

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**Université Saad Dahleb de BLIDA 1**

**Faculté des Sciences**

**Département Chimie**



**MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME  
MASTER ACADEMIQUE**

**Spécialité : Chimie analytique**

**Thème : Etude DFT et TD-DFT du composé  
acridine /sulfone**

**Présenté par :**

- **Khellouf abir**
- **Nouah mohammed**
- **Chergui zouhir**

**Soutenu le 30/06 / 2024 devant le jury suivant :**

<b>M<sup>me</sup>.CHETOUAN.S</b>	<b>MAA</b>	<b>(USDB)</b>	<b>Présidente</b>
<b>M<sup>me</sup>. BEKHBEKH.S</b>	<b>MCB</b>	<b>(USDB)</b>	<b>Promotrice</b>
<b>M<sup>me</sup>. ATI.F</b>	<b>MAA</b>	<b>(USDB)</b>	<b>Examinatrice</b>

**Année Universitaire : 2023/2024**



## Remerciement

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherches programmes avancés de université blida 1 et laboratoire de chimie des matériaux de l'université batna sous la direction de Madame BEKHBEKH Souhila..

Nous remercions notre promotrice Dr. **Bakhbakh.S**, pour l'honneur qu'elle nous a fait en dirigeant ce travail, nous la remercions infiniment pour sa grande patience, ses encouragements, son aide, durant la réalisation du présent travail. Pour ses conseils, l'extrême gentillesse et la grande disponibilité qu'elle a toujours faite preuve. Nous sommes extrêmement fiers d'avoir travaillé avec elle.

Je tiens à remercier les membres du jury :





A Madame **CHETOUANE.S**, nous adressons nos remerciements les plus sincères pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider ce jury.

Nos vifs remerciements sont adressés à madame **ATI.F** d'avoir accepté de juger ce travail.

Nos très spéciaux remerciements reviennent à la famille et les amis(e) pour leurs encouragements et leur compréhension

Enfin nous adressons nos sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A vous tous, un grand Merci.



# Dédicace

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

A la source de la tendresse, ma mère pour l'affection et l'amour qui m'ont donné le courage et la force dans les moments les plus difficiles.

A mon père, qui ma appris que la patience est le Secret du succès, pour son soutien moral et ses conseils les plus précieux qui m'ont servi dans ma vie et son encouragement sans limite.

A ma chers(e) frère et sœur "iyad et lidia" qui est toujours à côté de moi dans les rires comme dans les larmes.

A ma chère grand-mère Aouda, que dieu lui donne une longue vie.

A mes cousins et cousines : rym, lina, rita, ibtihal, rawan, mohamed, ramy, rayane, louai.

A mes chères amies : houria ,maissa, abir.

A ma promotrice Dr.bakbakh.s.

A mes chers trinôme :mohammed et zohir .

Je suis très heureuse de ces années que j'ai passé avec vous des liens créés et de nouvelles amitiés, ainsi que pour tous les moments passés ensemble et ceux encore à venir

A tout ceux qui me connaît de prés ou de loin et qui ont une place dans mon cœur. A tous ceux qui m'ont consacré du temps, patience et conseils surtout dans le moment difficile.

**ABIR**

# Dédicace

*Je dédie ce mémoire :*

*Spécialement A mes très chères parentes*

*A tous les Membres de ma famille« **Nouah** ». En leur souhaitant une  
longue vie pleine de réussite, de santé et de bonheur.*

*A mon très chers trinôme : **Abir Et Zohir.***

*A mon ami : **Amine.***

**Mohammed.**

*Je dédie ce mémoire :*

*Spécialement A mes très chères parentes*

*A tous les Membres de ma famille« **Chergui** ». En leur souhaitant une  
longue vie pleine de réussite, de santé et de bonheur.*

*A mon très chers trinôme : **Abir Et Mohammed.***

**Zohir.**

## Résumé

Nous avons présenté dans ce travail une l'explication des effets du solvant polaire et apolaire sur les propriétés optiques, structurales et électroniques par la méthode DFT et TD-DFT du composé de bis (3-(9,9-diméthyl-9,10-dihydroacridine)phényl)sulfone avec la sélection du programme Gaussian9 et l'utilisation de les fonctions d'échange et de liaison B3LYP et CAM-B3LYP basée sur 6-31G(d) dans les solvants différents de polarité de modèle **CPCM**.

Les résultats DFT montrent que, l'optimisation de la géométrie et le calcul de fréquence montrent un très bon accord entre les résultats calculés et les données expérimentales par B3LYP fonctionnel dans le toluène.

Le composé présente plus de réactivité dans le solvant hexane comparable au solvant toluène. En revanche, l'effet des solvants THF et DCM sur l'absorption sont insignifiant et l'effet du solvant sur l'absorption est observé dans le solvant hexane (effet hypochrome) mais dans le solvant DCE (effet hyperchrome).

De plus, l'analyse des orbitales frontières a montré que la molécule a un caractère nucléophile situé sur l'acridine et un caractère électrophile situé sur la sulfone qui permet le transfert de charge de la transition HOMO→LUMO.

Les résultats TD-DFT/B3LYP/Toluène et TD-DFT/B3LYP/Hexane ont montré que la bande d'émission est située à 500 nm et 488 nm respectivement attribuée aux transitions de type  $\pi$ - $\pi^*$  indique que dans hexane il y a un bon accord entre les résultats calculés et les données expérimentales, nous pouvons donc dire que le solvant hexane présente des propriétés de luminescence très prometteuses et peut être utilisé comme un bon solvant pour le transfert de charge et peut être proposé aux expérimentateurs.

**Mots clés : Luminescence, DFT, TD-DFT, sulfone, acridine, mSOAD, B3LYP, CAM-B3LYP**

## Abstract

In this work, we present a DFT and TD-DFT explanation of the effects of polar and apolar solvent on the optical, structural and electronic properties of the bis(3-(9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine)phenyl)sulfone compound, with the selection of the Gaussian9 program and the use of the exchange and bonding functions B3LYP and CAM-B3LYP based on 6-31G(d) in solvents of different CPCM model polarity.

DFT results show that geometry optimization and frequency calculation show very good agreement between calculated results and experimental data by B3LYP functional in toluene.

The compound shows greater reactivity in the solvent hexane than in the solvent toluene. On the other hand, the effect of the solvents THF and DCM on absorption is insignificant, and the effect of the solvent on absorption is observed in the solvent hexane (hypochromic effect) but in the solvent DCE (hyperchromic effect).

In addition, frontier orbital analysis showed that the molecule has a nucleophilic character located on the acridine and an electrophilic character located on the sulfone which enables charge transfer of the HOMO→LUMO transition.

The results TD-DFT/B3LYP/Toluene and TD-DFT/B3LYP/Hexane showed that the emission band located at 500 nm and 488 nm respectively attributed to  $\pi$ - $\pi^*$  type transitions indicates that in hexane there is good agreement between calculated results and experimental data, we can therefore say that the solvent hexane shows very promising luminescence properties and can be used as a good solvent for charge transfer and can be proposed to experimentalists.

**Keywords :** Luminescent, DFT, TD-DFT, sulfone, acridine, mSOAD, B3LYP,CAM-B3LYP

## المخلص

في هذا العمل قدمنا شرحاً لتأثيرات المذيب القطبي وغير القطبي على الخواص البصرية والهيكلية والإلكترونية بواسطة طريقة DFT و TD-DFT لمركب ثنائي (3-9،9،10-ثنائي ميثيل 9،9،10-ثنائي هيدرو أكرديين) فينيل) السلفون مع اختيار برنامج Gaussian9 واستخدام دوال التبادل والترابط B3LYP و CAM-B3LYP على أساس 31-6 G(d) في مذيبات ذات قطبية نموذجية مختلفة من CPCM .

تُظهر نتائج DFT أن التحسين الهندسي وحساب التردد يُظهران توافقاً جيداً جداً بين النتائج المحسوبة والبيانات التجريبية بواسطة الدالة B3LYP في التولوين.

يُظهر المركب تفاعلية أكبر في الهكسان المذيب منه في التولوين المذيب. من ناحية أخرى، كان تأثير المذيبين THF و DCM على الامتصاص ضئيلاً ولوحظ تأثير المذيب على الامتصاص في المذيب الهكسان (تأثير ناقص اللون) ولكن في المذيب DCE (تأثير مفرط اللون) .

وبالإضافة إلى ذلك، أظهر تحليل المدارات الأمامية أن الجزيء له طابع نيوكليوفيلي يقع على الأكرديين وطابع محب للكهرباء يقع على السولفون الذي يسمح بنقل الشحنة في انتقال HOMO → LUMO.

وأظهرت نتائج TD-DFT/B3LYP/Toluene و TD-DFT/B3LYP/Hexane أن نطاق الانبعاث يقع عند 500 نانومتر و 488 نانومتر على التوالي ويعزى إلى انتقالات من النوع  $\pi-\pi^*$  مما يشير إلى أنه في الهكسان يوجد اتفاق جيد بين النتائج المحسوبة والبيانات التجريبية، وبالتالي يمكننا القول أن الهكسان المذيب يظهر خصائص تألؤ واعدة للغاية ويمكن استخدامه كمذيب جيد لنقل الشحنة ويمكن اقتراحه على التجريبيين.

**الكلمات المفتاحية:** الاضاءة، TD-DFT، DFT، سولفون، اكرديين، B3LYP، CAM-B3LYP، mSOAD

## Liste des figures

N°	Titre de figure	Page
<b>Figure I.1</b>	<b>Transition électroniques.</b>	<b>15</b>
<b>Figure II.1</b>	<b>Structure d'une diode électroluminescente organique.</b>	<b>19</b>
<b>Figure II .2</b>	<b>Structure d'une diode monocouche.</b>	<b>20</b>
<b>Figure II.3</b>	<b>Structure à couche simple.</b>	<b>21</b>
<b>Figure II.4</b>	<b>Structure double couche.</b>	<b>21</b>
<b>Figure II.5</b>	<b>Schéma du principe de fonctionnement des OLEDs</b>	<b>22</b>
<b>Figure II .6</b>	<b>Spectre UV-visible et fluorescence expérimentale de composé mSOAD</b>	<b>25</b>
<b>Figure II .7</b>	<b>Diagramme de Jablonski</b>	<b>26</b>
<b>Figure II .8</b>	<b>Définition de stokes shift</b>	<b>27</b>
<b>Figure II .9</b>	<b>Exemples de déplacements solvatochromiques positifs et négatifs</b>	<b>28</b>
<b>Figure III.1</b>	<b>Spectre IR calculé avec B3LYP/6-31G(d) de composé mSOAD.</b>	<b>31</b>
<b>Figure III.2</b>	<b>Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (A) et (B) de mSOAD Obtenue avec B3LYP dans toluène</b>	<b>33</b>
<b>Figure III.3</b>	<b>Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de mSOAD Obtenue avec B3LYP dans hexane.</b>	<b>34</b>
<b>Figure III.4</b>	<b>Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de mSOAD Obtenue avec CAM-B3LYP dans hexane.</b>	<b>34</b>
<b>Figure III.5</b>	<b>Spectres d'absorptions calculés de composé mSAOAD dans deux fonctionnelle.</b>	<b>38</b>
<b>Figure.III.6</b>	<b>Spectres de fluorescence calculés de composé dans toluène et hexane. Spectres d'excitation (rouge) Spectres d'émission (noir)</b>	<b>39</b>
<b>Figure III.7</b>	<b>représentation des orbitales moléculaires pour l'émission de composé mSOAD par la méthode TD-DFT.</b>	<b>40</b>
<b>Figure III.8</b>	<b>Spectres UV-Vis théoriques du composé étudié dans différent milieu</b>	<b>41</b>



## Liste des tableaux

N°	Titre du tableau	Page
Tableau II.1.	<b>Données expérimentales de fluorescence pour mSOAD dans toluène.</b>	<b>28</b>
Tableau. III.1	<b>Paramètres des angles dièdres calculés par B3LYP de composé mSOAD.</b>	<b>30</b>
Tableau III.2	<b>Les paramètres géométriques calculés et expérimentaux de composé mSOAD</b>	<b>30</b>
Tableau III.3	<b>Les énergies des orbitales HOMO et LUMO par la fonctionnelle B3LYP et CAM-B3LYP de composée mSOAD</b>	<b>32</b>
Tableau III.4	<b>Les descripteurs globaux de réactivité chimique de molécule étudiée.</b>	<b>35</b>
Tableau III.5	<b>Moment dipolaire et les temps de calculs de composé.</b>	<b>36</b>
Tableau III.6.	<b>Comparaison des maxima d'absorption calculés (<math>\lambda_{max}^{abs} = nm</math>), de l'oscillateur (<math>f</math>) à différents niveaux avec la valeur de mSOAD rapportée expérimentalement</b>	<b>37</b>
Tableau.III.7.	<b>Données expérimentales et calculées de fluorescence pour mSOAD dans toluène et hexane.</b>	<b>39</b>
Tableau III.8	<b>Les énergies d'excitation, les forces d'oscillateur, les longueurs d'ondes et la nature des états excités de composé.</b>	<b>42</b>

## Liste des schémas

### CHAPITRE II :

Schéma II.1 : synthèse de mSOAD.....24

Schéma II.2 : Structure moléculaires du composé et mSOAD.....24

### CHAPITRE III :

Schéma III.1 : la géométrie optimise de composé mSOAD.....29

Schéma III.2 : la structure de mSOAD entr plan de  $93^\circ$  et  $96^\circ$ .....30

## Liste des abréviations

AM1	Austin Model 1
B3LYP	Becke 3-parameters Lee-Yang-Parr
CAM-B3LYP	Coulombic -Attenuating-B3LYP.
CNDO/2	Complete Neglecting of Differential Overlap/Version 2
CPMC	Conductor-like Polarizable Continuum Model
DCM	Dichlométhane
DCE	Dichloéthane
DFT	Density Functional Theory
ETL	Electron transport layer
ITO	Indium tin oxide
GGA	Generalized Gradient Approximation
HF	Hartree Fock.
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital.
HTL	Hole transport layer
INDO	Intermediate Neglecting of Differential Overlap
IR	Infra red.
LC	Ligand center
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation.
LLCT	Ligand to Ligand Charge Transfer.
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer.
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital.
MINDO/3	Modified INDO, version 3
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap)
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
OLED	Organic Light-Emitting Diode
OMF	Orbitales moléculaires frontières.
RPE	Résonance paramagnétique électronique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire

PM3	Parametric Method 3
PM6	Parametric Method 6
THF	Tétrahydrofurane
TD-DFT	Time dependent-DFT.
UV-VIS	Ultra-violet visi



# Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Abstract	
الملخص	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des schémas	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
<b>CHAPITRE I : METHODES DES CALCULS EN CHIMIE QUANTIQUE</b>	
I.1.Introduction :	3
I.2. Equation de Schrödinger	3
I.3. Approximation LCAO	4
I.4. Les méthodes semi-empiriques	5
I.4.1- Méthode CNDO/2 (complete Neglecting of Differential Overlap/Version 2)	5
I.4.2- Méthode INDO (Intermediate Neglecting of Differential Overlap)	5
I.4.3- Méthode NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap)	5
I.4.4-Méthode MINDO/3(Modified INDO, version 3)	5
I.4.5-Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap)	5
I.4. 6-Méthode AM1 (Austin Model 1)	5
I.4..7 semi empirique PM3 et PM6	5
I.5.La méthode Hartree-Fock et post Hartree-Fock	6
I.6.Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT	6
I.6-1.principe	6
I.7. Fonctionnelles approchées	7
I.7.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn	8
I.7.1.a.Premier théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.7.1.b.Deuxieme théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.8. Fonctionnelles hybrides	9
I.8.1.La Fonctionnelles CAM-B3LYP	10
I.8. 2-La Fonctionnelles B3LYP	10

<b>I.9. Signification de quelques bases utilisées dans les calculs</b>	<b>11</b>
<b>I.9.1. Base 6-31G et 6-311G</b>	<b>11</b>
<b>I.10. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT)</b>	<b>11</b>
<b>I.11. Application des méthodes de chimie quantique</b>	<b>12</b>
<b>I.11.1. Optimisation de la géométrie</b>	<b>12</b>
<b>I.11.2. Principe de la théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF)</b>	<b>12</b>
<b>I.11.3. Calcul du moment dipolaire et de la polarisabilité</b>	<b>13</b>
<b>I.11.4. Calcul de Fréquence</b>	<b>13</b>
<b>I.11.5. calcul spectres UV-Visible</b>	<b>14</b>
<b>I.12. Principe de la DFT conceptuelle</b>	<b>16</b>
<b>I.12.1 .Le potentiel chimique électronique <math>\mu</math> et l'Indice d'électronégativité <math>\chi</math></b>	<b>16</b>
<b>I.12.2 La Dureté chimique <math>\eta</math> et la Mollesse globale S</b>	<b>17</b>

