.4 Charges de Mulliken de Nuarimol et Fenarimol

nuarimol	B3LYP	BPV86	Fenarimol	B3LYP	BPV86
C1	0.0666	0.0774	C1	0.0649	0.0762
C2	-0.2628	-0.2705	C2	-0.2646	-0.2723
C3	-0.0692	-0.0750	C3	-0.0679	-0.0738
C4	-0.1106	-0.1164	C4	-0.1099	-0.1157
C5	-0.1399	-0.1478	C5	-0.1405	-0.1482
C6	-0.1366	-0.1407	C6	-0.1357	-0.1401
C7	-0.0713	-0.1641	C7	-0.0746	-0.1664
C8	-0.1410	-0.1317	C8	-0.1507	-0.1401
C9	0.0958	0.0821	C9	0.0983	0.0841
C10	0.0536	0.0273	C10	0.0542	0.0279
C11	0.0762	0.0611	C11	0.0810	0.0654
C12	-0.0052	0.0083	C12	0.0201	0.0323
C13	-0.0803	-0.0889	C13	-0.0999	-0.1082
C14	-0.2200	-0.2280	C14	-0.0748	-0.0791
C15	0.3263	0.3059	C15	-0.2812	-0.2950
C16	-0.1989	-0.2078	C16	-0.0566	-0.0620
C17	-0.0575	-0.0600	C17	-0.0740	-0.0765
C18	0.0133	0.0356	C18	0.0152	0.0374
O19	-0.5908	-0.5396	O19	-0.5899	-0.5391
N20	-0.3161	-0.3006	N20	-0.3152	-0.2997
N21	-0.3189	-0.3036	N21	-0.3196	-0.3042
F22	-0.3385	-0.3074	Cl22	-0.0212	-0.0032
H23	0.3700	0.3665	H23	0.3705	0.3671
H24	0.1908	0.1948	H24	0.1912	0.1953
H25	0.1668	0.1715	H25	0.1673	0.1721
H26	0.1633	0.1683	H26	0.1637	0.1688
H27	0.1790	0.1814	H27	0.1789	0.1815
H28	0.2095	0.2168	H28	0.2097	0.2171
H29	0.1974	0.2048	H29	0.1980	0.2055
H30	0.2125	0.2203	H30	0.2142	0.2219
H31	0.1931	0.2000	H31	0.1923	0.1998
H32	0.1815	0.1874	H32	0.1881	0.1926
H33	0.1799	0.1859	H33	0.1866	0.1913
H34	0.1821	0.1870	H34	0.1821	0.1875

Les résultats du **Tableau VI.4** révèlent l'effet de la fonctionnelle sur les valeurs des charges de Mulliken. L'analyse de la charge atomique de Mulliken montre que les deux atomes d'azote N20 et N21 ont des valeurs maximales de charge négative ce qui imposent des charges positives à tous les atomes de carbone liés à ces deux atomes très électronégatifs,

IV.4. Analyse de 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 ⁽⁵⁶⁾. En général, les différentes valeurs du potentiel électrostatique sont représentées par des couleurs différentes dans un intervalle donné. Le rouge représente les régions les plus négatives (potentiel électrostatique négatif correspond à une attraction du proton par la densité des électrons dans la molécule) , le vert et le jaune montrent les régions les moins électrostatiques et le bleu indique les régions les plus positives (potentiel électrostatique positif correspond à la répulsion du proton par les noyaux atomiques dans les régions où la densité électronique est faible) du potentiel électrostatique et le vert représente la région du potentiel zéro.

En outre, le potentiel électrostatique est un concept très utile dans la compréhension des sites pour l'attaque électrophile et nucléophile ainsi que les interactions de liaison hydrogène ⁽⁵⁷⁾.

⁵⁶ Drissi M, Chouaih A, Megrouss Y, Hamzaoui F. Electron Charge Density Distribution from X-Ray Diffraction Study of the 4-Methoxybenzenecarbothioamide Compound. *Journal of Crystallography*, 2013;2013 : 1-7.

⁵⁷ Scrocco E, Tomasi J. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. *Adv.*

Chapitre IV Etude des propriétés physico-chimie de Nuarimol et Fenarimol

Les graphiques (3D) MEP de Nuarimol et Fenarimol obtenus avec la géométrie optimisée par le niveau de calcul DFT sont illustrés sur la **figure IV.2**.

