

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Saad Dahlab de BLIDA 01

Faculté des sciences

Département de chimie



Mémoire fin d'étude

Pour obtenir le diplôme de master

Spécialité chimie organique

**Intitulé :**

---

*Étude théorique de propriétés électroniques et  
spectroscopiques de composé 1,4-bis(2,2 '-bi(1,3,4-oxadiazole)  
-5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne.*

---

**Réalisé par :** Haddab Racha

**Soutenu le 29 juin 2025 devant le jury suivant :**

**Dr. S. Bekhbekh**

**Promotrice**

**Mme. F. Ati**

**Présidente**

**Dr. A. Kezzim**

**Examinatrice**

Année universitaire 2024/2025

## **Remerciement :**



Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherches programmes avancés de l'université Blida 1, sous la direction de docteur BEKHBEKH Souhila.

Je remercie ma promotrice, Dr. Bekhbekh Souhila, pour l'honneur qu'elle m'a fait en dirigeant ce travail. Je lui suis infiniment reconnaissante pour sa grande patience, ses encouragements, son aide précieuse durant la réalisation de ce travail, ainsi que pour ses conseils, son extrême gentillesse et sa grande disponibilité. Je suis extrêmement fière d'avoir eu l'opportunité de travailler avec elle.

Je tiens à remercier les membres du jury :

À Madame Ati, j'adresse mes remerciements les plus sincères pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider ce jury.

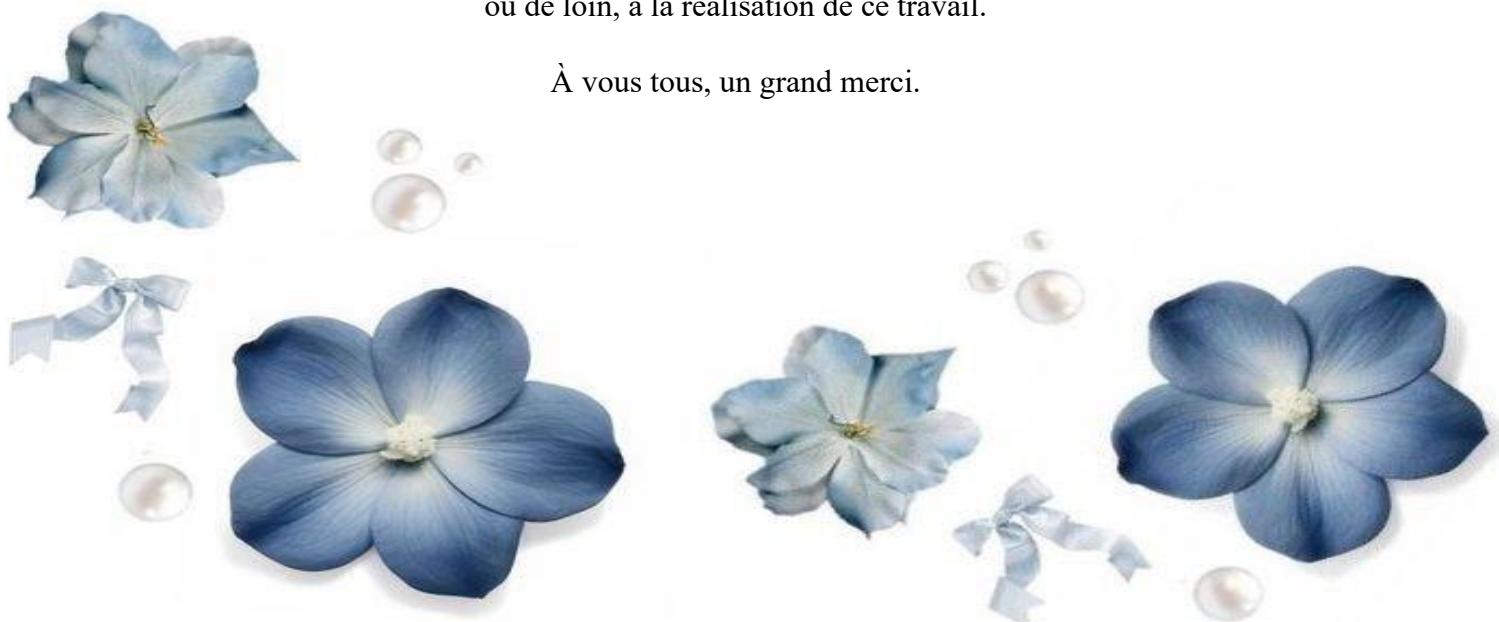
J'exprime également ma profonde gratitude à Madame Kezzim pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un merci tout particulier au Professeur Salhi.N, qui m'a soutenue et encouragée tout au long de ces trois années. Grâce à elle, j'ai développé un véritable intérêt pour la spécialité de chimie organique.

Mes remerciements très particuliers vont à ma famille et à mes amies pour leurs encouragements et leur compréhension.

Enfin, j'adresse mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

À vous tous, un grand merci.



# Sommaries

<b>Remerciement :</b> .....	2
<b>Sommaries</b> .....	3
<b>Dédicace :</b> .....	6
<b>Liste des figures :</b> .....	7
<b>Listes des tableaux :</b> .....	8
<b>Liste de schémas :</b> .....	9
<b>Liste des abréviations :</b> .....	10
<b>Résumé</b> .....	12
<b>Abstract</b> .....	13
<b>ملخص</b> .....	14
<b>Introduction générale :</b> .....	1
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :</b> .....	2
<b>Chapitre 1 : Méthodes de calcules en chimie quantique</b> .....	3
<b>I.1. Introduction :</b> .....	3
<b>I.2. Equation de Schrödinger :</b> .....	3
<b>I.3. Approximation LCAO :</b> .....	4
<b>I.4. Les méthodes ab initio :</b> .....	4
<b>I.4.1. La méthode Hartree-Fock et post Hartree-Fock :</b> .....	5
<b>I.4.2. Méthodes semi-empiriques :</b> .....	7
<b>I.4.3 Théorie de la fonctionnelle de la DFT :</b> .....	9
<b>I.5. Fonctionnelle approchées :</b> .....	9
<b>I.5.1 Théorème de Hohenberg Kohn :</b> .....	9
<b>I.6. Fonctionnelle hybrides :</b> .....	10
<b>I.6.2 La fonctionnelle B3LYP :</b> .....	12
<b>I.6.3 La fonctionnelle CAM-B3LYP :</b> .....	12
<b>I.6.4 La fonctionnelle <math>\omega</math>B97X-D :</b> .....	13
<b>I.7. Signification de quelques bases utilisées dans les calculs :</b> .....	13
<b>I.7.1. Base B-31G et 6-311G :</b> .....	13
<b>I.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :</b> .....	14
<b>I.9 Application des méthodes de chimie quantique :</b> .....	15

<b>I.9.1 Étude de la structure électronique des molécules :</b>	15
<b>I.9.2 Optimisation de la géométrie moléculaire :</b>	16
<b>I.9.3 Calcul de moment dipolaire et de la polarisabilité :</b>	16
<b>I.9.4 Calcul de Fréquence :</b>	17
<b>I.9.5 Calcul spectres UV-Visibles :</b>	17
<b>I.10. Logiciel de Multiwfn-3,7 :</b>	20
<b>Références bibliographiques :</b>	23
<b>Chapitre 2 : Généralité sur OLED et rappel bibliographique de composé BHBT2 .....</b>	<b>26</b>
<b>II.1 Introduction :</b>	26
<b>II.2. La structure d'une diode électrolumineuse organique :</b>	26
<b>II.2.1 Structure d'une diode monocouche :</b>	27
<b>II.2.2 Structure bicouche :</b>	28
<b>II.3 Principe de fonctionnement des OLEDs :</b>	28
<b>II.3.1. Injection des charges :</b>	29
<b>II.3.2. Transport des électrons :</b>	29
<b>II.3.3. Transport des trous :</b>	29
<b>II.3.4. Recombinaison :</b>	30
<b>II.4. Applications en développement continu :</b>	30
<b>II.5. Synthèse de 1,4-bis(2,2'-bithiophène-5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène [BHBT2] : ...</b>	31
<b>II.6. Les techniques expérimentales de caractérisation structurale de composé synthétisé :</b>	32
<b>II.6.1. Spectroscopie RMN <math>^1\text{H}</math> et <math>^{13}\text{C}</math> :</b>	32
<b>II.7 Les photodétecteurs :</b>	33
<b>II.7.1. Similitudes et différences entre photodétecteur et OLED :</b>	34
<b>Chapitre 3 : Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne.</b>	<b>37</b>
<b>III.1. Introduction :</b>	37
<b>III.2. Méthode de calcul :</b>	37
<b>III.3. Résultat et discussion :</b>	38
<b>III.3.1. Etude géométrie :</b>	38
<b>III.3.2. Spectres Infra rouge :</b>	39
<b>III.3.3. Etude des orbitales moléculaires :</b>	40

<b>III.3.4. Etude des propriétés optique (UV-vis) :</b>	42
<b>III.3.5. Etude topologique AIM :</b>	45
<b>III.3.6. Synthèse du 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne [BHBOX2] :</b>	47
<b>Référence bibliographique :</b>	49
<b>Conclusion générale :</b>	50
<b>Annexe 1 :</b>	51

## Dédicace

*Je dédie ce travail réalisé grâce à l'aide de dieu :*

*A ma maman qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*A ma promotrice docteur Bekhbekh.S.*

*A mes sœurs Ryma et Ines, et mon frère qui ont partagé avec moi tous les*

*moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail.*

*Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.*

*A ma famille, mes proches et ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.*

*A tous mes amis, Ihssane, Kawther, Mouna, Maya, Ikram, qui m'ont toujours*

*encouragé et à qui je souhaite plus de succès.*

*A tous ceux que j'aime.*



## Liste des figures :

<b>Figure I - 1 : Introduction a un programme multifonctionnel d'analyse de fonctions d'onde.....</b>	<b>20</b>
<b>Figure II - 1 : Structure d'une diode électroluminescente organique.....</b>	<b>26</b>
<b>Figure II - 2 : Structure d'une diode monocouche.....</b>	<b>27</b>
<b>Figure II - 3 : Système bicouche, injection des polarons depuis les électrodes, puis recombinaison et création d'exciton.....</b>	<b>28</b>
<b>Figure II - 4 : Schéma du principe de fonctionnement des OLEDs.....</b>	<b>29</b>
<b>Figure II - 6 : Déplacements chimiques en RMN<sup>13</sup>C (a) et attributions des signaux en RMN<sup>1</sup>H (b) du pentamère BHBT2.....</b>	<b>33</b>
<b>Figure II - 7 : Fonctionnement d'un détecteur a base de semi-conducteur.....</b>	<b>34</b>
<b>Figure III - 1 : Spectre IR calculé avec B3LYP/6-31G (d) de composé BHBOX2. ....</b>	<b>40</b>
<b>Figure III - 2 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de BHBOX2 avec B3LYP.....</b>	<b>41</b>
<b>Figure III - 3 : Représentation des spectres d'absorptions (en noir) et d'émission (en rouge) de composé modèle BHBOX2 et BHBT2. ....</b>	<b>44</b>
<b>Figure III - 4 : Analyse topologique des interactions interatomiques de la molécule BHBOX2. ....</b>	<b>47</b>

## Listes des tableaux :

<b>Tableau I - 1 : Représentation des fonctionnelle hybrides célèbre.</b> .....	<b>11</b>
<b>Tableau I - 2 : L'absorption du rayonnement UV-Visible correspond à plusieurs transitions électroniques.</b> .....	<b>18</b>
<b>Tableau II - 1 : Données expérimentales de solubilité, d'absorption, et d'émission de composé BHBT2.</b> .....	<b>33</b>
<b>Tableau II - 2 : Les similitudes et différences entre photodéTECTeur et OLED.</b> .....	<b>34</b>
<b>Tableau III - 1 : Paramètres des angles dièdres et longueurs d'ondes (<math>^{\circ}</math>A) de molécule BHBOX2 et BHBT2.</b> .....	<b>38</b>
<b>Tableau III - 2 : Les énergies des orbitales HOMO et LUMO et les indices de réactivité (<math>\mu</math>, <math>\eta</math>, <math>\omega</math>) des molécules BHBOX2 et BHBT2.</b> .....	<b>41</b>
<b>Tableau III - 3 : Comparaison des maxima d'absorption calculés (nm), de l'oscillateur à différents niveaux avec la valeur de BHBT2 rapportée expérimentalement.</b> .....	<b>43</b>
<b>Tableau III - 4 : Transitions électronique du composé BHBOX2 en solution de CH [Cl] _3 : longueurs d'onde d'absorption (<math>\lambda_{max}</math>), énergies associées (E) et facteurs d'oscillation (f).</b> .....	<b>45</b>

## **Liste de schémas :**

<b>Schéma II - 1 : Synthèse de BHBT2.....</b>	<b>31</b>
<b>Schéma II - 2 : Structure de molécule de composé BHBT2.....</b>	<b>31</b>
<b>Schéma III - 1 : La géométrie optimise de composé modèle BHBOX2.....</b>	<b>38</b>
<b>Schéma III - 2 : La géométrie optimise de composé BHBT2. ....</b>	<b>38</b>

## Liste des abréviations :

ABREVIATION	SIGNIFICATION
<b>ADCH</b>	Atomic Dipole-Corrected Hirshfeld charges
<b>AIM</b>	Atoms In Molecules (nom alternatif pour QTAIM)
<b>B3LYP</b>	Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr (fonctionnelle hybride de DFT)
<b>BCP</b>	Bond Critical Point (Point critique de liaison)
<b>BHBOX2</b>	1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne.
<b>BHBT2</b>	1,4-bis(2,2'-bithiophène-5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne.
<b>CAM-B3LYP</b>	Coulomb-Attenuating Method B3LYP
<b>CI</b>	Configuration Interaction
<b>CNDO</b>	Complete Neglect of Differential Overlap
<b>DFT</b>	Density Functional Theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
<b>ELF</b>	Electron Localization Function
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation
<b>HF</b>	Hartree-Fock
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>IGM</b>	Independent Gradient Model
<b>INDO</b>	Intermediate Neglect of Differential Overlap
<b>ITO</b>	Indium Tin Oxide (Oxyde d'indium-étain)
<b>LOL</b>	Localized Orbital Locator
<b>LDA</b>	Local Density Approximation
<b>LUMO</b>	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
<b>MNDO</b>	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
<b>MO</b>	Orbitales moléculaires (Molecular Orbitals)
<b>MP2</b>	Møller-Plesset perturbation theory of second order
<b>NCI</b>	Non-Covalent Interactions
<b>NDDO</b>	Neglect of Diatomic Differential Overlap
<b>OLED</b>	Organic Light Emitting Diode
<b>PM3</b>	Parametric Method 3
<b>PM6</b>	Parametric Method 6
<b>QTAIM</b>	Quantum Theory of Atoms in Molecules
<b>RESP</b>	Restrained ElectroStatic Potential

<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>TD-DFT</b>	Time-Dependent Density Functional Theory
<b>TTF</b>	Tetrathiafulvalene
<b>UV-VIS</b>	Spectroscopie Ultraviolet-Visible
<b>WB97X-D</b>	Fonctionnelle hybride avec dispersion de type $\omega$ B97X
<b>ZDO</b>	Zero-Differential Overlap

## Résumé

Nous avons montré dans ce travail une explication de l'effet d'un composé modèle organique de type 1,3,4-oxadiazole sur les propriétés électroniques et optiques par la méthode DFT et TD-DFT

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Le composé de base 1,3,4-oxadiazole montre l'augmentation de la coplanarité de la structure puis il donne bonne stabilité que celle le composé de base thiophène.

Nous avons trouvé des liaisons qui ne sont pas démontrées par l'étude expérimentale comme la liaison dihydrogène (H....H) et la liaison ionique entre atomes d'oxygène (O $\cdots$ O) qui permet d'augmenter la stabilité de structure.

Le composé de type 1,3,4-oxadiazole montre plus électrophile que celle le composé de base thiophène.

L'étude TD-DFT est donné l'existence de l'émission dans la région bleue on peut dire que le composé de type 1,3,4-oxadiazole est montré des propriétés de luminescence très prometteuses et peut être utilisé comme bon candidat pour transport de charge et peut être proposé aux expérimentateurs.

**Mots clés :** Luminescence, DFT, TD-DFT, transport de charge, l'émission.

## **Abstract**

In this work, we have shown an explanation of the effect of an organic model compound such as 1,3,4-oxadiazole on electronic and optical properties using the DFT and TD-DFT methods. We obtained the following results:

The basic compound 1,3,4-oxadiazole shows an increase in the coplanarity of the structure, and it gives better stability than the basic compound thiophene.

We found bonds that are not demonstrated by experimental studies, such as the dihydrogen bond (HH) and the ionic bond between oxygen atoms (OO), which increases the stability of the structure

The 1,3,4-oxadiazole compound is more electrophilic than the thiophene base compound.

The TD-DFT study shows that the 1,3,4-oxadiazole compound exhibits very promising luminescence properties and can be used as a good candidate for charge transport and can be proposed to experimentalists.