#### Références bibliographiques

### CHAPITRE II : CONNAISSANCE GENERAL SUR OLED ET RAPPEL

#### BIBLIOGRAPHIQUE DE COMPOSE mSOAD

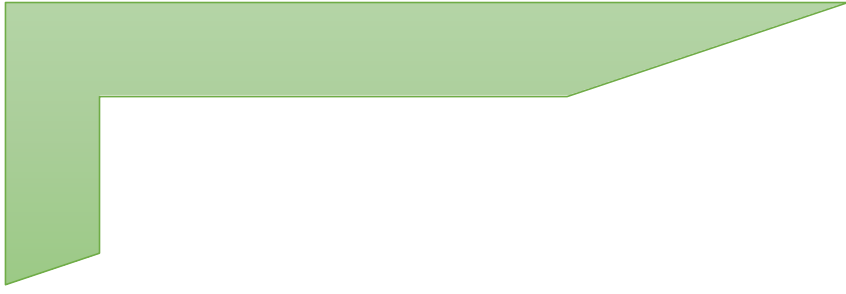
<b>II.1. Introduction</b>	<b>19</b>
<b>II.2. la structure d'une diode électroluminescente organique</b>	<b>19</b>
<b>II.2.1 Structure d'une diode monocouche</b>	<b>20</b>
<b>II.2.2. Structure bicouche</b>	<b>21</b>
<b>II.3. Principe de fonctionnement des OLED</b>	<b>21</b>
<b>II.3.1. Injection des charges</b>	<b>22</b>
<b>II.3.2. Transport des électrons</b>	<b>22</b>
<b>II.3.3. Transport des trous</b>	<b>23</b>
<b>II.3.4. Recombinaison</b>	<b>23</b>
<b>II.4. Des applications en pleine évolution</b>	<b>23</b>
<b>II.5. Synthèse sur la molécule acridine /sulfone (mSOAD)</b>	<b>24</b>
<b>II.6. les technique expérimentale Caractérisation structural de composé synthétise</b>	<b>24</b>
<b>II.6.1. Spectroscopie Infrarouge :</b>	<b>24</b>
<b>II.6.2. Spectroscopie UV-Vis :</b>	<b>25</b>
<b>II.3.3. La spectroscopie de fluorescence :</b>	<b>25</b>

#### Référence Bibliographique

**CHAPITRE III : Études théoriques de la structure électronique et les propriétés Optiques de bis (3-(9,9-diméthyl-9,10- dihydroacridine)phényl)sulfone.**

<b>III. 1.Introduction :</b>	<b>29</b>
<b>III.2. Méthode de calcul :</b>	<b>29</b>
<b>III.3.Résulta et discussion :</b>	<b>29</b>
<b>III.3.1.Optimisation la géométrie</b>	<b>29</b>
<b>III.3.2.Spectres Infra rouge</b>	<b>31</b>
<b>III.3.3.Etude des orbitales moléculaires :</b>	<b>31</b>
<b>III.3.3.1 Les indice de réactivité :</b>	<b>35</b>
<b>III.3.3.2. Moment dipolaire :</b>	<b>36</b>
<b>III.3.4. Etude des propriétés optiques (UV-vis) :</b>	<b>37</b>
<b>III.3.5. III.3.1.Etude de la fluorescence</b>	<b>39</b>
<b>III.4. Effet de solvant</b>	<b>41</b>
<b>III.4.1. Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible</b>	<b>42</b>
<b>Références Bibliographiques</b>	
<b>Conclusion général</b>	<b>44</b>
<b>ANNEX</b>	<b>45</b>





# Introduction générale



# Introduction générale

Les diodes électroluminescentes organiques (Organic Light Emitting Diod) 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].

Les premiers travaux sur l'électroluminescence organique ont démarré avec la recherche de M.pope en 1963[2].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. [3]

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 utilisés telle que les méthodes DFT et TD-DFT (méthodes haute précision) sont disponibles sur le programme Gaussian et est rapidement devenu un programme de calcul de structure électronique très populaire et largement utilisé

Notre apport 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 des effets du solvant sur les propriétés optiques et électronique de diode étudiée.

Les résultats attendus consistent en une amélioration des propriétés optiques des diodes électroluminescentes organiques étudiées.

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 généralité sur OLED et un rappel bibliographique sur la molécule étudiée ( mSOAD) .

Le troisième et le dernier chapitre est consacré l'étude théorique aux moyens de la DFT et TD-DFT sur composée synthétisé par jieLi et son équipe[4].

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

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Thèse doctorat BEKHBEKH Souhila , « Etude théorique des molécules organiques utilisées dans les diodes à effets électroluminescents » univ constantine 1 2018.

[2] Thèse doctorat Abdelmalek AINSEBAA « Diodes électroluminescentes hybrides organiques inorganiques : Mécanismes aux interfaces, courant et lumière » DE L'UNIVERSITE PARIS 7.2010.

[3] Thèse doctorat, halouan walid. « Étude théorique des molécules organique a base TTF» Université laarbi tebessi tebessa, 2017.

[4]Article .jieLi & kunpeng Guo « Dérivé d'acridine/sulfone en zig-zag avec émission induite par agrégation et fluorescence retardée activée thermiquement en phase amorphe pour des diodes électroluminescentes organiques bleues non dopées à haute efficacité » 2018 DOI : 10.1002/adom.201701256.



# **CHPITRE I**

**Méthodes de calcul**

**en**

**chimie quantique**



## I.1. Introduction :

La chimie théorique est un domaine de la chimie qui utilise des méthodes mathématique et informatique pour modéliser et prédire les comportements des systèmes chimique. Les méthodes de calculs en chimie théoriques utilisées pour l'obtention de modèles permettant de comprendre et de prédire la structure, les propriétés physico-chimiques et les interactions moléculaires sont connues sous le nom de «Modélisation Moléculaire». [1]

## I.2. Equation de Schrödinger :

La connaissance que l'on peut avoir d'un système formé d'un ensemble de particules est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système. La fonction d'onde d'un système composé de N atomes et de n électrons est déterminée à partir de l'équation indépendante du temps de Schrödinger suivante [2] :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Eq1}$$

Où  $E$  est l'énergie du système et  $\hat{H}$  est l'opérateur correspondant : l'hamiltonien du système.  $\Psi$  est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux, et des électrons et contient toute l'information du système. Les valeurs propres de  $\hat{H}$  sont les valeurs observables de cette énergie et les fonctions d'onde correspondantes sont les fonctions propres associées. . Les propriétés moléculaires qui peuvent être calculées par la résolution de l'équation de Schrödinger sont la géométrie moléculaire, et donc les stabilités relatives, les spectres de vibrations, les moments dipolaires et quadripolaires, les spectres électroniques et aussi des fonctions descriptives de la réactivité, telles que les charges atomiques et les fonctions de Fukui. Toute fois, la précision avec laquelle on peut espérer calculer ces quantités est très variable en fonction de la nature de ces propriétés. Cette équation ne peut en effet pas être résolue de manière exacte pour les systèmes moléculaires, et l'on doit donc effectuer un certain nombre d'approximations. Pour un système traité comme étant composé de charges ponctuelles (n électrons et N noyaux), sans traitement relativiste, l'hamiltonien pour un système à couches fermées est donné par :

$$\hat{H} = -\sum_{k=1}^{2n} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_k}^2 - \sum_{A=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{l>k}^{2n} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Eq 2}$$

$\hat{H}$  est la constante de Planck  $\hbar$  divisé par  $2\pi$ ,  $m_e$  est la masse de l'électron,  $e$  est la charge de l'électron,  $M_A$  la masse du noyau  $A$ ,  $r_{kA}$  est la distance entre l'électron  $k$  et le noyau  $A$ ,  $R_{AB}$  est

la distance entre les noyaux de l'atome **A** et de l'atome **B** dont les charges nucléaires sont respectivement  $Z_A$  et  $Z_B$ .  $\nabla_k^2$  est le laplacien du  $k^{ieme}$  électron défini de la manière suivante :

$$\nabla_k^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \quad \text{Eq 3}$$

Ce hamiltonien ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des champs extérieurs au système (par exemple RPE) ou entre les électrons et les spins nucléaires (par exemple RMN) ; elle est indépendante du temps. On constate que l'équation de Schrödinger, basée sur ce hamiltonien, est difficilement applicable à des molécules polyatomiques ; on doit donc introduire des approximations telles que l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation orbitale pour la résoudre. On utilisera par la suite les notations en unité atomiques. Dans ce système d'unités  $m_e = 1$  ;  $\hbar = 1$ ,  $e = 1$  et  $4\pi\epsilon_0 = 1$ . On assumera d'autre part que le système étudié est à couches fermées. Grâce à l'utilisation des unités atomiques, l'hamiltonien se simplifie sous la forme :

$$\hat{H} = - \sum_{k=1}^{2n} \frac{1}{2} \nabla_k^2 - \sum_{k=1}^{2n} \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{kA}} + \sum_{k=1}^{2n} \sum_{1>k}^{2n} \frac{1}{r_{kl}} - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad \text{Eq4}$$

### I.3. Approximation LCAO :

Cette méthode a été établie par Lennard-Jones en 1929 et par Mulliken en 1935 (Linear Combination of Atomic Orbitals). Elle est utilisée pour identifier les formes analytiques des orbitales moléculaires, à partir de celles des orbitales atomiques. L'équation de **LCAO** s'écrit [3] :

$$\psi_i = \sum_u c_{ui} \Phi_u \quad \text{Eq 5}$$

avec :

$\psi$  : Fonction relative aux orbitales moléculaires.

$\Phi$  : Fonction qui définit les orbitales atomiques.

$c_{ui}$  : sont les coefficients des orbitales atomique dans les orbitales moléculaires.

#### **I.4. Les méthodes semi-empiriques :**

Les méthodes semi-empiriques est une méthode dans laquelle une partie des calculs nécessaires aux calculs **HF**, des paramètres sont ajustés sur des valeurs expérimentales. Dans la plupart des cas, toutes ces techniques sont extrêmement précises pour des familles de produits spécifiques qui sont proches de celle utilisées pour la configuration.

Les méthodes semi empiriques ne considèrent que les électrons de valence ; les électrons des couches internes soient inclus dans le cœur nucléaire. [4]

##### **I.4.1- Méthode CNDO/2 (complete Neglecting of Differential Overlap/Version 2) :**

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).[5]

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

Elle permet de distinguer entre les états singulets et les états triples d'un système en conservant les intégrales d'échanges.[5]

##### **I.4.3- Méthode NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) :**

proposé Par Pople en 1965.toutes les intégrales bi électroniques bi centrées sont retenues.[5]

##### **I.4.4-Méthode MINDO/3(Modified INDO, version 3) :**

Elle est paramétrée pour reproduire les données expérimentales et elle utilise un algorithme Davidon-Fletcher qui est plus sophistiqué.[5]

**I.4.5-Méthode MNDO (Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap):** proposée par Dewar en 1977.[5]

##### **I.4. 6-Méthode AM1 (Austin Model 1):**

Proposée par Dewar en 1985.Elle corrige le terme de répulsion : coeur-coeur.[5]

##### **I.4.7 semi empirique PM3 et PM6 :**

Les méthodes semi-empiriques PM3 et PM6 sont des méthodes de chimie quantique qui sont utilisées pour calculer la structure électronique et les propriétés des atomes et des molécules. Elles sont moins précises que les méthodes ab initio, mais elles sont plus rapides et moins exigeantes en termes de ressources informatiques



- PM3

La méthode PM3 (Parametric Method 3) est une méthode semi-empirique qui a été développée par J. A. Pople et al. en 1970. Elle est basée sur l'approximation de Neglect of Diatomic Differential Overlap (NDDO), qui suppose que l'interaction entre deux électrons est négligeable si les deux électrons ne sont pas sur le même atome.

La méthode PM3 utilise un ensemble de paramètres empiriques qui ont été calibrés sur des données expérimentales. Ces paramètres sont utilisés pour calculer les énergies des orbitales moléculaires, les coefficients des orbitales moléculaires et les interactions entre les électrons.

- PM6 :

La méthode PM6 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 est que PM6 utilise un ensemble de paramètres empiriques qui ont été calibrés sur un ensemble de données plus large que 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 de nombreux domaines, notamment la chimie, la biologie et la pharmacie.[5]

### **1.5. La méthode Hartree-Fock et post Hartree-Fock :**

La méthode de calcul quantique théorie de Hartree-Fock (HF) est basée sur la détermination de la fonction d'onde approchée totale sous la forme d'un déterminant de Slater ; en d'autres termes elle est prise sous la forme d'un produit anti symétrie de spin orbitale, les OM sont multipliées par une fonction de spin  $\alpha$  ou  $\beta$ . Il est déterminé par application du principe de variation, pour la minimisation de l'énergie totale du système. La différence entre l'énergie exacte  $E$  et l'énergie d'HF a donné l'énergie de corrélation, l'équation à résoudre pour calculer l'énergie électronique s'écrit :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \langle x_i(\mathbf{1}) | H^c(\mathbf{1}) | x_i(\mathbf{1}) \rangle \quad \text{Eq 6}$$

Cette condition impose aux orbitales d'être des fonctions propres d'un opérateur  $F$  appelé opérateur de Fock. Les équations de Hartree-Fock [4] pour déterminer ces orbitales s'écrivent :

$$(\mathbf{1})\psi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{1}) \quad \text{Eq 7}$$

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

$$(\mathbf{1}) = \mathbf{H}^c(\mathbf{1}) + \sum_i j_i(\mathbf{1}) - \mathbf{k}_i(\mathbf{1}) \quad \text{Eq 8}$$

$i$  : opérateur coulombien

$\mathbf{K}_i$  : 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 coûteuses en temps de calcul.

D'après Lowdin [6], 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 exacte non-relativiste

$$\text{du système s'écrit :} \quad E_{corr} = E_{HF}^{\infty} + E \quad \text{Eq 9}$$

## I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

La naissance de la théorie moderne de la fonctionnelle de la densité (DFT : Densité fonctionnelle théorie) vint avec la publication des deux articles de Hohenberg et Kohn en 1964, et de Kohn et Sham en 1965 [7], qui fondèrent les bases de cette théorie. Depuis une dizaine d'années la méthode DFT a tendance à rivaliser avec les méthodes HF et post-HF. Elles reposent sur différentes équations qui expriment l'énergie en fonction de la densité électronique totale.

### I.6.1. Principe de la DFT:

La DFT est utilisée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique ( $r$ ), les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre élevé de particules.[8]

Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les problèmes de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme l'énergie. La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour TimeDependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste. La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques.[9]

## I.7.Fonctionnelles approchées :

### I.7.1.Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT repose sur le formalisme fondamental 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.7.1.a.Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Tout d'abord, Hohenberg et Kohn ont démontré qu'il y a une corrélation biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , ce qui permet de représenter le premier comme étant le premier. Un élément de l'état fondamental de la seconde. Ainsi, la totalité de l'énergie du système à l'état fondamental est également une fonction universelle unique de la densité électronique, c'est-à-dire :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad \text{Eq 10}$$

Ce théorème est à la base de la théorie fonctionnelle de la densité et explique l'origine du nom. Cela diffère de la méthode Hartree-Fock, où l'énergie totale du système est fonction de la fonction d'onde. Une conséquence directe de ce théorème est que la densité électronique détermine de manière unique l'hamiltonien du système. Par conséquent, une fois la densité électronique connue, l'hamiltonien peut être déterminé et ce hamiltonien peut être utilisé pour calculer diverses propriétés du matériau.

#### I.7.1.b.Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montrés 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  $\rho(\mathbf{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\mathbf{r})$  :

$$\rho_0 = \min_{\rho} E(\rho) \quad \text{Eq 11}$$

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int V^{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} \quad \text{Eq 12}$$

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

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \mathbf{T} + V^{\text{ext}} | \Psi \rangle \quad \text{Eq 13}$$

Connaître 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  $F[\rho(\mathbf{r})]$ . [10].

### I.8.Fonctionnelles hybrides :

Pour comprendre pleinement la nature de la non-localité, il est nécessaire d'aller au-delà de l'utilisation de fonctionnelles DFT « pures » (telles que LDA, GGA, méta-GGA) qui ne tiennent compte que du potentiel de corrélation d'échange, et de se tourner plutôt vers une classe de fonctionnelles dites « hybrides ».

Le terme hybride fait référence à l'utilisation à la fois de l'énergie d'échange précise du modèle Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation au niveau DFT.

