

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene

Faculté de Chimie



Thèse

Présenté pour l'obtention du **grade** de **DOCTEUR EN SCIENCES**

En : CHIMIE

Spécialité : Chimie Physique et Théorique

Par : **BENMENSOUR Mohamed Ali**

Sujet

**ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE, DES PROPRIETES
ELECTRONIQUES ET DE LA REACTIVITE DES COMPOSES A BASE DE
LIAISONS INSATUREES**

Soutenue publiquement, le 05 / 12 / 2015, devant le jury composé de:

M. M. MOUZALI	Professeur à l'USTHB	Président
Mme. S. DJENNANE	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
M. S-M. MEKELLECHE	Professeur à l'UAB.Tlemcen	Examinateur
Mme. K. DERAMCHI	Maître de Conférences/A à l'ENP	Examinatrice
M. M. REKHIS	Maître de Conférences/A à l'USTHB	Examinateur
M. A. EL-KECHAÏ	Maître de Conférences/A à l'UMM.Tizi Ouzou	Examinateur
M. A. BOUCEKKINE	Professeur à l'U.Rennes1	Invité

AVANT PROPOS

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de thermodynamique et modélisation moléculaire de la faculté de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene sous la direction de Madame *DJENNANE Sema*, professeure à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. Je tiens à remercier Madame *DJENNANE Sema* pour ses encouragements à chaque étape de cette thèse, pour les enseignements et les conseils qu'elle n'a cessé de me prodiguer. Je suis très heureux de pouvoir lui exprimer ma très vive gratitude. Une partie de ce travail a été réalisée dans le cadre du programme Tassili et des stages de courte durée effectués au sein de l'équipe de Chimie Théorique Inorganique à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes UMR-CNRS 6226, sous la direction de Monsieur *Abdou BOUCEKKINE* Professeur émérite à l'Université de Rennes 1. Je saisis cette occasion pour lui exprimer ma profonde gratitude pour le soutien, les conseils et les moyens mis à ma disposition afin de mener à bien ce travail. Je tiens également à lui renouveler mes vifs remerciements d'avoir bien voulu faire le déplacement et apporter sa contribution pour l'examen de ce travail.

Je voudrais remercier Monsieur *Mohamed MOUZALI* professeur à l'USTHB et spécialiste dans le domaine de polymères, pour le grand honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Monsieur *Sidi Mohamed MEKKELECHE*, Professeur à l'Université de Tlemcen, a bien voulu faire le déplacement pour apporter sa touche de spécialiste en chimie théorique et d'enrichir la discussion. Qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je remercie sincèrement Monsieur *Aziz EL-KECHAI*, maître de conférences à L'UMMTO, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse afin de juger ce travail.

Madame *Karima DERAMCHI*, maître de conférences à l'école nationale polytechnique, fait partie du jury de cette thèse, je voudrais lui exprimer mes sincères remerciements.

Je remercie sincèrement Monsieur *Maâmar REKHIS*, maître de conférences à L'USTHB, d'avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse afin de juger ce travail.

Mes remerciements vont aux membres du groupe de chimie théorique du laboratoire, M^r *Hacène MEGHEZZI*, M^r *Madjid NAÏT-ACHOUR*, M^{me} *Dalila HAMOUTENE*, M^{lle} *Fatima IBERSIENE*, M^r *Abdel-Kader LADJARAFI*, M^{me} *Nabila ACHOUI*, M^{me} *Nabila GHECHTOULI*, M^{me} *Anissa AMAR*, M^{lle} *Karima ZAILOUA*, M^{me} *Sadjia OUMGHAR*, Mme *Zehira HADDADI*, avec une pensée particulière à la mémoire de Madame *Yamina AKACEM* et de Madame *Nabila AZZOUZ*.

Je ne peux oublier de remercier tous mes enseignants, ainsi que les membres du groupe CTI de l'institut des Sciences Chimique de Rennes UMR-CNRS 6226, pour leur collaboration et leur amitié au cours de mes séjours à l'Université RENNES 1.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le doyen de la Faculté et au personnel de l'administration.

Merci à tous les amis *Rafik BELLAZOUGUI*, *Maâmar OURAGHI*, *Sofiane MOUSSI*, *Adel OURADI* pour leur aide et soutien permanents

Un grand merci à ma très chère famille et particulièrement mes parents pour leur constante présence auprès de nous, pour leur soutien, leur patience et leur compréhension, à mes frères, mes sœurs, mes beaux frères et leurs enfants.

À mes parents

À mes sœurs et à mes frères

À mes amis(e)s et à tous ceux qui me sont chers

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Références.....	6
CHAPITRE I : METHODES DE LA CHIMIE THEORIQUE.	8
I-1. Fonction d'onde et Equation de Schrödinger.....	8
I-1-1. Historique.....	8
I-1-2. Fonction d'onde.....	9
I-2. Equation de Schrödinger dépendante du temps.....	10
I-3. Equation de Schrödinger indépendante du temps. Méthodes de résolution basées sur la fonction d'onde	11
I-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	12
I-3-2. Approximation du modèle à particules indépendantes.....	15
I-3-3. Approximation LCAO-MO et équations de Hartree-Fock-Roothaan.....	18
I-4. Les bases d'orbitales atomiques.....	20
I-4-1. Les bases d'orbitales de Slater.....	20
I-4-2. Les bases gaussiennes.....	20
I-4-3. Les orbitales de polarisation.....	21
I-4-4. Les orbitales diffuses.....	21
I-4-5. Les pseudopotentiels.....	22
I-5. La limite Hartree-Fock et énergie de corrélation.....	22
I-5-1. Les méthodes d'interaction de configuration.....	22
I-5-2. Les méthodes de perturbation de type Møller-Plesset.....	23
I-6. Méthodes basées sur la densité électronique. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	24
I-6-1. L'énergie, fonctionnelle de la densité.....	24
I-6-2. Historique.....	26
I-7. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	27
I-7-1. Enoncé du premier théorème de Hohenberg et Kohn.....	27
I-7-2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn et principe variationnel.....	28

I-8. La méthode de Kohn-Sham.....	29
I-9. L'approximation de la densité locale LDA.....	33
I-10. L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)	35
I-11. Les fonctionnelles d'échange.....	36
I-12. Les fonctionnelles de corrélation.....	36
I-13. Les fonctionnelles hybrides.....	38
I-14. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) pour les états excités électroniques.....	40
I-14-1. Réponse linéaire et Equation de Casida.....	41
I-15. La précision des approximations DFT.....	44
I-16. conclusion et futur de la DFT.....	45
Références.....	46

CHAPITRE II : ETUDE THEORIQUE DFT DE NOUVEAUX OLIGOBIHETEROCYCLES ET DE LEURS DERIVES PRESENTANTS DES PROPRIETES INTERESSANTES.....49

II-1.Introduction.....	49
II-2. Méthodes de calcul et systèmes étudiés	52
II-3.Résultats et discussion.....	55
II-3-1. Etude B3LYP/6-311G* des structures linéaires et cycliques non pontés d'oligo(6)bithiophène, d'oligo(6)bipyrrole, et d'oligo(6)bifurane.	55
II-3-2. Etude B3LYP/LANL2DZP des oligo(6) bithiophène, bipyrrole et bifurane, pontés par un groupement CO ou CS, dans une structure linéaire et cyclique.....	58
II-3-3. Etude DFT des formes linéaires et cycliques pontés des dérivés de co-	

oligo(3)bithiophène, bipyrrrole et bifurane.....	63
II-4. Etude TD-DFT des états excités des oligo(6)bihétérocycles et de leurs cooligobihétérocycles. Spectroscopie UV-Visible.....	69
II-4-1. Spectroscopie UV-Visible des structures linéaires des oligo(6)bihétérocycles non pontés et pontés et de leurs co-oligobihétérocycles.....	70
II-4-2. Spectroscopie UV-Visible des structures cycliques des oligo(6)bihétérocycles non pontés et pontés et de leurs co-oligobihétérocycles.....	73
Références.....	76
Chapitre III : ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE, DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET DE LA REACTIVITE D'UNE SERIE DE CUMULENES SOUFRES.....	81
III-1. Introduction.....	81
III-2. Méthodes de calcul.....	83
III-3. Géométries optimisées des cumulènes disoufrés SC_nS ($n = 3-8$) et monosoufrés SC_n ($n = 1-8$)	84
III-4. Stabilité relative de cumulènes neutres disoufrés SC_nS ($n=3-8$) et monosoufrés C_nS ($n=1-8$) en fonction du nombre d'atomes de carbone	88
III-5. Stabilité relative des formes protonées de cumulènes disoufrés $(SC_nS)H^+$ ($n=3-8$) et monosoufrés $(C_nS)H^+$ ($n=1-8$)	90
III-6. Données spectroscopiques (fréquences de vibration et intensités IR) des monosoufrés C_nS , des formes protonées les plus stables $(SC(CH)_{C_n-2}S)^+$ et $((HC)C_{n-1}S)^+$	96
III-7. Réaction de dissociation de formes protonées disoufrées les plus stables $(SC(HC)C_{n-2}S)^+$ ($n=3-8$) $(SC_nS)H^+$	97
Références.....	100
CONCLUSION GENERALE	102
ANNEXE.....	105

ABREVIATIONS

B3LYP: Becke 3-parameters lee-yang-parr.

CCSD(T): Coupled Cluster Siple Double Triple excitation.

CGTO: Contracted Gaussian Type Orbital.

CI: Configuration Interaction.

DFT: Density Fuctional Theory.

GGA: Generalized Gradient Approximation.

GTO: Gaussian Type Orbital.

HF-CO: Hartree Fock-Cristal Orbital.

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital.

LCAO: Linear Combination of Atomic Orbital.

LCAO-MO: Linear Combination of Atomic Orbital of Molecular Orbital.

LDA: Local Density Approximation.

LSDA: Local Spin Density Approximation.

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

MCSCF: Multi Configurationnel Self Consistent Field.

MP3 / DZP: Moller Plesset D'ordre 3 Double Zeta + Polarization basis-set.

MRCI: Multi Reference Configuration Interaction.

OM: Orbital Moléculiare.

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof.

RHF: Restricted Hartree Fock.

ROHF: Restricted Open Hartree Fock.

SCF: Self Consistent Field.

STO: Slater Type Orbital.

SZ: Simple Zêta.

TD-DFT: Time Dependant Density Functional Theory.

UHF: Unrestricted Hartree Fock.

ZINDO: Zerner's Intermediate Neglect of Differential Overlap.

INTRODUCTION

GENERALE

L'application des méthodes de la chimie quantique peut être un complément à l'expérimentation, mais aussi un moyen de la recherche et de la mise en évidence de nouvelles familles de molécules et de nouveaux matériaux, présentant des propriétés améliorées (luminescence, magnétisme, conduction,...), pour des applications spécifiques en technologie et en nanotechnologie (le stockage et le transfert d'information, la bio-détection, le marquage de protéines, la photoconduction, cellules photovoltaïques, semi et supraconducteur,...). Ce travail de thèse s'inscrit dans le domaine de la chimie théorique, une spécialité dans laquelle l'utilisation de l'outil informatique (PC, serveurs, programmes de simulations) est prépondérante, l'outil de base utilisé dans ce travail est la théorie de la fonctionnelle de la densité dont l'acronyme est DFT (Density Functional Theory) ; cette méthode quantique est devenue très populaire ces dernières années, du fait du faible coût en temps de calcul, comparativement aux autres méthodes ab-initio et pour une précision similaire. La DFT a fait ses preuves, dans les calculs de structure électronique pour des systèmes à grand nombre d'électrons, car l'effet de corrélation électronique joue un rôle important, dans la détermination des énergies du système et des configurations électroniques. Les autres méthodes de calculs corrélés (méthodes post Hartree-Fock), ne peuvent être mises en œuvre, à cause des temps de calcul prohibitifs auxquels elles conduisent. Le but de notre travail de recherche, consiste à appliquer des méthodes de calculs quantiques, essentiellement celles basées sur la DFT au domaine de la chimie des composés riches en électrons, contenant des chaînes à liaisons insaturées. Certaines des molécules étudiées ont été choisies, en raison de leur utilisation potentielle dans le domaine technologique (l'électronique moléculaire, les cellules photovoltaïques,...) et dans le domaine des nouveaux matériaux moléculaires conducteurs (fils moléculaires et interrupteurs moléculaires) [1].

Ce travail de recherche, qui est une contribution à l'étude quantique de composés à liaisons insaturées, s'inscrit suivant deux principales directions :

1° Les résultats de la première partie sont donnés dans le chapitre II, où nous

rapportons les résultats relatifs à l'étude de chaînes bihétérocycliques (bithiophène, bipyrrrole et bifurane), qui sont susceptibles de présenter des propriétés de conductivité électronique, d'optique non linéaire et, éventuellement, de luminescence. Le problème de l'amélioration des propriétés des chaînes bihétérocycliques est abordé, suite à un pontage par les groupements CO ou CS des bihétérocycles, l'effet de la cooligomérisation des bihétérocycles pontés est envisagé, de même que celui de la structure linéaire ou cyclique de ces oligomères.

Les polyhétérocycles tels que le polypyrrole, le polythiophène et le polyfurane ont attiré l'attention des chercheurs ces dernières années, en raison de leurs propriétés intéressantes, ces polymères appartiennent à la famille de polymères conjugués, cette catégorie de polymères se différencie des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons [2].

Historiquement l'étude des polymères conjugués a commencé au début des années 1970, lorsqu'on découvre que le polynitrure de soufre $[(-S=N-)_x]$ [3] présente à température ambiante une conductivité proche de celle des métaux, ceci a attiré l'attention de la communauté scientifique, qui étudie rapidement d'autres composés pouvant présenter des propriétés analogues. C'est en 1977, les professeurs Mc Diarmid, Heeger et Shirakawa [4] découvrent qu'il est possible de moduler et contrôler la conductivité électrique du polyacétylène au moyen de l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est ce qu'on appelle le phénomène de dopage), qui fait alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur ; ils ont reçu le prix Nobel de chimie à l'an 2000. Ce résultat, a permis aux chercheurs la synthèse de nombreux polymères conjugués, présentant des conductivités électriques élevées (figure 1); en 1979 Diaz et Al. ont produit le premier film flexible et stable, le polypyrrole, qui présente une grande conductivité (100 s.cm^{-1}) [5] ; en 1982 Tourillon et Garnier ont montré que l'oxydation anodique des hétérocycles conduit à la formation de films de polythiophènes (PTH), de poly furanne (PFU), ou de polypyrrole (PPY) [6].