**Keywords :** Luminescence, DFT, TD-DFT, charge transport, emission.

## ملخص

في هذا العمل، قدّمنا شرحاً لتأثير مركب عضوي نموذجي، مثل 1,3,4-أوكساديازول، على خصائصه الإلكترونية حصلنا على النتائج التالية: يُظهر المركب الأساسي DFT و TD-DFT والبصرية باستخدام طريقي أوكساديازول ازدياداً في مستوى التركيب الهيكلي، واستقراراً أفضل من المركب الأساسي ثيوفين. وجذنا روابط لم تثبتها مما يزيد ، والرابطة الأيونية بين ذرات الأكسجين (HH) الدراسات التجريبية، مثل الرابطة ثنائية الهيدروجين من الاستقرار الهيكلي. يُظهر مركب 1,3,4-أوكساديازول ازدياداً في محنة الكهرباء مقارنةً بالمركب الأساسي ثيوفين أن مركب 1,3,4-أوكساديازول يُظهر خصائص تلاؤ واعدة جداً، ويمكن استخدامه كمرشح TD-DFT ظهر دراسة جيد لنقل الشحنات، ويمكن اقتراحه للباحثين التجاريين

**الكلمات المفتاحية :** DFT، TD-DFT ، الانبعاث ، التلاؤ ، نقل الشحنة

## Introduction générale :

Les diodes électroluminescentes organiques (Organic Light Emitting Diode) sont des surfaces qui émettent de la lumière. Récemment utilisées comme sources de lumière dans l'éclairage public et aussi dans les écrans plats dans la télévision, et les écrans de téléphone portable [1], aussi les écrans OLED de nouvelle génération adoptent la technologie "Tandem OLED", empilant plusieurs couches émissives pour une luminosité accrue (jusqu'à 4000 nits), une meilleure efficacité énergétique et une durée de vie prolongée. Cette technologie équipe les téléviseurs haut de gamme comme les LG G5 ou Samsung S95F. [2]

Les premiers travaux sur l'électroluminescence organique ont démarré avec la recherche de M. Pope en 1963[3]. L'électroluminescence organique repose sur l'application d'une tension V au semi-conducteur organique ; les trous sont injectés dans la bande de valence et les électrons dans la bande de conduction. Lorsqu'un électron rencontre un trou, la recombinaison électron-trou provoque une émission de lumière. [4]

La modélisation moléculaire implique l'utilisation de méthodes de calculs théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique, ...) Actuellement diverses méthodes de calculs sont utilisées telle que les méthodes DFT et TD-DFT (méthodes haute précision) sont disponibles sur le programme Gaussian et rapidement devenu un programme de calcul de structure électronique très populaire et largement utilisé.

Notre rapport dans ce domaine de recherche, consiste en une approche théorique des diodes électroluminescentes organiques, qui sera effectuée aux moyens de calculs quantiques en utilisant l'approximation de la fonctionnelle de la densité indépendante du temps DFT (Density Functional Theory) et dépendante du temps TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory).

Ce projet de recherche vise l'explication de l'effet de 1,3,4-oxadiazole sur les propriétés électroniques et optiques de diode étudiée. Les résultats attendus consistent en une amélioration des propriétés électroniques des diodes électroluminescentes organiques.

Ce travail sera organisé en trois chapitres.

Dans le premier chapitre nous porterons sur les méthodes de calcul en chimie quantique.

Dans le deuxième chapitre nous présentons sur des généralités sur OLED et un rappel bibliographique de composé synthétisé 1,4-bis(2,2'-bithiophene-5-yl) -2,5-dihexyloxybenzene (BHBT<sub>2</sub>) par Rusli Daik et son équipe [5].

Le troisième et le dernier chapitre est consacré l'étude théorique aux moyens de la DFT et TD-DFT de composé de type 1,3,4-oxadiazole (BHOX<sub>2</sub>).

Dans la conclusion, nous énoncerons et résumerons les principaux résultats obtenus.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- [1] Bekhbekh, Souhila. Étude théorique des molécules organiques utilisées dans les diodes à effets électroluminescents. Thèse de doctorat, Université Constantine 1, 2018.
- [2] Morel, Christophe. L'empilement de couches OLED ou tandem OLED : nouvelle tendance 2025. Cosmo Games, 6 janvier 2025.
- [3] Ainsebaa, Abdelmalek. Diodes électroluminescentes hybrides organiques-inorganiques : mécanismes aux interfaces, courant et lumière. Thèse de doctorat, Université Paris 7, 2010.
- [4] Halouan, Walid. Étude théorique des molécules organiques à base de TTF. Thèse de doctorat, Université Larbi Tébessi, Tébessa, 2017.
- [5] Lim, L. W., Teh, C., Daik, R., Muhamad Sarih, N., Mat Teridi, M. A., Muhammad, F. F., & Sulaiman, K. Synthesis and characterization of 2,2'-bithiophene end-capped dihexyloxy phenylene pentamer and its application in solution-processed organic ultraviolet photodetector. *RSC Advances*, 6, 1039–1046, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5RA23767B>

# Chapitre 1 : Méthodes de calculs en chimie quantique

## I.1. Introduction :

Les méthodes de calcul en chimie quantique sont des techniques essentielles permettant d'analyser et de prédire le comportement des systèmes moléculaires en utilisant les principes de la mécanique quantique. Ces méthodes sont largement utilisées pour évaluer les propriétés moléculaires et simuler diverses réactions chimiques de manière théorique.

## I.2. Equation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale de la mécanique quantique qui décrit l'évolution temporelle d'un système quantique non relativiste à travers sa fonction d'onde. Formulée par Erwin Schrödinger en 1925, elle joue un rôle similaire aux lois de Newton en mécanique classique, permettant de prédire le comportement dynamique des particules subatomiques.[1]

Forme générale de l'équation de Schrödinger pour les molécules :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$\hat{H}$  : L'opérateur Hamiltonien qui inclut les énergies cinétiques et potentielles des électrons et des noyaux.

$\Psi$  : La fonction d'onde dépendante des positions des électrons.

$E$  : L'énergie totale de la molécule.

L'équation de Schrödinger peut être exprimée sous deux formes principales : l'équation dépendante du temps et l'équation indépendante du temps. L'équation dépendant du temps est donnée par :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \hat{H} \psi(x, t)$$

**Où :**  $\psi(x, t)$  est la fonction d'onde,  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien représentant l'énergie totale du système, et  $\hbar$  est la constante de Planck réduite. Cette équation établit une relation entre les valeurs de la fonction d'onde à différents moments et décrit comment ces valeurs évoluent au fil du temps.[2][3]

L'équation indépendante du temps, qui est souvent utilisée pour résoudre des problèmes spécifiques, prend la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Où :

$\hbar$  : La constante réduite de Planck

$m$ : La masse de la particule.

$V(x)$ : Représente le potentiel.

$\psi(x)$ : La fonction d'onde.

$E$  : L'énergie totale du système.

Application :

L'équation de Schrödinger pour les molécules joue un rôle fondamental dans la chimie théorique et la physique pour prédire les propriétés moléculaires, y compris l'énergie, la structure électronique, et les spectres d'absorption et d'émission. Ces prévisions sont cruciales dans de nombreux domaines allant de la chimie organique à la science des matériaux.[4]

### I.3. Approximation LCAO :

Cette méthode a été établie par Lennard-Jones en 1929 et par Mulliken en 1935 (*Linear Combination of Atomic Orbitals*), est une méthode fondamentale en chimie quantique. Elle permet de décrire les orbitales moléculaires (OM) en combinant des orbitales atomiques, et est largement utilisées pour modéliser la structure électronique. Cette approche fournit une vision qualitative des orbitales impliquées dans la formation des liaisons chimiques.

L'idée fondamentale de l'approximation LCAO repose sur le principe que chaque orbitale moléculaire peut être représentée comme une combinaison linéaire pondérée de plusieurs orbitales atomiques. L'équation de LCAO s'écrit :

$$\Psi = \sum ci \phi_i$$

**Où :**  $\Psi$  est l'orbitale moléculaire,  $ci$  représentent les coefficients de combinaison, et  $\phi_i$  sont les orbitales atomiques concernées. Cette méthode permet de simplifier les calculs quantiques en réduisant le nombre d'interactions à considérer, tout en fournissant une description adéquate de la distribution électronique dans les molécules. [5][6]

### I.4. Les méthodes ab initio :

Les méthodes ab initio sont des techniques quantiques fondées sur des principes élémentaires, permettant de décrire les systèmes physiques à partir de leurs composants fondamentaux sans recourir à des données expérimentales préexistantes. Le terme "ab initio" signifie littéralement "à partir de premiers principes ()", indiquant que les calculs reposent exclusivement sur des constantes physiques et sur les positions ainsi que le nombre d'électrons présents dans le système étudié.

#### I.4.1. La méthode Hartree-Fock et post Hartree-Fock :

La méthode de calcul quantique Hartree-Fock (HF) repose sur la détermination d'une fonction déterminant de Slater, qui se présente comme un produit antisymétrique de spin-orbitales. Ces orbitales sont multipliées par des fonctions de spin  $\alpha$  et  $\beta$ . La détermination de cette fonction d'onde est effectuée en appliquant le principe variationnel, visant à minimiser l'énergie exacte  $E$  et l'énergie Hartree-Fock donne l'énergie de corrélation. L'équation à résoudre pour calculer l'énergie électronique est dérivée de cette approche, qui constitue une base pour les méthodes post-Hartree-Fock visant à améliorer la précision des calculs quantiques.

$$E = \langle (\psi/\mathbf{H})/\psi \rangle = \sum_{i=1} \mathbf{h} \langle \mathbf{X}_i(\mathbf{1}) \mathbf{H}^c(\mathbf{1}) \mathbf{X}_i(\mathbf{1}) \rangle$$

Cette condition impose aux orbitales d'être des fonctions propres d'un opérateur  $F$  appelé opérateur de Fock. Les équations de Hartree Fock [7] pour déterminer ces orbitales s'écrivent :

$$(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{1})$$

$\varepsilon_i$ : L'énergie de l'orbitale  $\psi_i$  avec :

$$(\mathbf{1}) = \mathbf{H}^c(\mathbf{1}) + \sum_i \mathbf{j}_i(\mathbf{1}) - \mathbf{K}_i(\mathbf{1})$$

$i$  = opérateur coulombien

$K_i$  = opérateur d'échange

Pour déterminer cela, devient de mettre en œuvre des méthodes dites post-HF tenant compte du moment discordant entre les électrons mais qui est très couteuses en temps de calcul.

D'après Lowdin, [8] l'énergie de corrélation d'un système compatible avec la différence entre l'énergie Hartree-Fock et avec une base infinie (limite HF) et l'énergie exact non-relativiste du système s'écrit :  $E_{coor} = E_{HF}^\infty + E$

##### I.4.1.a Théorie de perturbation (MPn) :

Dans la théorie de perturbation, l'hamiltonien total du système est décomposé en une partie de référence soluble analytiquement (l'hamiltonien Hartree-Fock) et une perturbation qui tient compte de la corrélation électronique :

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^{(0)} + \lambda \hat{\mathbf{v}}$$

Où :  $\hat{\mathbf{H}}^{(0)}$  est l'hamiltonien Hartree-Fock,  $\hat{\mathbf{v}}$  est l'opérateur de perturbation et  $\lambda$  est un paramètre fictif introduit pour développer l'énergie sous forme de série de Taylor.

L'énergie corrigée est obtenue sous la forme :

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots$$

Dans la méthode MPn, le développement est troncé à l'ordre.[9]

Développement de la théorie MPn :

Ordres de la théorie MP : La notation "MPn" indique l'ordre de la perturbation :

- MP0 : Énergie électronique du système de référence (HF).
- MP1 : Corrige l'énergie HF mais ne change pas la fonction d'onde (équivalent à HF).
- MP2 : La première vraie correction de corrélation électronique. Utilisée couramment pour sa balance entre précision et coût calculatoire.
- MP3, MP4, ... : Améliorations successives, mais avec une augmentation significative de la complexité computationnelle.

### Méthode MP2 :

- Formule de l'énergie MP2 :

$$E_{MP2} = E_{HF} + \sum_{ijab} + \frac{|\langle ij || ab \rangle|^2}{\epsilon_{je} + \epsilon_j - \epsilon_{un} - \epsilon_b}$$

Où :  $j$  sont des orbitales occupées ;  $b$  des orbitales virtuelles ; et  $\epsilon$  les énergies orbitélaires.

Apporte une correction de corrélation dynamique à faible coût informatique, et ne prend pas en compte la corrélation statique, peut échouer pour les systèmes où la fonction d'onde HF est un mauvais point de départ [10].

#### I.4.1.b Méthode de configuration interaction (CI) :

Dans l'approximation Hartree-Fock (HF), la fonction d'onde électronique est représentée par un seul déterminant de Slater. Cependant, pour inclure les effets de corrélation électronique, on exprime la vraie fonction d'onde sous la forme d'une expansion sur un ensemble de configurations électroniques :

$$|\psi_{CI}\rangle = C_0 |\phi_{HF}\rangle + \sum_{ia} c_i^a |\phi_i^a\rangle + \sum_{ijab} c_{ij}^{ab} |\phi_{ij}^{ab}\rangle + \dots$$

- $|\phi_{HF}\rangle$  : Déterminant Hartree-Fock de référence.
- $|\phi_i^a\rangle$  : Représente une excitation simple (une orbitale occupée remplacée par une orbitale virtuelle).
- $|\phi_{ij}^{ab}\rangle$  : Représente une excitation double (deux orbitales occupées remplacées par deux orbitales virtuelles).
- $C_0, c_i^a, c_{ij}^{ab}$  : Sont des coefficients de mélange déterminés par la diagonalisation de l'hamiltonien électronique.

L'énergie est obtenue par la résolution de l'équation CI :

$$HC = EC$$

Où  $H$  est la matrice hamiltonienne dans la base des configurations et  $C$  est le vecteur des coefficients CI.[10]

**I.4.1.c La méthode Coupled Cluster :**

Contrairement aux méthodes CI qui utilisent une combinaison linéaire des déterminants de Slater, la méthode CC repose sur une exponentiation d'un opérateur d'excitation appliquée à une fonction d'onde de référence  $|\Psi_0\rangle$ , généralement obtenue par Hartree-Fock (HF) :

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^T |\Psi_0\rangle$$

L'opérateur  $T$  est une somme des opérateurs d'excitation :

$$T = T1 + T2 + T3 + \dots$$

Où :

$T1$ : Représente les excitations d'un électron.

$T2$ : Représente les excitations de deux électrons

$T3$ : Représente les excitations de trois électrons, etc.

L'exponentiation de  $T$  permet de capturer efficacement les **effets de corrélation électronique**, contrairement aux méthodes CI tronquées qui souffrent de problèmes de non-extensivité. Cette approche garantit que l'énergie calculée évolue proportionnellement au nombre de particules, ce qui est crucial pour des systèmes de grande taille.[10]

**I.4.2. Méthodes semi-empiriques :**

Les méthodes semi-empiriques sont des approches dans lesquelles une partie des calculs requis pour les calculs HF est simplifiée en ajustant certains paramètres à des valeurs expérimentales précises. Ces ajustements sont effectués pour des familles de composés spécifiques, proches de celles utilisées pour la configuration étudiée. De plus, ces méthodes ne prennent en compte que les électrons de valence, tandis que les électrons des couches internes sont intégrés au cœur nucléaire.[11]

**I.4.2.a Méthode CNDO/2 (complete Neglecting of Differential Overlap/Version2) :**

Cette méthode a été proposée par Pople Santry et Segal en 1965-1966. Elle est basée sur l'approximation valentielle et ZDO (Zero-differential Overlap).[11]

**I.4.2.b Méthode INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlap) :**

Elle permet de différencier les états singulets et triples d'un système tout en préservant les intégrales d'échange.[11]

**I.4.2.c Méthode NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) :**

Proposée par Pople en 1965, cette approche prend en compte toutes les intégrales bi électroniques bi centrées.[11]

**I.4.2.d Méthode MINDO/3(Modified INDO, Version 3) :**

Elle est configurée pour reproduire les données expérimentales et utilise un algorithme Davidon-Fletcher, plus avancé.[11]

**I.4.2.e Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap) :**

Proposé par DEWAR en 1977.[11]

**I.4.2.f Méthode AM1 (Austin Model 1):**

Proposé par DEWAR en 1985. Elle corrige le terme de répulsion : cœur-cœur.[11]

**I.4.2.g Semi empirique PM3 et PM6 :**

Les méthodes semi-empiriques PM3 et PM6 appartiennent à la chimie quantique et servent à déterminer la structure électronique ainsi que les propriétés des atomes et des molécules. Bien qu'elles offrent une précision moindre par rapport aux méthodes ab initio, elles présentent l'avantage d'être plus rapides et de nécessiter moins de ressources informatiques.

**PM3 :**

La méthode PM3 (Parametric Method 3) est une approche semi-empirique développée par J.A. Pople et ses collaborateurs en 1970. Elle repose sur l'approximation du "Neglect of Diatomic Differential Overlap" (NDDO), qui postule que l'interaction entre deux électrons est négligeable lorsqu'ils ne se trouvent pas sur le même atome.

La méthode PM3 utilise un ensemble de paramètres empiriques, ajustés à partir de données expérimentales, afin de calculer les énergies des orbitales moléculaires, leurs coefficients ainsi que les interactions entre les électrons.

**PM6 :**

La méthode PM6 c'est une évolution de la méthode PM3. Elle a été développée par J.A Pople et al. En 2003. La principale différence entre PM3 et PM6 utilise ensemble de paramètres empiriques qui ont été calibrés sur un ensemble de données plus large de celui utilisé pour PM3.

Les méthodes PM3 et PM6 sont des méthodes efficaces pour calculer la structure électronique et les propriétés des molécules organiques.

Elles sont utilisées dans ce nombreux domaines notamment la chimie, la biologie et la pharmacie.[11]

### I.4.3 Théorie de la fonctionnelle de la DFT :

La théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT) a vu le jour grâce à la publication de deux articles par Hohenberg et Kohn en 1964, puis par Kohn et Sham en 1965[12], qui ont établi les fondements de cette approche. Au cours des dix dernières années, la méthode DFT a commencé à rivaliser avec les méthodes Hartree-Fock (HF) et post HF. Ces méthodes reposent sur différentes équations qui expriment l'énergie en fonction de la densité électronique totale.