L'incorporation du terme exact de l'énergie d'échange dans les fonctionnels hybrides a marqué une avancée significative dans le domaine du traitement énergétique de la corrélation d'échange, permettant l'inclusion explicite du caractère non local. Pour améliorer encore davantage les performances de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), une troisième génération de fonctionnelles a été introduite. L'énergie d'échange et de corrélation, qui englobe une partie spécifique de l'échange Hartree-Fock non local, s'exprime comme suit:

$$E_{xc}^{\text{hybrid}} = \alpha E_X^{\text{HF}} + (1 - \alpha) E_X^{\text{LDA}} + b E_x^{\text{GGA}} + E_C^{\text{LDA}} + c E_C^{\text{GGA}} \quad \text{Eq 14}$$

Une approche courante pour combiner ces énergies avec l'énergie GGA consiste à utiliser des méthodes hybrides qui reposent sur des combinaisons empiriques. La méthode « Becke à trois paramètres » (B3) est la plus utilisée à cet égard. La partie GGA de la fonctionnelle B3LYP utilise la fonctionnelle LYP. Les paramètres restent inchangés. Les valeurs de l'énergie d'atomisation ont été modifiées pour s'aligner sur les spécifications souhaitées. Le composant GGA peut également être adapté en conséquence. Les fonctionnelles PW91 et PW8, appelées fonctionnelles, sont également incluses. Les hybrides donnent des résultats exceptionnels, en particulier lorsqu'il s'agit d'étudier le domaine complexe des complexes organométalliques des métaux de transition. [11].

Dans les fonctionnels hybrides LC, le terme d'échange est donc découpé en deux termes : un à courte portée et un à longue portée. Chacun de ses deux termes présente un pourcentage d'échange Hartree-Fock différent. La fonctionnelle CAMB3LYP en est un exemple des fonctionnelles « LC » [12].

### I.8.1. La Fonctionnelles CAM-B3LYP :

La fonctionnelle hybride CAM-B3LYP (Coulombic -Attenuating-B3LYP) a été proposée 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 où la proportion d'échange exacte HF est de 65% pour les interactions à grande distance alors qu'elle est seulement de 19% pour celles à courte distance [12]. Elle constitue une correction de la B3LYP et définie par l'expression suivante :

$$E_X^{B3} = (1 - \alpha)E_X^{\text{stater}} + \alpha E_X^{\text{HF}} + C^{B88} \Delta E_X^{B88} \quad \text{Eq 15}$$

Avec

- $\alpha = 0.2$ .
- $C^{B88}$  est un paramètre semi empirique.
- $\Delta E_X^{B88}$  Le gradient de correction pour l'échange de Becke 1988.

### I.8. 2. La Fonctionnelles B3LYP :

La fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP [13], est une des plus populaire :

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - \alpha)E_X^{\text{LSDA}} + aE_X^{\text{HF}} + b\Delta E_X^{B88} + (1 - c)E_C^{\text{LSDA}} + CE_C^{\text{LYP}} \quad \text{Eq 16}$$

Où  $E_C^{\text{LYP}}$  est la partie de corrélation définie par Lee, Yang et Parr,  $\Delta E_X^{B88}$  celle d'échange définie par Becke, et les paramètres a, b et c sont déterminés par ajustement par rapport à des données expérimentales. Généralement, les valeurs typiques sont a=0.2 ; b=0.7 et c=0.8. L'introduction d'échange exact permet d'améliorer les résultats des calculs, même si la fraction d'échange à utiliser dépend du système étudié. Généralement, a=0.2 est une valeur correcte pour de nombreux systèmes.

L'approche DFT possède l'avantage d'introduire les effets de corrélation électronique à un coût moindre par rapport aux méthodes ab-initio traditionnelles. Cependant, les résultats obtenus en DFT sont très dépendants des systèmes étudiés et de la qualité de la fonctionnelle d'échange corrélation utilisée. Ainsi, il est souvent nécessaire d'appuyer des calculs DFT par des calculs de type MP2 ou autre, quand cela est possible, afin de valider les résultats DFT.

## I.9. Signification de quelques bases utilisées dans les calculs :

### I.9.1. Base 6-31G et 6-311G :

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 électrons de valence. En termes de base 6-311G, chaque noyau OA d'un atome est représenté par une gaussienne raccourcie unique de six primitives, et chaque orbitale de valence est représentée par trois gaussiennes « internes » et une gaussienne « externe ». Dans la base 6-311G, encore plus étendue, chaque orbitale de valence est représentée par cinq gaussiennes, réparties en trois groupes [14].

## I.10. 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 en anglais pour Time-Dependent Density Functional Theory) est la théorie nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques). Dans ce cadre les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps deviennent [15]:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{X=1}^N \frac{Z_X}{r_{X1}} + \int \frac{p(r_2t)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(r_1, t) + v_{ext}(r_1, t) \right] \phi_i(r_1, t) = i \frac{\partial}{\partial t} \phi_i(r_1, t). \quad \text{Eq 17}$$

$v_{ext}(t)$  représente la perturbation externe dépendante du temps, c'est-à-dire le champ électromagnétique de la lumière incidente qui oscille avec une fréquence  $\omega$ .

Et la densité électronique devient donc dépendante du temps :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^n n_i |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad \text{Eq 18}$$

La TD-DFT permet de décrire la déformation du nuage électronique d'un système en réponse à une perturbation dépendante du temps (champs électriques). Cette méthode se base sur le théorème de Runge et Gross [1984] [16], qui est l'analogie des théorèmes d'Hohenberg Kohn pour la DFT. Ce théorème montre que : « Pour tout système dont l'état initial est connu, la fonction d'onde du système est bi fonctionnelle de la densité  $\rho(r,t)$  et de la fonction d'onde à  $t = 0$  » L'approche dépendant du temps permet d'une part d'étudier la perturbation du système à un temps  $t_0$ , puis d'autre part de propager cette perturbation pour un temps  $t > t_0$ . L'étude de l'évolution de la propagation de cette perturbation conduit à l'obtention du spectre d'absorption UV-visible. [17]

## **I.11.Application des méthodes de chimie quantique :**

### **I.11.1.Optimisation de la géométrie :**

Optimisation de la géométrie est le nom du processus qui tente de trouver la configuration de l'énergie minimale de la molécule. Un point de départ raisonnable pour l'optimisation de la géométrie est d'utiliser des données expérimentales, L'énergie et les fonctions d'onde sont calculées pour l'estimation initiale de la géométrie, qui est ensuite modifiée de façon itérative jusqu'à ce que (I) un minimum d'énergie ait été identifié et (II) les forces dans les molécules soient nulles. Cela peut souvent être difficile pour les molécules non rigides, où il peut y avoir plusieurs minima d'énergie, et un effort peut être nécessaire pour trouver le minimum global. Mais dans les cas où les molécules ont des structures inconnues ou non confirmées, l'optimisation de la géométrie peut également être utilisée pour localiser les minimums sur une surface d'énergie potentielle. A chaque point, l'énergie et le gradient sont calculés. Les constantes de force sont généralement estimées à chaque point et ces constantes spécifient la courbure de la surface à ce point.

Pour déterminer si l'optimisation de la géométrie a trouvé un état minimum ou un état de transition, il est nécessaire d'effectuer des calculs de fréquence. Un état de transition est un point qui relie deux minimums sur la surface d'énergie potentielle, et est caractérisé par une fréquence imaginaire. Une structure minimale n'aura pas de fréquence imaginaire.[18]

### **I.11.2.Principe de la théorie des orbitales moléculaires frontières (OMF) :**

En 1954, Fukui et ses collègues ont produit deux papiers importants [19]. Dans le premier cas, Fukui a étendu sa méthode pour inclure l'attaque nucléophile et radicalaire sur les hydrocarbures conjugués, montrant qu'ils pouvaient être corrélés, respectivement, avec la

position du substrat ayant la plus grande densité électronique virtuels pour l'orbitale moléculaire le plus bas (appelé plus tard LUMO) et la position ayant les plus grandes densités combinées de HOMO-LUMO. Il a également étendu ses substrats et types de réaction pour inclure des réactions de substitution pour les hétéro aromatiques et les réactions d'addition pour les alcènes conjugués et a commencé à parler des orbitales frontières.

À la fin des années 1950 et au début des années 1960, Fukui et ses collègues ont continué d'affiner et d'étendre la méthode des orbitales frontières. Ils ont utilisé diverses combinaisons de densités d'électrons frontières pour générer de nouveaux indices de réactivité (appelés indices de «délocalisation» et de «super délocalisation»), ont exploré de nouvelles dérivations théoriques et surtout ont continué à appliquer la méthode à de nouvelles classes de réactions et de substrats, y compris les réactions de cyclo addition polycyclique, réactions de substitution pour les alcanes saturés, interactions à trois espèces, catalyse et réactions photochimiques.

### I.11.3. Calcul du 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, basée sur l'approche en champ fini. Suivant les définitions de Buckingham [20], le moment dipolaire total et la polarisabilité moyenne dans un cadre cartésien sont définis par :

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad \text{Eq 19}$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} [\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}] \quad \text{Eq 20}$$

Le composant  $\alpha$  est exprimé en unités atomiques et par conséquent, la valeur calculée est convertie en unités e.s.u. ( $\alpha: 1a. u. = 0,1482 \times 10^{-24}e. s. u.$ ).[20]

### I.11.4. Calcul de Fréquence :

Les spectres IR des molécules peuvent être prédits 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 anharmoniques. Cela explique 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 :

$$\mathbf{E} = \mathbf{T} + \mathbf{V} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \mathbf{q}_i^2 + \mathbf{V}_{eq} + \sum_i^{3N} \sum_j^{3N} \left( \frac{\partial^2 \mathbf{V}}{\partial q_i \partial q_j} \right) \mathbf{q}_i \mathbf{q}_j \quad \text{Eq 21}$$

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

$$q_i = M_i^{1/2} (X_i - X_{ieq}) \quad \text{Eq 22}$$

$V_{eq}$  est l'énergie potentielle à la configuration nucléaire d'équilibre et l'expansion d'une série de puissances est tronquée au second ordre [22].

#### I.11.5. Calcul spectres UV-Visible :

L'absorption du rayonnement dans la région UV-vis du spectre dépend de la structure électronique des espèces absorbantes telles que les atomes, les molécules, les ions ou les complexes. Dans les molécules, les énergies électroniques, de vibration et de rotation sont quantifiées. Un niveau d'énergie électronique donné a un certain nombre de niveaux d'énergie vibratoire et chaque niveau d'énergie vibratoire a un certain nombre de niveaux d'énergie de rotation. Lorsqu'un photon d'une longueur d'onde donnée interagit avec la molécule, il peut provoquer une transition entre les niveaux d'énergie électroniques si son énergie correspond à la différence dans la région de ces niveaux. La région visible du spectre comprend des énergies de photons de 36 à 72 Kcal / mol, et la région du proche ultraviolet, sur 200 nm, étend cette gamme d'énergie à 143 Kcal / mole, cette énergie est suffisante pour promouvoir l'électron externe à plus haute énergie les niveaux. En règle générale, la promotion de l'électron favorisée énergétiquement sera la forme de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) à la plus basse orbitale moléculaire non occupée (LUMO). L'absorption du rayonnement UV-visible correspond à plusieurs transitions électroniques. (**Figure I.1**).

#### Transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$

D'après le graphique de la Figure I.1 cette transition nécessite un  $\Delta E$  élevé. Elle ne sera donc possible que pour des faibles longueurs d'onde, de l'ordre de 190 nm. Ce genre de transitions s'observe dans les molécules ne possédant que des liaisons simples, en l'occurrence les alcanes. Elles ne présentent que peu d'intérêt.

**Transition  $\pi \rightarrow \pi^*$** 

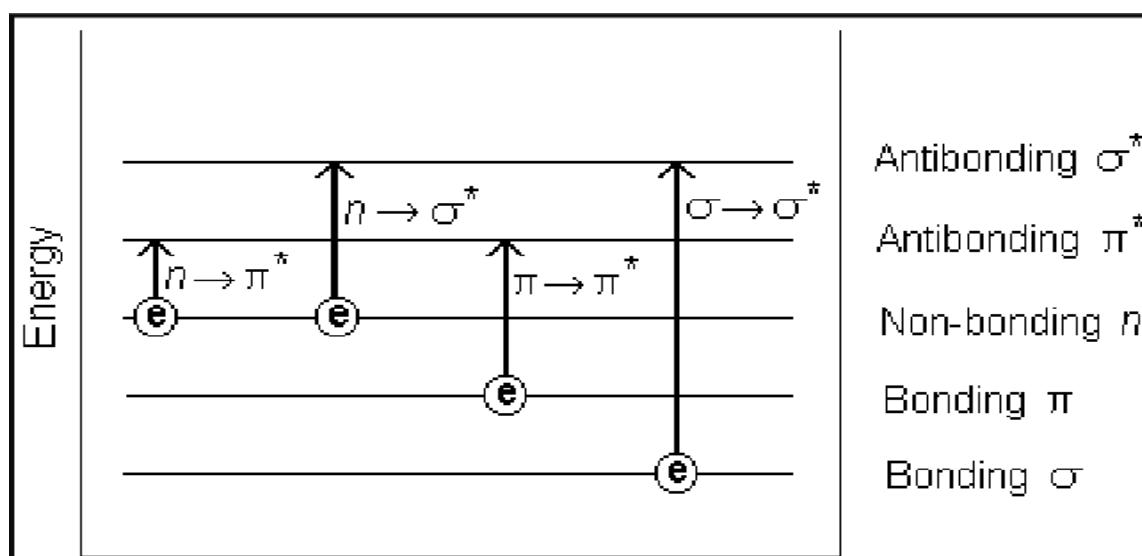
Ce type de transition n'existe que dans les composés possédant des électrons  $\pi$ , issus des doubles ou triples liaisons. Cette transition est assez intense car énergétiquement favorable. La valeur de la longueur d'onde maximale d'absorption dépend de l'environnement de la double liaison.

**Transitions  $n \rightarrow \pi^*$** 

C'est la transition dont l'énergie est la plus basse. Néanmoins, elle ne correspond qu'à un faible pic sur les spectres. Elle n'existe que lorsque qu'un élément possédant un doublet non liant (O, N, S.) se trouve lié par une double liaison à un autre élément (C=O, C=S, N=O). C'est une transition interdite donc de faible  $\epsilon$ .

**Transitions  $n \rightarrow \sigma^*$** 

Ces transitions nécessitent moins d'énergie que les  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .



**Figure I.1 :** transition électroniques.

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 électroniques impliqués dans la transition. D'autre part, l'intensité indique la probabilité de transition, c'est-à-dire si la transition est autorisée ou non. C'est aussi une mesure de la concentration des espèces absorbantes. La spectroscopie UV obéit à la loi de Beer-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 :

$$A = \log(I_0/I) = \epsilon lc \quad \text{Eq 23}$$

$I_0$ =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)

$\epsilon$ = 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 telles que les substances inorganiques, organiques et biochimiques. Elle trouve des applications dans la recherche, les industries, les laboratoires cliniques et l'analyse chimique d'échantillons environnementaux.[23]

### **I.12.Principe de la DFT conceptuelle :**

Parallèlement au développement de modèles de chimie quantique pour aborder l'équation de Hohenberg-Kohn [20], Parr a mis au point la «DFT conceptuelle» à la fin des années 1970 et au début des années 1980 [24].

La DFT conceptuelle est un sous-champ DFT dans lequel on essaie d'extraire des concepts et principes pertinents de la densité électronique permettant de comprendre et de prédire le comportement chimique d'une molécule.

Parr et ses collègues, et plus tard une grande communauté des chimistes théoriciens, ont été en mesure de donner des définitions précises de concepts chimiques déjà connus et utilisés depuis de nombreuses années dans diverses branches de la chimie, l'électronégativité en étant l'exemple le plus notable, fournissant ainsi leurs calculs avec une utilisation quantitative. Ici, les indices les plus pertinents définis dans la DFT conceptuelle [25] pour l'étude de la réactivité organique sont discutés.