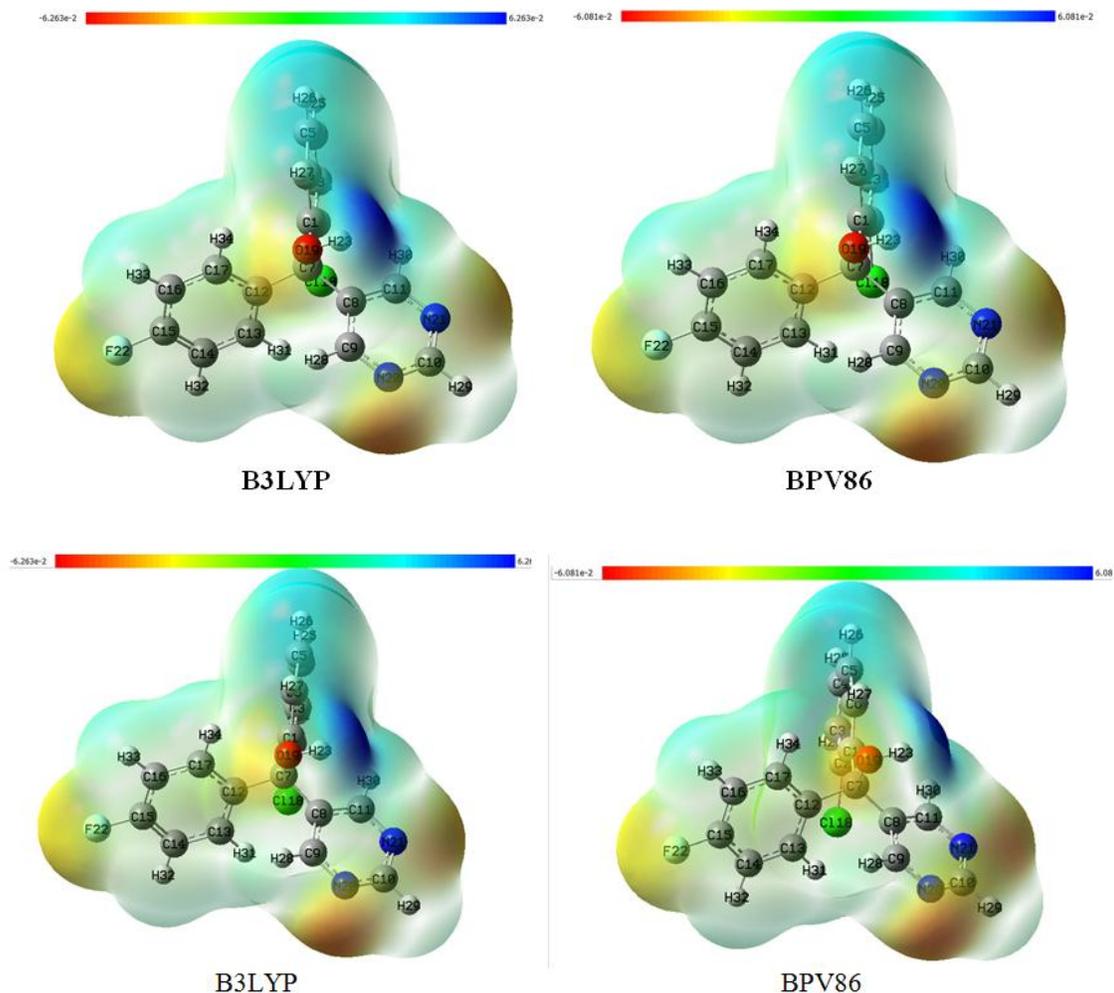


Figure VI.2 Potentiel électrostatique de Nuarimol et Fenarimol

Selon Les résultats obtenus, les cartes MEP montrent que les sites potentiels moins négatifs sont situés sur les atomes d'azote (N20 et N21) et l'atome d'oxygène. Par contre les sites potentiels positifs sont localisés autour des atomes d'hydrogène pour les deux molécules.

Conclusion

Nous avons effectué une étude théorique des propriétés géométriques, propriétés Vibrationnelles de Nuarimol et Fenarimol. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G. Les calculs d'optimisation de géométrie de ces molécules ont été effectués en utilisant le logiciel Gaussian 09. A ce stade de travail, les résultats obtenus par la fonctionnelle BPV86 sont meilleurs. Les fréquences de vibration sont étudiés en utilisant la méthode de DFT avec la base 6-311G. Chaque fréquence de vibration est attribuée sur la base de la distribution d'énergie potentielle (PED).

L'énergies HOMO – LUMO, le gap énergétique, moment dipolaire, polarisabilité, l'hyperpolarisabilité, indices de réactivité globaux et les charges de Mulliken ont été calculés par la méthode de la DFT utilisant les fonctionnelles B3LYP et BPV86 avec la base 6-311G.