#### I.4.3.a Principe de la DFT :

La DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) est employé pour déterminer, uniquement à partir de la connaissance de la densité électronique ( $r$ ), les propriétés de l'état fondamental d'un système constitué d'un grand nombre de particules.[13]

Le principe fondamental de la DFT consiste à reformuler le problème quantique à N corps en un problème un corps (ou, plus précisément, à deux corps si l'on prend en compte les problèmes de spin), en utilisant la densité électronique comme paramètre. L'idée centrale de cette théorie est que la densité électronique de l'état fondamental d'un système détermine complètement les valeurs moyennes des observables, telles que l'énergie. Initialement, la DFT a été développée dans le cadre de la théorie quantique non relativiste (avec l'équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation du Born-Oppenheimer. Par la suite, elle a été étendue à la mécanique quantique dépendante du temps), ainsi qu'au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour décrire thermodynamiquement des fluides classiques.[14]

## I.5. Fonctionnelle approchées :

### I.5.1 Théorème de Hohenberg Kohn :

La DFT s'appuie sur le cadre théorique essentiel du théorème de Hohenberg-Kohn (1964). Cette méthode est applicable à n'importe quel système avec plusieurs particules en interaction qui évoluent dans un potentiel externe. Elle est basée sur deux hypothèses :

#### I.5.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Ce théorème stipule que toute propriété d'un système quantique à N électrons peut être déterminée par sa densité électronique. Autrement dit, la densité électronique est suffisante pour décrire complètement l'état fondamental du système, et il n'est plus nécessaire de connaître la fonction d'onde complète.[15]

### I.5.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel  $V^{\text{ext}}$  et un nombre d'électrons N donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  :

$$(\rho_0) = \min E_{(\rho)}$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[(\rho)r] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r)(r)d^3 r$$

Où :  $V^{\text{ext}}$  représente le potentiel externe agissant sur les particules et  $F[\rho(r)]$  représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[(r)] = \langle \psi | T + V_{\text{ext}} | \psi \rangle$$

Connaitre cette fonction permet d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale de l'état fondamental et la densité de charge pour un potentiel externe donné.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune forme de  $F[\rho(r)]$ .[16]

### I.6. Fonctionnelle hybrides :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue l'un des outils les plus puissants et les plus utilisés pour étudier les propriétés électroniques des systèmes moléculaires et solides, en raison de son bon compromis entre précision et coût computationnel. Toutefois, les approximations traditionnelles de la DFT, comme la Local Density Approximation (LDA) et la Generalized Gradient Approximation (GGA), présentent certaines limitations, notamment dans la description de l'échange électronique et des interactions non locales.

Pour améliorer la précision des prédictions, notamment en thermochimie et en chimie organométallique, une nouvelle classe de fonctionnelles appelées fonctionnelles hybrides a été introduite au début des années 1990. Ces fonctionnelles se distinguent par l'intégration d'une fraction d'échange exact de Hartree-Fock dans la formulation de l'énergie d'échange-corrélation, combinée avec les termes d'échange et de corrélation issus de la DFT. Ce mélange vise à compenser certaines erreurs systématiques présentes dans les approches purement DFT.

La première fonctionnelle hybride largement adoptée est la B3LYP, proposée par A. D. Becke en 1993.[17] Depuis, de nombreuses autres fonctionnelles hybrides ont été développées, certaines basées sur des fondements théoriques (ex. : PBE0) et d'autres ajustées de manière empirique. Ces fonctionnelles hybrides ont permis une amélioration significative de la

précision dans de nombreux domaines de la chimie computationnelle, comme la prédition des énergies de réaction, des géométries moléculaires, des spectres infrarouges ou des potentiels d'ionisation.

En résumé, les fonctionnelles hybrides constituent aujourd’hui un standard dans la modélisation quantique des systèmes moléculaires complexes. Leur succès repose sur leur capacité à réconcilier les avantages de la DFT avec la rigueur de la théorie de Hartree-Fock, tout en maintenant un coût de calcul modéré.

**Tableau I - 1 : Représentation des fonctionnelle hybrides célèbre.**

Fonctionnelle	Type de base	Particularités	Référence
<b>B3LYP</b>	Hybride empirique	Très utilisée, surtout en chimie organique et bio-inorganique	Becke (1993)
<b>PBE0</b>	Hybride non empirique	Basée sur PBE, très robuste	Adamo & Barone (1999)
<b>CAM-B3LYP</b>	Hybride à séparation de portée (range-separated)	Améliorée pour les états excités	Yanai et al. (2004)
<b>ωB97X-D</b>	Hybride avec dispersion explicite	Précise pour les interactions faibles	Chai & Head-Gordon (2008)

### I.6.2 La fonctionnelle B3LYP :

La fonctionnelle B3LYP est l'une des fonctionnelles les plus utilisées en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle appartient à la classe des fonctionnelles hybrides, car elle combine ; une partie d'échange exact de Hartree-Fock (HF) avec des termes de corrélation et d'échange dérivés de la DFT.

Introduite par A.D. Becke en 1993, B3LYP est une fonctionnelle empirique qui vise à corriger certaines faiblesses des fonctionnelles purement DFT, notamment les erreurs d'auto-interaction et le manque de précision dans la description des énergies de dissociation, des barrières de réaction et des propriétés électroniques. [18]

Signification du nom « B3LYP » :

B : Becke (l'auteur principal)

3 : trois paramètres empiriques ajustés

LYP : Lee–Yang–Parr (fonctionnelle de corrélation)

La fonctionnelle B3LYP est construite à partir de, échange exact HF (20 %), échange DFT Becke88 (B88) [19], Corrélation DFT : Lee-Yang-Parr (LYP) [20], Échange et corrélation LDA (Slater & VWN).

Formule mathématique simplifiée exprimé comme suit :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{LYP}$$

Avec les coefficients :

- $a_0=0.20$
- $a_x=0.72$
- $a_c=0.81$

### I.6.3 La fonctionnelle CAM-B3LYP :

La fonctionnelle hybride CAM-B3LYP (Coulombic-Attenuating-B3LYP) a été proposé par Tawada et al. Elle apporte une meilleure description de ce type d'interactions électroniques en réintroduisant un terme d'échange de type HF dans la fonctionnelle ou la proposition d'échange exacte est de 65% pour les interactions à grande distance alors qu'elle est seulement de 19% pour celles à courte distance [21]. Elle constitue une correction de la B3LYP et définie par l'expression suivante :

$$E_X^{B3} = (1 - \alpha)_X^{slater} + \alpha E_X^{HF} + C^{B88} \Delta E_X^{B88}$$

Avec :

- $\alpha = 0.2$
- $C_X^{B88}$ : Le grandirant de correction pour l'échange de Becke 1988.

#### I.6.4 La fonctionnelle $\omega$ B97X-D :

La fonctionnelle  $\omega$ B97X-D est une version améliorée de la fonctionnelle B97X-D, introduite par Grimme et al. Elle intègre un terme de correction pour les interactions de dispersion, ce qui permet une meilleure modélisation des systèmes où ces interactions sont significatives, comme les complexes supramoléculaires, les matériaux organiques ou les systèmes biologiques.  $\omega$ B97X-D utilise une séparation de portée pour l'échange exact, avec un paramètre  $\omega$  ajustable, permettant de contrôler la distance à partir de laquelle l'échange exact est appliqué. Cela permet une meilleure description des interactions à longue portée tout en conservant une bonne précision pour les interactions à courte portée.

La fonctionnelle  $\omega$ B97X-D est particulièrement utile dans les domaines suivants :

- Modélisation des interactions de dispersion : Elle permet une meilleure description des interactions faibles, essentielles dans les complexes supramoléculaires et les matériaux organiques.
- Calculs de propriétés optiques non linéaires : Utilisée pour prédire l'hyperpolarisabilité et la susceptibilité optique, importantes dans la conception de matériaux pour la photonique et l'électronique organique.[22]
- Études de complexes biomoléculaires : Elle est adaptée pour modéliser les interactions dans les systèmes biologiques, tels que les complexes récepteur-substrat, en raison de sa capacité à traiter les interactions à longue portée. [23]

#### I.7. Signification de quelques bases utilisées dans les calculs :

##### I.7.1. Base 6-31G :

La base 6-31G se compose de deux groupes de fonctions, un ensemble de base approximé par 6 fonctions gaussiennes décrivant l'électron central, et les deux autres fonctions de base approximées par trois fonctions gaussiennes « internes » ou et une fonction gaussienne « externe ».

Pour expliquer électron de valence. En termes de base 6-31G, chaque noyau OA d'un atome est représenté par une gaussienne raccourcie unique de six primitives, et chaque orbitale de valence est représenté par trois gaussiennes « interne » et une gaussien « externe ». Dans la

base 6-31G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes.[24]

### I.8 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité Dépendante du Temps (TD-DFT, pour Time-Dependent Density Functional Theory) est une méthode ab initio de la chimie quantique permettant d'étudier les états excités électroniques d'un système. Elle constitue une extension de la DFT (Density Functional Theory) traditionnelle, qui est limitée à la description de l'état fondamental. TD-DFT est particulièrement utilisée pour la simulation de spectres d'absorption électroniques (UV-Visible), la photophysique, et la photochimie moléculaire.

La TD-DFT repose sur le théorème de Runge et Gross (1984) [25], qui étend le principe fondamental de la DFT à des systèmes dépendant du temps. Ce théorème énonce que :

« Pour un système quantique donné, il existe une correspondance unique entre la densité électronique dépendante du temps  $\rho(r, t)$  et le potentiel externe dépendant du temps  $V_{ext}(r, t)$  à condition que l'état initial soit fixé. »

Ainsi, la densité électronique  $\rho(r, t)$  contient toute l'information nécessaire pour décrire l'évolution temporelle du système, de manière équivalente à la fonction d'onde complète.

Pour exploiter ce principe, la TD-DFT utilise les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps, analogues à celles de la DFT, dans lesquelles un système fictif de particules non-interagissantes évolue sous un potentiel effectif :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r, t) = [-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_s[\rho](r, t)] \phi_i(r, t)$$

Où  $v_s(r, t)$  est le potentiel de Kohn-Sham incluant le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps.[26]

En pratique, la TD-DFT est souvent utilisée via l'approche de réponse linéaire, qui consiste à étudier la réponse du système à une perturbation faible et périodique (par exemple, une onde électromagnétique). Cela permet d'extraire :

- Les énergies d'excitation ( $w_n$ ) des états électroniques excités.
- Les moments de transition dipolaire, liés à l'intensité des bandes dans les spectres.
- La nature des transitions électroniques (ex :  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ , etc.).

Cette approche permet la simulation efficace de spectres UV-Vis théoriques avec un bon compromis entre précision et coût computationnel.

La TD-DFT est aujourd’hui largement utilisée en chimie théorique et computationnelle pour ; la simulation de spectres d’absorption UV-Visible ; dans l’étude de la photochimie et des processus d’excitation/désactivation ; l’analyse des états excités singulets et triplets ; la modélisation de matériaux optoélectroniques et de chromophores biologiques.[27]

Malgré ses nombreux avantages, la TD-DFT présente certaines limitations :

- Elle peut décrire incorrectement les états de transfert de charge à longue distance.
- Elle est souvent inadaptée aux états Rydberg ou aux systèmes à forte corrélation électronique.
- Les résultats dépendent fortement du choix de la fonctionnelle d’échange-corrélation, certaines étant mieux adaptées que d’autres (ex : fonctionnelles hybrides ou range-separated).

## I.9 Application des méthodes de chimie quantique :

La chimie quantique, branche de la chimie théorique, repose sur les principes de la mécanique quantique pour étudier les systèmes atomiques et moléculaires. Elle permet de décrire avec précision les propriétés électroniques des molécules, les mécanismes réactionnels et les interactions intermoléculaires. Grâce aux progrès en puissance de calcul et aux algorithmes numériques, les méthodes de chimie quantique sont aujourd’hui largement utilisées dans divers domaines scientifiques et technologiques. Voici quelques-unes de leurs principales applications :

### I.9.1 Étude de la structure électronique des molécules :

L’étude de la structure électronique d’une molécule a pour principal objectif de comprendre comment les électrons sont distribués autour des noyaux atomiques et comment cette distribution influence le comportement chimique du système. Elle permet notamment de déterminer les orbitales moléculaires, qu’elles soient liantes, non liantes ou anti-liantes, ce qui est fondamental pour comprendre la stabilité et la réactivité de la molécule. En outre, elle donne accès à la densité électronique, c’est-à-dire la probabilité de présence des électrons dans l’espace, et permet de calculer les différentes énergies électroniques, comme l’énergie totale du système ou les niveaux d’énergie des orbitales. L’analyse de la structure électronique permet également d’identifier les régions réactives d’une molécule, notamment à travers l’étude des orbitales frontières HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO

(*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), qui jouent un rôle crucial dans les réactions chimiques. Par ailleurs, cette étude permet de mieux comprendre la nature des liaisons chimiques présentes dans la molécule, qu'elles soient covalentes, ioniques ou fondées sur des interactions faibles telles que les liaisons hydrogène ou les interactions de van der Waals. Enfin, l'évaluation des charges partielles portées par les atomes, à travers des méthodes comme l'analyse de Mulliken, NBO (Natural Bond Orbital) ou Hirschfeld, fournit des indications précieuses sur la polarité de la molécule et sur son comportement dans des environnements chimiques variés.[28]

### I.9.2 Optimisation de la géométrie moléculaire :

L'optimisation de la géométrie moléculaire est une étape essentielle dans les études de chimie quantique. Elle consiste à déterminer la configuration spatiale des atomes qui correspond à l'état de plus basse énergie, c'est-à-dire à la structure la plus stable de la molécule. En pratique, cette optimisation est effectuée en minimisant l'énergie totale du système par des calculs itératifs, jusqu'à ce que les forces agissant sur chaque atome deviennent négligeables.[29] Cela permet d'obtenir une géométrie à l'équilibre, qui peut ensuite être utilisée pour calculer d'autres propriétés moléculaires avec précision.

La géométrie optimale d'une molécule dépend fortement de la méthode de calcul utilisée (comme Hartree-Fock, DFT ou MP2) et de la base choisie (ensemble de fonctions atomiques utilisées pour décrire les orbitales). Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en particulier, sont très largement employées pour l'optimisation géométrique, car elles offrent un bon compromis entre précision et coût computationnel. Grâce à ces calculs, il est possible de prédire avec une grande fiabilité les longueurs de liaison, les angles de valence, les dièdres et les conformations préférentielles.[30]

L'optimisation géométrique est indispensable pour interpréter les structures obtenues expérimentalement (par diffraction des rayons X ou spectroscopie RMN, par exemple) et pour modéliser des mécanismes réactionnels. Elle est aussi un point de départ fondamental pour d'autres types de calculs, comme la détermination des états de transition, les analyses de vibrations moléculaires ou les prédictions de propriétés spectroscopiques. Elle est utilisée dans de nombreux domaines, allant de la conception de nouveaux médicaments à l'élaboration de matériaux fonctionnels.

### I.9.3 Calcul de moment dipolaire et de la polarisabilité :

Le programme Gaussian 09 a été utilisé pour calculer le moment dipolaire ( $\mu$ ) et la polarisabilité ( $\alpha$ ) des molécules, basé sur l'approche en champ fini. Suivant les définitions de

Buckingham [31], le moment dipolaire total et la polarisabilité moyenne dans un cadre cartésien sont définis par :

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2}$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} [\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}]$$

Le composant  $\alpha$  est exprimé en unités atomiques et par conséquent, la valeur calculée est convertie en unités *e.s.u.* ( $\alpha$ :  $1a.u. = 01482 \times 10^{-24} e.s.u.$ ).[32]

#### I.9.4 Calcul de Fréquence :

Les spectres IR des molécules peuvent être prédis pour toute structure moléculaire optimisée. La position et l'intensité relative des bandes vibrationnelles calculées sont indépendantes de l'expérience et peut donc être utilisée comme un outil pour confirmer les positions de pic dans les spectres expérimentaux ou pour prédire les positions et les intensités des pics lorsque les données expérimentales ne sont pas disponibles. Les fréquences calculées sont basées sur le modèle harmonique, tandis que les fréquences vibratoires réelles sont anharmonique. Cela expliquer en partie les écarts entre les fréquences calculées et expérimentales. L'énergie totale d'une molécule comprenant N atomes près de sa structure d'équilibre peut s'écrire comme suit :

$$E = T + V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} q_i^2 + V_{eq} + \sum_I \sum_j^{3N} \left( \frac{\sigma^2 v}{\partial q_i \partial q_j} \right) q_i q_j$$

Ici, les déplacements cartésiens en masse,  $q_i$ , sont définis en termes des emplacements  $\chi_i$  des noyaux par rapport à leurs positions d'équilibre  $\chi_{ieq}$  et leurs masse  $M_i$  :

$$q_i = M_i^{1/2} (x_i - x_{ieq})$$

$V_{eq}$  Est l'énergie potentielle à la configuration nucléaire d'équilibre et l'expansion d'une série de puissances est tronquée au second ordre. [31]

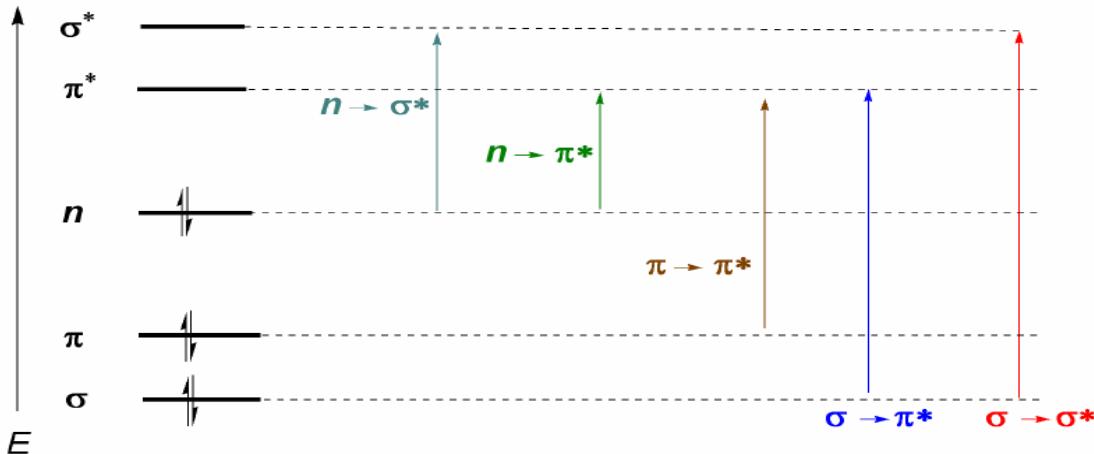
#### I.9.5 Calcul spectres UV-Visibles :

Le spectre UV-Visible est une représentation des transitions électroniques qui se produisent au sein d'une molécule lors de l'absorption de lumière dans le domaine de l'ultraviolet (200–400 nm) et du visible (400–800 nm). Ces transitions impliquent généralement le passage d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée (souvent HOMO) à une orbitale inoccupée (souvent LUMO).