#### **I.12.1 .Le potentiel chimique électronique $\mu$ et l'Indice d'électronégativité $\chi$ :**

En 1983, Parr a défini le potentiel chimique électronique  $\mu$  comme les variations d'énergie du système par rapport au nombre d'électrons  $N$  à un potentiel externe fixe  $v(r)$ , c'est-à-dire le potentiel créé par les noyaux [26]. Le potentiel chimique électronique  $\mu$  est associé à la faisabilité d'un système d'échange de la densité électronique avec l'environnement à l'état fondamental.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} \quad \text{Eq 24}$$

En appliquant l'approximation des différences finies, l'expression suivante est obtenue:

$$\mu \approx \frac{(I+A)}{2} \quad \text{Eq 25}$$

Où  $I$  et  $A$  sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'atome ou de la molécule. Bien qu'un grand nombre des valeurs expérimentales  $I$  pour les molécules organiques puissent être obtenues, un très petit nombre des valeurs expérimentales  $A$  peut être trouvé. En utilisant le théorème de Koopmans et le formalisme de Kohn-Sham dans la DFT, ces énergies peuvent être approchées par les énergies HOMO et LUMO telles que  $I$  par 'EHOMO' et  $A$  par 'ELUMO'. Par conséquent, le potentiel chimique électronique  $\mu$  peut être exprimé comme suit :

$$\mu \approx \frac{(E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}})}{2} \quad \text{Eq 26}$$

Car il n'existait pas de méthode systématique pour évaluer les électronégativités pour les atomes et les molécules avec les échelles existantes établies par Pauling. L'électronégativité est définie comme le négatif de potentiel chimique électronique  $\mu$ . [27].

$$\chi = -\mu \approx \frac{(I+A)}{2} \quad \text{Eq 27}$$

### I.12.2 La Dureté chimique $\eta$ et la Mollesse globale $S$ :

La dureté chimique  $\eta$  peut être considérée comme la résistance d'une molécule à l'échange de densité électronique avec l'environnement [28].

$$\eta \approx \frac{(I-A)}{2} \quad \text{Eq 28}$$

Qui par substitution de  $I$  par 'EHOMO' et  $A$  par 'ELUMO' peut être exprimé comme :

$$\eta \approx \frac{(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})}{2} \quad \text{Eq29}$$

D'autre part, la Mollesse chimique  $S$  a été introduite comme l'inverse de la dureté chimique  $\eta$ :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad \text{Eq30}$$

**Références bibliographiques**


- [1]"Introduction to Quantum Mechanics" par D. J. Griffiths (2016).
- [2](a) Schrödinger, E. Ann. Phys. 1926, 79, 361. (b) Schrödinger, E. Ann. Phys. 1926, 79, 489.
- [3]Mulliken R.S., J. Chem. Phys., 1955, 23, 1833-1846. aZSRagvq.
- [4]I.N. Levine, Quantum Chemistry, 5th Edition, Prentice Hall (2000).
- [5] Baker M.T. et Von Endt D.W. (1988).
- [6]Bingham. R.C, Dewar. M.J.S. Am. Chem. Soc., 1975, 97: 1285.
- [7]W. Kohn et L.J. Sham, Phys.Rev. 140 (1965) A1133.
- [8]El-Sayed M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, Corros. Sci., 50 (2008) 3439.]
- [9]F. Neese. Prediction of molecular properties and molecular spectroscopy with Density functional theory: from fundamental theory to exchange coupling. Coordination chemistry reviews 253 (2008) 526-563
- [10] W. Kohn, L. Sham, Physical review 140.4A (1965): A1133.
- [11]THESE DE DOCTORAT « développement de nouvelles méthodes hybrides en théorie de la fonctionnelle de la densité par séparation linéaire de l'interaction électronique. » CHIMIE THEORIQUE ED 388 - Ecole Doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre M. Kamal SHARKAS 2013.
- [12] Attoui-Yahia.H. « Contribution De La Modélisation Moléculaire A L'étude Des Propriétés Structurales Et Electroniques Du Complexe D'inclusion Benzocaine/ $\beta$ -Cyclodextrine Par Les Méthodes Quanto-Chimiques ». Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar. Annaba. 2018.
- [13] THESE DE DOCTORA 3em CYCLE « Etude par la méthode DFT des complexes d'inclusion de deux médicaments antituberculose Pyrazinamide et Isoniazide avec la Cucurbit[7]uril »2019.
- [14] Becke, A.D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. Journal of Chemical Physics, 98, (1993), 5648-5652.
- [15] Article universitaire .Kohn.W, Sham .L J. Phys. ReV. 1965. 140. 1133-1138.
- [16] Article.Runge, Erich,Gross, E. K. U. Physical Review Letters. 1984.52. 997-1000.
- [17] Article.Miguel.A.L. M, Carsten A. U, Fernando N, Angel R, Kieron B, Eberhard K. U. G . Springer-Verlag Berlin Heidelberg .2006. 706. 1176-7107.
- [18]. Article.E.G. Lewars In: Computational Chemistry. Springer, Dordrecht (2011)
- [19]K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata, H. Shingu, The Journal of Chemical Physics 22.8 (1954): 1433-1442.
- [20]A. D. Buckingham, Adv. Chem. Phys. 12 (1967): 107
- [21]K. K. Onchoke, P. K. Dutta, M. E. Parks, M.N.Martinez, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 81.1 (2011): 162-171.

- [22]P. Hohenberg and W. Kohn, Physicalreview 136.3B (1964): B864.
- [23]R. G. Parr, W. Yang, Annualreview of physicalchemistry 46.1 (1995): 701-728
- [24]P. Geerlings, F. Proft, W. Langenaeker, Chemicalreviews 103.5 (2003): 1793-1874
- [25]R. G. Parr, Journal of the American Chemical Society 105.26 (1983): 7512-7516
- [26]V. Sastri, J. Perumareddi, Corrosion Science. 53 vols, pp 671–678, 1997
- [27]K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, J. Taiwan. Inst. Chemical. 45 vols, 2014.



# **CHAPITRE II**

**Connaissances générales  
sur OLED et un rappel  
bibliographique sur la  
molécule étudiée de  
mSOAD**





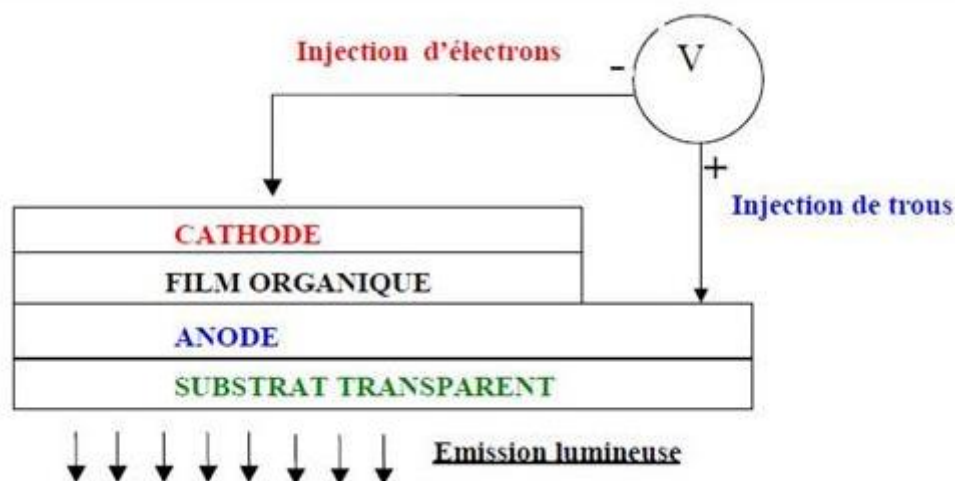
## II.1. Introduction

OLED est une technologie prometteuse avec un large éventail d'applications, l'architecture de base d'une OLED consiste en un film mince émetteur de lumière (EML) déposé entre deux électrodes. Aujourd'hui, il existe 4 générations d'OLEDs différenciées par le processus photo-physique conduisant à l'émission de la lumière : l'OLED «fluorescente», l'OLED «phosphorescente», l'OLED «TADF» et l'OLED «hyperfluorescente».

Les molécules sulfone/acridine sont une classe de composés organiques qui présentent des propriétés prometteuses pour les applications OLED. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour développer de nouvelles molécules sulfone/acridine avec des propriétés encore meilleures.

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

L'électroluminescence organique est basée sur l'injection de porteurs de charges dans le matériau. Les diodes organiques électroluminescentes ont ainsi une structure multicouche avec deux électrodes qui prennent en sandwich un film de matériau organique électroluminescent selon le schéma de la (**Figure II.1**).



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

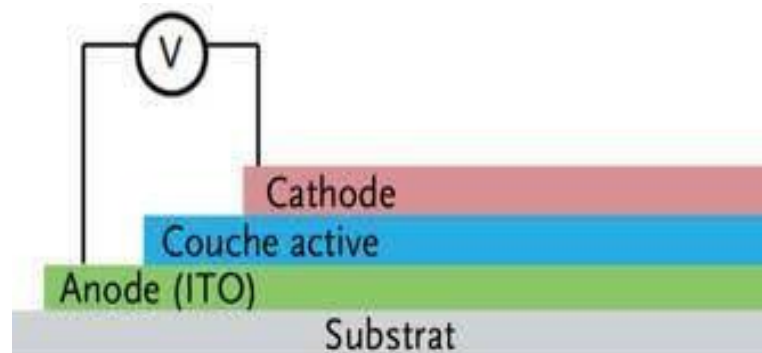
La structure de bande d'énergie du matériau organique est telle qu'il y a une bande interdite (le gap) entre les orbitales H.O.M.O. (Orbitale Moléculaire la plus occupée) qui agit comme une bande de valence et les orbitales L.U.M.O. L'orbite moléculaire la plus basse non occupée joue le rôle de bande de conduction. Les diodes électroluminescentes organiques

utilisent une structure sandwich (**Figure II.1**) qui permet à la cathode d'injecter des électrons dans la bande de conduction et à l'anode d'injecter des trous dans la bande de valence.

Dans le matériau organique, l'apport de charges se traduit par la formation de polarons positif ou négatif. Sous l'effet du champ appliqué, les porteurs vont migrer et se recombiner pour former un exciton. Ce dernier va disparaître ensuite de façon radiative pour donner naissance au phénomène d'électroluminescence. [1]

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

Généralement les OLED monocouches Composé de films minces semi-conducteurs organiques 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 ou alliages (calcium, magnésium/argent, Al/Li ou LiF/Al) à faible puissance à la sortie qui facilite l'injection d'électrons dans les semi-conducteurs organiques.[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 rencontrer de porteur de charge de signe opposé. Il en résulte une recombinaison à l'électrode opposée, donc une perte de rendement. [3]

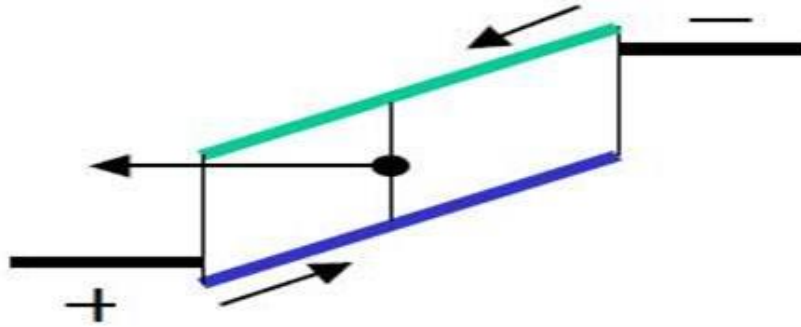


Figure II.3 : structure à couche simple.

### 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'exciton intervient dans le matériau de plus faible gap d'énergie. Cette structure bi-couche permet d'éloigner l'exciton 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 à l'interface entre la couche de transport de trous et l'anode [3].

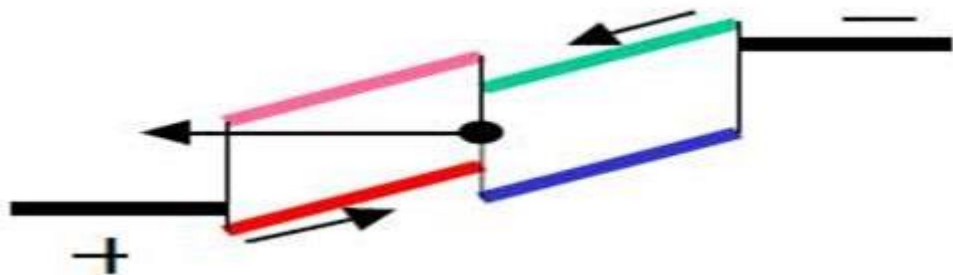


Figure II.4 : structure double couche.

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

Le principe général de fonctionnement d'une OLED est résumé sur la Figure . Pour émettre de la lumière, l'OLED doit être traversée par un champ électrique. Ce champ électrique permet à la cathode d'injecter des électrons et à l'anode d'injecter des trous. Ces charges vont ensuite se déplacer dans le semi-conducteur selon les mécanismes de transport.

Lorsqu'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 liée par interaction coulombienne. Cette 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]

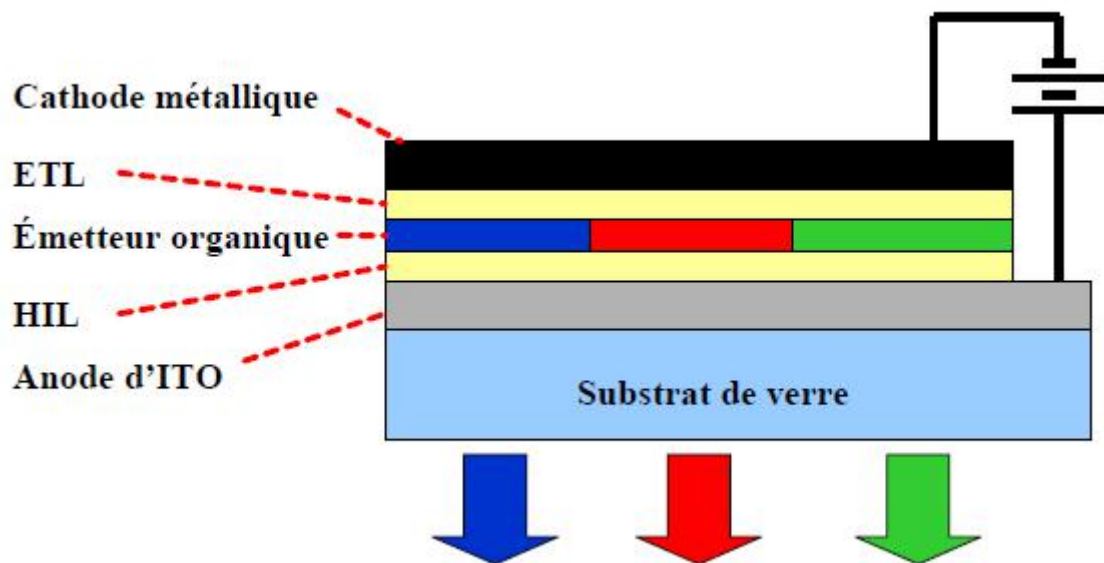


Figure II.5 : Schéma du principe de fonctionnement des OLEDs

### II.3.1. Injection des charges :

Pour aboutir à l'émission de lumière électroluminescente dans les OLED, la première étape est d'injecter des charges électriques depuis les électrodes. Elle consiste à attirer des charges depuis les électrodes vers le matériau organique sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Les charges sont soit des électrons (plutôt des polarons négatifs) injectés depuis la cathode soit des trous (polarons positifs) injectés depuis l'anode. Dans chacun des cas, les charges doivent franchir une barrière d'énergie non négligeable formée par l'interface [2].

### II.3.2. Transport des électrons :

Il est nécessaire d'introduire des matériaux pour transporter les électrons provenant de la cathode jusqu'à la zone de recombinaison. Les matériaux organiques ayant la capacité de conduire des électrons, sont nommés accepteurs ou transporteurs d'électrons. Un bon

matériau transporteur d'électrons se caractérise par une importante mobilité des électrons et un LUMO proche du travail de sortie de la cathode [4].

### II.3.3. Transport des trous :

La majorité des matériaux organiques conduisent les trous : ils sont dits donneurs (d'électrons) par abus de langage ou plutôt transporteurs de trous. Ainsi, dans une structure OLED, la couche HTL est proche de l'anode, source de charges positives. Un bon transporteur de trous est caractérisé par une HOMO relativement profond (autour de 5,4 eV) et une mobilité de trous importante. Une disposition adéquate de ces différentes molécules permet le confinement des électrons et des trous au niveau de la zone de recombinaison grâce à des barrières d'énergie, ce qui améliore la valeur du taux de recombinaison [4].

### II.3.4. Recombinaison :

Un exciton, assimilé à une quasi-particule neutre, est un pair électron trou (recombinés) liée par l'interaction coulombienne [5]. La luminescence a lieu lorsque ces excitons se désexcitent. L'emplacement de la zone de recombinaison dans la diode est fonction de la mobilité des charges au sein des semi-conducteurs et du champ électrique. Il faut noter que la mobilité des trous est très souvent différente de celle des électrons dans les semi-conducteurs organiques.

## II.4. Des applications en pleine évolution :

Les chercheurs et les industriels sont très intéressés par les OLED pour la réaction d'afficheurs et d'écrans flexibles. Parmi les divers domaines d'étude, les OLED émettant de la lumière blanche (WOLED pour « white » OLED) sont largement étudiés car ils permettent de réduire la consommation électrique liée à l'éclairage tout en explorant de nouvelles méthodes d'éclairage. Cette technologie est utilisée et développée par la plupart des leaders mondiaux de l'éclairage et de l'affichage (comme Osram, Philips, Novaled, Siemens, LG, Samsung...). [2] Ils se concentrent principalement sur l'optimisation de la durée de vie, les techniques d'encapsulation pour préserver le système de la température et de l'humidité de l'air, ainsi que sur la maîtrise du vieillissement différentiel des produits. Les pixels sont de couleur rouge, verte et bleue selon leur utilisation. Les fabricants mettent également au point de nouveaux outils de production industrielle adaptés pour fabriquer les produits qui intègrent des OLED Mais de nombreuses innovations ont été réalisées et de nombreux produits ont déjà été commercialisés (téléviseurs, lampes de bureau...). Bien qu'il reste encore des problèmes à Résoudre.