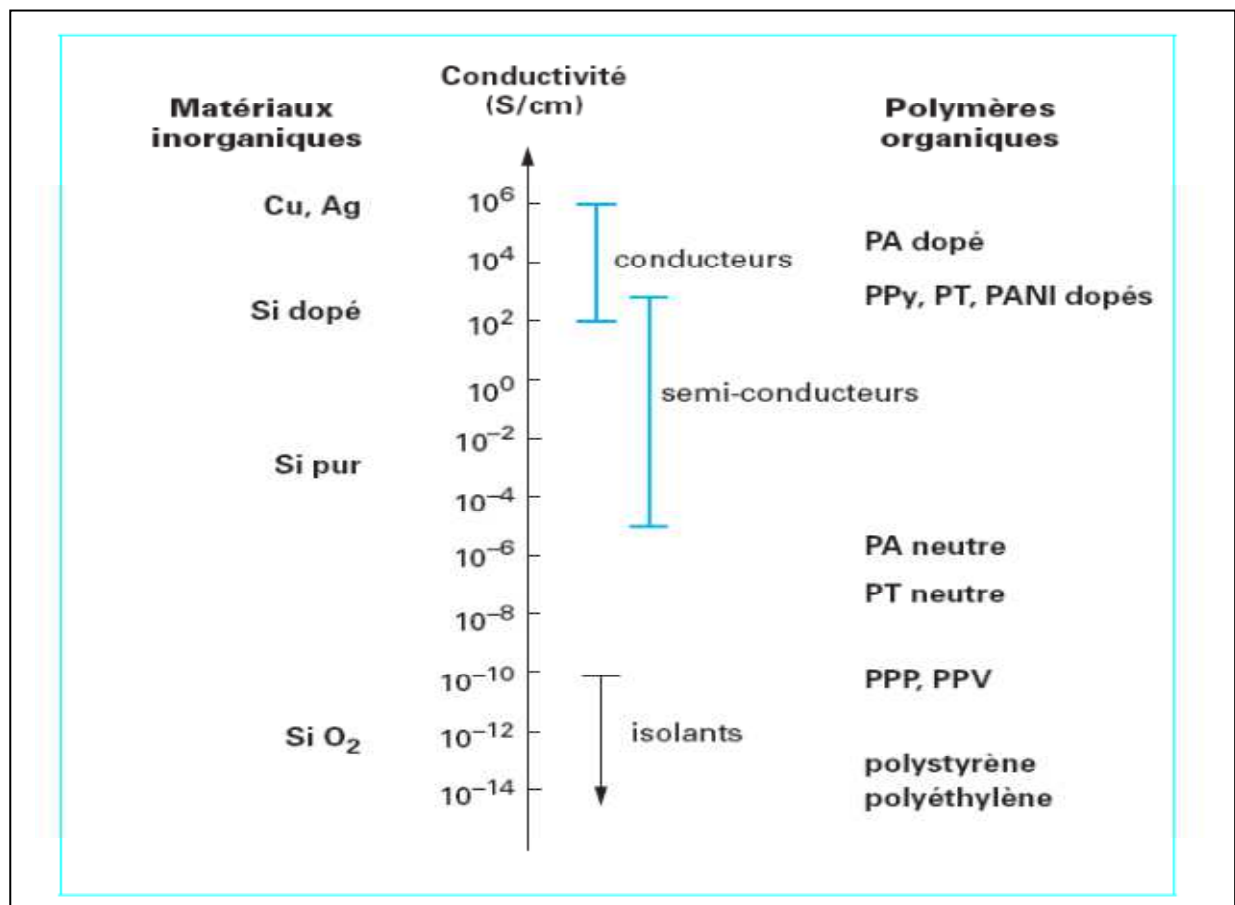


Figure-1. Conductivité électrique pour les différents types de matériaux inorganiques et les polymères organiques

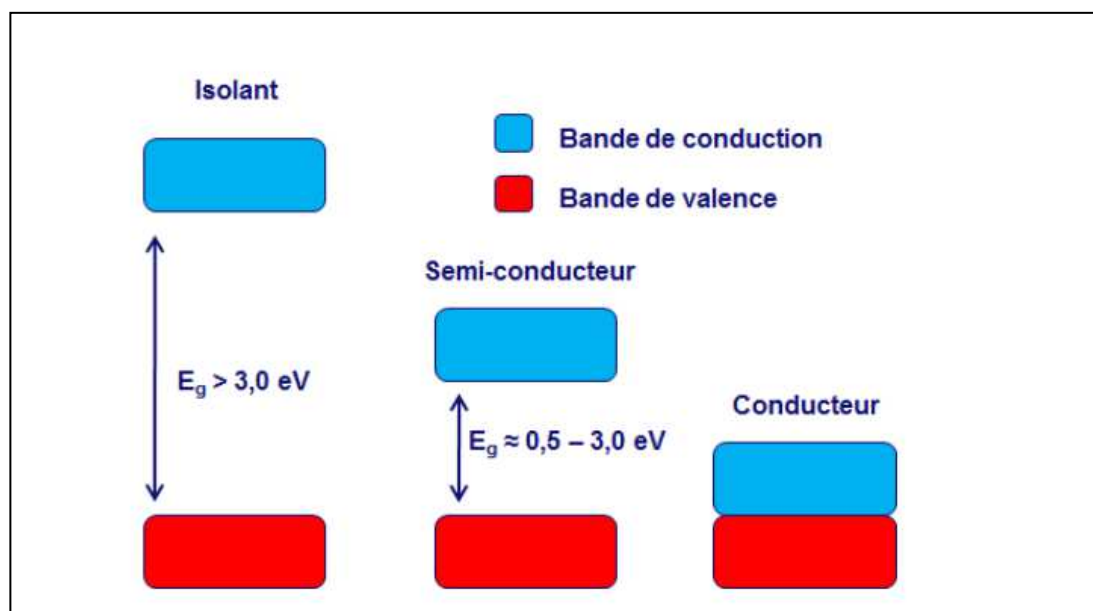


Figure-2. Schéma de la théorie des bandes

Dans certaines conditions, un polymère π -conjugué possède une conductivité électrique équivalente à celle des métaux. Expérimentalement, la synthèse de dérivés

polyhétérocycliques, après fonctionnalisation du monomère, ou après combinaison de différents hétérocycles, constitue un moyen d'accéder à de nouveaux polymères ayant des propriétés améliorées [7,8]. La conception et la synthèse de copolymères conjugués avec des architectures "donneur-accepteur", pour des applications potentielles dans des dispositifs microélectroniques, tels que les cellules photovoltaïques, électrochromiques, sont en constante évolution, ainsi que la synthèse et la caractérisation de matériaux à faible largeur de bande interdite (figure 2), basés sur des dérivés de bithiophène, de bifurane et de cyclopentadithiophène. Depuis la découverte des fullerènes et des nanotubes de carbone, un grand intérêt est noté pour les systèmes à structures cycliques ou tubulaires, qui présentent des propriétés optiques, opto-électroniques et de conduction. On peut citer, entre autres, la synthèse, la caractérisation et les propriétés de macrocycles basés sur le thiophène et d'autres unités insaturées réalisées en 2009 par Mishra et al [9]. D'autres travaux mettent en évidence les propriétés électroniques et optoélectroniques intéressantes du cyclo(n)pyrrole [10]. D'un point de vue théorique, différents travaux ont été réalisés, notamment en 2012, l'étude DFT/ MPWB95/6-31G* et ZINDO de Shuang Huang et Al., une étude basée sur les propriétés des macrocycles, dérivés du thiophène et du pyrrole [11]. Notre contribution théorique est une étude de nouveaux cooligomères d'hétérocycles à cinq atomes pontés, dans leurs structures linéaires ou cycliques.

A notre connaissance, les seuls travaux dans ce domaine, sont ceux de Bakhshi et al [12], qui ont réalisé une étude ab-initio HF-CO (Hartree Fock Cristalline Orbital) des propriétés électroniques et de conduction de copolymères linéaires, basés sur le thiophène et le furane. Au cours d'un précédent travail [13], l'application de la méthode B3LYP/6-31G(d), pour étudier la structure et les propriétés électroniques, d'oligomères linéaires basés sur le bithiophène ponté par un groupement CX ($X = O, S, Se$ ou Te), et sur leurs analogues bipyrrole et bifurane. Pour tous les composés, une importante réduction du gap HOMO-LUMO a été notée, après insertion du groupement ponteur entre les deux cycles. Une extension à une nouvelle série de cooligohétérocycles (bithiophène, bipyrrole et bifurane), pontés par un groupement

CO ou CS dans leurs structures linéaires et cycliques, est réalisée au cours de ce travail [14]. Les géométries des combinaisons les plus stables de ces espèces ont été étudiées ; ainsi que leurs propriétés électroniques et optoélectroniques ont été déterminées, afin d'orienter les expérimentateurs à la synthèse de ces nouveaux matériaux à propriétés améliorées ou contrôlées, qui auront un fort potentiel d'applications technologiques.

2° Dans le chapitre III, sont donnés les résultats relatifs à la deuxième partie, qui porte sur, l'étude de la structure et des propriétés électroniques des cumulènes soufrés C_nS et C_nS_2 ($n=1-8$), et de leur réactivité vis-à-vis du proton. L'effet de la substitution des atomes terminaux de la chaîne cumulénique par des atomes de Soufre, sur la structure et les propriétés électroniques est abordé. Il en est de même, pour l'étude DFT de la stabilité des cumulènes soufrés C_nS et SC_nS ($n=1-8$) et de leurs réactivités vis-à-vis du proton, dans leur état de spin singulet et triplet. La caractérisation dans les milieux extrêmes des interactions moléculaires, la prédiction des spectres et la simulation des réactions de formation de nouvelles molécules, sont intéressantes du fait de la détection dans ces milieux des composés à chaîne cumulénique (C_n), oxygénés, soufrés et azotés (C_nOH , C_3S , C_5S , C et CSH , $HCN..$).

A notre connaissance, peu de travaux théoriques ont été réalisés sur les dérivés soufrés des cumulènes, à l'exception de l'étude BLYP/ 6-311G* de K-M. Kim et al [15], et celle plus récente de Vala et al [16] sur une série de clusters C_nS_m ($n=1-29$, $m=1-2$), qui est une étude théorique donnant les spectres IR et les réactions de dissociation de ces clusters. Notre travail consiste à étudier la réactivité des dérivés soufrés de cumulènes vis-à-vis du proton ; les molécules hautement symétriques C_nS_2 sont très riches en électrons, elles sont très réactives vis-à-vis des réactifs électrophiles, aboutissant à des produits asymétriques, qui permettent leur identification, notamment en milieu interstellaire, via leurs spectres de rotation [17].

Un aperçu sur les méthodes de la chimie quantique sera donné dans le chapitre I et une conclusion générale sera tirée.

Références

- [1]. J. Laxmikanth.Rao., Central European Journal of Chemistry., 5.3, 793, 2007.
- [2]- a. A.A. Argun, P.H. Aubert, B.C. Thompson, I. Schwendeman, C.L. Gaupp, J. Hwang, N.J. Pinto, D.B. Tanner, A.G. MacDiarmid, J.R. Reynolds., Chemistry of Materials., 16, 4401, 2004.
- b. T. Offermans, Paul A. van Hal, Stefan C. J. Meskers, Marc M. Koetse, René A. J. Janssen., *Phys. Rev. B*, 72, 045213, 2005.
- [3]. M. M. Labes, P. Love et L. F. Nichols., « Polysulfur nitride - a metallic, superconducting polymer », Chemical Reviews., vol. 79, n° 1, 1-15, 1979.
- [4]. Géoffrey pourtois, Mc.Diarmid, A. Heeger., *J.Chem. Soc. Chem.*, 578, 1977.
- [5]. A.F. Diaz, K.K. Nanazawa, G.P.Gardini., *J.Chem. Soc. Chem.*, 635,1979.
- [6]. G.Tourillon, F.Garnier., *J. Electroanal. Chem.*, 135, 173, 1982.
- [7]. T.A.Skotheim, (ed.), Handbook of Conducting Polymers, Dekker: NY, 1998.
- [8]. J.Roncali.,*Chem. Rev.*, 97, 173, 1997.
- [9]. Amaresh.Mishra, Chang-Qi Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, 109, 1141, 2009.
- [10]. D. Seidel, V. Lynch, J.L. Sessler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 1422, 2002.
- . T. Köhler, D. Seidel, V.Lynch, F.O. Arp, Z. Ou, K.M. Kadish, J.L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6872, 2003.
- . A.Gorski, T.Koehler, D.Seidel, J.T.Lee, G.Orzanowska, J.L.Sessler, J. Waluk, *Chem. Eur. J.*, 11,4179,2005.
- [11] –a. Shuang. Huang, Lu-Yi. Zou, Ai-Min Ren, Jing-Fu.Guo, Xiao-Ting. Liu, Ji-Kang.Feng., *New. J. Chem.*, 36, 947, 2012.
- b. Shuang. Huang, Ai-Min. Ren, Lu-Yi. Zou, Y. Zhao, Jing-Fu Guo, Ji-Kang. Feng., *J. Mol. Model.*, 18.1, 393, 2012.
- [12] – a. A.K. Bakhshi, *J. Mol. Struct(Theochem)*., 209, 177, 1990.
- b. A.K. Bakhshi, H. Ago, K. Yoshizawa, K. Tanaka, T. Yamabe., *J. Chem. Phys.*, 104, 14,1996.
- c. A.K. Bakhshi, Deepika., *J. Mol. Struct (Theochem)*., 499, 105, 2000.
- [13]. H.Ammar-Aouchiche,S.Djennane, A.Boucekkine., *Synthetic Metals.*, 140,127,2014.