En chimie quantique, le calcul de ces spectres permet d'interpréter les résultats expérimentaux, de prédire les propriétés optiques de nouvelles molécules, ou d'optimiser des matériaux pour des applications dans la photophysique, la biologie ou l'électronique moléculaire.

**Tableau I - 2 : L'absorption du rayonnement UV-Visible correspond à plusieurs transitions électroniques.**

Transition	Type d'orbitale concernée	Énergie requise	Longueur d'onde (approx.)	Intensité de la bande	Exemples de groupes	Remarques
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Liaisons simples → anti-liaison $\sigma^*$	Très élevée	< 150 nm (UV lointain)	Faible à moyenne	Alcanes (C–C, C–H)	Transitions profondes, peu utiles en UV-Vis courante
$\sigma \rightarrow \pi^*$	Liaisons simples → anti-liaison $\pi^*$	Élevée	120–180 nm	Très faible	Halogénures d'alkyle (C–Cl, C–Br)	Rare, car nécessite un recouvrement orbital peu favorable
$\pi \rightarrow \pi^*$	Liaisons $\pi \rightarrow$ anti-liaison $\pi^*$	Moyenne	200–400 nm	Forte	Composés aromatiques, C=C, C=O	Très courante en UV-Vis, bande intense
$n \rightarrow \pi^*$	Doublets non-liants → anti-liaison $\pi^*$	Moyenne à faible	250–500 nm	Moyenne	C=O, NO <sub>2</sub> , N=N, C=N	Très utilisée pour détecter des groupes fonctionnels
$n \rightarrow \sigma^*$	Doublets non-liants → anti-liaison $\sigma^*$	Moyenne à élevée	150–250 nm	Faible à moyenne	Ethers, amines, halogénures d'alkyle	Moins intense, souvent masquée par $\sigma \rightarrow \sigma^*$



**Figure I.1 : Niveau et transition électronique.**

Les spectres UV de la substance sont caractérisés par deux paramètres majeurs à savoir la position maximum de la bande d'absorption appelée  $\lambda_{max}$  et l'intensité des bandes. Le  $\lambda_{max}$  se réfère à la longueur d'onde de la plupart des radiations absorbées et est une mesure de la différence dans les niveaux d'énergie électronique impliqués dans la transition. D'autre part, l'intensité indique la probabilité de transition est autorisée ou non.

C'est aussi une mesure de la concentration des espèces absorbants. Lambert qui stipule que : faisceau de lumière monochromatique est passé à travers une solution d'une substance absorbante, le taux de diminution de l'intensité du rayonnement avec l'épaisseur et la solution absorbante est proportionnelle au rayonnement incident ainsi que la concentration de la solution. L'expression de la loi Beer-Lambert est :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon lc$$

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente sur la cellule d'échantillonnage.

$I$  : Intensité de la lumière laissant la cellule d'échantillon.

$c$  : Concentration molaire.

$L$  : Longueur de la cellule d'échantillon (cm)

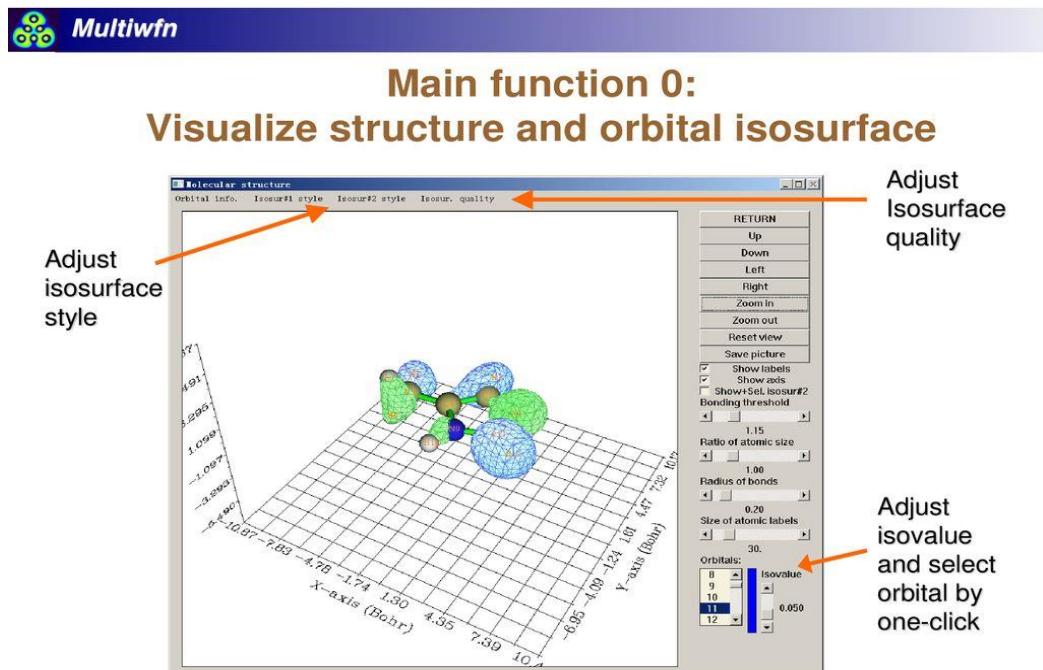
$\varepsilon$  : Absorption molaire.

La loi de Beer-Lambert est le principe de base de la spectroscopie UV. La spectroscopie UV-VIS constitue la base de l'analyse de différentes substances inorganiques, organiques et biochimiques. Elle trouve des applications dans la recherche, les industries, les laboratoires cliniques et l'analyse chimique d'échantillons environnementaux.[32]

## I.10. Logiciel de Multiwfn3,7 :

Multiwfn (Multi-function wavefunction analyzer) est un logiciel open-source développé principalement par Tian Lu, conçu pour l'analyse approfondie des fonctions d'onde issues des calculs de chimie quantique. Il est compatible avec la majorité des formats de fichiers générés par les programmes de calcul tels que Gaussian, ORCA, NWChem, et Q-Chem.

La version 3.7 de Multiwfn, publiée en août 2020, a apporté de nombreuses améliorations en matière de performances, de visualisation et de fonctionnalités analytiques.[33][34]



**Figure I - 1 : Introduction à un programme multifonctionnel d'analyse de fonctions d'onde.**

### I.10.2 Fonctionnalités principales :

- **Analyse de la fonction d'onde :**

Multiwfn permet d'analyser divers types de fonctions d'onde (Hartree–Fock, DFT, MP2, etc.) pour en extraire des informations chimiques et physiques détaillées.[33]

- **Visualisation des orbitales moléculaires :**

Affichage interactif des orbitales moléculaires, des densités électroniques, des potentiels électrostatiques, ainsi que des fonctions telles que ELF, LOL, etc. [33][34]

- **Analyse topologique (Théorie de Bader – QTAIM) :**

L'analyse topologique selon la **théorie de Bader** (ou **QTAIM**, *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) est l'une des fonctionnalités clés de Multiwfn. Elle permet d'étudier la distribution

de la densité électronique pour mieux comprendre la structure interne des molécules. Cette méthode repose sur l'identification des **points critiques** (Critical Points ou CPs), qui sont des points particuliers de la densité électronique caractérisés par des conditions mathématiques spécifiques. Ils sont classés selon leur nature (nœud, selle, maximum, etc.) et sont essentiels pour localiser les liaisons chimiques, les centres atomiques ou les interactions faibles. Multiwfn permet également la **délimitation des bassins atomiques**, c'est-à-dire des régions de l'espace où la densité électronique est principalement associée à un atome donné. Enfin, le logiciel calcule les **lignes de liaison** (*bond paths*), qui relient les atomes et indiquent l'existence de liaisons chimiques selon la densité électronique. Cette approche offre une vision rigoureuse et quantitative de la structure électronique, indépendante des concepts classiques de la chimie.[33][35]

- **Calculs de charges atomiques :**

Méthodes supportées : Hirshfeld, Mulliken, Löwdin, Becke, ADCH, CM5, AIM, RESP, etc. [33]

- **Ordres de liaison et indices de délocalisation :**

Calcul des ordres de liaison (Wiberg, Mayer, AV1245), indices de délocalisation orbitale (ODI), et des contributions orbitalaires à la liaison chimique.[33]

- **Étude des interactions non covalentes :**

Multiwfn propose des méthodes comme IGM (Independent Gradient Model) et NCI pour identifier et visualiser les interactions faibles (liaisons H,  $\pi-\pi$ , interactions de van der Waals...).[36]

- **Analyse des transitions électroniques :**

Utilisé pour les analyses TD-DFT, permettant d'étudier la distribution des électrons et des trous lors des transitions électroniques (NTOs, etc.).[33]

- **Optimisations et interface :**

La version 3.7 de Multiwfn intègre plusieurs optimisations de performance notables. Elle exploite la bibliothèque OpenMP pour permettre la parallélisation des calculs sur plusieurs cœurs de processeur, ce qui améliore considérablement la vitesse d'exécution, notamment pour les analyses lourdes en ressources [34]. En parallèle, cette version propose une interface graphique améliorée, reposant sur la bibliothèque DISLIN, qui permet une visualisation directe et interactive des résultats tels que les orbitales moléculaires, les isosurfaces ou les

cartes de densité. Ces améliorations rendent le logiciel plus réactif, intuitif et agréable à utiliser pour les utilisateurs souhaitant interpréter visuellement leurs résultats de chimie quantique.

Multiwfn présente de nombreux avantages qui en font un outil incontournable en chimie quantique. Tout d'abord, il est gratuit et open-source, ce qui le rend accessible à la communauté scientifique sans contrainte de licence. Il est également très complet et polyvalent, capable de réaliser une vaste gamme d'analyses sur les fonctions d'onde, les densités électroniques et les propriétés moléculaires. Le logiciel est hautement compatible avec les principaux programmes de calcul quantique tels que Gaussian, ORCA, NWChem ou encore Q-Chem. De plus, Multiwfn offre la possibilité d'automatiser les analyses via des scripts, ce qui est particulièrement utile pour le traitement de grandes séries de calculs. Enfin, il bénéficie d'un support actif de la communauté, avec une documentation riche et régulièrement mise à jour, permettant aux utilisateurs, débutants comme avancés, de progresser rapidement dans leur maîtrise du logiciel.

Multiwfn est largement utilisé dans le cadre de la recherche scientifique en chimie théorique et computationnelle. Il permet notamment la caractérisation des propriétés électroniques et structurales des molécules, en fournissant des données précises sur la densité électronique, les orbitales moléculaires et les indices de liaison. Le logiciel est également un outil précieux pour l'étude de la réactivité chimique, en permettant d'analyser les régions actives d'une molécule et les potentiels de réaction. Par ailleurs, Multiwfn est fréquemment employé pour l'analyse des interactions intermoléculaires, telles que les liaisons hydrogène, les interactions de van der Waals ou les effets  $\pi-\pi$ , grâce à des méthodes comme NCI ou IGM. Enfin, il est couramment utilisé pour le post-traitement des résultats de chimie quantique en vue de leur inclusion dans des publications scientifiques, en offrant des visualisations claires et des données quantitatives exploitable.[34]

**Références bibliographiques :**

- [1] Beauchard, Karine. Contrôlabilité locale d'une équation de Schrödinger 1-D. Science Direct, 2010. Disponible sur : <https://www.sciencedirect.com>
- [2] Nave, Ronald. Equation de Schrödinger. HyperPhysics, Georgia State University. Disponible sur : <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu>
- [3] Freiberger, Marinne. L'équation de Schrödinger : qu'est-ce que c'est ? Plus.maths.org, 2 août 2012. Disponible sur : <https://plus.maths.org>
- [4] Elhorri, Abdelkader M. Structure et spectroscopie de molécules diatomiques, ResearchGate, juin 2021. Disponible sur: <https://www.researchgate.net>
- [5] Slater, John C., Coster, G.F. Simplified LCAO Method for the Periodic Potential Problem, Physical Review, 1954.
- [6] Herndon, W.C., Salle, L.H. Théorie de Hückel étendue appliquée à la réactivité chimique, SpringerLink, janvier 1967. Disponible sur : <https://link.springer.com>
- [7] Levine, Ira N. Quantum Chemistry, 5<sup>e</sup> édition, Prentice Hall, 2000.
- [8] Brigham, R.C., Dewar, Michael J.S. Electronic effects in chemical reactivity, Journal of the American Chemical Society, vol. 97, p. 1285, 1975.
- [9] Szabo, Attila, Ostlund, Neil S. Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Publications, 1996.
- [10] Helgaker, Trygve, Jorgensen, Poul, Olsen, Jeppe. Molecular Electronic-Structure Theory, Wiley, 2000.
- [11] Baker, M. T., Von Endt, D. W. (1988).
- [12] Kohn, W., Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects (1965). Physical Review, 140(4A), A1133.
- [13] El-Sayed, M. Sherif, Erasmus, R. M., Comins, J. D.. Corrosion behavior of mild steel in acidic medium containing different concentrations of 2-mercaptobenzimidazole. (2008) Corrosion Science, 50, 34–39.
- [14] Neese, F. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with density functional theory: From fundamental theory to exchange coupling. Coordination (2008). Chemistry Reviews, 253, 526–563.

- [15] Kohn, W., Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. (1965). *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
- [16] Kohn, W., Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects (1965). *Physical Review*, 140(4A), A1133.
- [17] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange (1993). *Journal of Chemical Physics*, 98(7), 5648–5652.
- [18] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior (1988). *Physical Review A*, 38(6), 3098–3100.
- [19] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. Development of the Colle–Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. (1988). *Physical Review B*, 37(2), 785–789.
- [20] Attoui, Zahia H. Contribution de la modélisation moléculaire à l'étude des propriétés structurales et électroniques du complexe d'inclusion benzocaïne/β-cyclodextrine par les méthodes quanto-chimiques Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba. (2018).
- [21] Noudem, Patrick, Étude Hartree-Fock et DFT des propriétés électroniques et d'optique non-linéaire de la 2-styrylquinoléine fonctionnalisée au méthacrylate de méthyle, DICAMES, 2023.
- [22] Yahiaoui, Khawla, Investigations computationnelles structurales, électroniques et spectrales de quelques complexes de type récepteur-substrat, Mémoire de Master, Université non précisée, 2022.
- [23] Becke, A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652, 1993.
- [24] Runge, E., et Gross, E. K. U., Density-functional theory for time-dependent systems, *Physical Review Letters*, 52, 997–1000, 1984.
- [25] Casida, M. E., Time-dependent density functional response theory for molecules, in: Chong, D. P. (Ed.), *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, Singapore, 1995.
- [26] Marques, M. A. L., et Gross, E. K. U., Time-dependent density functional theory, *Annual Review of Physical Chemistry*, 55, 427–455, 2004.
- [27] Atkins, P., et Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics*, 5<sup>e</sup> éd., Oxford University Press, 2011.

- [28] Jensen, F., Introduction to Computational Chemistry, 3<sup>e</sup> éd., Wiley, 2017.
- [29] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., et al., Gaussian 16, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2022.
- [30] Buckingham, A. D., Permanent and induced molecular moments and long-range intermolecular forces, *Advances in Chemical Physics*, 12, 107–142, 1967.
- [31] Geerlings, P., Proft, F., & Langenaeker, W., Conceptual density functional theory, *Chemical Reviews*, 103(5), 1793–1874, 2003.
- [32] Parr, R. G., & Yang, W., Density-functional theory of atoms and molecules, *Annual Review of Physical Chemistry*, 46(1), 701–728, 1995.
- [33] Lu, T., & Chen, F., Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer, *Journal of Computational Chemistry*, 33(5), 580–592, 2012. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
- [34] Lu, T., Multiwfn Manual, Version 3.7, août 2020. Disponible sur : <http://sobereva.com/multiwfn/>
- [35] Bader, R. F. W., Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, 1990.
- [36] Lu, T., & Chen, Q., Independent gradient model based on Hirshfeld partition: A new method for visual study of interactions in chemical systems, *Journal of Computational Chemistry*, 42(5), 432–446, 2021. <https://doi.org/10.1002/jcc.26436>
- [37] Lu, T., Understanding intermolecular interaction characteristics by analyzing the electron density and reduced density gradient, *Acta Physico-Chimica Sinica*, 38(7), 2008011, 2022. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB20220314>

## Chapitre 2 : Généralité sur OLED et rappel bibliographique de composé BHBT2

### II.1 Introduction :

Avec l'évolution rapide des technologies d'affichage, les diodes électroluminescentes organiques, plus connues sous le nom d'**OLED (Organic Light Emitting Diode)**, occupent aujourd'hui une place centrale dans le développement des écrans modernes. Utilisées dans les téléviseurs, les smartphones, les montres connectées et bien d'autres dispositifs, les OLED se distinguent par leur capacité à produire une lumière propre sans rétroéclairage, permettant ainsi des écrans plus fins, plus flexibles, et offrant une qualité d'image exceptionnelle avec des noirs profonds et des contrastes élevés. Ce chapitre vise à présenter les bases fondamentales de la technologie OLED, en explorant ses principes de fonctionnement, ses composants, ses avantages par rapport aux technologies classiques (comme le LCD), ainsi que ses principales applications et défis techniques. Une bonne compréhension de ces notions est essentielle pour appréhender l'évolution des dispositifs d'affichage de nouvelle génération.

### II.2. La structure d'une diode électrolumineuse organique :

L'électroluminescence organique repose sur l'injection de porteurs de charge dans un matériau spécifique. Les diodes électroluminescentes organiques présentent ainsi une structure multicouche, composée de deux électrodes encadrant un film de matériau organique électroluminescent, conformément au schéma de la (Figure II.1).