La technologie OLED n'est pas uniquement astreinte à remplacer des technologies actuelles mais elle ouvre une nouvelle voie pour décorer et personnaliser avec des lumières l'environnement des personnes. En outre, les OLED auront un impact positif important sur la durabilité en raison de leur efficacité énergétique, et des prescriptions d'emballage moins contraignantes.

## II.5.Synthèse de la molécule acridine /sulfone (mSOAD) :

Le composé mSOAD a été synthétisé par jie li et son équipes et Buchwald-Hartwing animation réaction entre 9,9-diméthyl-9,10-dihydroacridine et bis (3-iodophenyl)sulfone (schéma II .1 et schéma II .2 ).[2]

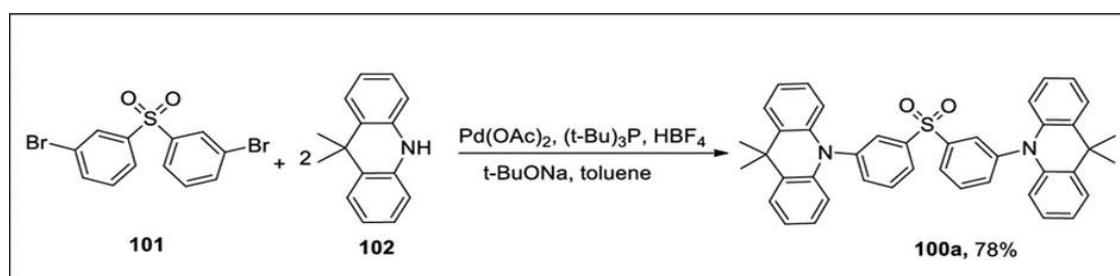


Schéma II.1 : synthèse de mSOAD[6]

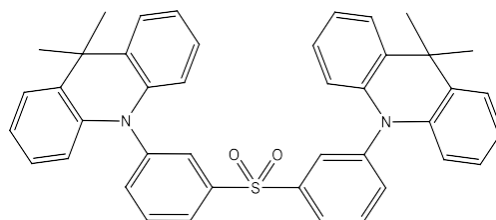


Schéma II .2 : Structure de moléculaire de composé mSOAD

## II.6.Les techniques expérimentales de Caractérisation structural de composé synthétise :

### II.6.1. Spectroscopie Infrarouge :

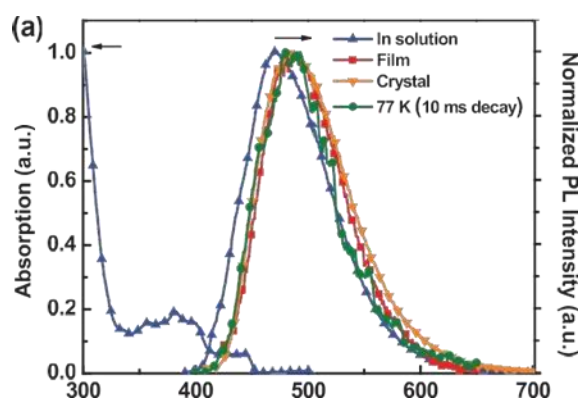
En 1800, William Herschel découvre le rayonnement infrarouge (IR), ces radiations sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes, le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ , il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000 $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ). Le phénomène d'absorption dans

l'infrarouge est lié à la variation de l'énergie de vibration moléculaire, cette vibration implique une variation du moment dipolaire. La spectroscopie d'absorption infrarouge est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [3], elle est utile pour déterminer les types de liaisons (groupement fonctionnels) présentes dans une molécule.

### II.6.2. Spectroscopie UV-Vis :

La spectroscopie ultraviolet-visible basée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution dans un domaine d'application comprise entre 200 et 1100 nm, elle s'agit de l'une des méthodes les plus utilisées pour la caractérisation des molécules et la détermination de la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral (via la loi de Beer-Lambert). Les résultats de la spectroscopie UV-vis traduit sous la forme d'un spectre présentent des bandes dues à l'absorption de l'échantillon, dont les deux principales caractéristiques sont la position et l'intensité, ces bandes correspondent à des transitions électroniques.

La **Figure II .6** a été tracée dans l'intervalle de 200 à 500 nm. Dans une solution diluée de toluène, le **mSOAD a** montré une large bande à environ 388 nm, qui peut être attribuée à l'absorption du transfert de charge intramoléculaire.[7]



**Figure II .6: Spectre UV-visible et fluorescence expérimentale de composé mSOAD**

### II.6.3. La spectroscopie de fluorescence :

Dans le phénomène de luminescence, le rayonnement émis par des molécules qui, après avoir été excitées par une onde électromagnétique, reviennent à leur niveau d'énergie inférieur. Selon la nature de l'état excité il existe deux phénomènes dans la luminescence : la fluorescence et la phosphorescence. Après l'excitation, la molécule se désactive selon deux processus : radiatifs et non radiatifs.

- Les processus radiatifs correspondent au retour à l'état fondamental  $S_0$  à partir du niveau vibrationnel le plus bas du premier état excité singlet  $S_1$  par émission d'un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux.

- Les processus non radiatifs correspondent aux mécanismes de relaxation non associés à une émission de photon : conversion interne ou relaxation vibrationnelle. Donc, la fluorescence est un processus radiatif, elle est tout simplement l'émission très rapide (1-10 ns) de la lumière (provenant de l'état excité singlet  $S_1$  d'une molécule).

La fluorescence d'une molécule dépend de sa structure moléculaire, elle est associée au système électronique  $\pi$  d'une molécule insaturée. En effet, les transitions électroniques  $\pi-\pi^*$  sont moins énergétiques que les transitions  $\sigma-\sigma^*$  car les électrons  $\pi$  ne sont pas situés entre les deux atomes contribuant à la liaison chimique et sont donc plus libres que les électrons  $\sigma$ . Les systèmes aromatiques linéaires donnent lieu à des spectres d'émission de fluorescence à des longueurs d'onde plus courtes que les systèmes aromatiques non linéaires.[9]

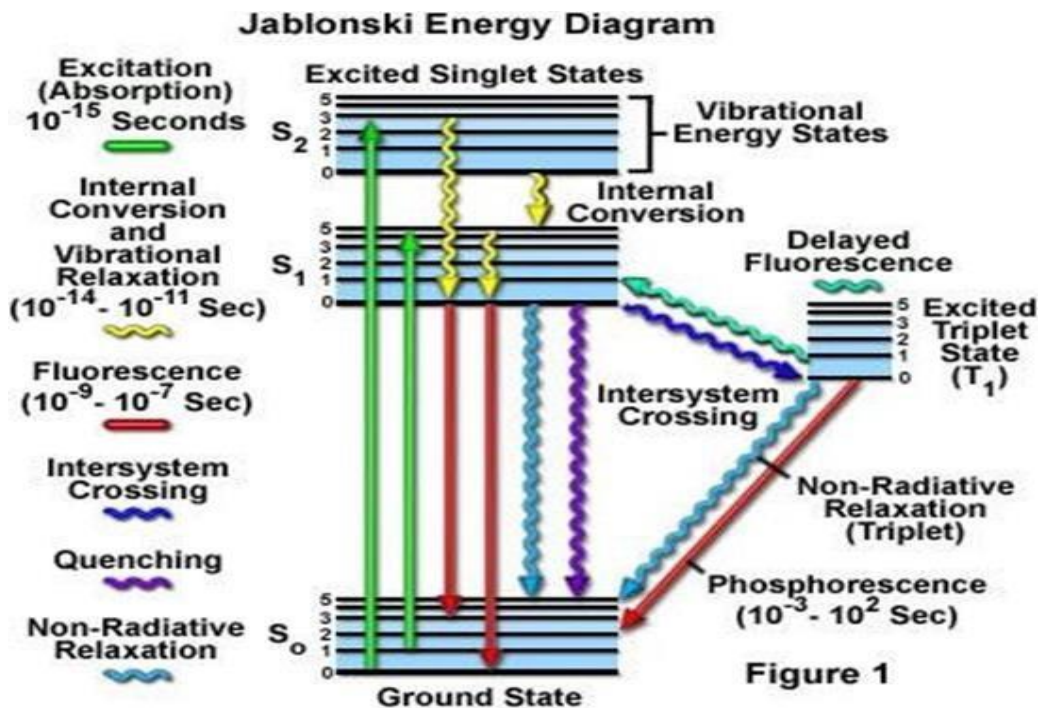


Figure II .7: diagramme de Jablonski

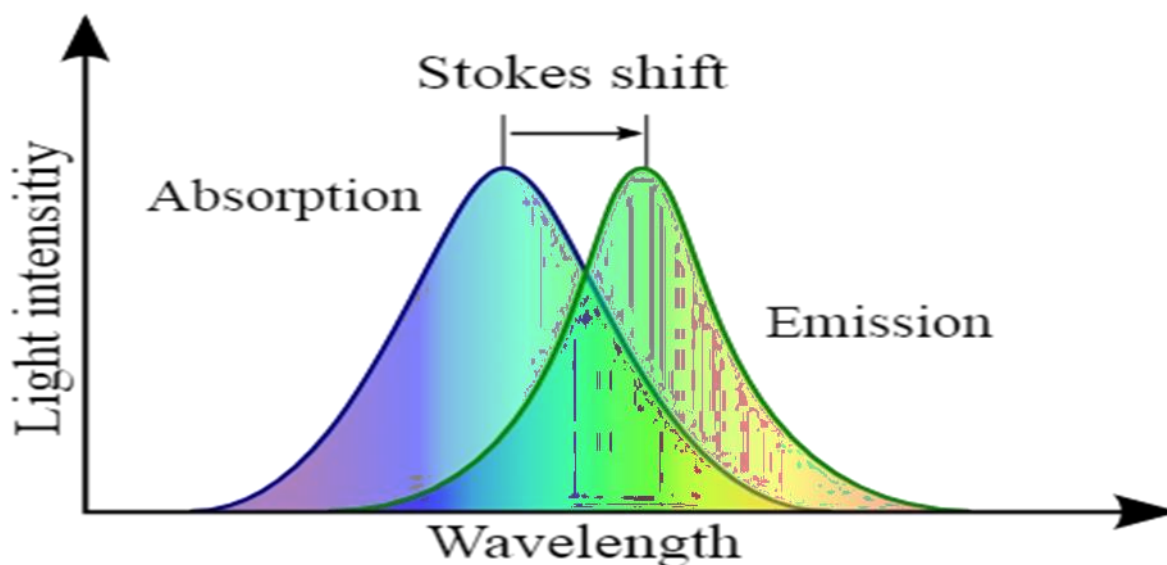
- **Fluorescence :**



La fluorescence est l'émission de lumière correspondant au saut d'énergie de l'état excité singlet S1 à l'état fondamental singlet S0 (S1→S0) (à l'un des niveaux vibrationnelles de l'état fondamental) le déplacement de Stokes et la durée de vie qui est de l'ordre de la ns.[10]

Les bandes correspondantes (**Figure II .8**) pour une molécule donnée sont caractérisées par :

- Une symétrie en miroir observée entre le spectre d'absorption et le spectre de fluorescence.
- Une structure fine notée en raison des transitions vers différents niveaux de vibration.
- La transition 0-0 correspond à l'énergie la plus petite en absorption et à l'énergie la plus grande en fluorescence. [11]



**Figure II .8: définition de stokes shift**

- **solvatochromique shift :**

L'élargissement des bandes d'absorption et de fluorescence résulte de fluctuations dans la structure de la coque de solvation autour d'un soluté. De plus, les changements dans l'absorption et les bandes d'émission peuvent être induites par un changement dans la nature ou la composition du solvant. Ce phénomène est appelé déplacements solvatochromiques, qui sont une preuve expérimentale de changements dans l'énergie de solvation.

Autrement dit, lorsqu'un soluté est entouré de molécules de solvant, son état fondamental et son état excité sont plus ou moins stabilisé par les interactions soluté-solvant, selon la nature chimique du décrit en termes d'interactions de Van der Waals et d'interactions spécifiques possibles molécules de soluté et de solvant. Les interactions soluté-solvant sont

généralement décrites en termes d'interactions de Van der Waals et d'interactions spécifiques possibles comme la liaison hydrogène. En solution, les interactions soluté-solvant résultent non seulement des moments dipolaires permanents des molécules de soluté ou de solvant, mais aussi de leurs polarisabilités.

Pour décrire les déplacements solvatochromiques, un terme énergétique supplémentaire par rapport au le soluté doit être pris en compte. Ce terme est lié au moment dipolaire de transition qui résulte de la migration de charges électriques lors d'une transition électronique. [12]

Le spectre de fluorescence de composés étudié est effectué avec de solution diluées de toluène **Figure II.6**. ce composé qui possède une bande d'émission fort avec un maximum à 488nm, émet une lumière dans le bleu intense, d'après le **tableau II.1** le déplacement de stoke est 100nm. Le rendement quantique a été déterminée en comparant la surface de spectre de fluorescence obtenu en éclairant successivement, avec une radiation ultraviolette de longueur d'onde donnée ; alors le composée mSOAD est présenté un faible rendement quantique de fluorescence de 9,1 %.

**Tableau II.1. Données expérimentales de fluorescence pour mSOAD dans toluène.**

composé	$\lambda_{abs}$	$\lambda_{ems}$	Stok shift	R%
mSOAD	388 nm	488 nm	100 nm	9.1%

## Référence Bibliographique

- [1] S.PANOZZO - thèse de doctorat « Etude des propriétés électroniques de nouveaux composés organiques électroluminescents », Université Joseph-Fourier de Grenoble I, 2003.
- [2] M.HISSLER - « Les diodes électroluminescentes organiques : technologies et performances », Campus de Beaulieu – Université de Rennes1.  
<http://dx.doi.org/10.1051/photon/20136835>.
- [3] P.TAILLEPIERRE - thèse doctorat « Diodes Electroluminescentes organiques : Etudes des Efficacités Lumineuses et du Traitement Ionique des Electrodes pour l'Amélioration du Vieillissement », Université de Limoges, 2006.
- [4] E.R.WINAND ; « Emission de lumière par une couche mince organique : Les OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) », conférence Delta 30 Septembre 2008.
- [5] L.VIGNAU, G.WANTZ, L.HIRSC, P.TARDY, J-P.PARNEIX-« Elaboration et caractérisation de composants organiques », consulté le site :  
<https://www.cnfmfrVersionFrancaiseanimationJPVignau.pdf.pdf>.
- [6] tikhar, Ramsh, Khan, Faiza Naeem, Naila « recent synthetic strategies of small heterocyclic organic molecules with optoelectronic applications: a review » 2023 , DOI 10.1007/s11030-022-10597-0
- [7] Article jieLi & kumpeng Guo « Dérivé d'acridine/sulfone en zig-zag avec émission induite par agrégation et fluorescence retardée activée thermiquement en phase amorphe pour des diodes électroluminescentes organiques bleues non dopées à haute efficacité » 2018 DOI : 10.1002/adom.201701256.
- [8] S. P. Wolf, R. T. J. Dean, Biochemical Journal 234.2 (1986): 399-403.
- [9] N. Senesi, Analytica Chimica Acta 232 (1990): 77-106.
- [10] Lanoë. P. H. « Ingénierie moléculaire de complexes de platine ; application à la détection de cations métalliques par luminescence ». Thèse de doctorat chimie de coordination. Université Européenne de RENNES 1 de Bretagne. 2009.


[11] Guédira. F. « Notes sur l'application de la spectroscopie électronique aux composés de coordination ». Cour de master de sciences analytiques. Université Mohammed VAgdal.2014.

[12] [http://www.chemie.uni.regensburg.de/Organische\\_Chemie/diaktik/Keusch/DL'élargissement des bandes d'absorption et de fluorescence résulte de fluctuations pos\\_sol-e.htm](http://www.chemie.uni.regensburg.de/Organische_Chemie/diaktik/Keusch/DL'élargissement_des_bandes_d'absorption_et_de_fluorescence_résulte_de_fluctuations_pos_sol-e.htm) 2018.



# **CHAPITRE III :**

**Étude théorique de la structure  
électronique et les propriétés optiques de  
bis (3-(9,9-diméthyl-9,10-  
dihydroacridine)phényl)sulfone**



### III. 1.Introduction :

Ce chapitre concerne l'utilisation de la DFT et TD-DFT pour étudier les propriétés structurales et optiques de composé de type bis (3-(9,9-diméthyl-9,10-dihydroacridine)phényle) sulfone.

L'intérêt principal de cette étude portera sur les états électroniques excités pour éventuellement identifier l'origine des transitions optiques observées et l'effet du solvant sur l'absorption et l'émission puis les résultats des études théoriques de spectroscopie seront discutés par comparaison aux résultats expérimentaux.