- [14]. M.A.Benmensour, S.Djennane,A.Boucekkine., Synthetic Metals., 194,182, 2014.
- [15]. K.M.Kim, Lee. B, Lee. S., Chem. Phys. Lett.,297, 65,1998.
- [16]. W.Haiyan, J. Szczepanski, P. Brucat, M.Vala., Int. J. Quant. Chem., 102, 795,2005.
- [17] – a. M.A.Benmensour, S.Djennane, A.Boucekkine.,J. Soc. Alg. Chim., 20(N°2), 109, 2010.
- b. M.A.Benmensour, S.Djennane, A.Boucekkine., J. Mol. Mod., 20, 2295, 2014.

CHAPITRE I

METHODES DE LA CHIMIE THEORIQUE

I-1. Fonction d'onde et Equation de Schrödinger

I-1-1. Historique

Les différentes hypothèses [1] qui ont permis à Erwin Schrödinger [2] de poser l'équation qui porte son nom sont :

L'hypothèse de Planck (1900), qui suppose que les échanges d'énergie matière - rayonnement se font par quanta d'énergie E . Ce quantum d'énergie E est proportionnel à la fréquence de la radiation ν et le coefficient de proportionnalité est appelé constante de Planck h .

$$E = h \nu \quad ; \quad \text{avec } h = 6.625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Cette quantification de l'énergie a permis d'interpréter le rayonnement du corps noir.

L'hypothèse d'Einstein (1905) qui suppose que la lumière est constituée de corpuscules (photons) d'énergie $h\nu$. Le photon est susceptible d'être absorbé par un électron qui est éjecté avec l'énergie cinétique

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 = h \nu - E_l \quad (1)$$

où E_l est l'énergie de liaison de l'électron dans le métal.

Cette quantification de la lumière a permis d'expliquer l'effet photoélectrique (émission d'électrons par un métal sous radiation UV)

L'hypothèse de Bohr (1913) qui suppose que les niveaux d'énergie de l'atome sont quantifiés.

$$E_n = hR/n^2 \quad (2)$$

n entier positif et R est la constante de Rydberg apparaissant dans la loi de Balmer des fréquences observées

$$\nu = R(1/n^2 - 1/m^2) \quad (3)$$

n et m entiers positifs tels que $m > n$

Cette quantification des niveaux d'énergie atomiques a permis d'expliquer la spectroscopie atomique

L'hypothèse de Louis de Broglie (1924) qui suppose que les corpuscules matériels tout comme les photons peuvent avoir un aspect ondulatoire. A un corpuscule

d'énergie E et d'impulsion p est associée une onde de pulsation ω et de vecteur d'onde k tels que:

$$\omega = 2\pi\nu \quad (4)$$

et

$$k = 2\pi/\lambda \quad (5)$$

L'énergie de la particule et son impulsion s'écrivent respectivement

$$E = h\nu = (h/2\pi)\omega \quad (6)$$

$$p = mv = (h/2\pi)k \quad (7)$$

La longueur de l'onde associée s'écrit alors

$$\lambda = 2\pi/k = h/p \quad (8)$$

Cette généralisation de la notion de dualité onde-corpuscule a permis d'introduire la notion de fonction d'onde $\Psi(r,t)$ caractéristique d'un état quantique et qui contient toutes les informations sur le corpuscule.

I-1-2. Fonction d'onde

L'extension par Louis de Broglie de la notion d'onde à toutes les particules matérielles et de toutes les notions relatives au photon a permis la définition, selon le premier postulat de la mécanique quantique, d'une fonction d'état quantique de l'électron appelée fonction d'onde. Cette fonction d'onde $\Psi(r,t)$ associée à la particule qui contient toutes les informations qu'il est possible d'obtenir sur celle-ci dépend des variables d'espace de cette particule (r) ainsi que du temps (t) s'écrit si on l'assimile à une onde plane :

$$\Psi(r,t) = \Psi_0 e^{i(kr - \omega t)} \quad (9)$$

Utilisant les relations de de Broglie ci-dessus et en posant $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$\Psi(r,t) = \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(pr - Et)} \quad (10)$$

En dérivant $\Psi(r,t)$ par rapport à t , puis par rapport à r , il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(r,t) = -\frac{i}{\hbar} E \Psi_0 e^{\frac{i}{\hbar}(pr - Et)} = -\frac{i}{\hbar} E \Psi(r,t) \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \Psi(r, t) = \frac{i}{\hbar} p \Psi(r, t) \quad (12)$$

Ou encore après multiplication de part et d'autre par i

$$\frac{i}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} p \Psi(r, t) = E \Psi(r, t) \quad (13)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial r} \Psi(r, t) = p \Psi(r, t) \quad (14)$$

Il s'ensuit donc, que les opérateurs associés à l'énergie E et l'impulsion p sont respectivement $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ et $-i\hbar \frac{\partial}{\partial r}$.

I-2. Equation de Schrödinger dépendante du temps

L'équation d'évolution à laquelle obéit la fonction $\Psi(r, t)$ appelée équation de Schrödinger [2] fait donc appel aux relations de Planck et de Louis de Broglie [1]. L'énergie E s'écrit comme une somme de l'énergie cinétique (E_c) et de l'énergie potentielle V :

$$E = E_c + V \quad (15)$$

$$E = \frac{1}{2} mv^2 + V = \frac{p^2}{2m} + V \quad (16)$$

Après application à $\Psi(r, t)$ des opérateurs associés à E et p , pour une particule de masse m soumise à un potentiel $V(r, t)$, l'équation de Schrödinger devient

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Psi(r, t) + V(r, t) \Psi(r, t) \quad (17)$$

C'est l'équation fondamentale, qui permet de déterminer les états quantiques possibles de la particule. Cette équation détermine l'évolution spatiale et temporelle de l'état quantique. Pour la résoudre, il faut disposer de conditions initiales, à savoir la fonction d'onde à un instant donné. On s'intéresse souvent à un état stationnaire où le potentiel $V(r, t) = V(r)$ ne varie pas au cours du temps et l'énergie ne varie pas au cours du temps. On recherche des solutions particulières pour lesquelles les variables d'espace et de temps se séparent et on écrit.

$$\Psi(r, t) = \Psi(r) f(t) \quad (18)$$

Ainsi en introduisant cette fonction dans l'expression (17) et après séparation des variables, on aboutit à deux équations, l'une portant sur la partie spatiale et l'autre sur la partie temporelle

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Psi(r) + V(r) \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (19)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(t) = E f(t) \quad (20)$$

L'équation (19) en $\Psi(r)$ est l'équation aux valeurs propres de l'opérateur $\hat{H}$. C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps dont la résolution donne les vecteurs propres $\psi_n(r)$ et les valeurs propres associées E_n qui sont les valeurs possibles de l'énergie du système qui peut s'écrire encore:

$$\hat{H} \psi_n(r) = E_n \psi_n(r) \quad (21)$$

L'équation (20) est l'équation temporelle dont la résolution, pour chaque valeur de E_n , donne la fonction $f_n(t)$ caractéristique de l'évolution temporelle de l'état quantique n

$$f_n(t) = e^{-i \frac{E_n}{\hbar} t} \quad (22)$$

I-3. Equation de Schrödinger indépendante du temps. Méthodes de résolution basées sur la fonction d'onde.

Dans l'approximation non relativiste où la variation des masses des particules en fonction de la vitesse est négligée, ainsi que les couplages spin-spin et spin-orbite, l'équation de Schrödinger (21) peut s'écrire sous la forme condensée suivante :

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (23)$$

où $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien du système, Ψ est la fonction d'onde qui ne dépend que des coordonnées des particules et E est l'énergie totale du système.

Si on considère un système moléculaire, composé de N noyaux repérés par l'indice I , ($I=1-N$) et de M électrons repérés par l'indice i ($i=1-M$), leurs positions dans l'espace sont décrites respectivement par les vecteurs $\vec{R}_I$ et $\vec{r}_i$.

L'opérateur Hamiltonien du système s'exprime par:

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_I} \Delta_I - \sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{I, J, I \neq J=1}^N \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_J - \vec{R}_I|} \quad (24)$$

Chaque noyau porte la charge électrique $+Z_I e$, et chaque électron porte la charge électrique élémentaire $-e$. La masse du noyau est m_I , et celle de l'électron est m_e .

Les différents termes sont les opérateurs associés successivement, à l'énergie cinétique des N noyaux, à celle des M électrons, à l'énergie d'attraction noyau-électrons, à l'énergie de répulsion électrons-électrons et à celle de répulsion noyaux-nyaux. Δ_i est l'opérateur Laplacien, ϵ_0 est la permittivité du vide.

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Souvent l'hamiltonien s'écrit sous la forme condensée suivante :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (25)$$

Avec la notation des différents termes (e pour électron et N pour noyau).

Pour un système donné, l'équation à résoudre est:

$$\hat{H}\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}) \quad (26)$$

où la fonction d'onde $\Psi(\vec{R}, \vec{r})$ dépend des coordonnées $\vec{R}_I$ des noyaux, et $\vec{r}_i$ des électrons, $\vec{R} \in \{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$, et $\vec{r} \in \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_M\}$.

Dans le cas général d'un système polyélectronique, la résolution de l'équation (26) ne peut se faire qu'au moyen d'approximations, l'approximation de Born-Oppenheimer [3], l'approximation orbitale (Hartree-Fock) [4] et l'approximation LCAO [5] (Linear combination of atomic orbitals) CLOA en français.

I-3-1. Approximation de Born-Oppenheimer[3]

Cette approximation consiste à supposer que les noyaux se déplacent beaucoup

plus lentement que les électrons car leurs masses sont beaucoup plus grandes que celles des électrons; dans ces conditions, pour une position donnée de l'ensemble des noyaux, les électrons ajustent leurs positions en se déplaçant dans un champ moyen des noyaux supposés fixes. Dans le cadre de cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux est supposée nulle et l'énergie de répulsion noyau-noyau devient constante (le premier et le dernier terme de l'équation (24) égaux respectivement à 0 et C)

L'équation (24) devient

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_i^M \sum_{j>i}^M \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^e}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} + C \quad (27)$$

$$\hat{H} = \hat{H}_e + C \quad (28)$$

avec $\hat{H}_e$ l'hamiltonien électronique qui s'écrit en u.a. ($\hbar=1$, $m_e=1$, $|e|=1$, $4\pi\epsilon_0=1$)

$$\hat{H}_e = -\sum_{i=1}^M \Delta_i - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^M \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_i^M \sum_{j>i}^M \frac{e^e}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (29)$$

Ou encore sous forme condensée

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} \quad (30)$$

Si on introduit l'hamiltonien du cœur h_i^c qui décrit l'électron i seul dans le champ de tous les noyaux supposés fixes et on pose $\vec{R}_{iI} = \vec{R}_I - \vec{r}_i$ et $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$

$$h^c(i) = -\frac{1}{2} \Delta_i - \sum_I^N \frac{Z_I}{\vec{R}_{iI}} \quad (31)$$

$$\hat{H}_e(1,2,3,\dots, M) = \sum_{i=1}^M \left[h^c(i) + \sum_{j>i}^M \frac{1}{\vec{r}_{ij}} \right] \quad (32)$$

L'autre conséquence de l'approximation de Born-Oppenheimer, est d'approcher la fonction d'onde totale par un produit de deux fonctions, l'une qui décrit le mouvement des électrons dans le champ de noyaux fixes, l'autre celui des noyaux selon :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_N(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (33)$$

avec :

$\vec{r}$: ensemble de coordonnées des électrons.

$\vec{R}$: ensemble de coordonnées des noyaux.

L'équation de Schrödinger à M électrons et à N noyaux peut ainsi être séparée en deux équations, l'une électronique et l'autre nucléaire.

L'équation de Schrödinger électronique est :

$$\left[\sum_{i=1}^M (h^c(i) + \sum_{j>i}^M \frac{1}{\vec{r}_{ij}}) \right] \Psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \Psi_e(\vec{r}, R) \quad (34)$$

Ψ_e est la fonction d'onde électronique. Elle dépend explicitement des coordonnées électroniques et paramétriquement des coordonnées nucléaires. La fonction d'onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires, R n'étant plus une variable mais un paramètre fixe pour une géométrie donnée.

E_e représente l'énergie électronique pour une configuration R des noyaux.

L'énergie totale $E(R)$ du système est :

$$E(R) = E_e(R) + E_{N-N} \quad (35)$$

où E_{N-N} est l'énergie de répulsion internucléaire

L'application de l'approximation de Born-Oppenheimer, se traduit dans la pratique, par le choix d'une position des noyaux $\vec{R}$, et résolution ensuite de l'équation de Schrödinger électronique relative à cette position des noyaux. On obtient alors l'énergie électronique $E_e(\vec{R})$ ainsi que l'énergie totale du système.

Puis un nouveau jeu de position des noyaux est pris en compte, qui conduira à une nouvelle équation de Schrödinger électronique, et donc à une nouvelle énergie électronique ; ainsi cette opération est répétée jusqu'à la détermination de la position des noyaux ($\vec{R}$) qui correspond à l'énergie totale la plus basse. C'est ce que l'on appelle le processus d'optimisation de géométrie [6].

La résolution de l'équation (34) pour toutes les configurations possibles du système aboutit à l'hyper surface d'énergie potentielle $E(R)$, qui est l'ensemble des points $E(R)$ obtenus pour différentes valeurs de R c'est à dire pour les différentes géométries.

L'équation de Schrödinger (34) ne peut être résolue rigoureusement, de manière analytique à cause du terme de répulsion entre les électrons V_{ee} , dans l'expression de l'Hamiltonien H_e , qui ne permet pas la séparation des variables. Pour cela, il est nécessaire de faire d'autres approximations. Elles consistent soit à simplifier l'hamiltonien (hamiltonien effectif), soit la fonction d'onde du système (approximation du modèle à particules indépendantes). Dans ce qui suit, nous développons ce dernier modèle qui est à la base de la théorie Hartree- Fock [4] ainsi que l'approximation LCAO-MO dont découlent les équations de Roothan et Hall [5].