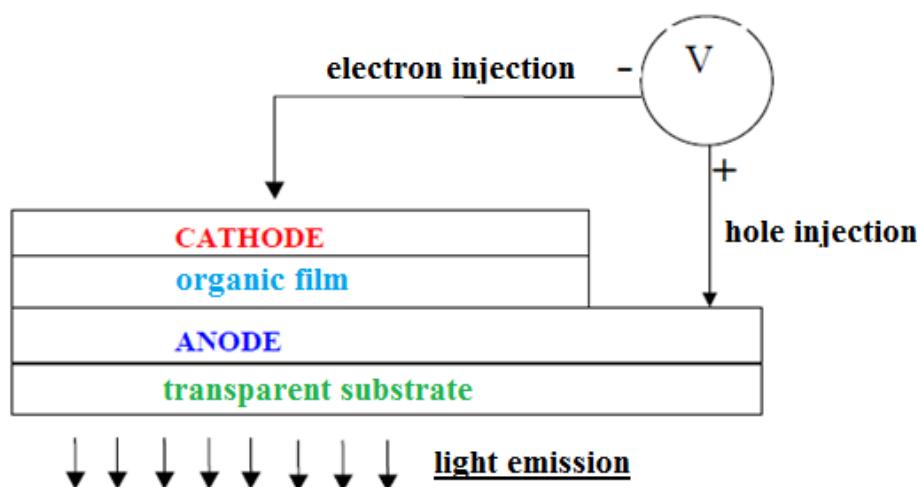


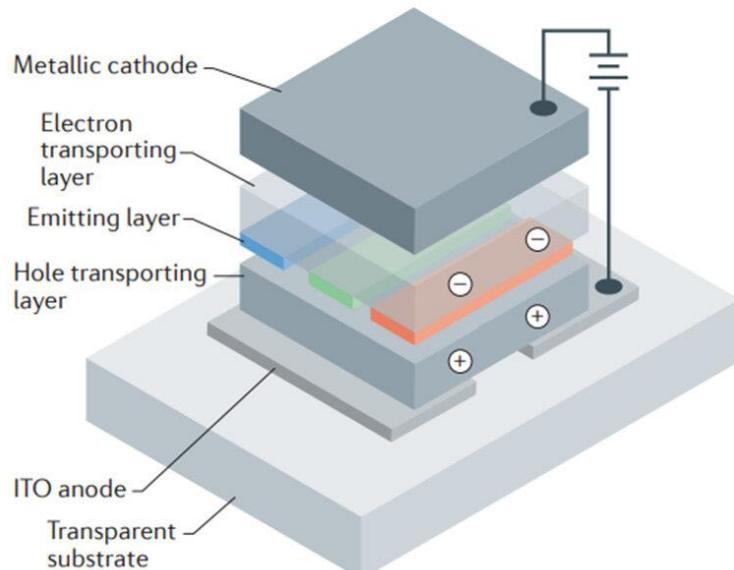
Figure II - 1 : Structure d'une diode électroluminescente organique.

La structure de bande d'un matériau organique présente une bande interdite (gap) entre les orbitales H.O.M.O (Highest Occupied Molecular Orbital), jouant le rôle de bande de valence, et les orbitales L.U.M.O (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui correspondent à la

bande de conduction. Les diodes électroluminescentes organiques adoptent une structure en sandwich (**Figure II.2**), dans laquelle la cathode injecte des électrons dans la bande de conduction tandis que l'anode injecte des trous dans la bande de valence. L'injection de charges dans le matériau organique entraîne la formation de polarons positifs et négatifs. Sous l'effet du champ électrique appliqué, ces porteurs de charge migrent et se recombinent pour former un exciton. La recombinaison radiative de cet exciton engendre alors le phénomène d'électroluminescence. [1]

### **II.2.1 Structure d'une diode monocouche :**

Généralement les OLED monocouches composés électroluminescents d'environ 100 nm d'épaisseur inséré entre deux électrodes aux propriétés chimiques différentes (**Figure II.2**). L'anode injecte des trous et cathode des électrons. Généralement, les anodes utilisées l'oxyde d'indium et d'étain (ITO) est un matériau conducteur, translucide et fonctionne avec une sortie compatible il agit comme un injecteur de trous de cathode, généralement constituée de Métaux au alliages (calcium, magnésium/argent, Al/Li ou LiF/ Al) a faible puissance à la sortie qui facilite l'injection d'électrons dans les semi-conducteurs organique.[2]

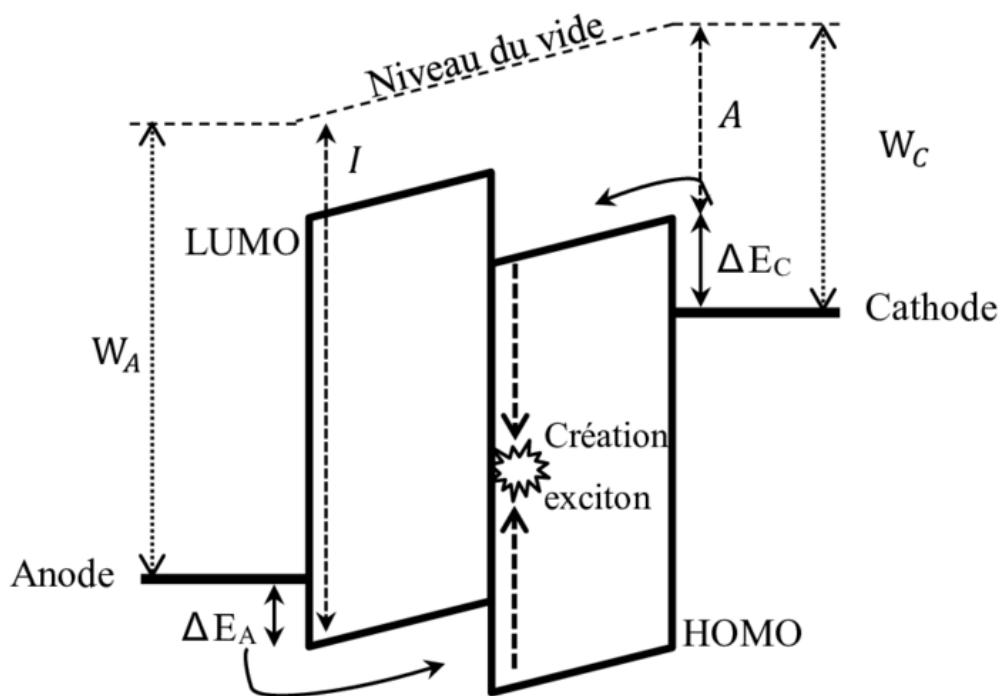


**Figure II - 2 : Structure d'une diode monocouche.**

Dans une structure à couche simple, bien que les niveaux d'énergie de la cathode et de l'anode soient précisément ajustés aux niveaux moléculaires de la couche organique, les circulations d'électrons et de trous ne sont pas équilibrées. Le porteur dominant peut alors traverser l'ensemble de la structure sans rencontre de porteur de charge de signe opposée. Il en résulte une recombinaison à l'électrode opposée, donc une perte de rendement.[3]

### II.2.2 Structure bicouche :

Un meilleur équilibre peut s'obtenir en utilisant deux couches organiques, l'une optimisée avec l'anode pour le transport de trous et l'autre optimisée pour l'injection et le transport d'électrons. Les charges de signes opposés sont bloquées à l'interface entre les deux couches organiques. La recombinaison et la formation de l'excition intervient dans le matériau de plus faible gap d'énergie. Cette structure bi-couche permet d'éloigner l'excition des électrodes, ce qui conduirait à une extinction de la luminescence (se référer aux diodes à une seule couche). Avec cette structure, il est possible de réduire la tension seuil et d'améliorer la stabilité de fonctionnement par un meilleur contact l'interface entre la couche de transport de trous et l'anode.



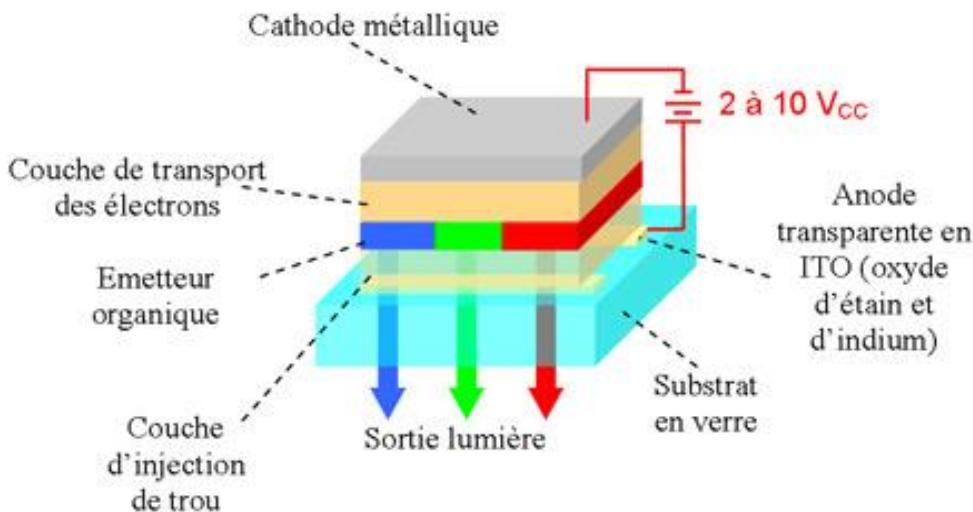
**Figure II - 3 : Système bicouche, injection des polarons depuis les électrodes, puis recombinaison et création d'exciton.**

### II.3 Principe de fonctionnement des OLEDs :

Le principe général de fonctionnement d'un OLED est résumé sur la **Figure II-3**. Pour émettre de la lumière, l'OLED doit être traversée par un champ électrique. Ce champ électrique permet à la couche d'injecter des électrons et à l'anode d'injecter des trous.

Ces charges vont ensuite se déplacer dans le semi-conducteur selon mes mécanismes de transport.

L'orsqu'un trou et un électron se retrouvent sur une même molécule, on dit qu'il y a formation d'un exciton. Un exciton est une quasi-particule neutre formée par une paire électron-trou est dans un état excité et se désexcite en émettant un photon à l'origine de l'émission de lumière. Cependant différentes pertes mènent à un rendement quantique externe faible : le nombre de photons émis vers l'extérieur est bien plus faible que le nombre d'électrons injectés.[2]



**Figure II - 4 : Schéma du principe de fonctionnement des OLEDs**

### II.3.1. Injection des charges :

Pour produire une émission de lumière électroluminescente dans une OLED, la première étape consiste à injecter des charges électriques depuis les électrodes. Sous l'effet d'un champ électrique appliqué, ces charges sont attirées depuis les électrodes vers les matériaux organiques. Il s'agit soit d'électrons (ou plus précisément de polarons négatifs) injectés depuis la cathode, soit de trous (polarons positifs) injectés depuis l'anode. Dans les deux cas, les charges doivent surmonter une barrière d'énergie significative présente à l'interface entre les électrodes et le matériau organique.[2]

### II.3.2. Transport des électrons :

Il est indispensable d'utiliser des matériaux capables d'assurer le transport des électrons depuis la cathode jusqu'à la zone de recombinaison. Ces matériaux organiques, appelés accepteurs ou matériaux de transport d'électrons, se distinguent par leur grande mobilité électronique et un niveau LUMO situé proche du niveau de travail de la cathode.[4]

### II.3.3. Transport des trous :

La plupart des matériaux organiques facilitent le transport des trous ; ils sont communément appelés, par abus de langage, donneurs d'électrons, mais il s'agit en réalité de transporteurs de trous. Dans une structure OLED, la couche de transport de trous (HTL) est positionnée près de l'anode, qui fournit les charges positives. Un bon matériau transporteur de trous se

caractérise par un niveau HOMO relativement profond (environ 5,4 eV) et une forte mobilité des trous. Une organisation judicieuse de ces différentes couches moléculaires permet de confiner les électrons et les trous dans la zone de recombinaison grâce à la présence de barrières d'énergie, ce qui favorise un taux de recombinaison plus élevé.[4]

#### **II.3.4. Recombinaison :**

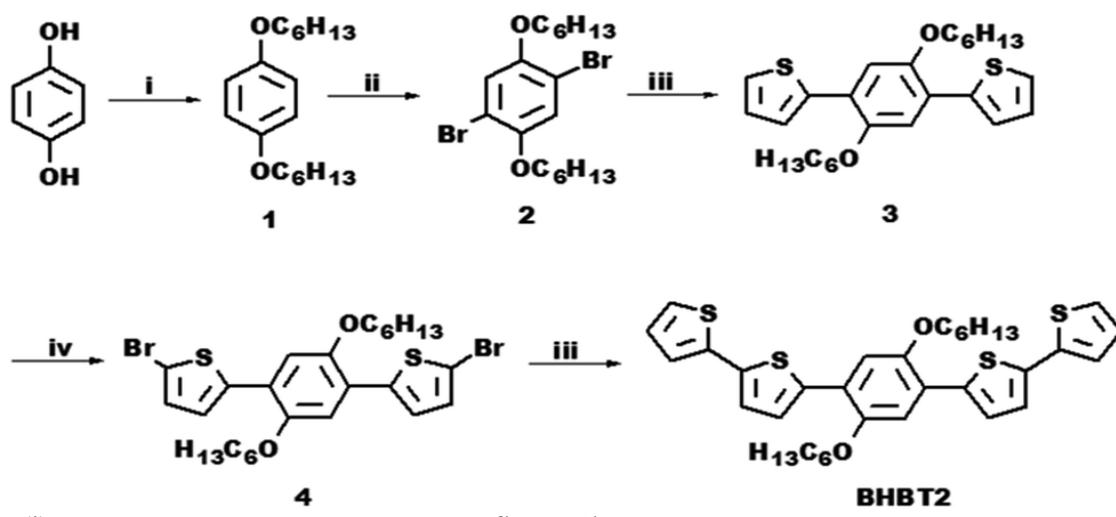
Un exciton, assimilé à une quasi-particule neutre, correspond à une paire électron-trou liée par une interaction coulombienne.[5] La luminescence se produit lors de la désexcitation de ces excitons. La position de la zone de recombinaison dans la diode dépend de la mobilité des charges dans les matériaux semi-conducteurs ainsi que de l'intensité du champ électrique appliqué. Il est important de souligner que, dans les semi-conducteurs organiques, la mobilité des trous diffère souvent significativement de celle des électrons.

### **II.4. Applications en développement continu :**

Les chercheurs et les industriels portent un grand intérêt aux OLED, notamment pour la conception d'afficheurs et d'écrans flexibles. Parmi les nombreux axes de recherche, les OLED émettant une lumière blanche (WOLED, pour « *White* » *OLED*) font l'objet d'études approfondies, car elles permettent de réduire la consommation énergétique liée à l'éclairage tout en offrant de nouvelles perspectives en matière d'éclairage. Cette technologie est aujourd'hui développée et exploitée par les principaux acteurs mondiaux de l'éclairage et de l'affichage, tels qu'Osram ou Samsung, LG, Novaled.[2] Les efforts de recherche se concentrent principalement sur l'augmentation de la durée de vie des dispositifs, l'amélioration des techniques d'encapsulation pour les protéger de la chaleur et de l'humidité, ainsi que sur la gestion du vieillissement différentiel des composants. Les pixels utilisés sont généralement de couleur rouge, verte et bleue, selon les besoins de l'affichage. Par ailleurs, les fabricants développent de nouveaux procédés de fabrication industrielle adaptés à la production de dispositifs intégrant des OLED. De nombreuses avancées technologiques ont été réalisées, et plusieurs produits, comme les téléviseurs ou les lampes de bureau, sont déjà commercialisés. Bien que certains défis restent à relever, la technologie OLED ne se limite pas à remplacer les solutions existantes : elle ouvre aussi la voie à de nouvelles possibilités de décoration et de personnalisation lumineuse de l'environnement. De plus, grâce à leur efficacité énergétique et à des exigences d'emballage moins contraignantes, les OLED auront un impact positif significatif sur la durabilité.

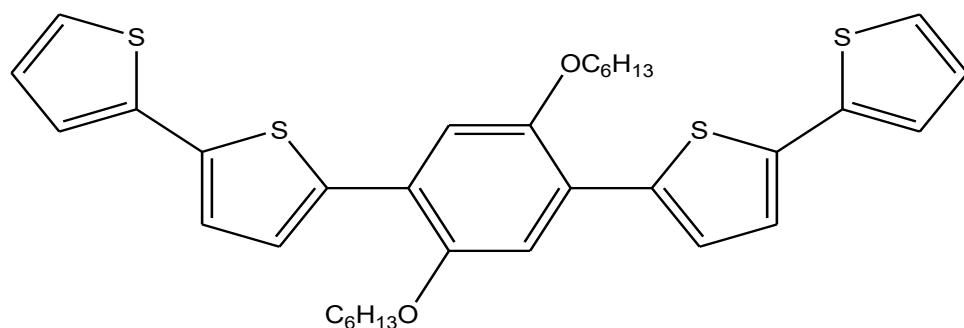
## II.5. Synthèse de 1,4-bis(2,2'-bithiophène-5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène [BHBT2] :

La synthèse de pentamère BHBT2 a été réalisée par, par l'utilisation de l'acide boronique 2-thiophène et le 1,4-bis(5-bromo-thiophéne-2-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne. Le produit brut a été isolé par chromatographie sur colonne de silice, élué avec un mélange hexane-dichlorométhane, suivie par des éluant de polarité plus élevée le produit isolé a ensuite été recristallisé dans un mélange d'hexane-dichlorométhane pour donner le produit couplé, BHBT2 pentamère, sous forme de solide orange. Rendement : 0,50 g. (**Schéma III.1 et Schéma III.2**) [6]



- (i) : C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>Br, DMF, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, reflux, 24h;
- (ii) : Br<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, température ambiante, 2h ;
- (iii) : Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, température ambiante ; 2. acide bronique de 2,2-thiophéne, THF, reflux, température ambiante, 24h ;
- (iv) : NBS, THF, température ambiante, 4h

**Schéma II - 1 : Synthèse de BHBT2.**



**Schéma II - 2 : Structure de molécule de composé BHBT2.**

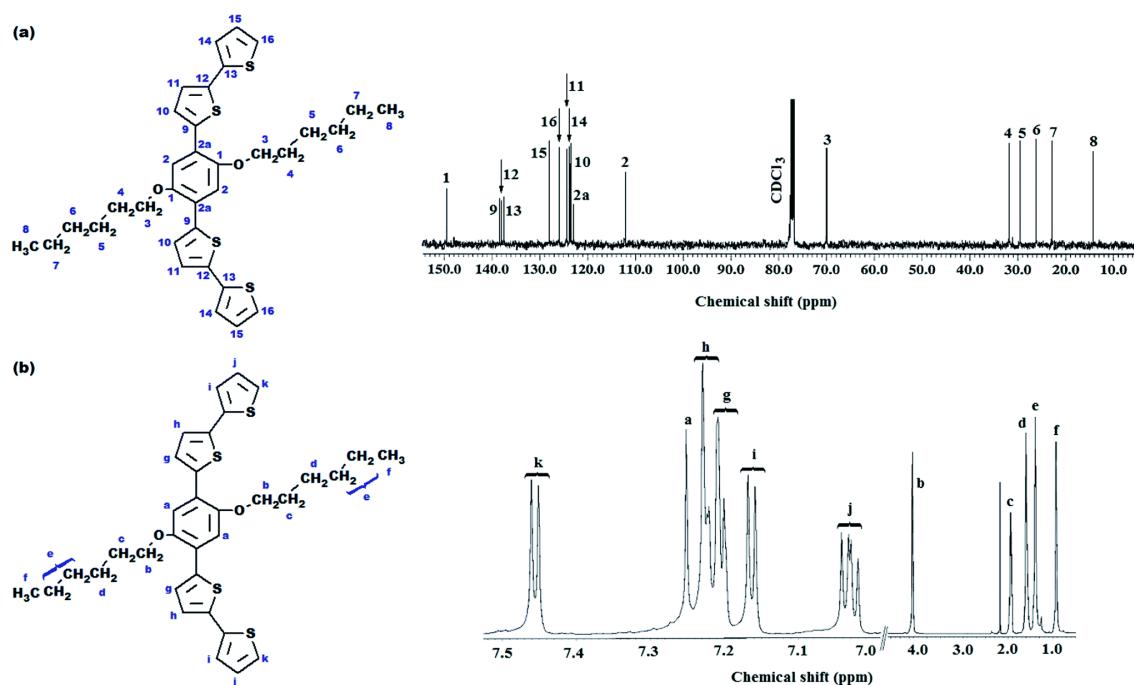
## II.6. Les techniques expérimentales de caractérisation structurale de composé synthétisé :

### II.6.1. Spectroscopie RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$ :

Les analyses par RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  confirment la structure des composés étudiés, notamment celle du pentamère BHBT<sub>2</sub> (**Fig II.5**). Les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  montrent que les chaînes hexyloxy résonnent entre 14,0 et 70,0 ppm, avec le carbone méthylénique de l'éther apparaissant à 68,9 ppm. Ce dernier est également observé dans le spectre du  $^1\text{H}$  sous forme de triplet à 3,91 ppm. Les protons aromatiques du composé initial résonnent à 6,83 ppm. Après bromation, deux protons aromatiques disparaissent, et les autres subissent un déblindage avec un déplacement vers 7,09 ppm, tandis que le carbone bromé résonne à 111,4 ppm.