Nous pouvons dire que la DFT 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

1. Berbouche Dalila, Etude théorique et modélisation des quelques molécules biologiques actives, thèse de doctorat, Université Med Khider Biskra ,2014
2. C.C.J. Roothaan. Rev. Mod. Phys. 1951 ;Phys ; 23 ,69.
3. W. Heisenberg ,Z.;Physik (1927) 43, 172.
6. Hu C., Chong D. P., "Encyclopedia of computational chemistry", (Von Ragué Schleyer P. Ed.), John Wiley and sons, 664, 1998
7. Schrödinger, E.. Ann. Physik.(1926) ,84, 361.
8. Born, D; Oppenheimer, J.R. Ann. Phys. Rev. (1927), 84, 457.
9. D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc, (1928), 24, 89.
10. V. Fock, Z. Phys. (1930), 61, 126.
11. J. L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, Inter-Editions/Editions du CNRS: Paris, **1989**.
12. G. Berthier, J. Chem Phys, (1954), 51, 363.
13. J. A. Pople, R. K. Nesbet, J. Chem. Phys, (1954),22, 571.
14. S. Boys, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 1950, 200(1063), 542–554.
15. P. O. Löwdin, Phys. Rev. (1955), 97, 1474.
16. E. Fermi, Rend. Lincei, 1928, 7, 342–346.
17. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev., 1964, 136(3B), 864–871.
18. W. Kohn, L. Sham, et al., Phys. Rev, 1965, 140(4A), A1133–A1138
19. P. Dirac In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Vol.26, 1930.
20. T. Kato, Perturbation theory for linear operators, Springer. (1980).
21. M. R. Hoffmann, H. F. Schaefer, Adv. Quantum Chem. (1986),18, 207– 279.
22. J. Hinze, C. C. J. Roothaan. Phys. Suppl. (1967), 40, 37–51.
23. L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
24. E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
25. 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).
26. P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
27. W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133
28. H. Masumoto, K. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. 32, 1972, 281–281
29. K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, J. Magn. Magn. Mater. 38 (1983) 1.
30. 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.
31. L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561
32. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. A. Perderson, D. J. Singh and C. Fiolhais, phys Rev. B.46 (1992) 6671.
33. J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
34. J. Harris and R. Jones, J. Phys. F, 1974, 4, 1170–1186.

35. A. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(7), 5648–5652.
36. J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77(18), 3865–3868.
37. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(13), 6158–6170.
38. M.Gaba, S.Singh, C. Mohan. Benzimidazole: an emerging scaffold for analgesic and anti-inflammatory agents. *Eur J Med Chem.* (2014), 76:494-505.
39. R.W.DeSimone, K.S.Currie, S.A.Mitchell, J.W.Darrow, D.A.Pippin. Privileged structures: applications in drug discovery. *Comb Chem High T Scr.* (2004), 7:473-494.
40. Mariappan G, Bhuyan NR, Kumar P, Kumar D, Murali K, Synthesis and biological evaluation of Mannich bases of benzimidazole derivatives, *Indian J. Chem.*, 2011, 1216-1219
41. Lednicer D, Mitscher LL, *The organic chemistry of drug synthesis*, Wiley Interscience, 2005, (5), 115
42. Bielory L, Lien KW, Bigelsen S, Efficacy and tolerability of newer antihistamines in the treatment of allergic conjunctivitis, *Drugs*, (2005), (65), 215–228.
43. Sharma S, Sharma MC, Kohli DV, Design, synthesis and pharmacological investigation of some benzimidazole derivatives 4'-(5,6-Substitued-2-trifluoromethyl benzoimidazol-1-ylmethyl)-biphenyl-2-carboxylic acid as a potent antihypertensive agents. *J. Optoelectron. Biomed. M.*, 2010, (2), 203-211.
44. file:///C:/Users/hp/Desktop/10%20chapitre%2001%20et%20%20correction%20de%20benzimi
45. <https://fr.wikipedia.org/wiki/Benzimidazole>
46. A. E. Frisch, A. B. Nielsen, A. J. Holder, Gauss view, Gaussian Inc., Pittsburg, USA (2003).
47. <http://dx.doi.org/10.1051/photon/20115368>
48. G. Herzberg, “*Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*”, Van Nostrand Reinhold, New York, N.Y., (1945), Chapitre 2.
49. Erwin Klingsberg. *Pyridine and its derivatives part one* interscience publishers, Editor Atirricron Cyanamid vompany, Bound Brook, New Jersey, INC. NEW YORK Interscience Publishers LTD., London (1960)
50. M.H. Jamroz, *Vibrational Energy Distribution Analysis VEDA 4*, Warsaw, 2004.
51. Anto, P.; Panicker, C. Y.; Varghese, H. T.; Philip, D.; Arpaci, O. T.-.; Tekiner-Gulbas, B.; Yildiz, I. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2007, 67, 744.
52. Saxena, R.; Kandpal, L.; Mathur, G. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2002, 40, 3959.
53. Durig, J.R., Zhou, S.X., Zhou, C.X., Durig, N.E., *J. Mol. Struct.* (2010), 967, 1–14.
54. Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Freq*, third ed., Wiley, New York (2001).
55. Sundaraganesan, N., Meganathan, C., Mustafa Kurt. *J. Mol. Struct.* (2008), 891, 284.
56. Li, L.; Cai, T.; Wang, Z.; Zhou, Z.; Geng, Y.; Sun, T. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014, 120, 106.
57. Roeges, N. P. Wiley 1994.
58. Saravanan RR, Seshadri S, Gunasekaran S, Mendoza-Meroño R, Garcia-Granda S. Crystallographic, experimental (FT-IR and FT-RS) and theoretical (DFT) investigation,