I-3-2. Approximation du modèle à particules indépendantes (approximation orbitale)

Le modèle à particules indépendantes consiste à associer à chaque électron d'un système polyélectronique une fonction d'onde (spin-orbitale) $\phi_k(\vec{r}_j, \sigma_j)$ produit de la fonction d'espace $\chi_j = (\vec{r}_j)$ ne dépendant que des coordonnées de l'électron j et d'une fonction de spin $\eta(\sigma_j)$. De plus, ces spin-orbitales sont utilisées pour construire la fonction d'onde totale polyélectronique qui doit prendre en compte l'indiscernabilité des électrons et respecter le principe d'exclusion de Pauli [7]. Pour cela, la fonction d'onde polyélectronique doit être écrite sous la forme d'un déterminant dit de Slater [8] qui change de signe lors de la permutation de deux spin-orbitales ou qui s'annule lorsque deux électrons occupent la même orbitale.

$$\Phi_e(1,2,...,k,...,M) = -\Phi_e(1,k,...,2,...,M) \quad (36)$$

Le déterminant de Slater s'écrit:

$$\Phi_e(\vec{x}_1, \vec{x}_2, ..., \vec{x}_i, \vec{x}_j, ..., \vec{x}_M) = \frac{1}{\sqrt{M!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_1(\vec{r}_2, \sigma_2) & ... & \phi_1(\vec{r}_N, \sigma_M) \\ \phi_2(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_2(\vec{r}_2, \sigma_2) & ... & \phi_2(\vec{r}_N, \sigma_M) \\ ... & ... & ... & ... \\ \phi_N(\vec{r}_1, \sigma_1) & \phi_N(\vec{r}_2, \sigma_2) & ... & \phi_N(\vec{r}_N, \sigma_M) \end{vmatrix} \quad (37)$$

$$\Phi_e(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_M) = \frac{1}{\sqrt{M!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \dots & \phi_1(\vec{x}_M) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_2(\vec{x}_M) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_N(\vec{x}_1) & \phi_N(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_M) \end{vmatrix} \quad (38)$$

avec $\vec{x}_j = (\vec{r}_j, \sigma_j)$ (39)

$$\phi_k(\vec{x}_j) = \phi_k(\vec{r}_j, \sigma_j) = \chi_k(\vec{r}_j) \eta(\sigma_j) \quad (40)$$

où la fonction de spin ne peut prendre que deux valeurs possibles:

$$\eta(\sigma_j) = \alpha(\sigma_j) \text{ si } m_s = +1/2$$

$$\eta(\sigma_j) = \beta(\sigma_j) \text{ si } m_s = -1/2$$

La convention est de noter $\alpha(\sigma_j)$ pour la fonction de spin haut (spin up) et $\beta(\sigma_j)$ pour la fonction de spin bas (spin down).

Nous devons signaler qu'il n'existe pas dans l'hamiltonien électronique de terme décrivant le spin de l'électron; par conséquent l'opérateur $\hat{H}_e$ n'agira pas sur les fonctions de spin.

L'énergie approchée est calculée selon :

$$E_e = \langle \Phi_e | H_e | \Phi_e \rangle \quad (41)$$

La fonction étant supposée normée.

La décomposition de l'intégrale aboutit à :

$$E = \sum_{k=1}^m \left[2h_{kk}^c + \sum_{l=1}^m (2J_{kl} - K_{kl}) \right] \quad (42)$$

$$h_{kk}^c(i) = \langle \phi_k(i) | h^c | \phi_k(i) \rangle \quad (43)$$

J_{kl} est l'intégrale coulombienne, qui représente la répulsion entre les distributions

$$\phi_k(i)\phi_k^*(i) \text{ et } \phi_l(j)\phi_l^*(j)$$

$$J_{kl} = \left\langle \phi_k(i)\phi_k(i) \left| \frac{e^2}{r_{ij}} \right| \phi_l(j)\phi_l(j) \right\rangle \quad (44)$$

K_{kl} est l'intégrale d'échange qui représente la répulsion entre les distributions

$$\phi_k(i)\phi_l^*(i) \text{ et } \phi_k(j)\phi_l^*(j)$$

les indices k et l sont relatifs aux OM ; i et j aux électrons.

les OM ϕ_k sont déterminées variationnellement en minimisant l'énergie totale par rapport à ces fonctions qui sont liées entre elles par la condition d'orthonormalité

$$\langle \phi_k / \phi_l \rangle = \delta_{kl} \quad (45)$$

La méthode de recherche d'extremum avec contrainte généralement utilisée est celle des multiplicateurs de Lagrange qui consiste à minimiser la fonction :

$$f(\phi_1, \dots, \phi_m) = E(\phi_1, \dots, \phi_m) + \sum_{k=1}^m \sum_{l=1}^m \alpha_{kl} \langle \phi_k / \phi_l \rangle \quad (46)$$

α_{kl} étant les multiplicateurs de Lagrange.

Ce qui conduit aux équations mono électroniques de Fock qui sont de la forme :

$$\hat{F}_k(i)\phi_k(i) = e_k \phi_k(i) \quad (47)$$

$$\text{avec :} \quad \hat{F}(i) = h^c(i) + \sum_l (2\hat{J}_l(i) - \hat{K}_l(i)) \quad (48)$$

où $\hat{J}_l$ est l'opérateur de coulomb tel que :

$$\hat{J}_l(j)\phi_k(j) = \phi_k(j) \int_{\tau_i} \phi_l^*(i)\phi_l(i) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_i \quad (49)$$

et $\hat{K}_l$ l'opérateur d'échange :

$$\hat{K}_l(j)\phi_k(j) = \phi_l(j) \int_{\tau_i} \phi_k^*(i)\phi_k(i) \frac{e^2}{r_{ij}} d\tau_i \quad (50)$$

$\hat{K}_l(j)$ échange l'électron j entre les OM ϕ_k et ϕ_l

La résolution des équations de Fock, en vue de la détermination des OM ϕ_k , ne peut s'effectuer que de façon itérative car $\hat{F}$ dépend des ϕ_k (processus SCF).

I-3-3. Approximation LCAO-MO et équations de Hartree-Fock-Roothaan

La méthode proposée par Roothaan et Hall [5] en 1951 est basée sur l'approximation LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals).

Elle développe les orbitales moléculaires comme des combinaisons linéaires des

orbitales atomiques φ_r qui constituent les fonctions de base choisies pour la description du système.

$$\phi_k = \sum_{r=1}^n C_{rk} \varphi_r \quad (51)$$

L'introduction de l'approximation LCAO dans les équations de Hartree-Fock (46) aboutit au système d'équations dit de Hartree-Fock-Roothaan (HFR).

$$\sum_{s=1}^n C_{sk} (F_{rs} - e_k S_{rs}) = 0 \quad (52)$$

où S_{rs} et F_{rs} sont respectivement les éléments de la matrice des recouvrements et de la matrice de Fock, tels que :

$$S_{rs} = \langle \varphi_r | \varphi_s \rangle \quad (53)$$

$$F_{rs} = h_{rs}^c + \sum_{tu} P_{tu} \left[(rs/tu) - \frac{1}{2} (ru/ts) \right] \quad (54)$$

h_{rs}^c , P_{tu} et $\langle rs/tu \rangle$ étant respectivement une intégrale monoélectronique de cœur, un élément de la matrice densité et une intégrale de répulsion biélectronique, donnés par les relations suivantes :

$$h_{rs} = \langle \varphi_r | h | \varphi_s \rangle \quad (55)$$

$$P_{tu} = 2 \sum_i^{occ} C_{ti} C_{ui} \quad (56)$$

$$(rs/tu) = \left\langle \varphi_r(1) \varphi_s(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_t(1) \varphi_u(2) \right\rangle \quad (57)$$

Les n équations linéaires homogènes de Roothaan et Hall se mettent sous la forme matricielle :

$$FC = S C E \quad (58)$$

F étant la matrice de Fock, S de recouvrement, C la matrice carrée des coefficients et E un vecteur dont l'élément e_k est l'énergie associée à l'OM k

Après une transformation unitaire (multiplication à gauche par la matrice S^{-1}) pour passer à un problème aux valeurs propres ; la résolution est faite itérativement, selon

le processus *SCF* (Self Consistent Field), car l'opérateur de Fock dépend des coefficients à déterminer. En général le démarrage peut se faire en utilisant les vecteurs propres C_k^0 de l'opérateur hamiltonien de cœur.

L'énergie totale du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_{i=1}^{N/2} (h_{ii}^c + \varepsilon_i) \quad (59)$$

$$\varepsilon_i = \sum_{i=1}^{N/2} h_{ii}^c + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (60)$$

Dans un nombre important de systèmes moléculaires, les niveaux énergétiques sont occupés par deux électrons de spin opposés. Dans chacune de ces couches électroniques, chaque électron est soumis à la répulsion des paires d'électrons des autres niveaux et aussi à la répulsion du deuxième électron de la couche considérée qui est en spin opposé. Dans le cadre de la méthode *RHF*, on attribue à ces deux électrons la même *OM*. Certains systèmes chimiques présentent des électrons célibataires sur leur couche externe, il s'agit de systèmes radicalaires. Dans ce cadre, les électrons α et β ne sont pas soumis aux mêmes répulsions de la part des électrons des autres couches car ils n'interagissent pas avec le même nombre d'électrons de chaque spin. Dans le cadre de l'approximation *LCAO*, leurs coefficients seront donc définis indépendamment lors du processus *SCF*. Ce protocole mène à la définition de spin-orbitales a et b , décrivant le même état, n'ayant pas la même énergie. Cette méthode est dénommée *UHF* (Unrestricted Hartree-Fock).

Un des corollaires à cette méthode est que les électrons a et b d'un même niveau ne partagent pas nécessairement la même fonction d'espace et que l'énergie totale peut être améliorée, il est possible que la fonction d'onde ne soit plus une fonction propre de l'opérateur associé au carré du spin de l'électron. Cet inconvénient peut-être évité si l'on impose une égalité des coefficients pour les spin-orbitales de a et b de toutes les *OM* sauf celle simplement occupée. Cette méthode s'appelle *ROHF* (Restricted Open Shell Hartree Fock).

I-4. Les bases d'orbitales atomiques [9]

Le choix des orbitales atomiques est très important, car il influe sur la précision des résultats et sur le temps de calcul.

I-4-1. Les bases d'orbitales de Slater [10] STO (Slater Type Orbital),

Ce sont les orbitales dites **STO** (Slater Type Orbital) qui correspondent aux orbitales des atomes hydrogénoïdes. Leur forme générale est :

$$\Phi(r) = N r^{n-1} Y_{l,m}(\theta, \varphi) \exp(-\alpha r) \quad (61)$$

où n, l, m sont les nombres quantiques ; N est une constante de normalisation et $Y_{l,m}$ sont les harmoniques sphériques.

Les bases d'orbitales atomiques de type Slater possèdent un bon comportement à courte et à longue distance du noyau, cependant elles présentent l'inconvénient majeur de rendre difficile le calcul des intégrales biélectroniques multicentriques. Pour contourner la difficulté, Boys proposa l'utilisation de fonctions gaussiennes.

I-4-2. Les bases de gaussiennes GTO [11] (Gaussian Type Orbital),

Les fonctions gaussiennes ont la propriété de faciliter le calcul d'intégrales multicentres ; le produit de deux GTO situées sur deux centres différents conduisant à une gaussienne centrée entre les deux, les intégrales à quatre centres deviennent des intégrales à deux centres qui seront plus faciles à calculer. Malgré leur mauvais comportement au voisinage des noyaux, leur usage s'est généralisé car elles permettent de réduire le nombre d'intégrales biélectroniques à calculer. On utilise souvent des gaussiennes contractées (CGTO pour Contracted Gaussian Type Orbital) [12], où chaque fonction CGTO Φ_t est une combinaison linéaire de gaussiennes dites primitives G_p :

$$\Phi_t = \sum_p C_{tp} G_p \quad (62)$$

Où C_{tp} est le coefficient de contraction et

$$G_p = X^i Y^j Z^k \exp(-\alpha_p r^2) \quad (63)$$

Si $i = j = k = 0$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale « s »

Si $i + j + k = 1$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale « p »

Si $i + j + k = 2$, la gaussienne est de même symétrie qu'une orbitale « d »

α_p est l'exposant de la gaussienne primitive G_p .

Selon le nombre de fonctions contractées qui interviennent dans la construction de la base, on peut obtenir différents types de bases:

- * une base minimale ou simple Zêta (SZ), où chaque orbitale atomique est représentée par une seule fonction gaussienne contractée.
- * une base de type N-Zêta (NZ), ($N = D, T, Q$) où chaque orbitale atomique est représentée par deux, trois ou quatre gaussiennes contractées.
- * une base de type split valence N-Zeta où l'orbitale interne est représentée par une seule fonction ; les orbitales de valence sont décrites par N fonctions gaussiennes contractées.

I-4-3. Les orbitales de polarisation

Afin de tenir compte de l'environnement d'un atome dans la molécule, qui entraîne la déformation du nuage électronique dans cette dernière, l'introduction des fonctions de polarisations [13] est nécessaire. Ces fonctions correspondent à des orbitales atomiques dont, le nombre quantique l est supérieur à celui des fonctions de valence, qui sont ajoutées à la base d'OA. Elles sont donc de type p, d pour l'hydrogène et de type d, f et g pour les atomes de la deuxième et la troisième période. Ainsi l'addition des orbitales d à une base (6-31G) comportant des orbitales s et p, conduit à la base 6-31G* et, l'addition à cette dernière de l'orbitale p de l'hydrogène conduit à 6-31G**.

I-4-4. Les orbitales diffuses

L'étude d'ions négatifs ou la distribution des charges est largement étendue dans l'espace) ; nécessite l'enrichissement de la base par des fonctions diffuses [14]. Ces dernières sont des gaussiennes de même nombre quantique que les orbitales de valence mais avec de faibles exposants. (Dans les programmes, l'emploi des fonctions diffuses pour les atomes lourds est spécifié par + et ++ pour tous les atomes y compris l'atome d'hydrogène).