Le couplage avec l'acide 2-thiophène boronique (composé 3) se traduit par la disparition du signal à 111,4 ppm et l'apparition de nouveaux pics entre 123,1 et 139,3 ppm, témoignant de l'introduction de cycles thiophène. Deux carbones quaternaires caractéristiques apparaissent à 123,1 et 139,3 ppm. Les cycles thiophène sont aussi identifiés par des signaux à 125,2, 126,7 et 125,6 ppm, confirmés par des signaux protoniques entre 7,11 et 7,55 ppm.

La bromation du composé 3 (par NBS) introduit des bromes en positions  $\alpha$  et  $\alpha'$ , identifiés par un pic à 113,2 ppm. Le couplage final avec un autre acide 2-thiophène boronique entraîne la disparition de ce pic et l'apparition de nouveaux signaux entre 137,3 et 138,0 ppm, liés à une liaison  $\alpha-\alpha'$  entre les thiophènes. Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  montrent alors principalement des doublets entre 7,03 et 7,46 ppm. L'ensemble des données spectrales confirme l'attribution du pentamère BHBT<sub>2</sub>,[6] comme illustré à la (**Figure II.5**).



**Figure II - 5 : Déplacements chimiques en RMN<sup>13</sup>C (a) et attributions des signaux en RMN <sup>1</sup>H (b) du pentamère BHBT2.**

L'incorporation de composés 2 avec un substituant hexyloxy est un intermédiaire important qui peut contribuer à une bonne solubilité du pentamère dihexyloxy-phénylène à extrémité coiffée 2,2'-bithiophène dans des solvants organiques courants tels que le tétrahydrofurane (THF), le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) et le dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (**Tableau II.1**). Ceci est en bon accord avec les rapports précédents.[7][8] La solubilité améliorée du pentamère BHBT2 est due aux forces de liaison qui maintiennent le pentamère et qui s'affaiblissent lorsque la présence des chaînes dihexyloxy ramifiées empêche l'auto-agrégation entre les molécules intermoléculaires.

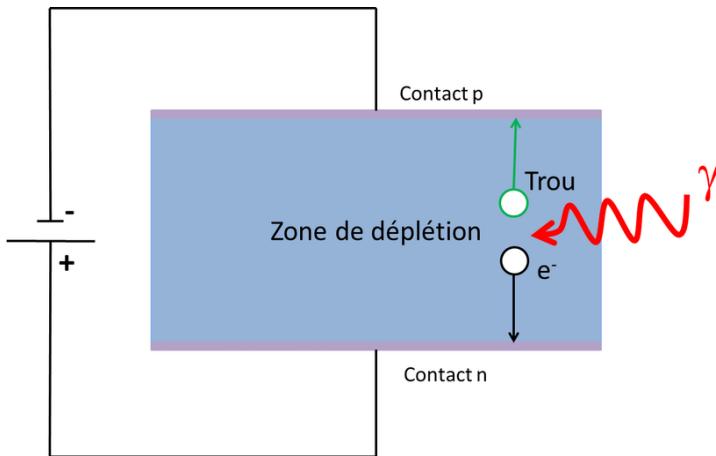
Le maximum d'absorption du BHBT2, pentamère dans le chloroforme présentait deux larges bandes centrées à 344 nm (3,60 eV) et 460 nm (2,98 eV), qui étaient liées à la transition  $\pi-\pi^*$  entre les groupes thiophène et bithiophène avec une fraction 2,5-bis(dihexyloxy)benzène dans le squelette  $\alpha$ -conjugué respectivement.[7]

**Tableau II - 1 : Données expérimentales de solubilité, d'absorption, et d'émission de composé BHBT2.**

Solubilité (g/l)			$\lambda_{abs}^a$ (nm)	$\lambda_{em}^a$ (nm)
CHCl <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	THF		
59.00	42.46	88.76	344 - 460	496

## II.7 Les photodétecteurs :

Un photodétecteur est un composant électronique semi-conducteur capable de convertir la lumière incidente en un signal électrique. Son fonctionnement repose sur l'absorption de photons dont l'énergie est supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau semi-conducteur. Cette absorption génère des paires électron-trou : les électrons sont excités de la bande de valence vers la bande de conduction, devenant ainsi libres et mobiles. Ces porteurs de charge sont ensuite collectés par un circuit externe, produisant un photocourant proportionnel à l'intensité lumineuse reçue.



**Figure II - 6 : Fonctionnement d'un détecteur à base de semi-conducteur.**

Les photodétecteurs à semi-conducteurs sont largement utilisés dans les systèmes de communication optique, la détection d'images, et les mesures optiques. Deux types principaux sont la photodiode PIN et la photodiode à avalanche (APD), chacune ayant des caractéristiques spécifiques en termes de sensibilité, vitesse de réponse et bruit. Ces dispositifs doivent aussi gérer des sources de bruit comme le bruit thermique et le bruit de grenaille, qui affectent la précision de la détection.[9]

### II.7.1. Similitudes et différences entre photodétecteur et OLED :

Les photodétecteurs assurent la conversion précise de la lumière en signal électrique, indispensable pour la réception optique, tandis que les OLED représentent une technologie d'émission lumineuse innovante, prometteuse pour l'affichage et l'éclairage grâce à leur flexibilité. Leur développement continu vise à améliorer la durabilité, l'efficacité lumineuse et l'intégration dans de nouvelles applications, faisant d'elles des technologies clés pour l'avenir de l'optoélectronique.[10]

**Tableau II - 2 : Les similitudes et différences entre photodétecteur et OLED.**

Aspect	Photodétecteur	OLED ( <i>Diode électroluminescente organique</i> )
<b>Fonction principale</b>	Conversion de la lumière en signal électrique	Emission de lumière sous excitation électrique
<b>Principe physique</b>	Absorption de photons créant des porteurs libres	Injection et recombinaison de porteurs dans des couches organiques émettant de la lumière

<b>Matériaux</b>	Semi-conducteurs inorganique (Si, Ge, InGaAs)	Matériaux organiques polymères ou petites molécules
<b>Usage typique</b>	Détection optique, télécommunications, capteurs	Ecrans, éclairage, affichages flexibles
<b>Sensibilité à la lumière</b>	Sensible à la lumière reçue, génère un courant	Génère de la lumière, sensible à la tension électrique
<b>Structure</b>	Photodiode avec jonction p-n ou avalanche	Multicouches organiques entre électrodes dont une transparente (ex : ITO)
<b>Performance</b>	Haute vitesse, faible bruit, rendement quantique	Luminosité variable, couleur dépendante du matériau, durée de vie limitée
<b>Applications spécifiques</b>	Télécoms, imagerie, mesure optique	Ecrans OLED pour smartphones, TV, dispositifs portables

## Références bibliographiques :

- [1] Panozzo, S. Étude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents (Thèse de doctorat). Université Joseph-Fourier de Grenoble I. (2003).
- [2] Hissler, M. (n.d.). Les diodes électroluminescentes organiques : technologies et performances. Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu.  
<http://dx.doi.org/10.1051/photon/20136835>
- [3] Taillepierre, P. Diodes électroluminescentes organiques : Études des efficacités lumineuses et du traitement ionique des électrodes pour l'amélioration du vieillissement (Thèse de doctorat). Université de Limoges. (2006).
- [4] Winand, E. R. Émission de lumière par une couche mince organique : Les OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). Conférence Delta, 30 septembre 2008.
- [5] Vignau, L., Wantz, C., Lhirsc, L., Tardy, P., & Parneix, J.-P. (n.d.). Élaboration et caractérisation de composants organiques. Consulté depuis :  
<https://www.cnfm.fr/VersionFrancaiseanimationJPVignau.pdf>
- [6] Lim, L. W., Teh, C., Daik, R., Sarih, N. M., Mat Teridi, M. A., Muhammad, F. F., & Sulaiman, K. Synthesis and characterization of 2,2'-bithiophene end-capped dihexyloxy phenylene pentamer and its application in solution-processed organic ultraviolet photodetector. (2016). RSC Advances, <https://doi.org/10.1039/C6RA07596H>
- [7] Huang, S. P., Huang, G. S., & Chen, S. A. Electroluminescence in organic semiconductors. Synthetic Metals, 157, 863–871. (2007).
- [8] Lere-Porte, J. P., Moreau, J. J. E., Serein-Spirau, F., Torreilles, C., Righi, A., Sauvajol, J. L., & Brunet, M. Synthesis and properties of new organosilicon compounds for electroluminescent applications. (2000). Journal of Materials Chemistry, 10, 927–932.
- [9] Sidi Ali Mebarek, Z. (n.d.). Télécommunications optiques : Sources, fibres et détecteurs (avec exercices corrigés). Office des Publications Universitaires.
- [10] Rault-Berthelot, J. Diodes électroluminescentes organiques : quatre technologies différentes. (29 avril 2021).

## **Chapitre 3 : Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne.**

### **III.1. Introduction :**

Dans la conception des matériaux organiques conjugués pour des applications optoélectroniques, le choix des unités structurales joue un rôle déterminant sur les propriétés finales du matériau. Les unités à base de thiophène de molécule BHBT2, largement utilisées pour leur caractère donneur d'électrons et leur bonne conjugaison  $\pi$ , présentent toutefois certaines limitations, notamment une planéité imparfaite due à des torsions intercycles, ainsi qu'une sensibilité à l'oxydation réduisant la stabilité chimique. Pour surmonter ces contraintes, nous avons envisagé le remplacement du thiophène par un motif 1,3,4-oxadiazole, une unité accepteuse d'électrons, connue pour sa rigidité structurale, sa forte planéité, et sa stabilité thermique et chimique accrue. Cette substitution permet de renforcer la coplanarité de la chaîne conjuguée, favorisant ainsi la délocalisation des électrons  $\pi$ , tout en modifiant le profil électronique de la molécule vers une architecture de type donneur-accepteur (D–A). Une telle approche vise à réduire le gap énergétique HOMO–LUMO, à améliorer le transport de charge et à optimiser l'absorption optique, des critères essentiels pour améliorer les performances des dispositifs tels que les cellules solaires organiques, les OLEDs ou encore les transistors organiques à effet de champ (OFETs).[1]

Ce chapitre concerne l'utilisation de la DFT et TD-DFT et Multiwfns-3,7 ; pour étudier les propriétés structurales et optique de composé de type 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne.

### **III.2. Méthode de calcul :**

L'ensemble des calculs théoriques a été effectué à l'aide du logiciel Gaussian 09 [1]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée en adoptant la fonctionnelle hybride B3LYP, qui associe le schéma d'échange à trois paramètres de Becke à la fonction de corrélation de Lee-Yang-Parr [2], en combinaison avec la base 6-31G(d). Pour l'étude des propriétés électroniques à l'état excité, la méthode TD-DFT (Time-Dependent DFT) a été appliquée en utilisant les fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP, cette dernière intégrant un traitement à longue portée plus adapté aux transitions électroniques de type charge-transfert.

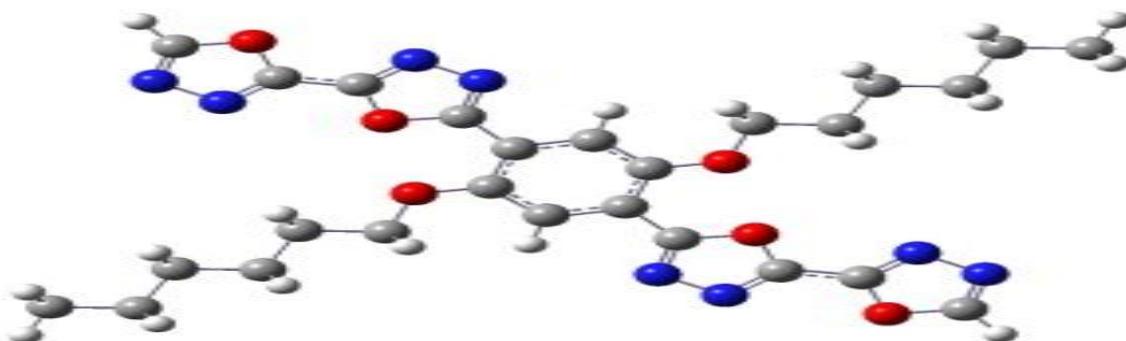
## **Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène.**

Enfin, l'effet du solvant a été pris en compte à l'aide du modèle de CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model), en considérant un milieu polaire : le chloroforme.

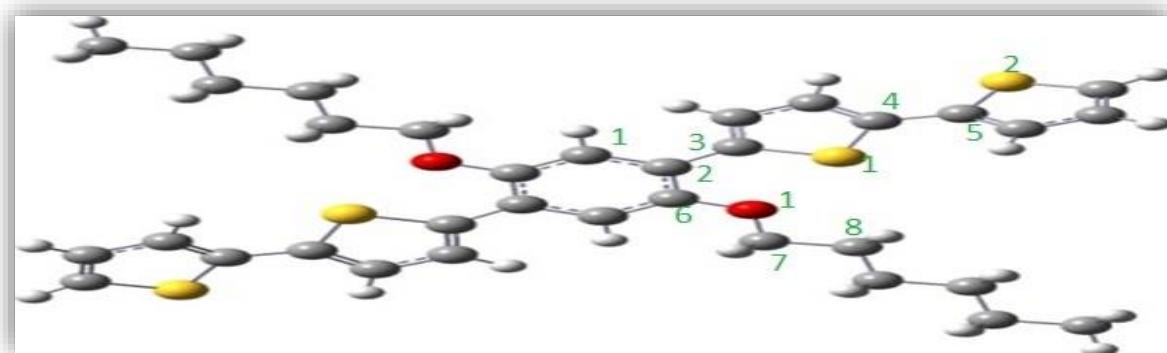
### **III.3. Résultat et discussion :**

#### **III.3.1. Etude géométrie :**

La structure optimisée (schéma III.1) de molécule [BHBOX2], et (schéma III.2) de molécule [BHBT2] est obtenue en utilisant la méthode B3LYP/6-31G et les paramètres géométriques calculés ; les angles dièdres ( $^{\circ}$ ) et les longueurs de liaisons sont résumés dans le tableau (III.1).



**Schéma III - 1 : La géométrie optimise de composé modèle BHBOX2.**



**Schéma III - 2 : La géométrie optimise de composé BHBT2.**

**Tableau III - 1 : Paramètres des angles dièdres et longueurs d'ondes ( $^{\circ}\text{A}$ ) de molécule BHBOX<sub>2</sub> et BHBT<sub>2</sub>.**

BHBOX <sub>2</sub>			
longueur de liaison ( $\text{\AA}$ )		Angle dièdre	
O1-O	2.6213	C1-C2-C3-O1	179.995
C2-C3	1.4558	O2-C5-C4-O1	179.997
C4-C5	1.4438	C6-O3-C7-C8	179.986
C6-O1	1.3506	C-C6-O3-C7	179.991

BHBT <sub>2</sub>			
-------------------	--	--	--

## Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène.

longueur de liaison (Å)		Angle dièdre	
O1-S1	2.77937	C1-C2-C3-S1	160.995
C2-C3	1.46401	S1-C4-C5-S2	160.840
C4-C5	1.44841	C6-O1-C7-C8	179.483
C6-O1	1.36647	C2-C6-O1-C7	179.546

Les paramètres géométriques optimisés révèlent des différences significatives influencées par la nature de l'hétéroatome présent dans la structure. La molécule BHBOX2, qui incorpore un atome d'oxygène, présente des longueurs de liaisons plus courtes (O1–O = 2.6213 Å ; C6–O1 = 1.3506 Å) par rapport à BHBT2, où l'atome de soufre remplace l'oxygène (O1–S1 = 2.7794 Å ; C6–O1 = 1.3665 Å). Ces différences s'expliquent par le rayon atomique plus élevé du soufre ainsi que par sa moindre électronégativité, ce qui conduit à des liaisons plus longues et potentiellement moins polarisées. De même, les liaisons C–C adjacentes à l'hétéroatome (C2–C3 et C4–C5) sont légèrement allongées dans BHBT2, traduisant un effet électronique de perturbation induit par la présence du soufre.