### III.2. Méthode de calcul :

Tous les calculs ont été effectués avec le package Gaussian 09[1]. La méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée avec la fonctionnelle B3LYP (la fonction d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation Lee– Yang– Parr)[2] avec l'ensemble de base de 6-31G(d) et la méthode TD-DFT a été utilisée avec les fonctions B3LYP et CAM-B3LYP puis l'effet de solvant a été étudié par la méthode TD-DFT en appliquant le modèle CPCM avec les deux solvants toluène et hexane.

### III.3. Résultats et discussion :

#### III.3.1. Étude géométrie :

La structure optimisée (schéma III.1) de molécule (mSOAD) est obtenue en utilisant la méthode B3LYP/ 6-31G (d) et les paramètres géométriques calculés ; les angles dièdres ( $^{\circ}$ ) sont résumés dans le tableau III.1 et le schéma III.2 montre les angles dièdres expérimentaux de composé mSOAD et longueur des liaisons ( $\text{Å}$ ) dans le tableau III.2.

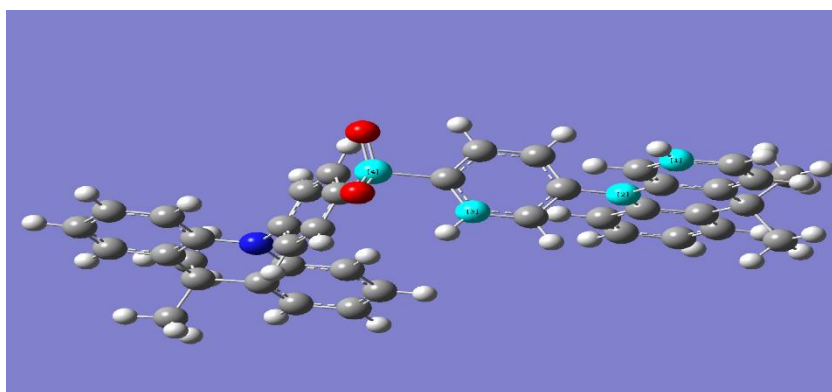


Schéma III.1. La géométrie optimisée de composé mSOAD.

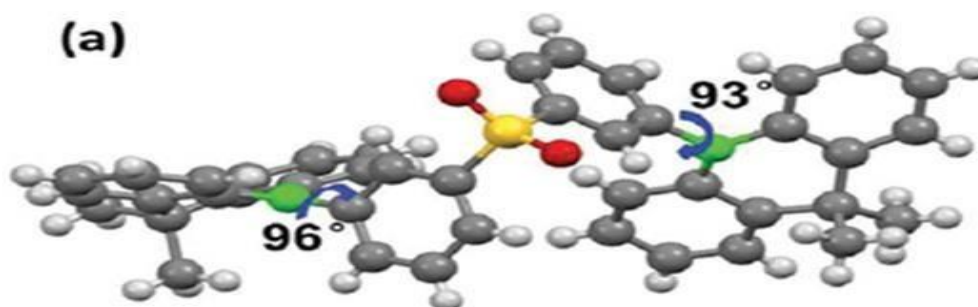


Schéma III.2 : La structure montre les angles dièdres expérimentaux de composé mSOAD

Tableau. III.1 : Paramètres des angles dièdres calculés par B3LYP de composé mSOAD.

Parametres	
les angles dièdres (°)	
C39 N17 C5 S1	<b>93.990</b> <sup>ads</sup> <b>91.110</b> <sup>opt</sup> <b>89.003</b> <sup>ems</sup> <b>93</b> <sup>exp</sup>

Tableau III.2 : Le paramètre géométriques calculés et expérimentaux de composé mSOAD

solvant	Longue des liaisons(A)		
	Liaisons	Données expérimentals	DFT/B3LYP
toluène	C—O	2,84	2.94
	H--H	2,39	2.23
	O--H	2.62	2.51

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que des longueurs des liaisons similaires et proches aux données expérimentales, puis la distance entre O...H (2.51 Å) et C...O (2.94 Å); peut-être une liaison hydrogène, et l'angle dièdre calculé (93.99°)<sup>ABS</sup> similaire à celle mesuré expérimentalement (93°), et l'angle dièdre calculé (91.110°)<sup>OPT</sup> et (89.03)<sup>EMS</sup> est légèrement inférieure à celles observés expérimentalement indique un changement dans la géométrie de l'émission.

### III.3.2.Spectres Infra rouge :

Le spectroscopie IR du composé étudié a été enregistré dans la région 125-3250 cm<sup>-1</sup>. Les spectres IR calculé de mSOAD sont illustrés sur la Figure.III.1. L'analyse des modes de vibration avec la fonctionnelle B3LYP sont montre que aucune fréquence négative n'a été trouvée ce qui confirmé que les géométries optimisées de la molécule est située dans un minimum énergie.

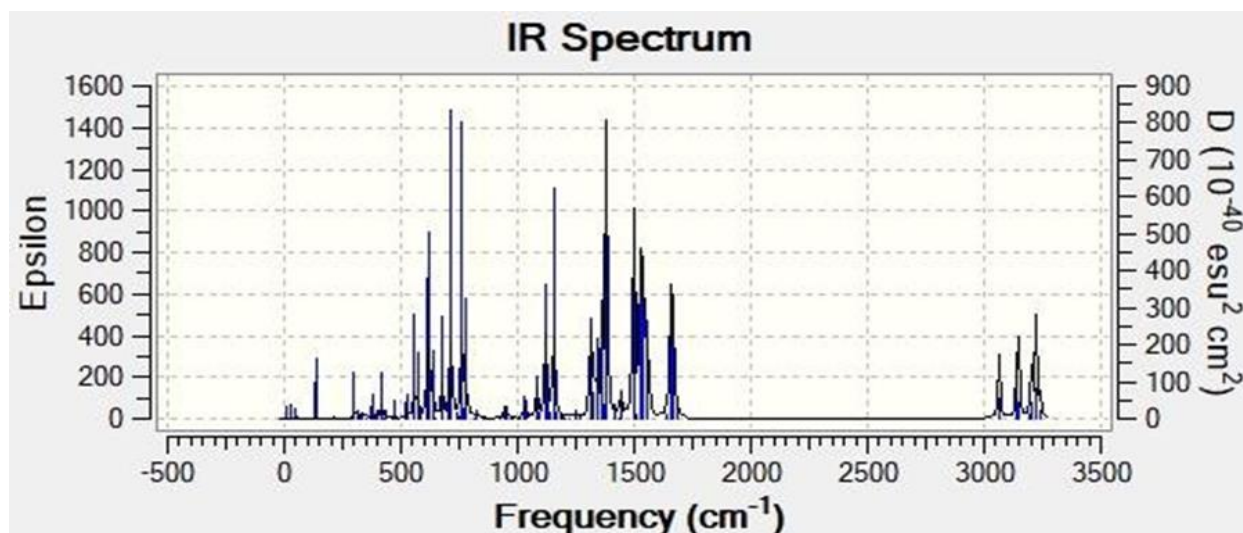


Figure.III.1. Spectre IR calculé avec B3LYP/6-31G(d) de composé mSOAD.

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

Les énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO indique la réactivité chimique est fonction d'interactions entre les orbitales moléculaires frontières ; c'est-à-dire la plus haute occupée HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la plus basse vacante LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

L'écart entre les niveaux d'énergie HOMO et LUMO dans la molécule est un autre paramètre important, en effet les basses valeurs de l'écart énergétique ( $E_{GAP}$ ) sont signe d'une bonne efficacité, il est calculé par la formule :

$$E_{Gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad \text{Eq III.1}$$



Par définition  $E_{HOMO}$  est souvent associée à l'aptitude de la molécule à donner des électrons. Une grand valeur de l'énergie HOMO facilite la tendance de la molécule à céder des électrons à des espèces accepteriez d'électrons possédant des orbitales moléculaires inoccupées dont le niveau énergétique est bas.

$E_{LUMO}$  indique l'aptitude de la molécule à accepter des électrons. Une faible valeur de la  $E_{LUMO}$  signifie que la molécule accepte certainement des électrons. [3]

Les énergies de l'orbitale moléculaire frontière calculée avec les deux fonctionnelles B3LYP et CAM-B3LYP pour l'absorption sont présentées dans le **tableau III.3**.

Les orbitales HOMO et LUMO calculés à partir de géométrie optimisé sont représentés sur **Figure III.2**.

L'analyses de résultats montrent que l'orbitale le plus haut occupée (HOMO) <sup>a</sup> de composé mSOAD (-5.10ev) est proche à celle du (HOMO) <sup>b</sup> qui est de (-5.79ev). Et l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) <sup>a</sup> (-1.7ev) est supérieure à celle du (LUMO) <sup>b</sup> (-2.79 ev), cette différence est due à la géométrie et à la répartition de la densité électronique de l'orbitale LUMO qui est localisé sur les deux côtés de la molécule.

**Tableau III.3 : les énergies des orbitales HOMO et LUMO par la fonctionnelle B3LYP et CAM-B3LYP de composée mSOAD**

Composé mOSAD								
Solvant	fonctionnelle	Absorption						
		$f$	$E^{AB}$	$E_{homo}(ev)$	$E_{lumo}(ev)$	$E_{gap}(ev)$	TE	%
Toluène	B3LYP	0.0002	2.81 <sup>a</sup>	-5.10 <sup>a</sup>	-1.71 <sup>a</sup>	3.39 <sup>a</sup>	H → L	68%
			2.97 <sup>b</sup>	-5.76 <sup>b</sup>	-2.79 <sup>b</sup>	2.97 <sup>b</sup>		
Hexane	B3LYP	0.0002	2.80	-5.12	-1.80	3.32	H → L	68%
		0.0011	3.49	-5.12	-1.02		H → L+1	61%
Toluène	CAM-B3LYP	0.0003	3.79	-6.44	-0.48	5.96	H → L	60%
Hexane		0.0003	3.79	-6.44	-0.48	5.96	H → L	60%

H : HOMO

L : LUMO

a: les valeurs théoriques

b: les valeurs expérimentaux

La densité électronique de l'orbitale LUMO<sup>a</sup> de la molécule mSOAD est localisé sur sulfone et il y a peu sur acridine par contre la densité électronique de l'orbitale de LUMO<sup>b</sup> est localisé principalement sur sulfone.

D'après la figure III.3, on observe la distribution de densité électronique de L<sub>+1</sub> sur acridine et sulfone. Aussi dans fonctionnelle CAM-B3LYP, on a obtenu les mêmes résultats entre le toluène et l'hexane (Figure III.4).

En comparant les écarts énergétiques du composé dans les deux solvants différent de polarisation, on trouve que la géométrie dans CAM-B3LYP est plus stable que la géométrie dans B3LYP quel que soit le solvant. L'effet du solvant sur  $E_{LUMO}$  et  $E_{gap}$  est observé dans le solvant hexane et plus proches aux données expérimentales.

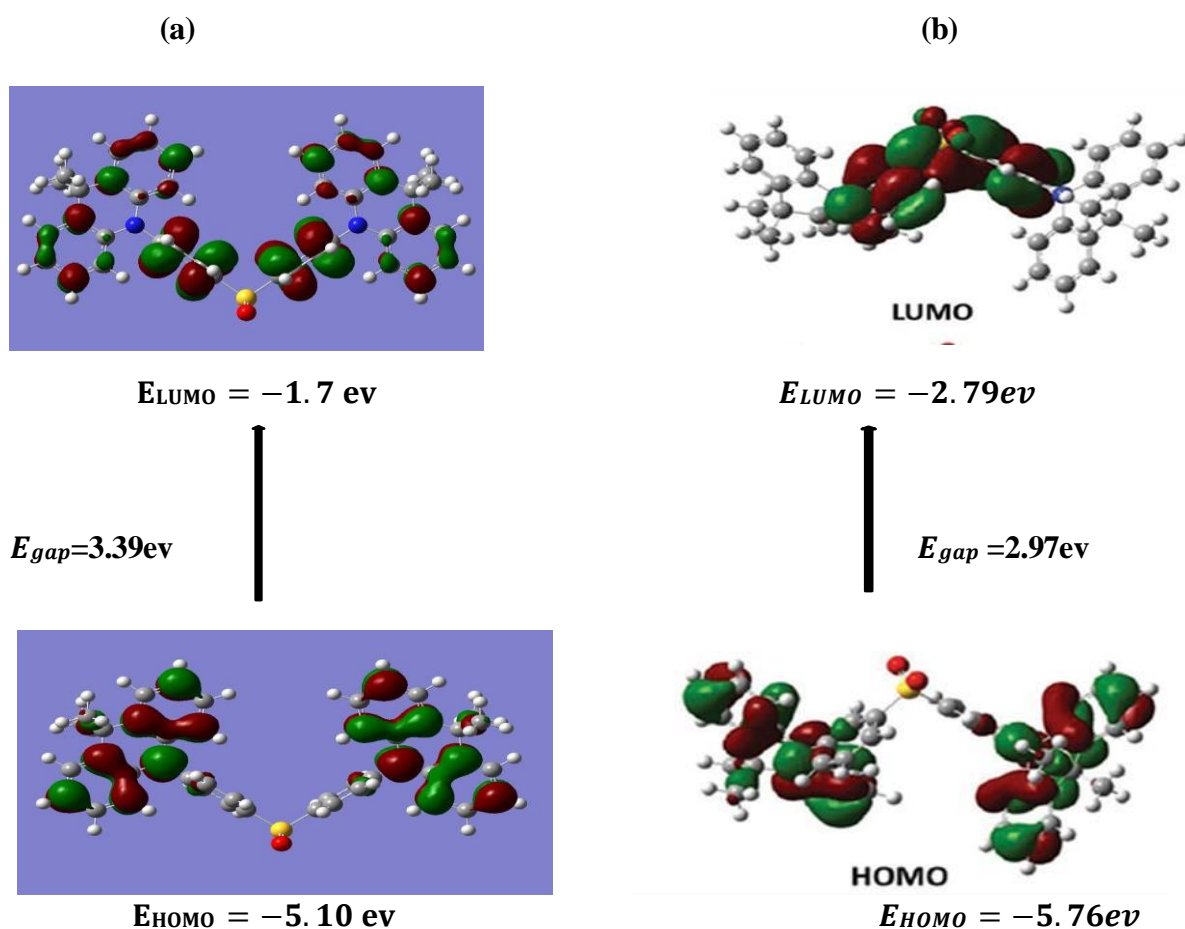


Figure III.2. Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO (A) et (B) de mSOAD Obtenue avec B3LYP dans toluène

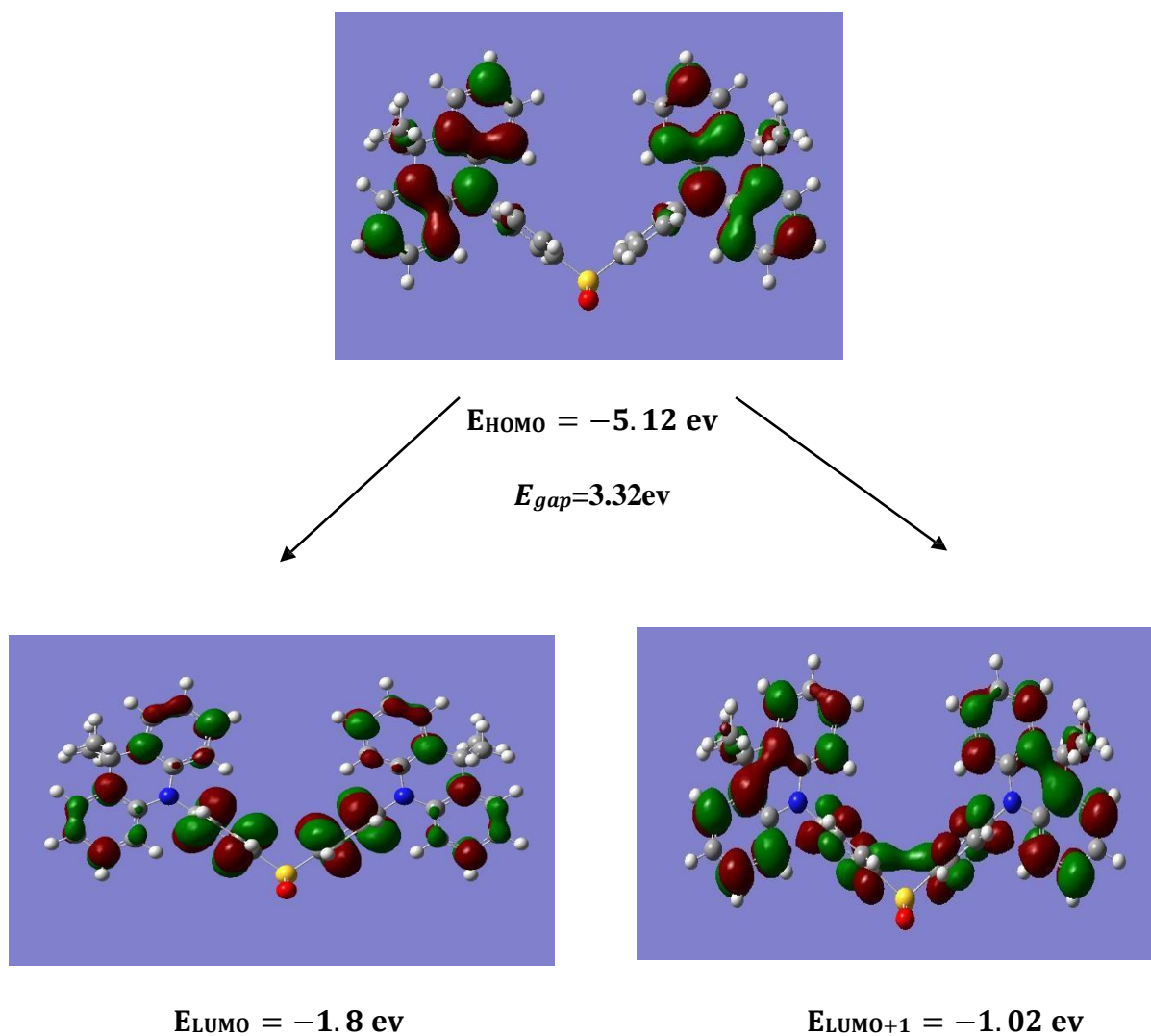


Figure III.3. Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de mSOAD Obtenue avec B3LYP dans hexane