I-4-5 . Les pseudopotentiels [15]

Le traitement de molécules comportant des atomes lourds nécessitent des bases très étendues de fonctions si on prend en considération l'ensemble des électrons des couches internes et de valence. Le temps de calcul devenant très important. Un des moyens de diminuer la taille du système est d'utiliser le formalisme des pseudopotentiels qui est basé sur le fait que ce sont les électrons de valence qui participent aux liaisons chimiques alors que les électrons de coeur des couches internes sont peu sensibles aux perturbations dans la molécule. Les électrons de cœur sont remplacés par un potentiel effectif et simulés par un opérateur monoélectronique appelé « pseudopotentiel ». Ce potentiel effectif de cœur dépend de paramètres ajustés de façon à reproduire les résultats de calcul Hartree-Fock. Les effets relativistes peuvent également être pris en compte dans le pseudopotentiel lui-même. Des potentiels effectifs de cœur sont disponibles pour différents éléments de la quatrième et cinquième période. La combinaison du potentiel effectif à un jeu de bases double Zeta pour les orbitales de valence constitue par exemple la base LANL2DZ pour Los Alamos National Laboratory double Zéta^{ref}. Selon le besoin, des orbitales de polarisation peuvent être ajoutées à la base de valence et la base s'écrit alors LANL2DZ(p) ou LANL2DZ(d).

I-5. La limite Hartree-Fock et énergie de corrélation

L'énergie Hartree-Fock dépend de la façon dont les orbitales atomiques sont décrites. Ainsi, plus la base utilisée va être étendue, plus l'énergie Hartree-Fock va diminuer pour atteindre une limite que l'on appelle la limite Hartree-Fock. D'un point de vue pratique, la méthode HF est très utile pour effectuer les premières prédictions de niveau acceptable sur de nombreux systèmes. Elle donne de bons résultats concernant les géométries et le calcul des fréquences d'états stables et de certains états de transition. Par contre, le fait qu'elle ne prenne pas en compte la corrélation électronique la rend impropre dans de nombreux cas, notamment lorsque l'on veut obtenir précisément des énergies de réaction ou de dissociation.

La différence entre l'énergie HF et l'énergie exacte du système est appelée énergie de

corrélation $E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF}$

Cette énergie peut être déterminée au moyen de calcul post Hartree-Fock via les méthodes de perturbation Möller Plesset d'ordre 2,3,4 ou la méthode d'interaction de configuration (IC)

I-5-1. Les méthodes d'interaction de configuration [16]

Un moyen d'obtenir l'ensemble ou un fragment de l'énergie de corrélation est de décomposer la fonction d'onde multiélectronique CI (Configuration Interaction) du système Φ_0 comme une combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. Ces déterminants, construits par excitation d'un ou plusieurs électrons d'une spin-orbitale occupée vers une spin-orbitale vacante, sont basés sur un déterminant de référence Ψ_0 (souvent de type HF).

$$\Phi = C_0 \Psi_0 + \sum_i \sum_a^{occ \text{ virt}} C_i^a \psi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b}^{occ \text{ virt}} C_{ij}^{ab} \psi_{ij}^{ab} + \sum_{i < j < k} \sum_{a < b < c}^{occ \text{ virt}} C_{ijk}^{abc} \psi_{ijk}^{abc} + \dots \quad (64)$$

où $\psi_i^a, \psi_{ij}^{ab}, \psi_{ijk}^{abc}$ correspondent respectivement aux mono, di et tri-excitations. ψ_i^a représente l'excitation d'un électron de la spin-orbitale i vers la spin-orbitale a . On montre que l'énergie obtenue en accord avec cette fonction d'onde Φ_0 , $\langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle$, est forcément supérieure à l'énergie exacte du système.

Lorsque l'ensemble des excitations est pris en compte, cette méthode est appelée Full CI. Cependant, cette solution, bien que très élégante, est très coûteuse à cause du nombre important d'excitations à prendre en compte. Lorsqu'on ne considère que les mono et les di-excitations, ce qui est généralement le cas à cause de leur part importante à l'énergie de corrélation, cette méthodologie est appelée CISD (Configuration Interaction Single Double). Cette méthode permet de récupérer une part importante de la corrélation.

I-5-2. Les méthodes de perturbations de type Möller-Plesset [17]

La théorie des perturbations de Rayleigh-Schrödinger consiste à développer en

série de Taylor l'énergie du système. On définit alors l'hamiltonien du système $\hat{H}$ comme étant la somme d'un hamiltonien de référence $\hat{H}_0$ et d'un opérateur de perturbation $\hat{V}$.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (65)$$

Dans le cas de la théorie des perturbations de Møller-Plesset à l'ordre n (MP n), l'hamiltonien de référence est donné par la relation

$$\hat{H}_0 = \sum_i^n \hat{F}(i) \quad (66)$$

En se limitant à l'ordre 2 dans le développement (MP2), on aboutit à l'équation

$$E_{tot} = E_0 + E^{(2)} \quad (67)$$

où la correction de l'énergie au deuxième ordre $E^{(2)}$ est donnée par la relation :

$$E^{(2)} = \sum_{i < j}^{occ} \sum_{a < b}^{virt} \frac{\left| \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{k < l}^n \frac{1}{r_{kl}} \right| \Psi_{ij}^{ab} \right\rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} = \frac{1}{4} \sum_{ij}^{occ} \sum_{ab}^{virt} (ia \| jb) T_{ij}^{ab} \quad (68)$$

avec

$$T_{ij}^{ab} = (ia \| jb) / D_{ij}^{ab} \quad (69)$$

$$D_{ij}^{ab} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b \quad (70)$$

I-6. Méthodes basées sur la densité électronique. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-6-1. L'énergie, fonctionnelle de la densité

Si on rappelle qu'une fonction f est une application qui attribue à une variable x le nombre $f(x)$ $f: x \rightarrow f(x)$

Et qu'une fonctionnelle F , une application qui attribue à une fonction f le nombre $F[f]$ $F: f \rightarrow F[f]$

On peut écrire en particulier $E = F[\rho]$ (71)

Le sens physique de la densité électronique est la probabilité de trouver l'un des M

électrons dans un volume élémentaire dv , et qui s'exprime par le carré de la fonction d'onde intégré sur les coordonnées des $M-1$ électrons.

$$\rho(r) = \Phi^* \cdot \Phi = |\Phi|^2 \quad (72)$$

En prenant en compte l'indiscernabilité des électrons, la fonction d'onde ne dépendra que de 4 variables (3 variables d'espace: x, y, z et une variable de spin) indépendamment du nombre d'électrons. Le calcul de l'énergie à partir de la densité électronique a un sens physique, car celle-ci est une grandeur observable qui peut être mesurée par diffraction RX. Le seul problème est qu'on ne connaît rien de la forme de la fonctionnelle F . Le but des méthodes basées sur la DFT est de trouver la bonne fonctionnelle qui conduit à l'énergie minimale d'un système selon la théorie de Hohenberg et Kohn [18]. La fonctionnelle énergie d'un système électronique peut être décomposée comme suit :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{eN}[\rho] + V_{ee}[\rho] + K \quad (73)$$

où

$T[\rho]$ est la fonctionnelle énergie cinétique

$V_{eN}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie d'attraction électron-noyau, et qui s'écrit

$$V_{eN}[\rho] = \int v(r)\rho(r)dr \quad (74)$$

$V_{ee}[\rho]$ est la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron constituée de deux fonctionnelles tel que:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (75)$$

$J[\rho]$ représente la fonctionnelle énergie due aux interactions de type coulombiennes classiques électron-électron telle que

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(r_1)\rho(r_2)dr_1dr_2 \quad (76)$$

$V_{xc}[\rho]$ représente la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation qui contient toutes les interactions électron-électron non classiques. En général, elle s'écrit sous la forme de deux termes, le terme correspondant à la fonctionnelle d'échange $V_x[\rho]$ et

celui correspondant à la fonctionnelle de corrélation $V_c[\rho]$, K est le terme provenant de l'approximation de Born-Oppenheimer qui représente la répulsion noyau-noyau.

I-6-2. Historique

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi en 1927 [19] qui énonce que les propriétés électroniques peuvent être décrites en fonction de la densité électronique, ce qui conduit à des fonctionnelles de la densité électronique. En traitant les électrons d'un système au moyen du modèle du gaz d'électrons [20] libres non interagissant entre eux, Thomas et Fermi calculent l'énergie totale du système en limitant l'interaction électronique seulement à la répulsion coulombienne classique. En 1930, Dirac [21] introduit la fonctionnelle d'échange qui est calculée analytiquement, mais le manque de précision, ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires, ont fait considérer ce modèle trop simpliste. En 1951, Slater [22] met au point la méthode $X\alpha$, qui est une approximation des équations de Hartree-Fock, dans laquelle le potentiel d'échange et de corrélation est une fonction de la densité [23] qui est la même, à un scalaire près, à celui proposé par Dirac. En 1964, Hohenberg et Kohn [18] ont publié deux théorèmes qui ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi et de lancer les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le premier théorème démontre, par un raisonnement par l'absurde, que l'énergie de l'état fondamental d'un système ne dépend que de sa densité électronique et le deuxième théorème montre que cet état fondamental est défini de telle sorte que la densité électronique minimise l'énergie, que l'on effectue à l'aide du principe variationnel. Ensuite Kohn et Sham [24], en 1965, ont développé des travaux, en proposant un jeu d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale, suivant un processus SCF.

I-7. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

I-7-1. Enoncé du premier théorème de Hohenberg et Kohn

”Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$, ce potentiel est déterminé de façon unique, (à une constante additive près) par la densité $\rho_0(r)$ du système dans son état fondamental”.

Rappelons, dans l'approximation de Born Oppenheimer, la forme de l'hamiltonien $\hat{H}$, $\hat{H}_e$ décrivant un système atomique à M électrons et N noyaux

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{ee} + C \quad (77)$$

ou encore
$$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + V(r_i) \right] + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} + C \quad (78)$$

avec $V(r_i) = \sum_{K=1}^M \frac{Z_K}{R_{iK}}$; R_{ik} étant la distance entre l'électron i et le noyau k , et r_{ij} est la distance entre les électrons i et j .

Il est bien clair que c'est $V_{\text{ext}}(r)$ qui détermine l'hamiltonien d'un système moléculaire ainsi que toutes les propriétés relatives à son état fondamental.

La démonstration du premier théorème est faite par un raisonnement par l'absurde, en considérant deux potentiels externes différents V_{ext} et V'_{ext} , donc deux hamiltoniens $\hat{H}$ et $\hat{H}'$ dont les fonctions propres (Φ et Φ') et les valeurs propres (E_0 et E'_0) sont différentes. Cependant, ils supposent que les deux fonctions d'onde donnent la même densité électronique. Ainsi il a été démontré que V_{ext} est une fonctionnelle unique de $\rho(r)$, et la densité électronique peut être utilisée comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. La densité $\rho(r)$ est liée au nombre d'électrons du système, si M est le nombre d'électrons du système, on a :

$$\int \rho(r) dr = M \quad (79)$$

Si on connaît la densité électronique $\rho(r)$ d'un système, on a donc accès à son nombre

d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à son énergie de l'état fondamental $E[\rho]$, qui peut s'écrire sous la forme:

$$E[\rho] = T[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + F_{HK}[\rho] \quad (80)$$

où
$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (81)$$

$F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn prenant en compte tous les effets inter-électroniques; elle est indépendante du potentiel externe, et est donc valable quel que soit le système étudié ; la connaissance de $F_{HK}[\rho]$ permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, mais malheureusement, la forme exacte de cette fonctionnelle jusqu'à l'heure actuelle est loin d'être connue, et il faut avoir recours à des fonctionnelles approchées.

I-7-2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn et principe variationnel

"La valeur exacte de la densité électronique de l'état fondamental d'un système polyélectronique est celle qui minimise l'énergie de cet état" [18]

Pour une densité électronique d'essai, $\tilde{\rho}(r)$ telle que $\tilde{\rho}(r) > 0$ et $\int \tilde{\rho}(r)dr = M$, on doit

toujours avoir :

$$E_v[\rho] < E_v[\tilde{\rho}] \quad (82)$$

$$\frac{\partial E_v}{\partial \rho} = 0 \quad (83)$$

on se retrouve dans le cas d'un problème à résoudre, de telle sorte à chercher d'annuler la dérivée fonctionnelle $\frac{\partial E_v}{\partial \rho}$ avec la contrainte $\int \rho(r)dr = M$

L'utilisation de multiplicateurs de Lagrange conduit à:

$$G[\rho] = \int \rho(r)dr - M = 0 \quad (84)$$

L'introduction de la fonctionnelle auxiliaire $A[\rho]$ telle que:

$$A[\rho] = E_v[\rho] - \mu G[\rho] \quad (85)$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange, alors le problème à résoudre :

$$dA[\rho] = \int \frac{\partial A[\rho]}{\partial \rho} d\rho dr = 0 \quad (86)$$

où

$$d\left\{E_v[\rho] - \mu\left[\int \rho(r)dr - N\right]\right\} = 0 \quad (87)$$

La dérivée fonctionnelle $A[\rho]$ étant:

$$\frac{\partial A[\rho]}{\partial \rho} = \frac{\partial}{\partial \rho} \left\{E_v[\rho] - \mu\left[\int \rho(r)dr - M\right]\right\} = \frac{\partial E_v[\rho]}{\partial \rho} - \mu \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\int \rho(r)dr\right] = \frac{\partial E_v[\rho]}{\partial \rho} - \mu \quad (88)$$

L'expression de $\delta A[\rho]$ devient donc:

$$dA[\rho] = \int \left[\frac{\partial E_v[\rho]}{\partial \rho} - \mu \right] d\rho dr = 0 \quad (89)$$

Ce qui conduit à l'égalité

$$\int \frac{\partial E_v[\rho]}{\partial \rho} d\rho dr = \int \mu d\rho dr \quad (90)$$

et

$$\int \frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = \mu \quad (91)$$

des équations (89) et (90) , on tire:

$$\frac{\delta E_v[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta \rho} \quad (92)$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (91), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange:

$$\mu = \frac{\partial E_v[\rho]}{\partial \rho} = V(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho]}{\partial \rho} \quad (93)$$

Ce qui montre que la minimisation de l'énergie de l'état fondamental par rapport à la densité électronique dépend de la minimisation de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho]$, dont l'expression est inconnue, ce qui rend la résolution d'un tel système impossible.