Concernant la géométrie conformationnelle, les angles dièdres dans BHBOX2 avoisinent les 180°, indiquant une structure globalement plane, favorable à une délocalisation  $\pi$  efficace sur tout le squelette conjugué. En revanche, BHBT2 présente des déviations angulaires notables (160.995° pour C1–C2–C3–S1 et 160.840° pour S1–C4–C5–S2), traduisant une torsion structurale plus marquée. Cette perte de planéité peut limiter la conjugaison électronique à travers la molécule, ce qui a des implications directes sur ses propriétés électroniques et optoélectroniques. Ainsi, du point de vue de la chimie théorique, BHBOX2 semble bénéficier d'une meilleure stabilisation par conjugaison et d'une rigidité conformationnelle accrue, tandis que BHBT2, bien que structurellement plus flexible, pourrait présenter une densité électronique plus localisée en raison de la rupture partielle de la planéité.

### III.3.2. Spectres Infra rouge :

Le spectroscopie IR du composé BHBOX2 a été enregistré dans la région 125-3250  $cm^{-1}$ . Les spectres IR calculés du BHBOX2 sont présentés dans la (**Figure III.1**). L'analyse des modes de vibration réalisée avec la fonctionnelle B3LYP montre qu'aucune fréquence négative n'a été détectée, ce qui confirme que la géométrie optimisée de la molécule correspond à un minimum d'énergie.

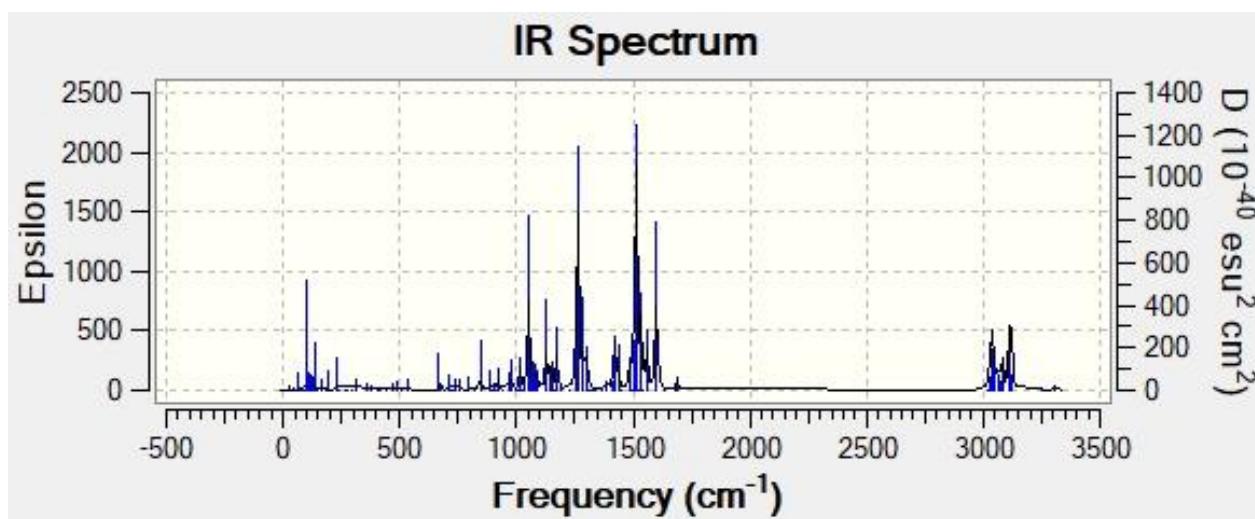


Figure III - 1 : Spectre IR calculé avec B3LYP/6-31G (d) de composé BHBOX2.

### III.3.3. Etude des orbitales moléculaires :

Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO jouent un rôle essentiel dans la réactivité chimique, car celle-ci dépend des interactions entre les orbitales moléculaires frontières : la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la plus basse vacante LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

L'écart énergétique entre les niveaux HOMO et LUMO, appelé  $E_{Gap}$ , constitue un paramètre clé. En effet, une faible valeur de cet écart est généralement le signe d'une bonne efficacité réactive. Il est défini par la relation suivante :

$$E_{Gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

Par définition, l'énergie HOMO est liée à la capacité de la molécule à donner des électrons. Une valeur élevée de  $E_{HOMO}$  favorise cette aptitude, en facilitant le transfert d'électrons vers des espèces accepteurs possédant des orbitales vacantes à faible énergie.

Inversement, l'énergie LUMO reflète l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de  $E_{LUMO}$  indique une forte propension à capter des électrons. [3]

L'analyse comparative des paramètres électroniques des deux molécules, BHBT2 et BHBOX2, présenté dans le **Tableau III.2**; révèle des différences notables en termes de réactivité et de comportement chimique. La molécule BHBT2 présente un niveau d'énergie HOMO de -4.74 eV, plus élevé que celui de BHBOX2 (-6.19 eV), indiquant une plus grande aptitude à donner des électrons. À l'inverse, le niveau LUMO de BHBT2 est de -1.68 eV,

## Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène.

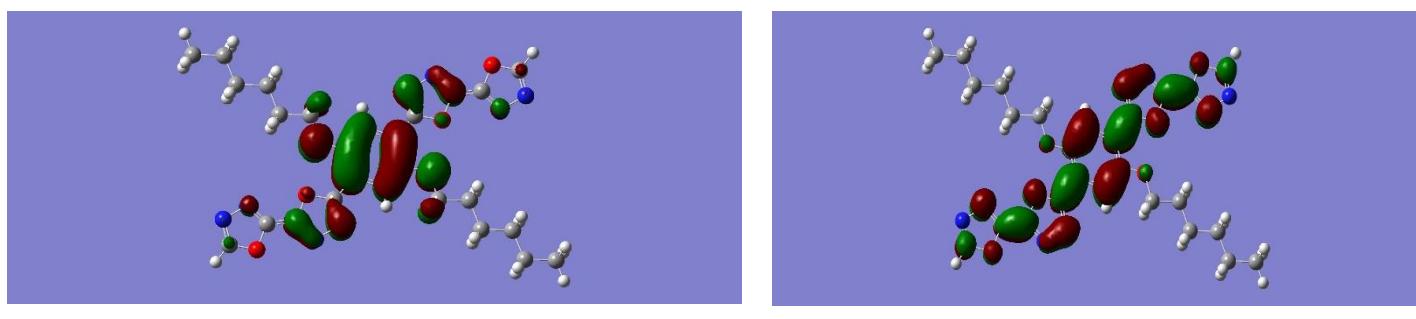
contre -2.76 eV pour BHBOX2, ce qui montre que BHBOX2 est plus apte à accepter des électrons, grâce à une orbital moléculaire vacante plus accessible.

Le potentiel chimique ( $\mu$ ) est également plus élevé pour BHBT2 (-3.21 eV) que pour BHBOX2 (-4.47 eV), ce qui traduit une réactivité chimique plus importante, mais aussi une moindre stabilité pour BHBT2. En termes de dureté chimique ( $\eta$ ), BHBOX2 est plus dure (1.71 eV) que BHBT2 (1.53 eV), ce qui confirme une plus grande stabilité et une réactivité chimique plus faible. Enfin, le paramètre d'électrophilie ( $\omega$ ) indique que BHBOX2 (5.84 eV) est beaucoup plus électrophile que BHBT2 (3.36 eV), ce qui suggère une plus forte capacité à capter des électrons lors d'interactions chimiques.

En résumé, BHBT2 se distingue par sa capacité donneuse d'électrons et sa réactivité élevée, tandis que BHBOX2 montre une meilleure aptitude à accepter des électrons, une stabilité accrue et un caractère électrophile plus prononcé.

**Tableau III - 2 : Les énergies des orbitales HOMO et LUMO et les indices de réactivité ( $\mu$ ,  $\eta$ ,  $\omega$ ) des molécules BHBOX2 et BHBT2.**

Diodes	HOMO	LUMO	$\mu$	$\eta$	$\omega$
BHBT <sub>2</sub>	-4.74	-1.68	-3.21	1.53	3.36
BHBOX <sub>2</sub>	-6.19	-2.76	-4.47	1.71	5.84



$$E_{HOMO} = -6.19 \text{ eV}$$

$$E_{LUMO} = -2.76 \text{ eV}$$

$$E_{Gap} = 3.43 \text{ eV.}$$

**Figure III - 2 : Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de BHBOX2 avec B3LYP.**

### III.3.3.1. Les indices de réactivité :

La réactivité d'une molécule peut être évaluée à partir des niveaux d'énergie HOMO (orbital occupé la plus haute) et LUMO (orbital vacante la plus basse). Trois indices clés sont calculés à partir de ces niveaux :

## **Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène.**

---

1. Dureté chimique ( $\eta$ ) :

$$\eta = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (1)$$

→ Plus  $\eta$  est faible, plus la molécule est réactive.

2. Potentiel chimique ( $\mu$ ) :

$$\mu = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{LUMO}} + \epsilon_{\text{HOMO}}) \quad (2)$$

→  $\mu$  indique la tendance d'une molécule à céder ou capter des électrons. Plus il est négatif, plus la molécule est stable.

3. Indice d'électrophilie ( $\omega$ ) :

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

→ Un  $\omega$  élevé montre une forte capacité à accepter des électrons.

Ces indices permettent de prédire si une molécule est plutôt électrophile ou nucléophile (**Tableau III.2**), et d'évaluer sa stabilité chimique et sa réactivité, à partir de données simples issues de la structure électronique.[4]

### **III.3.4. Etude des propriétés optique (UV-vis) :**

Dans le but d'évaluer la précision de différentes méthodes de calcul quantique pour la modélisation des propriétés optiques du composé BHBT2, une comparaison a été réalisée entre les données expérimentales et les résultats obtenus par deux approches théoriques : Cam-B3LYP et B3LYP. Le **tableau III.3** présente les longueurs d'onde d'absorption maximales ( $\lambda$ ), les facteurs d'oscillateur ( $f$ ) ainsi que les énergies de transition ( $\Delta E$ ) correspondant aux principales transitions électroniques du composé. Cette comparaison vise à identifier la méthode la plus fiable pour prédire le comportement photo-physique de BHBT2.

Pour la première transition, la méthode B3LYP prédit une longueur d'onde d'absorption maximale à 463 nm avec une énergie de transition de 2,67 eV, ce qui est en excellent accord avec la valeur expérimentale observée à 460 nm (2,69 eV). Le facteur d'oscillateur élevé (1,69) indique une transition très intense, ce qui suggère une forte absorption dans cette région du spectre. En revanche, la méthode Cam-B3LYP sous-estime cette transition avec une valeur de 401 nm (3,08 eV), bien que le facteur d'oscillateur reste élevé (1,79), ce qui confirme également une transition intense.

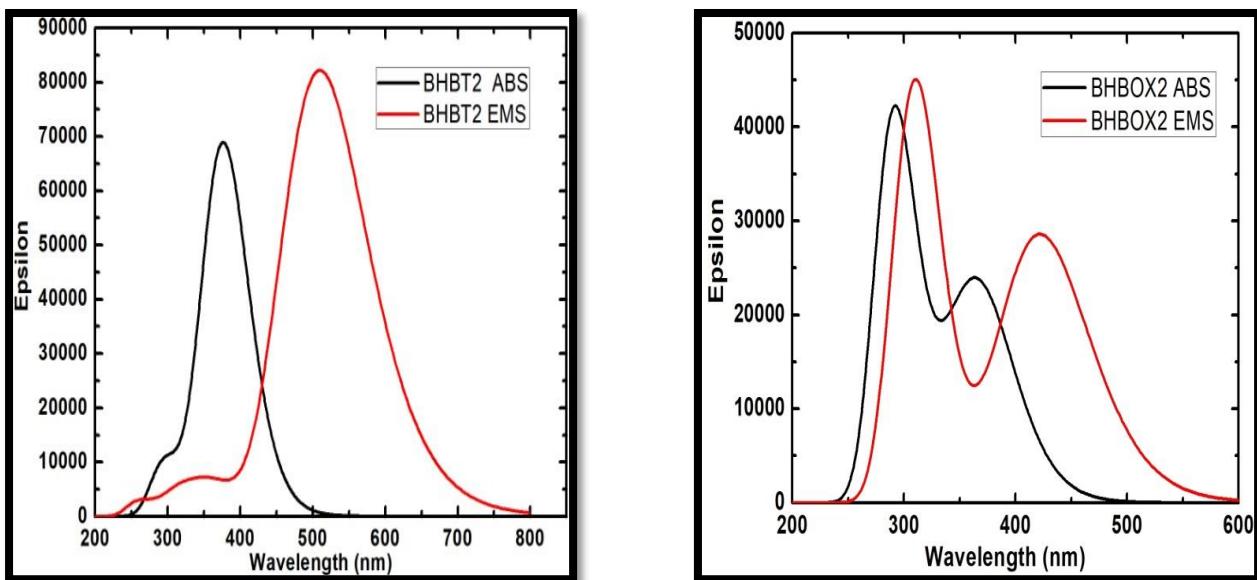
## **Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène.**

Concernant la deuxième transition, les longueurs d'onde prévues sont plus courtes, avec 348 nm pour B3LYP et 324 nm pour Cam-B3LYP, comparées à la valeur expérimentale de 344 nm. Ici encore, la méthode B3LYP montre une meilleure concordance. Les facteurs d'oscillateur pour cette transition sont très faibles (0,14 pour B3LYP et 0,01 pour Cam-B3LYP), indiquant que cette transition est faiblement probable et donc peu visible dans les spectres d'absorption.

En conclusion, la méthode B3LYP s'avère la plus précise pour modéliser le comportement optique du composé BHBT2, notamment pour la transition principale responsable de la fluorescence verte observée expérimentalement.

**Tableau III - 3 : Comparaison des maxima d'absorption calculés (nm), de l'oscillateur à différents niveaux avec la valeur de BHBT2 rapportée expérimentalement.**

<b>Method</b>	Cam-B3lyp	<b>B3lyp</b>	<b>exp</b>
<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	401	<b>463</b>	<b>460</b>
<b>f</b>	1.79	<b>1.69</b>	
<b><math>\Delta E</math>(eV)</b>	3.08	<b>2.67</b>	<b>2.69</b>
<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	324	<b>348</b>	
<b>f</b>	0.01	<b>0.14</b>	<b>344</b>
<b><math>\Delta E</math>(eV)</b>	3.81	<b>3.56</b>	



**Figure III - 3 : Représentation des spectres d'absorptions (en noir) et d'émission (en rouge) de composé modèle BHBOX2 et BHBT2.**

Le composé BHBT2 présente un maximum d'absorption autour de 370 nm, situé dans le proche UV, ce qui indique une meilleure délocalisation électronique et une plus grande conjugaison dans la molécule. Cette caractéristique se traduit également par un maximum d'émission situé à environ 520 nm, dans le vert du spectre visible. Le décalage de Stokes entre ces deux maxima est important (environ 150 nm), ce qui suggère des réarrangements électroniques internes ou une relaxation structurale significative après l'absorption de lumière. (Figure III.3)

À l'inverse, BHBOX2吸吸 principalement à une longueur d'onde plus courte, autour de 280 nm, dans l'ultraviolet, avec un second pic d'absorption plus faible vers 350 nm. Cette absorption plus énergétique traduit une conjugaison électronique moins étendue ou une structure plus rigide. L'émission de BHBOX2 se situe entre 400 et 450 nm, soit dans la région bleu-violet du spectre visible. Le décalage de Stokes est présent, mais moins marqué que pour BHBT2, ce qui indique une moindre réorganisation de la structure moléculaire après excitation. La forte intensité du pic d'absorption de BHBOX2 dans l'UV (coefficient d'extinction élevé) montre une bonne capacité à absorber la lumière, mais limite ses applications à des dispositifs utilisant une excitation UV.

Le BHBT2, avec sa forte fluorescence verte, son absorption dans le visible et son grand décalage de Stokes, est plus performant pour des applications en bio-imagerie et en

## Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène.

optoélectronique. BHBOX2, bien qu'ayant une absorption plus intense, est moins flexible et plus limité à des applications où l'excitation UV est possible.

**Tableau III - 4 : Transitions électronique du composé BHBOX2 en solution de  $\text{CH}(\text{Cl})_3$ : longueurs d'onde d'absorption ( $\lambda_{\text{max}}$ ), énergies associées (E) et facteurs d'oscillation (f).**

Diodes	Absorption $\lambda_{\text{max}}$ (nm)	CHCl <sub>3</sub>		
		$\lambda$	E	f
BHBOX <sub>2</sub>	H→L	ICT	422	2.937
	H-1→L	ICT	329	3.764

Le tableau III.3 met en évidence les caractéristiques des transitions électroniques du composé BHBOX2 en solution de CHCl<sub>3</sub>, en se concentrant sur deux principales excitations de type transfert de charge intramoléculaire (ICT). La première transition, entre les orbitales HOMO et LUMO, se produit à 422 nm, dans la région du visible, avec une énergie modérée de 2,937 eV. Le facteur d'oscillation associé (0,465) indique une transition moyennement intense, observable dans les spectres UV-Visible. La seconde transition, **H-1 → L** est plus énergétique (3,764 eV) et se manifeste à 329 nm, dans l'ultraviolet. Elle possède un facteur d'oscillation élevé (1,028), révélant une transition très intense et fortement permise.

Ces données traduisent une structure électronique bien organisée, favorisant des transitions efficaces entre les orbitales frontières. Le composé montre une capacité à absorber à la fois dans le UV et le visible, ce qui est caractéristique des molécules possédant une bonne conjugaison  $\pi$  et un potentiel pour des applications en fluorescence, détection optique ou matériaux fonctionnels. Le contraste entre l'intensité des deux transitions suggère également la possibilité de moduler son activité optique selon l'énergie d'excitation utilisée, ce qui est un atout en optoélectronique ou en imagerie.