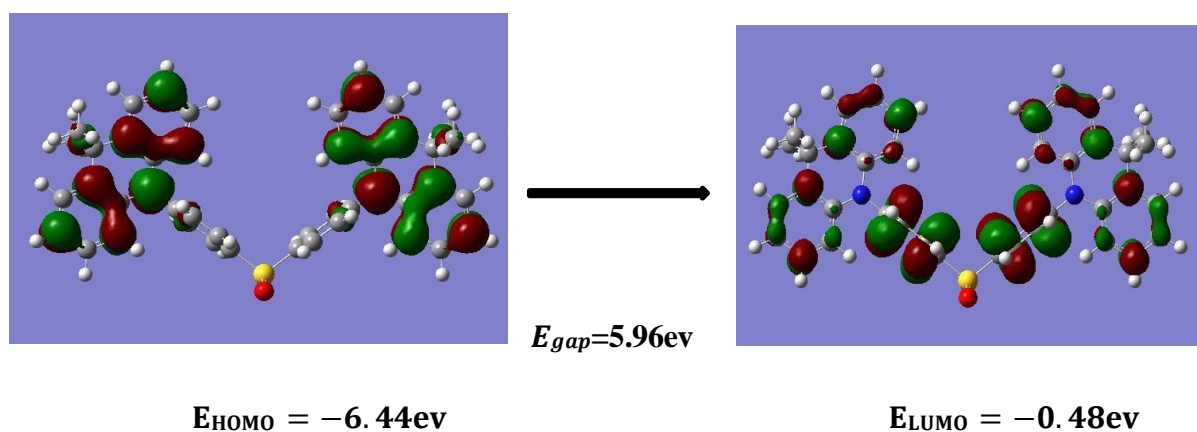


Figure III.4: Représentation des orbitales moléculaires HOMO et LUMO de mSOAD Obtenue avec CAM-B3LYP dans hexane.

## III.3.3.1 .Les indices de réactivité :

L'écart énergétique entre HOMO et LUMO permet de caractériser la réactivité chimique et la stabilité cinétique de la molécule, plus la valeur de l'écart énergétique  $E_{LUMO-HOMO}$  est faible plus la molécule est polaire, et plus réactif chimiquement moins stable et plus mollesse, tandis que la molécule avec un grand écart énergétique est devenue plus stable et plus dure.[4]

Dans ce contexte, en utilisant les résultats OMF calculées par la méthode B3LYP /6-31G (d) de la molécule optimisé, on a calculé les descripteurs de réactivité chimique, on cite :

- Gap énergétique  $E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$
- Potentiel d'ionisation  $I = -E_{HOMO}$
- Affinité électronique  $A = -E_{LUMO}$
- Electronégativité  $\chi = (I+A)/2$
- La dureté chimique  $\eta = (I-A)/2$
- La mollesse chimique  $S = 1/\eta$

Le **tableau III.4** contient les résultats obtenus :

**Tableau III.4 : les descripteurs globaux de réactivité chimique de molécule étudiée**

Fonct	B3LYP		CAM-B3LYP	
Solvant D.R	Hexane	Toluène	Hexane	Toluène
$E_{GAP}$ (ev)	3.32	3.39 <sup>a</sup> / 2.97 <sup>b</sup>	5.96	
I (ev)	5.12	5.10 <sup>a</sup> / 5.76 <sup>b</sup>	6.44	
A (ev)	1.80	1.71 <sup>a</sup> / 2.79 <sup>b</sup>	0.48	
$\chi$	3.46	3.41 <sup>a</sup> / 4.27 <sup>b</sup>	3.46	
$\eta$ (ev)	1.66	1.69 <sup>a</sup> / 1.48 <sup>b</sup>	2.98	
S	0.60	0.59 <sup>a</sup> / 0.67 <sup>b</sup>	0.33	

La différence entre les résultats expérimentaux et théorique dans le toluène montrent que le calcul théorique le plus grand gap (3.39 ev) <sup>a</sup>, par conséquent il sera le mois réactive. La plus petit valeur de mollesse (0.59 ev) <sup>a</sup>, et la plus grand valeur de dureté globale  $\eta$  (1.69 ev)<sup>a</sup> sont

associées au composé mSOAD, le calcul théorique indique qu'il est le moins réactif, le moins polaire et le plus stable.

La molécule étudiée dans l'hexane montre une réactivité un peu plus élevée que dans le toluène, et les valeurs de l'électronégativité indiquent que la molécule dans l'hexane est plus électrophile, plus réactive, plus polaire, et moins stable.

La fonctionnelle CAM-B3LYP montre plus élevée la valeur de l'écart énergétique (5.96 eV) c'est à dire plus stable et moins molle (0.33 eV).

### III.3.3.2. Moment dipolaire :

Le moment dipolaire dans une molécule est une propriété importante qui résulte d'une distribution non uniforme des charges sur les différents atomes d'une molécule. Il est principalement utilisé pour étudier les interactions intermoléculaires impliquant les interactions dipôle-dipôle de type non lié dans le cadre de l'analyse de l'environnement, car plus le moment dipolaire est élevé, plus les interactions intermoléculaires seront fortes. Les moments dipolaires et les temps de calculs pour les deux fonctionnelles sont représentés dans le **tableau III.5**.

**Tableau III.5 : Moment dipolaire et les temps de calculs de composé.**

<b>Moment dipolaire (Debye)</b>		
<b>Fonction/temps</b>	<b>Solvants</b>	
	<b>Toluène</b>	<b>Hexane</b>
<b>B3LYP</b>	<b>4.7143</b>	<b>4.6211</b>
<b>Temps</b>	<b>3h12min11s</b>	<b>2h19min29s</b>
<b>CAM-B3LYP</b>	<b>4.9143</b>	<b>4.8190</b>
<b>Temps</b>	<b>8h40min49s</b>	<b>8h18min16s</b>

Par la fonctionnelle CAM-B3LYP, les valeurs du moment dipolaire dans le toluène et l'hexane sont respectivement de 4.9143 D et 4.8190 D, les deux valeurs sont

supérieures à celle donnée par la fonctionnelle B3LYP sont respectivement de 4.7143 D et 4.6211 D. Cette différence montre que les interactions intermoléculaires sont fortes dans la fonctionnelle (CAM-B3LYP) et les temps de calculs sont plus rapides dans le solvant Hexane. Le composé dans le solvant hexane montre que les temps de calculs sont plus rapides dans les fonctionnelles CAM-B3LYP et B3LYP.

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

Pour déterminer les propriétés optiques du composé mSOAD nous avons testé les deux fonctionnelles CAM-B3LYP et B3LYP, mais nous avons préféré B3LYP/hexane qui est une valeur jugée et acceptable à expérimentale où le résultat qui a été obtenu révèle la présence d'une bande d'émission similaire par rapport au spectre expérimental ; une bande à 488nm est attribuée à la transition H → L.

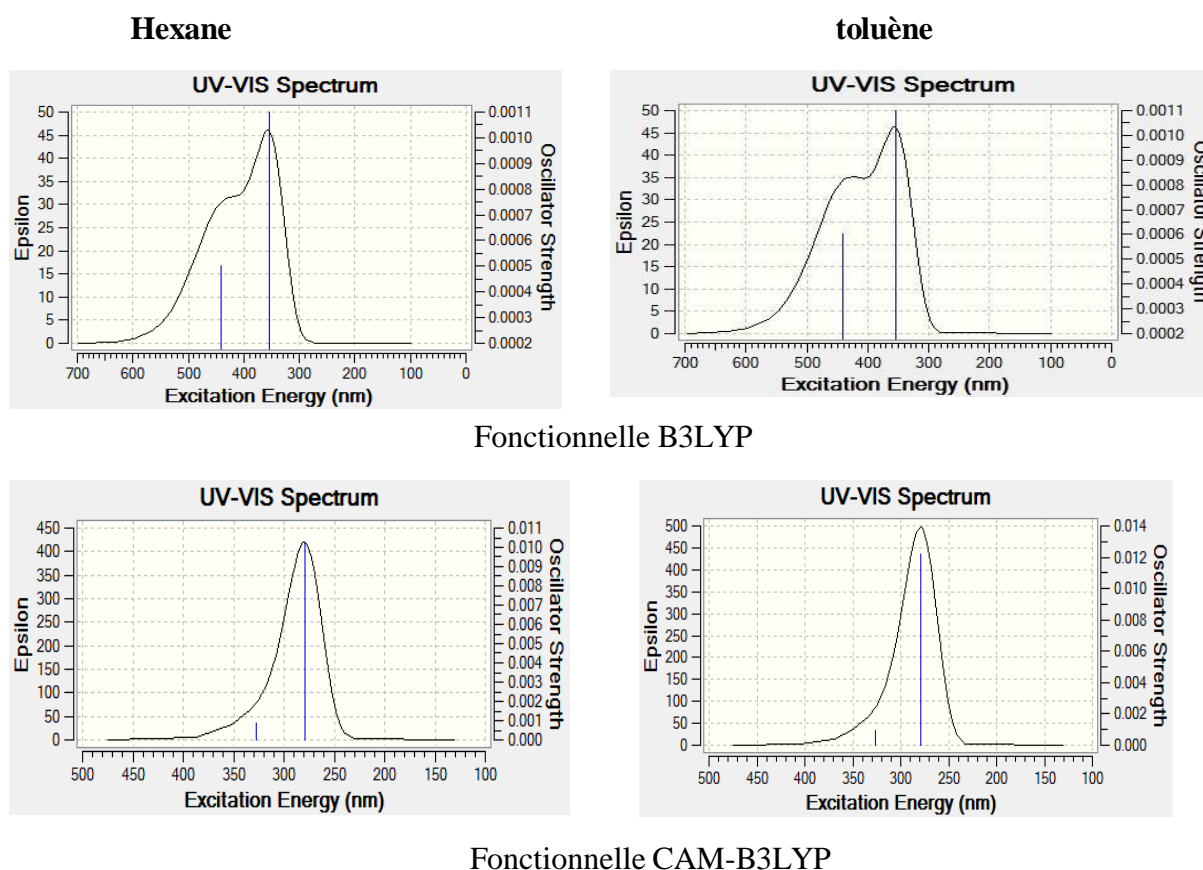
On a utilisé les méthodes TD-B3LYP et TD-CAM-B3LYP avec 6-31G (d). Les résultats de calculs sont mentionnés dans le **tableau III.6**.

**Tableau III.6. Comparaison des maxima d'absorption calculés ( $\lambda^{abs} = nm$ ), de l'oscillateur ( $f$ ) à différents niveaux avec la valeur de mSOAD rapportée expérimentalement**

	solvant	$\lambda_{cal/exp} nm$	$f$	E (ev)	Excitation	%
<b>B3LYP</b>	<b>Toluène</b>	<b>388<sup>b</sup></b>		<b>2.97<sup>b</sup></b>	<b>H → L</b>	
		<b>440<sup>a</sup></b>	<b>0.0002</b>	<b>2.81<sup>a</sup></b>	<b>H → L</b>	<b>68%</b>
		<b>353<sup>a</sup></b>	<b>0.0011</b>	<b>3.50<sup>a</sup></b>	<b>H → L+1</b>	<b>60%</b>
	<b>Hexane</b>	<b>442</b>	<b>0.0002</b>	<b>2.80</b>	<b>H → L</b>	<b>68%</b>
		<b>354</b>	<b>0.0011</b>	<b>3.49</b>	<b>H → L+1</b>	<b>60%</b>
<b>CAM-B3LYP</b>	<b>Toluène</b>	<b>326</b>	<b>0.0003</b>	<b>3.79</b>	<b>H → L</b>	<b>60%</b>
		<b>279</b>	<b>0.0122</b>	<b>4.44</b>	<b>H → L+1</b>	
	<b>Hexane</b>	<b>327</b>	<b>0.0003</b>	<b>3.79</b>	<b>H → L</b>	<b>60%</b>

**a : valeur théorique.**

**b : valeur expérimental.**



**Figure III.5 Spectres d'absorptions calculés de composé mSAOAD dans deux fonctionnelle.**

Les longueurs d'onde entre 440 nm et 353 nm dans le toluène et entre 442 nm et 354 nm dans hexane pour la fonctionnelle B3LYP, et entre 326 nm-275 nm (toluène) et 327 nm (hexane) dans CAM-B3LYP. Selon la contribution des orbitales frontières, les transitions électroniques sont de type  $\pi \longrightarrow \pi^*$ .

A partir de spectre d'absorption dans fonctionnelle B3LYP nous avons observé deux bandes dans la région UV- visible, la plus intense est située à  $\lambda_{cal}=440$  nm dans toluène et  $\lambda_{cal} =442$  nm dans hexane qui sont principalement associés à une transition HOMO  $\rightarrow$  LUMO correspond à un transfert de charges de type  $\pi \longrightarrow \pi^*$ , et les deux autres bandes de la longueur d'onde  $\lambda_{cal} = 353$  nm et 354 nm sont moins intenses et sont caractérisées par des transitions principales de H  $\rightarrow$  L+1 respectivement de type  $\pi \longrightarrow \pi^*$ .

Par comparaison, on remarque un léger déplacement bathochrome vers vis par la fonctionnelle B3LYP par contre on observe par la fonctionnelle CAM-B3LYP un déplacement hypsochrome vers UV.

III.3.5. Etude de propriété d'émission de fluorescence :

La fluorescence est l'émission de photons qui se produit lors de la transition de la molécule de l'état électronique excité singlet S1 vers l'état fondamentale S0. Les spectres d'émissions expérimentales ont été enregistrés dans le Toluène comme illustrées dans la **Figure II .6**. Le déplacement de stocks est une caractéristique importante de déterminer la séparation des longueurs d'onde d'excitation et d'émission (figure III.6 ) donc plus le déplacement de stock est faible, plus les spectres se superposent et il y a plus de risque de réabsorption des longueurs d'onde émis par fluorescence. Dans notre étude ce déplacement est montré dans le **Tableau.III.7**.

**Tableau.III.7. Données expérimentales et calculées de fluorescence pour mSOAD dans toluène et hexane.**

Fonctionnelle	Solvant	$\lambda_{abs}$ nm	$\lambda_{ems}$ nm	Stoke shift
B3LYP	Hexane	442	488	46
	Toluène	388 <sup>b</sup>	488 <sup>b</sup>	100
		440 <sup>a</sup>	500 <sup>a</sup>	60
CAM-B3LYP	Hexane	327	386	60
	Toluène	326	386	59

a : valeur théorique      b : valeur expérimental

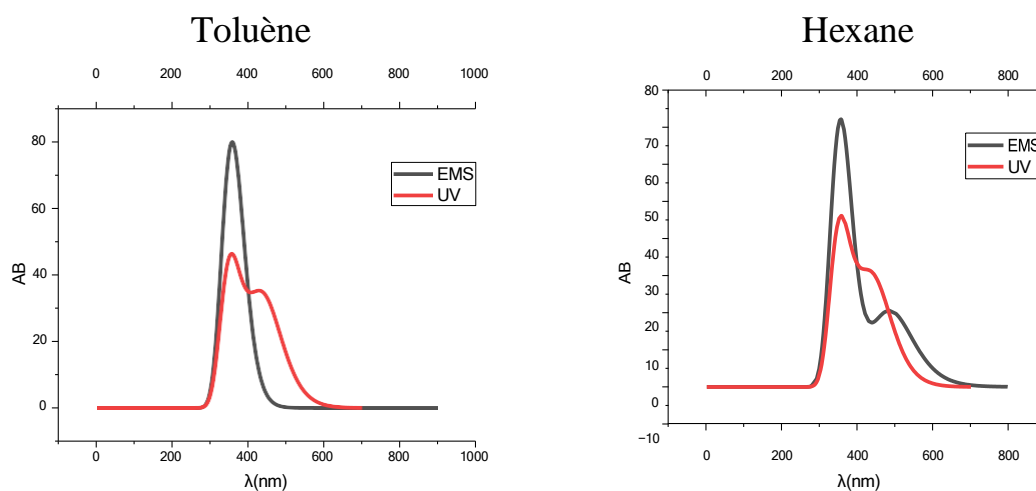




Figure III.6 : Spectres de fluorescence calculés de composé dans toluène et hexane.