I-8. La méthode de Kohn-Sham

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[\rho]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{ee}[\rho]$; cette dernière peut elle-même se scinder en une partie classique (la répulsion coulombienne), notée

$J[\rho]$, et une partie de type quantique, notée $V_{\text{xd}}[\rho]$. Kohn et Sham ont proposé en 1965 [24] de calculer une énergie cinétique approchée $T[\rho]$ en introduisant les spin-orbitales. L'expression de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est alors:

$$T[\rho] = \sum_{i=1}^{n'} n_i \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \Phi_i \right. \right\rangle \quad (94)$$

où les Φ_i sont les spin-orbitales naturelles du système et, n_i leur nombre d'occupation respectif avec la condition $0 \leq n_i \leq 1$, imposée par le principe de Pauli. La densité électronique est donnée par l'expression:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n'} n_i |\Phi_i(r)|^2 \quad (95)$$

Pour un système réel où les électrons sont sujets à des interactions, il y a un nombre infini de termes dans les expressions de T et de ρ . Ces équations correspondent en fait au cas où $n_i = 1$ pour M orbitales, et $n_i = 0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde déterminantales décrivant un système à M électrons sans interactions. Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée à partir des M spin-orbitales selon l'expression:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^M n_i \left\langle \Phi_i \left| -\frac{1}{2} \Delta \Phi_i \right. \right\rangle \quad (96)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^M |\Phi_i(r)|^2 \quad (97)$$

Les Φ_i étant les fonctions propres de l'hamiltonien de ce système de référence sans interactions, Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non-interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont repris la fonctionnelle $E[\rho]$ en faisant intervenir la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et en prenant en compte tous les effets de corrélation:

$$E[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + F_{\text{HK}}[\rho] \quad (98)$$

où
$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (99)$$

En ajoutant et retranchant $T_S[\rho]$ puis $J[\rho]$ nous avons:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + T_S[\rho] - T_S[\rho] + J[\rho] - J[\rho] \quad (100)$$

ou encore
$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] - T_S[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho] + T_S[\rho] + J[\rho] \quad (101)$$

$$F_{HK}[\rho] = E_{xc}[\rho] + T_S[\rho] + J[\rho] \quad (102)$$

$E_{xc}[\rho]$ étant égal à son expression $V_{ee}[\rho] - J[\rho]$ à laquelle on doit ajouter la différence $T[\rho] - T_S[\rho]$ due au remplacement par Kohn et Sham de l'énergie cinétique T par son expression T_S .

d'où donc
$$E[\rho] = \int \rho(r)V(r)dr + T_S[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (103)$$

L'équation (93) devient alors:

$$\mu = \frac{\partial E_v[\rho]}{\partial \rho} = V(r) + \frac{\partial F_{HK}[\rho]}{\partial \rho} = V_{eff} + \frac{\partial T_S[\rho]}{\partial \rho} \quad (104)$$

avec le potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho(r)} + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} = V(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (105)$$

où V_{xc} est le potentiel d'échange-corrélation, dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho]$ par rapport à $\rho(r)$. L'équation (97) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non-interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $V_{eff}(r)$. Afin de calculer l'énergie totale, on applique le principe variationnel pour minimiser celle-ci par rapport aux spin-orbitales avec la contrainte d'orthonormalité

$$\int \Phi_i^*(r)\Phi_i(r)dr = \delta_{ij} \quad (106)$$

Ce qui revient à satisfaire la condition suivante:

$$\frac{\delta}{\delta \Phi_i} \left[E(\rho) - \sum_i^N \sum_j^N \varepsilon_{ij} \int \Phi_i^*(r)\Phi_j(r)dr \right] = 0 \quad (107)$$

On obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock, appelées équations de Kohn et Sham que l'on résout par un processus itératif:

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (108)$$

ou encore $\hat{H}_{KS} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad i=1, \dots, M \quad (109)$

Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $V_{eff}(r)$. Les théories quantiques (Hartree-Fock et Kohn-Sham) conduisent, toutes, à un système d'équations mono-électroniques, mais le formalisme de Kohn-Sham permet de tenir compte de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique. La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation:

$$\rho(r) = \sum_i^M \sum_s |\Phi_i(r_{is})|^2 \quad (110)$$

Comme $V_{eff}(r)$ dépend de ρ , les équations (108) ne peuvent être résolues que de façon itérative: on part d'une densité d'essai à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ selon l'équation (105). En injectant $V_{eff}(r)$ dans l'expression (108), on obtient une nouvelle densité électronique. On reprend le processus jusqu'à auto-cohérence du potentiel effectif.

Sachant que $\varepsilon_i = \left\langle \Phi_i \left| \left(-\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(r) \right) \Phi_i \right\rangle \quad (111)$

et $\sum_i^n \varepsilon_i = T_s[\rho(r)] + \int \rho(r) v(r) dr + \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + \int \rho(r) v_{xc}(r) dr \quad (112)$

L'énergie totale est calculée selon la formule:

$$E[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + T_s[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (113)$$

$$E[\rho] = \sum_i^N \varepsilon_i + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int \rho(r) v_{xc}(r) dr + E_{xc}[\rho(r)] \quad (114)$$

Nous voyons bien que l'énergie électronique n'est pas la somme des énergies ε_i des M spin-orbitales car le modèle de Kohn et Sham n'est pas un modèle à particules indépendantes comme celui de Hartree Fock

Il faut encore ajouter que le terme $V_{eff}(r)$ ne contient pas d'opérateur de spin, et chaque solution pour ε_i est doublement dégénérée; les valeurs propres

correspondantes sont $\varphi_l(r).\alpha$ et $\varphi_l(r).\beta$

La densité électronique au point r est calculée, dans le cas d'un système à couches fermées, selon:

$$\rho(r) = 2.\rho^\alpha(r) = 2.\rho^\beta(r) = 2.\sum_i^{N/2} |\Phi_i(r)|^2 \quad (115)$$

Dans le cas d'un système à couches ouvertes selon:

$$\rho(r) = \rho^\alpha(r) + \rho^\beta(r) \quad (116)$$

où
$$\rho^\alpha(r) \neq \rho^\beta(r) \quad (117)$$

Kohn et Sham ont donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes chimiques. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme. La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles approchées d'échange-corrélation E_{xc} qui sont inconnues. La seule information que l'on a est que E_{xc} dépend du trou de Fermi d'échange et de corrélation dû au respect du principe de Pauli pour des électrons de même spin et également de la répulsion de Coulomb. Les différentes fonctionnelles approchées qui ont été élaborées et qui sont à la base des différentes théories de la fonctionnelle de la densité, admettent que l'énergie d'échange corrélation est la somme d'une énergie d'échange E_x et d'une énergie de corrélation E_c qui sont exprimées en fonction de la densité d'énergie (énergie par électron) ε_x et ε_c respectivement de la manière suivante:

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (118)$$

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho] dr = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho] dr + \int \rho(r) \varepsilon_c[\rho] dr \quad (119)$$

I-9. L'approximation de la densité locale LDA:

L'approximation locale LDA (Local Density Approximation) précise qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante: considérant que la contribution à l'énergie en chaque point d'un système ne dépend que de sa seule densité en ce point, on ne tient pas compte ainsi de la variation (inhomogénéité) de la densité d'un système. Selon cette approximation, qui

découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons, l'énergie d'échange-corrélation est partitionnée en deux (énergie d'échange E_x , et énergie de corrélation E_c), telle que précisée ci-dessus, et l'énergie d'échange est prise égale à l'énergie d'échange proposée par Dirac:

$$E_x^{LDA} = -C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr = -C_x \int \rho(r) \rho(r)^{\frac{1}{3}} dr \quad (120)$$

nous avons alors
$$\varepsilon_x = -C_x \rho^{\frac{1}{3}} \quad (121)$$

avec
$$C_x = -\frac{4}{3} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (122)$$

et le volume V_e de la sphère de rayon r_s représentant l'électron qui est dans ce cas:

$$V_e = \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{\rho} \quad (123)$$

$$\varepsilon_x^{LDA} = \frac{0.485}{r_s} \quad (124)$$

Afin de tenir compte de la polarisation de spin , (lorsque les densités de spin α et β sont différentes) la fonctionnelle d'échange E_x^{LSDA} est utilisée

$$E_x^{LSDA} = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho] dr = -\sqrt[3]{2} C_x \int \left(\rho_\alpha^{\frac{4}{3}} + \rho_\beta^{\frac{4}{3}} \right) dr \quad (125)$$

$$\varepsilon_x^{LSDA} = -\sqrt[3]{2} C_x \left(\rho_\alpha^{\frac{1}{3}} + \rho_\beta^{\frac{1}{3}} \right) \quad (126)$$

La fonctionnelle de corrélation E_c la plus utilisée est basée sur l'énergie de corrélation par particule ε_c développée par Vosko, Wilk et Nusair en 1980 [25]. Ces auteurs ont utilisé les résultats de calculs Monte Carlo effectués par Ceperley et Alder pour ajuster une expression analytique de l'énergie de corrélation. Cette fonctionnelle est connue sous l'abréviation «VWN».

ε_c : densité d'énergie de corrélation VWN définie dans:

$$\varepsilon_c(x) = \frac{A}{2} \left[\ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x_0)} + 2 \frac{(b+2x_0)}{Q} \arctan \frac{Q}{2x+b} \right) \right] \quad (127)$$

où $x=\sqrt{r_s}$, $X(x)=x^2+bx+c$, $Q=(4c-b^2)^{\frac{1}{2}}$ et A , X_0 , b , c sont des constantes ajustées dont les valeurs sont: $A=0.0621814$, $X_0=-0.409286$, $b=13.0720$, $c=42.7198$ si tous les électrons sont appariés.

sinon: $A=0.0310907$, $X_0=-0.743294$, $b=20.1231$, $c=101.578$

Dans la pratique, la méthode **LDA** se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock mais ce type de méthodes dites locales n'est applicable qu'à des systèmes où la densité est à peu près constante dans l'espace. Sous-estimant l'énergie d'échange et surestimant légèrement l'énergie de corrélation, cette approximation a tendance à donner des énergies de liaison plus grandes que les valeurs réelles. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont, par contre, généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %). Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique; ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

I-10. L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) [26-30]

La densité électronique d'un système n'est pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou lorsqu'on passe d'un atome à l'autre dans une molécule). La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (128)$$

où ϵ_{xc}^{GGA} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytiques de ϵ_{xc}^{GGA} , et de nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation.

I-11. Les fonctionnelles d'échange:

Parmi les plus connues et les plus utilisées, on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke(B88) [26] et de Perdew et Wang (PW86, PW91) [27].

Ces derniers auteurs développent la densité d'énergie d'échange à partir de la densité d'énergie d'échange **LSDA** pondérée par une fonction $F(\rho, \nabla \rho)$ telle que:

$$\mathcal{E}_x^{PW86} = \mathcal{E}_x^{LSDA} F(x) \quad (129)$$

avec
$$F(x) = (1 + ax^2 + bx^4 + cx^6)^{\frac{1}{15}} \quad (130)$$

et
$$x = \frac{|\nabla \rho|}{\rho^{4/3}} \quad (131)$$

a, b, c sont des constantes ajustées.

La fonctionnelle d'échange de Becke (B88) est, quant à elle, l'énergie d'échange LSDA corrigée par un terme qui permet de rendre compte d'un bon comportement asymptotique de la densité selon :

$$\mathcal{E}_x^{B88} = \mathcal{E}_x^{LSDA} - b\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1} x} \quad (132)$$

β est un paramètre qui est déterminé par fitting à partir de données atomiques.

D'autres fonctionnelles d'échange telle que celle de Perdew et Wang (PW91) et de Becke et Roussel (BR) ont été également développées.

I-12. Les fonctionnelles de corrélation

Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [28], de Lee, Yang et Parr (LYP) [29] et de Perdew et Wang (PW91) [30]. La plus populaire est celle de Lee, Yang et Parr (LYP) qui a pour forme:

$$E_c^{LYP} = -a \int \frac{\rho}{1 + d\rho^{-1/3}} dr - ab \int \omega \rho^2 \left[C_F \rho^{8/3} + |\nabla \rho|^2 \left(\frac{5}{12} - \delta \frac{7}{12} \right) \right] - \frac{11}{24} \rho^2 |\nabla \rho|^2 dr \quad (133)$$

où
$$\omega = \frac{\exp(-c\rho^{-1/3})}{1 + d\rho^{-1/3}} \rho^{-1/3} \quad (134)$$

$$\delta = c\rho^{1/3} + \frac{d\rho^{-1/3}}{1 + d\rho^{-1/3}} \quad (135)$$

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \quad (136)$$

et $a=0.04918$, $b=0.132$, $c=0.2533$, $d=0.349$.

Perdew et Wang ont aussi proposé une autre fonctionnelle de corrélation sous le nom PW91 à partir de la fonctionnelle VWN :

$$E_c^{PW91} = \int \rho [\varepsilon_c(r_s) + H_1(t, r_s) + H_0(t, r_s)] \quad (137)$$

où r_s est définie dans l'expression suivante :

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (138)$$

t : gradient réduit définie dans :

$$S = \frac{\Delta \rho}{2K_f \rho} \quad (139)$$

avec

$$t = \frac{|\nabla \rho|}{2g\rho K_s} \quad (140)$$

$$g = \frac{(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)}{2} \quad (141)$$

$$K_s = \left(\frac{4K_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad (142)$$

$$H_0 = g^3 \frac{\beta^2}{2\alpha} \ln \left[1 + \frac{2\alpha}{\beta} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \quad (143)$$

$$H_1 = v g^3 t^2 [C_c(r_s) - C_c(0) - 3C_x / 7] \exp \left[100 g^4 \frac{K_s^2}{K_F^2} t^2 \right] \quad (144)$$

$$A = \frac{2\alpha}{\beta} \frac{1}{\exp(-2\alpha\varepsilon_c(r_s)/g^3\beta^2 - 1)} \beta \quad (145)$$

avec: $\alpha=0.09$, $\beta=vC_c(0)$, $v=(16/\pi)(3\pi^2)^{1/3}$, $C_c(0)=0.00423$, $C_x=-0.00166$

Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières énergétiques par rapport à l'approximation locale LDA. Les approximations LDA et GGA ont été développées essentiellement dans les années 1960-1980. Depuis, de nouvelles fonctionnelles ont été proposées, dans le but de dépasser les limites des approximations énoncées ci-dessus. Il y a ensuite introduction des méthodes hybrides qui ont comme but de

corriger les défauts des approximations LDA et GGA. Ce sont les fonctionnelles qui ont le plus de succès auprès des utilisateurs, les plus utilisées étant les fonctionnelles B3LYP et PBE.