### III.3.5. Etude topologique AIM :

La représentation de BCP est montrée dans la **Figure III.4** à une visualisation topologique issue de la théorie quantique des atomes dans les molécules QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) qui permet d'analyser en détail la distribution de la densité électronique au sein d'un système moléculaire. Cette représentation met en évidence les interactions interatomiques à travers l'identification de points critiques de la densité électronique (BCP), visibles ici sous forme de petits points orange situés entre les atomes. Deux types d'interactions non classiques sont d'un intérêt particulier dans la **Figure III.4** : les liaisons dihydrogène (H...H) et les liaisons ioniques entre atomes d'oxygène (O...O).

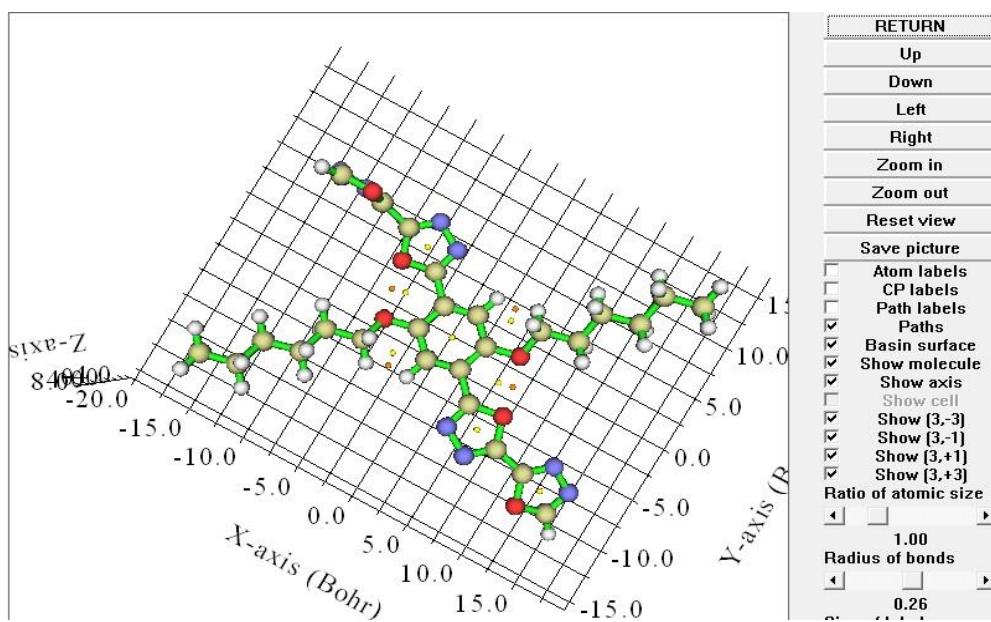
## **Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne.**

---

La liaison dihydrogène (H...H) est une interaction attractive peu commune, observée entre deux atomes d'hydrogène, souvent lorsqu'ils sont chacun reliés à des hétéroatomes electronégatifs tels que l'oxygène ou l'azote. Dans la **figure III.4**, la présence de points critiques de liaison entre deux atomes d'hydrogène, reliés par des chemins de liaison verts, indique l'existence probable d'une telle interaction. Cette liaison est typiquement caractérisée par une densité électronique faible mais non négligeable au point critique ( $\rho \approx 0.002$  a.u), suggérant une interaction attractive stabilisante. Bien que faible, cette liaison peut contribuer à la stabilité conformationnelle d'un complexe supramoléculaire ou influencer le repliement spatial d'une molécule.

D'un autre côté, la **figure III.4**, révèle également des interactions entre atomes d'oxygène (O...O), potentiellement de nature ionique. Ces liaisons peuvent se produire lorsqu'un atome d'oxygène porte une charge négative ( $O^-$ ) et l'autre une charge partiellement positive ( $O\delta^+$ ), souvent observées dans des systèmes protonés ou zwitterioniques. Dans le cadre de la QTAIM, une liaison ionique est détectée par un point critique de liaison entre les deux oxygènes, généralement accompagné d'une faible densité électronique ( $\rho < 0.01$  a.u) et d'un gradient positif de cette densité ( $\nabla^2\rho > 0$ ), traduisant une interaction essentiellement électrostatique. La présence de chemins de liaison reliant deux atomes d'oxygène dans la **figure III.4** soutient cette hypothèse.

En résumé, cette analyse topologique QTAIM met en lumière la présence d'interactions intermoléculaires atypiques telles que les liaisons dihydrogène et les liaisons ioniques entre atomes d'oxygène. Bien que souvent négligées, ces interactions jouent un rôle clé dans la stabilité structurale et la réactivité chimique des molécules complexes, et leur détection par QTAIM fournit une compréhension approfondie de la nature des liaisons.



**Figure III - 4 : Analyse topologique des interactions interatomiques de la molécule BHBOX2.**

### III.3.6. Synthèse du 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène [BHBOX2] :

L’objectif de cette synthèse a synthétisé un pentamère symétrique contenant deux unités terminales bioxadiazole sur un noyau central 2,5-dihexyloxybenzène.[5]

❖ 1<sup>er</sup> Étape Préparation du diacide :

- Partir de 1,4-dibromo-2,5-dihexyloxybenzène.
- Réaliser une lithiation (n-BuLi) suivie d’une carboxylation par le CO<sub>2</sub>.
- Obtenir le 1,4-bis(5-carboxy-aryl) -2,5-dihexyloxybenzène.

❖ 2<sup>ème</sup> Étape formation du diacylhydrazide :

- Dissoudre le diacide (1 mmol) dans 20 mL d’éthanol.
- Ajouter hydrazine monohydrate (2–3 mmol).
- Chauffer sous reflux pendant 4 à 6 h.
- Refroidir, filtrer le produit et le sécher.

❖ 3<sup>ème</sup> Étape cyclisation en oxadiazole :

- Dissoudre le diacylhydrazide dans 10 mL de POCl<sub>3</sub>.

## **Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne.**

---

- Réflux à 90 °C pendant 6–8 heures pour favoriser la déshydratation cyclique.
- Refroidir, verser dans de la glace et neutraliser avec du bicarbonate de sodium.
  - ❖ 4<sup>ème</sup> Étape extraction et purification :
- Extraire avec du dichlorométhane (3 fois).
- Laver les phases organiques, sécher avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, puis concentrer sous vide.
- Purifier par chromatographie sur colonne de silice (éluant : hexane/dichlorométhane).
- Recristalliser dans un mélange hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.
- ❖ Produit final :
  - Solide jaune à orange, nommé BHBOX2.
  - Composé pentaconjugué avec bonnes propriétés électroniques.

---

**Etude théorique de la structure électronique et les propriétés optique de 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzéne.**

---

**Référence bibliographique :**

- [1] Khan, M. A., Mahmood, A., Hussain, S., Iqbal, J., Yaseen, M., Asiri, A. M., & Akhtar, W. Recent advancements in 1,3,4-oxadiazole-based organic compounds in optoelectronics: Synthesis, properties, and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 9, 1113–1150 (2021). <https://doi.org/10.1039/D0TC04282K>
- [2] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., ... Fox, D. J. Gaussian 09, Revision A.1. Gaussian Inc., Wallingford CT, USA. (2009).
- [3] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, (1993). 98, 5648–5652.
- [4] Alstybeeva, A. L., Levin, S. Z., & Dorokhov, A. P. 3rd European Symposium on Corrosion Inhibitors. *Annali dell'Università di Ferrara*, Italy. (1971).
- [5] Al-Omary, F. A. M., Al-Shehri, M. M., Al-Motlak, A. M., Al-Tamimi, S. A., El-Shahawy, A. S., & Soliman, A. A Spectroscopic investigations, NBO, HOMO–LUMO, NLO analysis and molecular docking of 5-(adamantan-1-yl)-3-anilinomethyl-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole-2-thione, a potential bioactive agent. *Journal of Molecular Structure*, (2015). 1096, 1–14.
- [6] Organic Chemistry Portal. (n.d.). Synthesis of 1,3,4-oxadiazoles. Retrieved from <https://www.organic-chemistry.org/synthesis/heterocycles/1%2C3%2C4-oxadiazoles.shtml>

## Conclusion générale :

Ce travail a permis d'explorer en profondeur les propriétés électroniques et optiques d'un composé organique de type 1,4-bis(2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) -5-yl) -2,5-dihexyloxybenzène ( $\text{BHBOX}_2$ ), à travers une approche théorique combinant les méthodes DFT et TD-DFT. L'objectif principal de cette étude était de proposer une alternative structurale au composé  $\text{BHBT}_2$ , en remplaçant les unités thiophènes par des oxadiazoles, afin d'améliorer la planéité, la stabilité chimique et les performances optoélectroniques.

Le calcul de géométrie optimisée montre que le composé de base 1,3,4-oxadiazole donne l'augmentation de la coplanarité de la structure indique de bonne stabilité que celle le composé de base thiophène.

L'analyse topologique (AIM) donne des liaisons qui ne sont pas démontrées par l'étude expérimentale comme la liaison dihydrogène (H....H) et la liaison ionique entre atomes d'oxygène (O $\cdots$ O) qui permet d'augmenter la stabilité de structure.

Les indices de réactivité trouvent que le composé de type 1,3,4-oxadiazole plus électrophile que celle le composé de base thiophène.

TD-DFT révélé que  $\text{BHBT}_2$  est montrée la fluorescence verte et grand décalage de Stokes par contre  $\text{BHBOX}_2$  est donnée la fluorescence bleue.

**Annexe 1 :**  
**Logiciel de chimie**  
**Quantique**  
**GAUSSIAN**

## I.Gaussian :

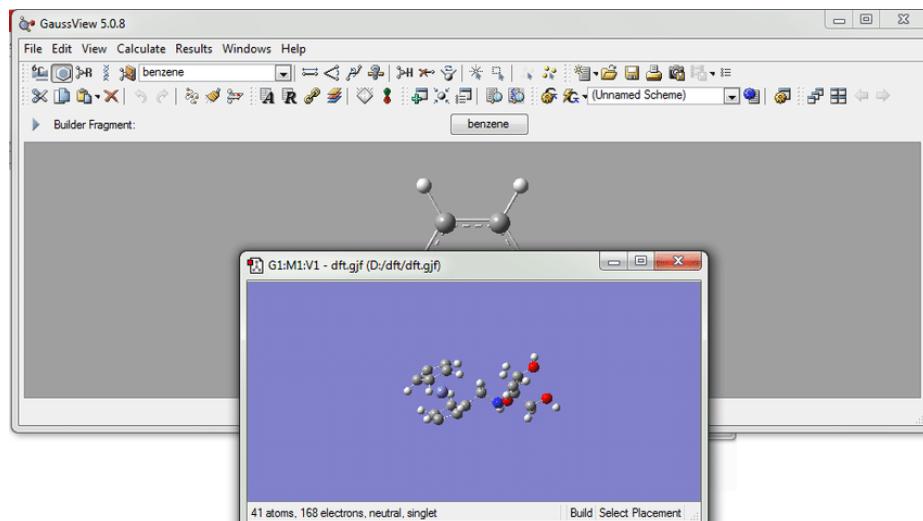
GAUSSIAN est un logiciel de chimie numérique, créé à l'origine par John Pople et sorti en 1970 (Gaussian 70) [1]. Il a été depuis sans cesse mis à jour [2,3]. Le nom vient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. Ceci a facilité le développement de la chimie numérique, en particulier les méthodes ab initio comme Hartree-Fock. Les droits de Gaussian étaient initialement détenus par l'université Carnegie-Mellon, et plus tard Gaussian, Inc. Gaussian est rapidement devenu un programme de structure électronique très populaire et largement utilisé. [4] Les sorties majeures de Gaussian vont de Gaussian70 au Gaussian09 et actuellement la nouvelle version la plus développée est Gaussian 16. [5] Ce logiciel est utilisé pour étudier les molécules et les réactions dans une large gamme de conditions, incluant à la fois les espèces stables et les composés difficiles ou impossibles à observer expérimentalement (intermédiaires à courte durée de vie ou des états de transition), ainsi que l'étude de la réactivité et l'effet du solvant (constante d'équilibre, etc.) ainsi que la prédiction des spectres IR et Raman et autres. Gaussian peut utiliser plusieurs méthodes de calculs tels que les méthodes semi-empiriques (AMI, PM3,...), les méthodes ab initio (HartreeFock) et celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT avec différentes bases et fonctionnelles [4].

### II.1. GAUSSIAN 09 :

Les chimistes, ingénieurs chimistes, biochimistes ou physiciens, et bien d'autres ont opté pour GAUSSIAN 09 mondialement reconnu pour ses capacités de premier plan pour la modélisation électronique de structure chimique. Disponible pour la majorité des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux...), GAUSSIAN 09 nous permet de repousser les limites des calculs sans autres frontières que nos ressources informatiques. Basé sur les lois premières de la mécanique quantique, GAUSSIAN, généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique, permet de pronostiquer des énergies, structures moléculaires et fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs autres propriétés chimiques. I

Des Molécules et réactions sont étudiées dans une gamme étendue de conditions non seulement pour des espèces stables, ou des composés complexes mais également pour des composés impossibles à observer expérimentalement, comme des intermédiaires éphémères ou des états de transition. Par ailleurs, GAUSSIAN vous permet de modéliser :

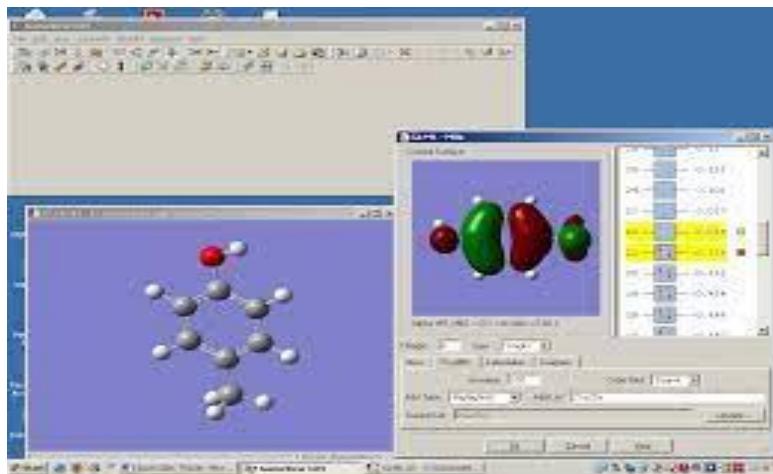
- La réactivité et des spectres de grosses molécules (plus particulièrement avec la méthode ONIOM).
- Les propriétés magnétiques (déplacement chimiques, constantes de couplage RMN, ...)
- Les rotations optiques de molécules chirales.
- Les spectres de vibrations et les couplages vibration/rotation.
- Les spectres RAMAN



## II.2. Gauss View :

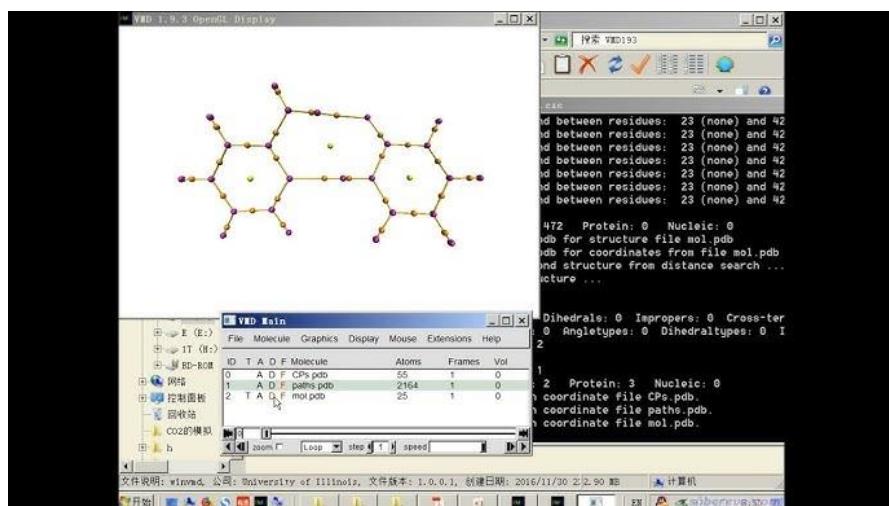
C'est l'interface graphique la plus avancée et puissante disponible pour GAUSSIAN. Avec Gauss View, on peut importer ou construire les structures moléculaires qui nous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et contrôler les calculs de GAUSSIAN. On peut évidemment récupérer et afficher les résultats, le tout sans jamais quitter l'application. La version Gauss View 5 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail, avec les grands systèmes d'intérêt chimique, pratiques et simples. Il fournit également un

soutien complet pour toutes les nouvelles méthodes et fonctions de modélisation de Gaussian [5].



### III. Multiwfn-3,7 :

Multiwfn 3.7 (Multifunctional Wavefunction Analyzer) est un logiciel open-source de chimie théorique conçu pour analyser les fonctions d'onde électroniques et les densités dérivées des calculs quantiques. Développé par Tian Lu, ce programme permet d'extraire et de visualiser une grande variété de propriétés moléculaires issues de fichiers générés par des logiciels comme Gaussian, ORCA, ou NWChem. Il supporte des analyses avancées telles que l'étude de la densité électronique, l'analyse QTAIM, la fonction de localisation électronique (ELF), les interactions non-covalentes (NCI), ainsi que les spectres UV-Vis ou électrostatiques (ESP). La version 3.7 introduit des améliorations de compatibilité, de performance et de visualisation par rapport aux versions précédentes [6].



## **Référence Bibliographique:**

- [1] W. J. Hehre, W. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton and J. A. Pople, Gaussian 70,
- [2] David Young. Computational Chemistry, Wiley-Interscience. Appendix A.2.4. p 336, Gaussian, 2001
- [3] Sir John A. Pople, Journal of Computational Chemistry, WileyInterscience, vol. 25 n° 9, 2004.
- [4] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, Nega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, revision E.01: Gaussian, Inc. Wallingford, CT. 2004, <http://www.gaussian.com>
- [5] <https://gaussian.com/gaussian16/>
- [6] Lu, T., & Chen, F. (2012). *Multiwfns: A multifunctional wavefunction analyzer*. Journal of Computational Chemistry, 33(5), 580–592. <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>