Spectres d'excitation (rouge) Spectres d'émission (noir)

nous avons testé les fonctionnelles: CAM- B3LYP, et B3LYP mais nous avons préféré la dernière la B3LYP /hexane qui a donné des valeurs jugées acceptables par rapport aux résultats expérimentales, et la comparaison entre les deux spectres (théoriques et expérimentales) sont similaire; en bon accord avec les valeurs en obtenus par diffraction des rayons X; selon le solvant hexane démontre un élevé absorbance par rapport le solvant toluène ; le résultat révèle la présence de deux bandes d'absorption similaire par rapport au spectre expérimentale, elles sont estimés à  $\lambda_{ems} = 500$  nm (toluène), et 488nm (hexane) ; où bande d'émission de S1  $\rightarrow$  S0 associées correspondent à la transition électronique LUMO  $\rightarrow$  HOMO de type  $\pi-\pi^*$  voire FigureIII.7.

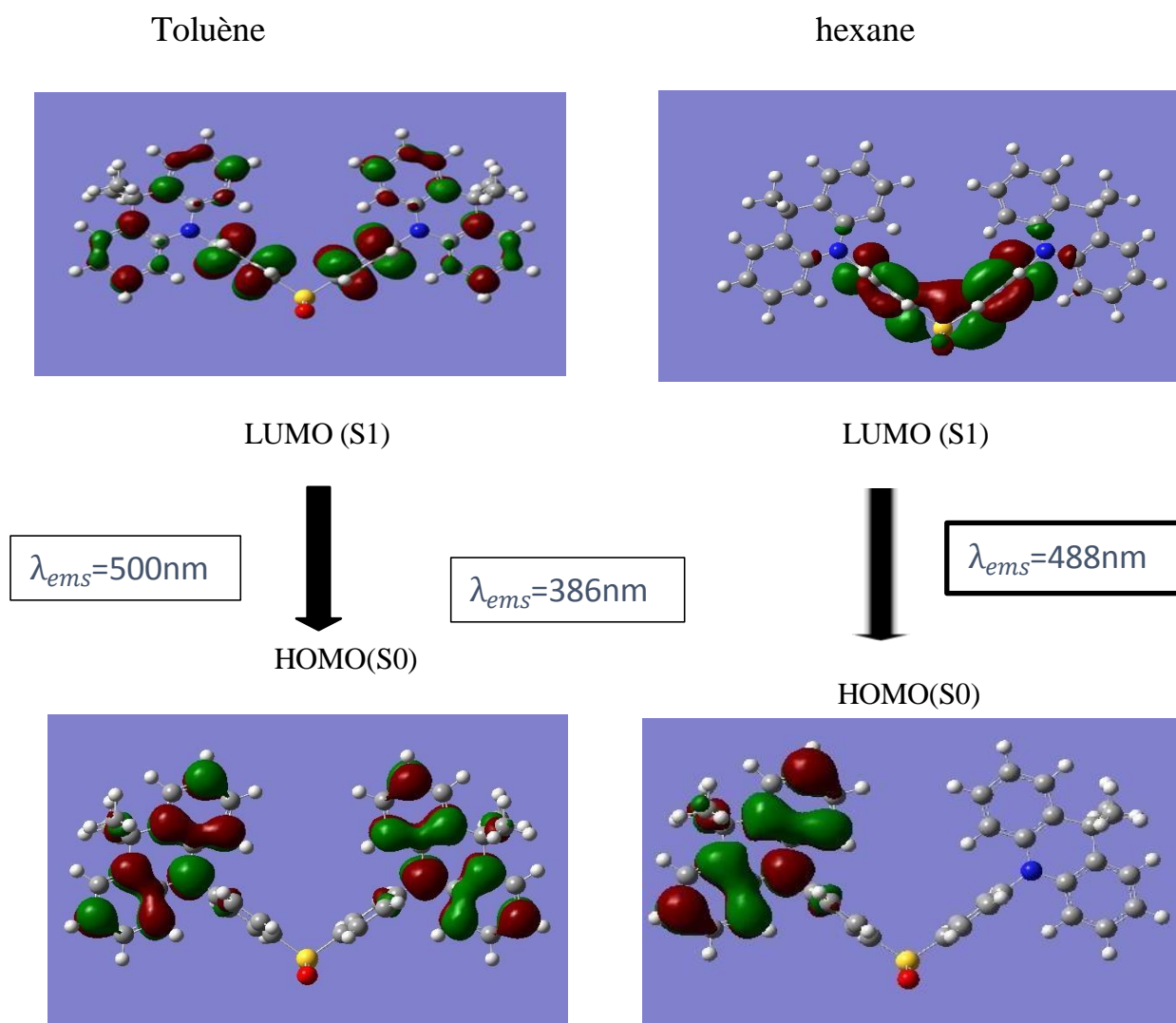


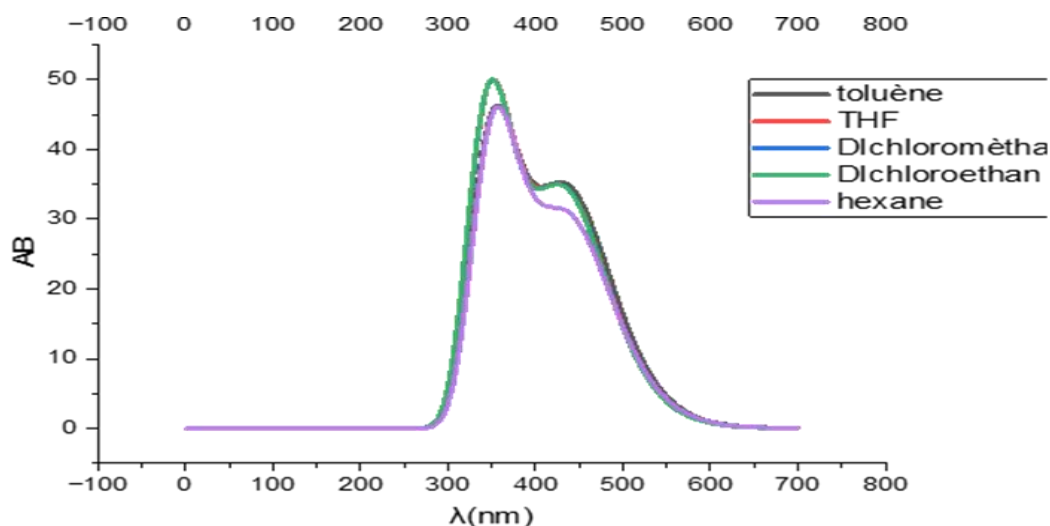
Figure III.7: représentation des orbitales moléculaires pour l'émission de composé mSOAD par la méthode TD-DFT.

### III.4.Effet de solvant :

Le composé mSOAD était bien soluble dans les solvants organiques courants, tels que dichlorométhane(DCM), dichloroéthane (DCE), le toluène, le tétrahydrofurane (THF) et nous avons choisi les solvants disponibles dans GAUSSIAN : DCM, DCE, THF, toluène et hexane.

#### III.4.1.Propriétés spectroscopiques - Spectroscopie UV-Visible :

Pour prédire l'effet de solvants sur les propriétés d'absorption dans la région d'UV-visible des calculs TD-DFT ont été effectués sur le composé, puis en solution dans différents solvants, La **Figure III.8** présente les spectres UV-vis du composé étudié dans les solvants ceux que nous avons mentionnés ci-dessus. Les énergies d'excitation, les forces d'oscillateur, les longueurs d'ondes et la nature des états excités sont reportés dans le **Tableau III.8**.



**Figure III.8 : Spectres UV-Vis théoriques du composé étudié dans différents milieux.**

On note aucun changement observable dans les valeurs de bandes (presque identique) malgré la de la polarité des solvants, mais il y a un décalage sur l'oscillateur montre que la force de l'oscillateur  $f$  de composé étudié sur le spectre d'absorption donne  $f_{hexane} < f_{THF} = f_{DCM} = f_{toluène} < f_{DCE}$ . Ceci signifie que l'effet de solvant hexane sur les spectres d'absorption est effet hypochrome mais dichloroéthane est effet hyperchrome.

Solvant	E(ev)	<i>f</i>	$\lambda_{abs}$	Excitation	%
Toluène	2.81 ev	0.0002	440nm	$H \rightarrow L$	68%
	3.50 ev	0.0011	353nm	$H \rightarrow L+1$	60%
Hexane	2.80	0.0002	442nm	$H \rightarrow L$	68%
	3.49	0.0008	354nm	$H \rightarrow L+1$	60%
DCM	2.84ev	0.0002	436 nm	$H \rightarrow L$	68%
	3.55 ev	0.0012	348 nm		60%
DCE	2.83 ev	0.0002	436 nm	$H \rightarrow L$	68%
	3.55 ev	0.0015	348 nm	$H \rightarrow L+1$	60%
THF	2.83 ev	0.0002	437 nm	$H \rightarrow L$	68%
	3.55 ev	0.0012	349 nm	$H \rightarrow L+1$	60%

Tableau III.8 : Les énergies d'excitation, les forces d'oscillateur, les longueurs d'ondes et la nature des états excités de composé.

**Référence Bibliographique**

- [1] Gaussian09, R. A. 1, mj frisch, gw trucks, hb schlegel, ge scuseria, ma robb, jr cheeseman, g. Scalmani, v. Barone, b. Mennucci, ga petersson et al., gaussian. Inc., Wallingford CT. 2009, 121, 150-166.
- [2] A. D. Becke Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys., Volume 98 (1993), pp. 5648-5652
- [3] A.I. Alstybee, S.Z. Levin et A.P. Dorokhov, 3rd European Symposium on corrosion inhibitors, Ann Univ. Ferrara, Italy, 1971.
- [4] Al-Omary, Fatmah AM, et al. "Spectroscopic investigations, NBO, HOMO–LUMO, NLO analysis and molecular docking of 5-(adamantan-1-yl)-3-anilinométhyl-2, 3-dihydro-1, 3, 4-oxadiazole-2-thione, a potential bioactive agent."Journal of Molecular Structure 1096 (2015): 1- 14.

## Conclusion général

Nous avons présenté dans ce mémoire une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optique par la méthode DFT et TD-DFT du composé de bis (3-(9,9-diméthyl-9,10-dihydroacridine)phényl)sulfone

L'optimisation de la géométrie et le calcul de fréquences nous a permis d'avoir un très bon accord entre les résultats calculés et les données expérimentales par fonctionnelle B3LYP dans Toluène.

L'effet du solvant sur l'absorption est observé dans le solvant hexane (effet hypochrome) et dans le solvant dichloroéthane (effet hyperchrome). L'effet du THF et du dichlorométhane est insignifiant.

L'analyse des orbitales frontières montre que le mSOAD possède un caractère nucléophile localisé sur l'acridine et un caractère électrophile localisé sur le sulfone, ce qui permet un transfert de charge de type H $\rightarrow$ L.

Le solvant hexane améliore le potentiel d'ionisation, l'affinité électronique et l'écart énergétique (E<sub>gap</sub>) du mSOAD, favorisant ainsi le transport de charge.

Les résultats TD-DFT ont montré deux bandes d'absorption à 353 nm et 440 nm dans le toluène et 354 nm et 442 nm dans l'hexane, attribuées aux transitions de type  $\pi$ - $\pi^*$ . Les bandes d'émission sont situées à 500 nm et 488 nm dans le toluène et l'hexane respectivement, indiquant que le solvant hexane donne un meilleur accord entre les résultats calculés et les données expérimentales.

Le solvant hexane présente des propriétés de luminescence prometteuses et peut être utilisé comme bon solvant pour le transport de charge. Il est recommandé aux expérimentateurs de l'explorer.

**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 (AM1, 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.

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 :

## ANNEXE 1

---

- 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

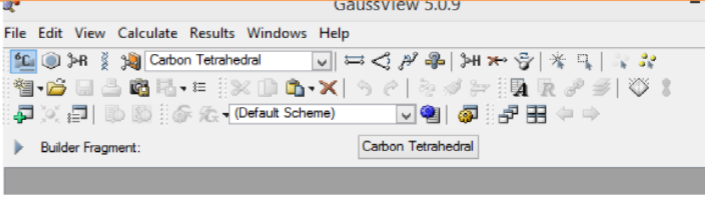
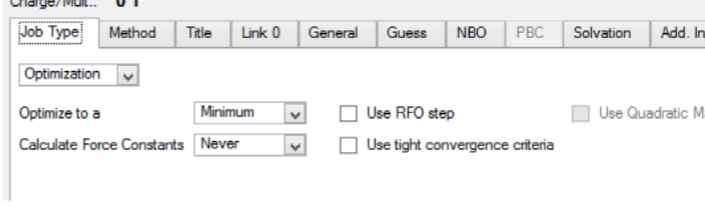
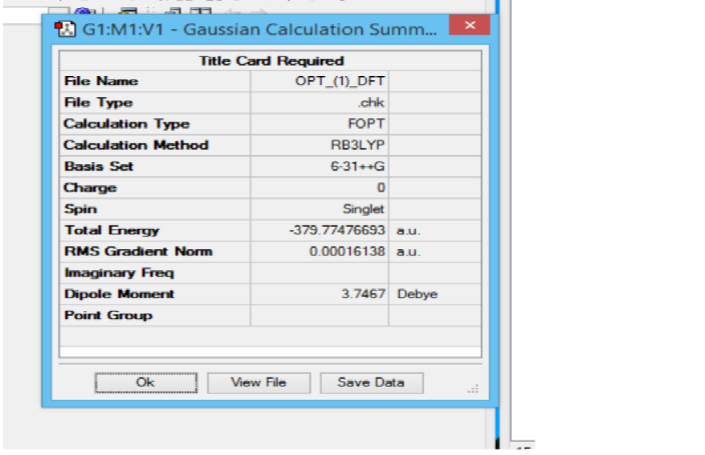
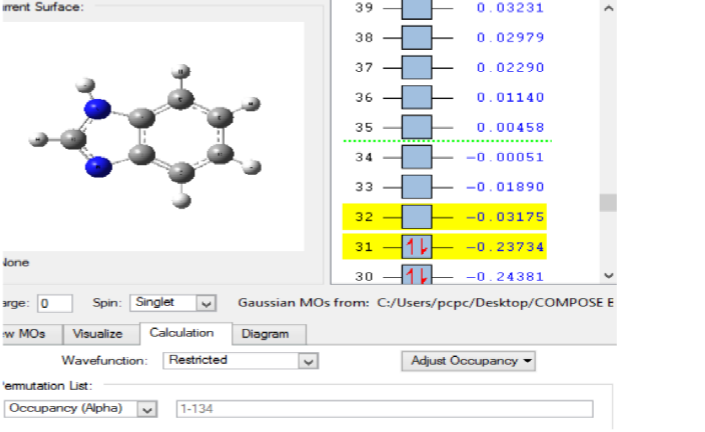
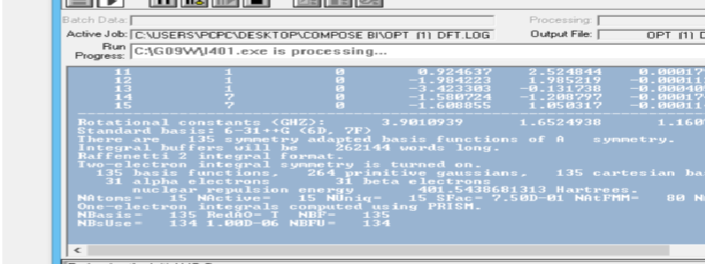
### **II.2GaussView :**

C'est l'interface graphique la plus avancée et puissante disponible pour GAUSSIAN. Avec GaussView, 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 GaussView 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].



# ANNEXE 1

## II. Présentation des étapes de calcul avec Gaussian :

<p>Dessiner la molécule</p>	
<p>Commencer les calculs Choisir type de calcul, méthodes, bases, fonctions, et le solvant</p>	
<p>Afficher les résultats</p>	
<p>Visualiser des orbitales moléculaires</p>	
<p>Les calculs</p>	

### 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*, Wiley-Interscience, 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, N. Rega, 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] A.D. Debbih ; étude de la structure électronique et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes de métaux de transition ; thèse de master ; université med khider- Biskra ; mercredi 26 juin 2019.