I-13. Les fonctionnelles hybrides [31-33]

Les fonctionnelles dites «hybrides » sont basées sur le formalisme de la connection adiabatique [31], dont le principe est d'utiliser l'énergie d'échange de Hartree-Fock dans le formalisme de Kohn-Sham. La formule de la connection adiabatique justifie théoriquement la détermination de l'énergie d'échange *HF* à partir de l'énergie des orbitales Kohn-Sham:

$$E_{xc} = \langle \Psi_\lambda | V_{xc}(\lambda) | \Psi_\lambda \rangle \quad (146)$$

λ appelé paramètre de couplage qui prend:

- la valeur 0 pour un système d'électrons non interagissant entre eux (l'énergie de corrélation est nulle et le terme d'échange est celui de Hartree Fock).
- la valeur 1 pour un système complètement interagissant.

et E_{xc} est prise comme une moyenne des deux valeurs extrêmes:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | V_{xc}(\lambda) | \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_1 | V_{xc}(\lambda) | \Psi_1 \rangle \quad (147)$$

La première fonctionnelle de ce type, qui a été proposé par Becke, contient 50% d'échange *HF*; et c'est la fonctionnelle "half and half" [31]; le deuxième terme est l'énergie d'échange-corrélation donné par l'approximation *LSDA*:

$$E_{xc} = \frac{1}{2} E_x^{exactHF} + \frac{1}{2} (E_x^{LSDA} + E_c^{LSDA}) \quad (148)$$

Ces fonctionnelles qui présentaient l'inconvénient de contenir une trop forte proportion d'échange *HF* ont été améliorées par l'utilisation des fonctionnelles *GGA* qui associées à l'énergie d'échange *HF* ont donné naissance à la fonctionnelle connue sous le nom **B3LYP**. Celle-ci est une fonctionnelle à trois paramètres combinant les fonctionnelles d'échange local, d'échange de Becke et d'échange *HF*, avec les

fonctionnelles de corrélation locale (VWN) et corrigée du gradient de *Lee, Yang et Parr* selon :

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{exactHF} + (1-a)E_x^{LSDA} + b\Delta E_x^{B88} + E_c^{VWN} + c\Delta E_x^{LYP} \quad (149)$$

a, b, c sont les trois paramètres ajustés sur l'expérience. Cette fonctionnelle est très populaire et donne des résultats très appréciables comparables à l'expérience.

Une autre fonctionnelle de même type, élaborée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [33], qui est très efficace pour les calculs de géométries, de fréquences et d'énergies d'excitations électroniques. Peu coûteuses en temps calcul et donnant des résultats de même qualité ou de qualité meilleure que les méthodes HF, utilisée pour traiter des systèmes contenant des métaux de transitions.

$$E_{xc}^{PBE0} = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (150)$$

L'énergie de corrélation PBE est donnée par:

$$E_c^{PBE} = \int \rho(r) [\mathcal{E}_c^{unif}(r_s, \xi) + H(r_s, \xi, t)] dr \quad (151)$$

où $\mathcal{E}_c^{unif}(r_s, \xi)$ est la densité d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons ;

$H(r_s, \xi, t)$ est la fonction qui prend en compte la contribution du gradient de l'énergie de corrélation

$$r_s = (3/4\pi\rho(r))^{1/3} \quad (152)$$

$$\xi = (\alpha(r) - \beta(r)) / \rho(r) \quad (153)$$

$$t = \frac{|\nabla\rho(r)|}{2\phi k_s \rho(r)} \quad (154)$$

avec
$$\phi(\xi) = [(1+\xi)^{2/3} + (1-\xi)^{2/3}] / 2 \quad (155)$$

$$k_s = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (156)$$

α et β sont les nombres de densité de spin haut et spin bas.

I-14.1. Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) [34-41] pour les états excités électroniques.

La théorie de la fonctionnelle densité est une approche très populaire pour traiter un grand nombre de systèmes moléculaires, clusters, solides dans leur état fondamental. Pour traiter les états électroniques excités qui résultent des interactions matière-lumière, la méthode DFT doit prendre en compte la nature dépendante du temps des ondes électromagnétiques. La théorie TD-DFT est la méthode dont le formalisme permet le calcul des propriétés des états excités, plus spécialement celles directement reliées aux spectres optiques d'absorption et d'émission. Pour cela, dès 1984, Runge et Gross [35] prouvent qu'il existe un lien direct entre le potentiel extérieur dépendant du temps auquel est soumis un système électronique et sa densité électronique dépendante du temps. Ils démontrent que si deux potentiels externes dépendants du temps sont différents, alors les densités dépendantes du temps diffèrent pour un temps t infinitésimalement supérieur à t_0 .

$$\text{à savoir, si} \quad V_{ext} \neq V'_{ext} + C(t) \quad (157)$$

$$\text{Ceci n'est valable que si} \quad \rho(r,t) \neq \rho'(r,t) \quad (158)$$

Comme dans le cas stationnaire, Runge et Gross ont fait une hypothèse de type Kohn-Sham, en prenant en compte un système d'électrons non-interagissant, décrit par un hamiltonien du type

$$\hat{H}_S = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N V_S(r_i, t) \quad (159)$$

avec V_S local à un corps, permettant de reproduire la densité exacte du système interagissant à tout instant t . La fonction d'onde associée est un déterminant de Slater, dont les orbitales mono-électroniques sont solutions de l'équation:

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + V_S(r, t) \right) \varphi_i(r, t) = i\hbar \partial_t \varphi_i(r, t) \quad (160)$$

$$\text{La densité totale est:} \quad \rho(r, t) = \sum_i |\varphi_i(r, t)|^2 \quad (161)$$

L'application du théorème de Runge-Gross permet de déduire les expressions de

$\varphi_i(r, t)$, sous la forme de fonctionnelles uniques de ρ , et l'énergie cinétique associée au système non-interagissant est

$$T_s(t) = \sum_i \left(\varphi_i(t) \left| \frac{\hat{p}^2}{2m} \right| \varphi_i(t) \right) \quad (162)$$

I-14-1. Réponse linéaire et Equation de Casida [39, 40]

Pour calculer les énergies d'excitation de systèmes moléculaires, la méthode utilisée est celle développée par Casida, présentée en 1995 [39], dans le cadre de l'approximation de la réponse linéaire qui est valide lorsque l'on suppose que la perturbation par l'onde électromagnétique est de faible amplitude.

$$A(t_0, t_1) = \int_{t_0}^{t_1} (E - i\hbar(\psi(t)|\partial_t\psi(t)))dt \quad (163)$$

le terme $R_s(t) = i\hbar \sum_i (\varphi_i(t)|\partial_t\varphi_i(t))$ peut s'écrire sous la forme de fonctionnelle unique, qui permet de réécrire l'intégrale d'action:

$$A[\rho] = \int_{t_0}^t \left(E[\rho](t) - i\hbar \sum_i (\varphi_i(t)|\partial_t\varphi_i(t)) \right) dt \quad (164)$$

$$E[\rho](t) = \sum_i \left(\varphi_i(t) \left| \frac{\hat{p}^2}{2m} \right| \varphi_i(t) \right) + E_{ext}[\rho](t) + E_H[\rho](t) + E_{xc}[\rho](t) \quad (165)$$

la TD-DFT confirme l'hypothèse de Kohn-Sham; le terme $i\hbar(\psi[\rho](t)|\partial_t\psi[\rho](t))$ peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de ρ .

La partie $\sum_i \left(\varphi_i(t) \left| \frac{\hat{p}^2}{2m} \right| \varphi_i(t) \right) + E[\rho](t) + E_{xc}[\rho](t)$ de $E[\rho](t)$ est une fonctionnelle universelle de ρ . Différemment au cas de la DFT stationnaire, l'énergie totale ne correspond pas à l'énergie totale du système interagissant. Cette différence est due au terme $i\hbar(\psi[\rho](t)|\partial_t\psi[\rho](t)) - i\hbar \sum_i (\varphi_i[\rho](t)|\partial_t\varphi_i[\rho](t))$, contenu dans l'énergie d'échange-corrélation dynamique; en négligeant ce terme, l'énergie résultante sera alors interprétée comme l'énergie du système interagissant dans les deux cas stationnaire et dynamique. Ces raisonnements ne sont valides que pour une condition initiale

donnée, une densité initiale donnée ou un jeu d'orbitales Kohn-Sham initial donné. Dans la pratique, ceci est réalisé par le départ à partir de l'état fondamental du système (la condition initiale est celle donnée par un calcul Kohn-Sham stationnaire, dont les orbitales sont des fonctionnelles uniques de ρ), et cela permet de reporter la dépendance à la condition initiale dans la forme fonctionnelle de ρ

De la même façon que dans le cas stationnaire, on peut réécrire l'action en fonction d'un jeu d'orbitales $\{\psi_\alpha(t)\}$

$$A[\rho](t) = \int_{t_0}^{t_1} \left(E[\rho](t) - i\hbar \sum_{\alpha} (\psi_{\alpha}(t) | \partial_t \psi_{\alpha}(t)) \right) dt \quad (166)$$

$$E[\rho](t) = \sum_{\alpha} \left(\psi_{\alpha}(t) \left| \frac{\hat{p}^2}{2m} \right| \psi_{\alpha}(t) \right) + E_{\text{ext}}[\rho](t) + E_H[\rho](t) + E_{\text{XC}}[\rho](t) \quad (167)$$

$$\rho(r, t) = \sum_{\alpha} |\psi_{\alpha}(r, t)|^2 \quad (168)$$

la contrainte d'orthonormalité des orbitales est contenue dans la forme de l'intégrale d'action, mais aussi cette condition est incluse dans le principe variationnel, par la méthode des multiplicateurs de Lagrange:

$$\delta \psi_{\alpha}^*(r, t) \int_{t_0}^t \left(E[\rho](t) - i\hbar \sum_{\alpha} (\psi_{\alpha}(t) | \partial_t \psi_{\alpha}(t)) - \sum_{\alpha, \beta} \lambda_{\alpha, \beta}(t) (\psi_{\alpha}(t) | \psi_{\beta}(t)) \right) dt = 0 \quad (169)$$

Nous obtenons (la dépendance à la condition initiale):

$$\hat{h}(r, t) \psi_{\alpha}(r, t) = i\hbar \partial_t \psi_{\alpha}(r, t) + \sum_{\beta} \lambda_{\alpha, \beta}(t) \psi_{\beta}(r, t) \text{ et } \forall t: \lambda_{\alpha, \beta}(t) = \lambda_{\alpha, \beta}^*(t) \quad (170)$$

où:
$$\hat{h}(r, t) = \left(-\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} \right) + V_{\text{ext}}(r, t) + U_H[\rho](r, t) + U_{\text{XC}}[\rho](r, t) \quad (171)$$

$$U_H[\rho](r, t) = \frac{\delta}{\delta \rho(r, t)} \int_{t_0}^{t_1} E_H[\rho](t') dt' \quad (172)$$

et
$$U_{\text{XC}}[\rho](r, t) = \frac{\delta}{\delta \rho(r, t)} \int_{t_0}^{t_1} E_{\text{XC}}[\rho](t') dt' \quad (173)$$

Nous avons donc deux équations de type (167) à résoudre simultanément, dont la forme n'est pas similaire à l'équation (unique) de type Kohn-Sham.

en appliquant $\sum_{\alpha} v_{i\alpha}^*(t)$

avec
$$\varepsilon_i(t) = \sum_{\alpha,\beta} v_{i\alpha}^*(t) v_{i\beta}^*(t) \lambda_{\alpha,\beta}(t) \quad (174)$$

et
$$A_{ij}(t) = \sum_{\alpha} v_{j\alpha}(t) \partial_t v_{i\alpha}^*(t) \quad (175)$$

$$\hat{h}(r,t) \varphi_i(r,t) = i\hbar \partial_t \varphi_i(r,t) - i\hbar \sum_j \varphi_j(r,t) A_{ij}(t) + \varepsilon_i(t) \varphi_i(r,t) \quad (176)$$

il y'a une condition ou $A_{ij}(t)$ doit être hermitique et anti-hermitique et le seul cas qui vérifie cette condition est $A_{ij}(t)=0$, nous obtiendrons alors

$$\hat{h}(r,t) \varphi_i(r,t) = i\hbar \partial_t \varphi_i(r,t) + \varepsilon_i(t) \varphi_i(r,t) \quad (177)$$

on néglige les $\varepsilon_i(t)$ pour une condition de facteur de phase non physique et l'équation devient donc
$$\hat{h}(r,t) \varphi_i(r,t) = i\hbar \partial_t \varphi_i(r,t) \quad (178)$$

Nous nous retrouvons dans un cas similaire aux équations de type Kohn-Sham avec les φ_i sont les orbitales de type Kohn-Sham

et
$$V_S(r,t) = V_{ext}(r,t) + U_H[\rho](r,t) + U_{XC}[\rho](r,t) \quad (179)$$

Comme l'énergie totale est invariante, il est possible de l'exprimer en fonction des orbitales $\{\varphi_i(t)\}$, sous la forme (165).

Nous avons obtenu les équations de la TD-DFT, à l'hypothèse de type Kohn-Sham près (ou hypothèse de "non-interacting-representability").