UV-Vis, MEP, HOMO-LUMO and NBO/NLMO of (E)-1-[1-(4-Chlorophenyl) ethylidene] thiosemicarbazide. *Spectrochim. Acta Part A*. 2014;121: 268-275.

59. Fleming I. *Frontier Orbitals, Organic Chemical Reactions*. 1976, Wiley, London.

60. PEARSON RG. Chemical hardness and density functional theory. *J. Chem. Sci.* 2005; 117(5): 369–377.

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

62. J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, V. Subramanian, P.K. Chattaraj, Electrophilicitybased charge transfer descriptor. *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1358–1361.

63. B.L.Davydov, L.D.Dekacheva, V.V.Dunina, M.E.Zhabotinski, V.F.Zolin, L.G.Koreneva et M.A.Samokhina. *JETP Lettres*, 1970, 12, 16.

64. Mulliken RS, Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions, *J. Chem. Phys.* 1955;23:1833-1840.

65. Drissi M, Chouaih A, Megrouss Y, Hamzaoui F. Electron Charge Density Distribution from X-Ray Diffraction Study of the 4-Methoxybenzenecarbothioamide Compound. *Journal of Crystallography*, 2013;2013 : 1-7.

66. Scrocco E, Tomasi J. Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: An Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials. *Adv. Quantum Chem.* 1978;11:115-193. doi: 10.1016/S0065-3276(08)60236-1

Résumé

Ce travail porte sur une étude théorique Nuarimol et Fenarimol, Les calculs théoriques ont été réalisées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT/ B3LYP) et (DFT/ BPV86) avec les bases 6-311G. Les résultats de calcul réalisés par (DFT) avec la Fonction BPV86 et la base 6-311G conduit à des résultats similaires dans les angles et longueurs de liaison par rapport à l'expérience. Les calculs de spectroscopie IR ont permis d'attribuer des fréquences aux différents modes de vibration de la molécule. Cette étude a été réalisée pour plusieurs propriétés telles que les propriétés électroniques et les propriétés optiquement non-linéaires. Celles-ci ont été calculées en utilisant les méthodes DFT avec les Fonctionnelles B3LYPet BPV86. 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, Nuarimol et Fenarimol, ONL, HOMO, LUMO

Abstract

This work relates to a theoretical study of Nuarimol and Fenarimol, The theoretical calculations were carried out using the density functional theory (DFT / B3LYP) and (DFT/ BPV86) with bases 6-311G. The calculation results carried out by (DFT) with the BPV86 function and the bases 6-311G 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 B3LYP and BPV86. The electric dipole moment μ , the polarizability α and the hyperpolarisability β , the Mulliken charge, electrostatic potential were calculated using the DFT method. The HOMO, LUMO and ΔE calculations clearly show the inverse relationship of the HOMO-LUMO deviation with hyperpolarizability.

Key words: DFT, Nuarimol et Fenarimol, ONL, HOMO, LUMO

ملخص

يتعلق هذا العمل بدراسة نظرية للنياغيمول و فناغيمول ،تم إجراء الحسابات النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT / B3LYP) و (DFT / BPV86) مع القاعدة 6-311G. نتائج الحساب التي أجرتها (DFT) مع وظيفة BPV86 و القاعدة 6-311G يؤدي إلى نتائج مماثلة في الزوايا وأطوال الاتصال فيما يتعلق بالتجربة جعلت حسابات التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء من الممكن تعيين الترددات لمختلف طرق اهتزاز الجزيء. أجريت هذه الدراسة لعدة خصائص مثل الخصائص الإلكترونية والخصائص غير الخطية ضوئياً ، وقد تم حسابها باستخدام طرق DFT الوظيفية مع التتابع B3LYP ، BPV86 ، و القاعدة 6-311G . 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 : نياغيمول و فناغيمول , DFT , HOMO, LUMO, ONL