La solution s'écrit :

$$\varphi_i(r,t) = \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{h}(r,t') dt' \right\} \varphi_i(r,t_0) \quad (180)$$

Cela permet de propager les φ_i selon un schéma numérique, basé sur un développement perturbatif, partant d'un jeu de conditions initiales $\varphi_i(r,t_0)$ obtenues par un calcul Kohn-Sham stationnaire et enclenchant une perturbation dépendant du temps à partir de t_0 .

Comme le potentiel $U_H[\rho](t) + U_{XC}[\rho](t)$ intervenant dans h est local, le coût numérique de la propagation en temps augmente linéairement avec N , et non en N^2 comme avec la théorie de Hartree-Fock. Ce qui fait de la TD-DFT, une méthode relativement peu coûteuse numériquement qui constitue un outil de choix pour l'étude de la dynamique d'irradiation des systèmes électroniques complexes. Tout le problème revient à

connaître la forme fonctionnelle de $U_{XC}[\rho](t)$ qui n'est pas donnée par la théorie. Pour cela, il faut faire recours à des approximations, la plus répandue étant l'approximation adiabatique de la densité locale LDA.

$$\hat{h}^{LDA}\varphi_i(r,t)=i\hbar\partial_t\varphi_i(r,t) \quad (181)$$

avec
$$\hat{h}^{LDA} = -\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + V_{ext}(r,t) + U^{LDA}[\rho](r,t) \quad (182)$$

$$U^{LDA}[\rho](r,t) = U_H[\rho](r,t) + U_{XC}^{LDA}[\rho](r,t) \quad (183)$$

et
$$U_{XC}^{LDA}[\rho](r,t) = \frac{\delta}{\delta\rho(r,t)} \int_{t_0}^{t_1} E_{XC}^{LDA}[\rho](t) dt \quad (184)$$

L'énergie totale associée est alors

$$E[\rho](t) = \sum_i \left(\varphi_i(t) \left| \frac{\hat{p}^2}{2m} \right| \varphi_i(t) \right) + E_{ext}[\rho](t) + E^{LDA}[\rho](t) \quad (185)$$

$$E^{LDA}[\rho](t) = E_H^{LDA}[\rho](t) + E_{XC}^{LDA}[\rho](t) \quad (186)$$

I-15. La précision des approximations DFT [42]

De façon générale, on ne peut pas estimer les erreurs introduites lors des différentes approximations utilisées pour aboutir à une méthode de chimie quantique, et donc de donner des barrières d'erreur sur les résultats obtenus. On sait, à travers la minimisation utilisée dans la méthode de Kohn-Sham, que l'énergie obtenue est supérieure à l'énergie exacte du système. Afin de juger la qualité des approximations proposées, il faut avoir des données de référence auxquelles on pourra comparer les résultats obtenus par les méthodes approchées. Deux types de référence peuvent être utilisés :

- des données théoriques calculées sur des petits systèmes par d'autres méthodes de chimie quantique considérées comme très précises ;
- des données expérimentales, bien que les mesures puissent être affectées par des perturbations extérieures qui ne sont pas prises en compte dans les calculs qui risquent de fausser l'analyse.

I-16. Le futur de la DFT [42]

Grâce au développement de nouvelles fonctionnelles de plus en plus précises, la DFT connaît un succès considérable depuis deux décennies. Sa facilité d'utilisation (où seules la géométrie de la molécule et la bonne fonctionnelle sont demandées), la rapidité des calculs et la fiabilité des résultats, ont fait que cette méthode est la plus utilisée pour étudier la structure électronique. Le succès de ces fonctionnelles attire de plus en plus l'attention d'expérimentateurs, qui collaborent de plus en plus avec les théoriciens. Mais nous ne devons pas ignorer toutes les approximations sur lesquelles se basent cette méthode, qui est souvent classée dans les méthodes semi empiriques.

Références

- [1] – a. Max Planck, Initiations à la physique, Flammarion (1941). Réédité dans la collection Champs 204, Flammarion (1989) .
- b. Niels Bohr, Physique atomique & connaissance humaine, Gauthier-Villars (1961). Réédité dans la collection Folio-essais 157, Gallimard (1991) .
 - c. Louis de Broglie, La Physique nouvelle & les quanta, Flammarion (1974) . Réédité dans la collection Champs, Flammarion (1990) .
 - d. Albert Einstein & Léopold Infeld, L'Évolution des idées en physique - Des premiers concepts aux théories de la relativité et des quanta, (1936). Réédité dans la collection Champs, Flammarion (1983) .
- [2] . E.Schrödinger, Ann.Physik, 79, 361, 1926.
- [3] . M.Born et J.R.Oppenheimer, Ann.Physik., 84, 457,1927.
- [4] – a. D.R.Hartree, proc. Cambridge phil.soc., 24,89,1928.
- b. V.Fock, Z.Physik,61,126,1930.
- [5] – a. C.C,J.Roothaan, Rev,Mod.Phys., 23, 69,1951.
- b. G.G.Hall, Proc.Roy.Soc.,A105, 541,1951.
- [6] . T. Epstein, The Variation Method in Quantum Chemistry, Academic Press: New-York, 1974.
- [7] . J.L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, inter-Editions/Editions du CNRS: Paris, 1989.
- [8] – a. J.C,Slater, Phys.Rev., 34, 1293, 1929.
- b. J.C.Slater, Phys.Rev., 35, 210,1930.
 - c. J.C.Slater, Phys Rev .,35, 509,1930.
- [9] -W,J.Hehre, L.Radom, p.R.Schleyen, J.A.Pople, 'Ab initio MO theory' John Wiley and Sons,New York., p66, 1986.
- [10] . J.C. Slater, Phys.Rev.,36, 57, 1930.
- [11] – a. S.F.Boys, Prod.R.Soc. A100., 542,1950.
- b. E. Clementi, "Modern Techniques in Computational Chemistry"(ESCOM, Leiden), 1989.
- [12] – a. S.Huzinaga,J.Chem.Phys., 42,1293,1965.

- b. KO.Ohata,.H.Taketa, S.Huzinaga, J.Phys.Soc,Japan., 21, 2306,1966.
- c. S,Huzinaga and Y.Sakai, J.Chem.Phys., 50,1371,1969.
- d. S.Huzinaga and C.Arnaud, J.Chem,Phys.,52, 2224, 1970.
- [13] – a. P.E.Cade, KD.Sa1es, A.C.Wahl, J.Chem.Phys., 44,1973,1966.
- b. R.Ah1richs, F.Driessler, H.Lischka and V.Staemm1er, J.Chem.Phys., 62,1235,1975.
- [14] . T.H. Dunning ., J. Chem. Phys. (66) 1382, 1977.
- [15] . W. R. Wadt, P. J. Hay., J. Chem. Phys., 82(270), 284, 1985.
- [16] – a . J.A.Pop1e, R.SeegerandR.Krishnan, Int.J.Quant.Chem.Symp., 11, 1977.
- b . J,R.Foresman, M.H.Gordon, J.A.Pople and M,J.Frisch, J.Phys.Chem., 96, 135, 1992.
- [17] . C.Môller and M.S.Plesset, Phys.Rev., 46, 618,1934.
- [18] . P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev., A 136,864, 1964.
- [19] – a. Thomas, L.H. Proc. Cambridge. Phil. Soc., 23,452,1927.
- b. Fermi, E. Rend Accad., 6,602, 1927.
- [20] – a. Fermi, E. Z. Phys., 48,73, 1928.
- b. Fermi, E. Rend. Accad., 7,342, 1928.
- [21] . Dirac, P.A.M. Proc. Cambridge. Phil. Soc., 26,376, 1930.
- [22] . J.C.S1ater, Phys. Rev., 81,385.1951.
- [23] . J.C. Slater, *Quantum Theory of atoms and Molecules*, McGraw-Hill: New-York., vol. 4, 1974.
- [24] . W. Kohn, L. Sham, L. Phys. Rev., A 140, 1133, 1965.
- [25] . Vosko, S.H. ; Wilk, L. ; Nusair, M., Phys. Rev., A 58,1200,1980.
- [26] . Becke, A.D., Phys. Rev., A 38, 3098, 1988.
- [27] . Perdew, J.P., Electronic Structure of Solids '91, P. Ziesche and H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [28] . Perdew, J.P., Phys. Rev., B 33,8822, 1986.
- [29] . Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. Phys. Rev., B 37,785,1988.
- [30] . J.P.Perdew and Ywang, Phys.Rev.,B 45, 13244 1992.
- [31] . Becke, A.D. Phys. Rev., A 98,1372, 1993.

- [32] . Becke, A.D. Phys. Rev., A 98, 5648,1993.
- [33] – a. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Phys. Rev. Lett., 77(18) ,3865,1996.
 – b. Perdew, J.P.; Burke, K.;Ernzerhof, M., Phys. Rev. Lett., 78, 1396, 1997.
 – c. Perdew, J.P.; Ernzerhof, M; Burke, K., J.Chem.Phy.,105,9982,1996.
 – d. Adamo, C; Barone,V., J.Chem.Phy., 110(13), 6158, 1999.
- [34] . Stephens, P.J., Devlin,J.F., Chabalowski, C.F., Frisch, M.J.J.Phys, Chem.,98; 11623,1994.
- [35] . A. D. McLachlan and M. A. Ball., Rev. Mod. Phys., 36, 844, 1964.
- [36] . J. Heinrichs., Chem Phys Lett., 2:5,315,1968
- [37] . C. Bardos,F. Golse,A. D. Gottlieb and N.J. Mauser, J.S. Phys,. Vol. 115, Nos. 3/4, 2004
- [38] . E. Runge and E. K. U.Gross. Phys. Rev. Lett., 52, 997 – 1000, 1984
- [39] . M.E. Casida, Recent Advances in Density Functional Methods, Part I, edited by D.P. Chong (Singapore, World Scientific, 155, 1995.
- [40] . M.E. Casida, Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, edited by J.M. Seminario (Elsevier, Amsterdam, 1996), p. 391
- [41] . Fundamentals of Time-Dependent Functional Theory", edited by M.A.L. Marques, N. Maitra, F. Nogueira, E.K.U. Gross, and A. Rubio, chapter 7 (Springer-Verlag, Berlin), 139,2012.
- [42] . Décrire la structure électronique avec des fonctionnelles de la densité,Carlo Adamo, Elisa Rebolini et Andreas Savinl'actualité chimique - février-mars, 382, 2014.

CHAPITRE II

**ETUDE THEORIQUE DFT DE
NOUVEAUX OLIGOBIHETEROCYCLES
ET DE LEURS DERIVES PRESENTANTS
DES PROPRIETES INTERESSANTES.**

II-1. Introduction

Les polyhétérocycles, tels que le polypyrrole, le polythiophène, la polyaniline et leurs dérivés, ont attiré une attention considérable, car ils peuvent conduire à la synthèse des matériaux polymères conducteurs; leur conductivité après un dopage adéquat (donneur-accepteur), leurs bonnes propriétés mécaniques et leur stabilité, ont fait de ces composés, des candidats potentiels pour des applications en microélectronique et dans divers domaines de la nanotechnologie [1,2]. Les nouveaux matériaux à base d'hétérocycles fonctionnalisés sont activement recherchés. Expérimentalement, la synthèse d'espèces polyhétérocycliques après fonctionnalisation du monomère, ou après le mélange ou dopage de monomères [2-4], constitue un moyen d'accès à de nouveaux polymères polyhétérocycliques ayant des propriétés améliorées, contrôlables lors d'une synthèse. Par exemple, les différents polyalkylthiophènes [5] et polybithiophènes présentant une faible largeur de bande électronique interdite (1.10 à 1.20 eV) ont été obtenus par mélange d'un benzène et d'un thiophène ou en fixant des groupements électroattracteurs sur un bithiophène ponté par un atome de carbone substitué [6]. La combinaison de différents monomères hétérocycliques par copolymérisation électrochimique a également été développée [7-15] lorsque les potentiels d'oxydation sont proches les uns des autres. Ainsi, différents copolymères ont été synthétisés par voie électrochimique: le pyrrole avec le bithiophène [9], le pyrrole avec le furane [10], le pyrrole avec le méthylpyrrole [11, 12], le pyrrole avec le thiophène [13], le pyrrole avec le N-phénylpyrrole substitué [14]. La copolymérisation électrochimique du furane avec du 3-méthyl-thiophène [15] et de 3-chloro-thiophène [16], a également été effectuée: la mesure des propriétés spectrochimiques des copolymères obtenus montre qu'elles sont intermédiaires entre celles de leurs homopolymères correspondants. De plus, la bande interdite de polyfurane est réduite, par incorporation d'unités de thiophène substitué dans la chaîne polymérique. Il est également intéressant, de noter la synthèse et la caractérisation de nouveaux copolymères émettant de la lumière contenant des 3,4-dialcoxythiophènes [17], et des oxadiazoles poly-hétéroaromatiques fluorescents, avec alternance de thiophène

électrodonneur et de l'oxadiazole électroattracteur [18]. À notre connaissance, l'idée du pontage, par des groupements électrodonneur ou électroattracteur sur une chaîne conjuguée, a été initiée par Havinga et al [19]. La conception et la synthèse de copolymères conjugués, avec des architectures donneur-accepteur, pour des applications potentielles dans des dispositifs microélectroniques, des cellules photovoltaïques et électrochromiques [20-22] sont en constante évolution, ainsi que la synthèse et la caractérisation de matériaux à faible bande interdite, à base d'unités de benzodithiophène et de benzodifurane [20a], de cyclopentadithiophène (CPDT) [20b], ou de cyclopentathiophène (CPT) comme électrodonneur, et des dérivés de diazole ou triazole comme électroaccepteur [20c]. De plus, depuis la découverte des fullerènes et des nanotubes de carbone [23], un grand intérêt est accordé aux systèmes présentant des structures cycliques ou tubulaires pour lesquels d'intéressantes propriétés électroniques, optiques et de conductivité sont prévues. Mishra et al [24] décrivent la synthèse, la caractérisation et les propriétés des macrocycles mixtes, à base de thiophènes et d'autres hétérocycles insaturés. D'autres travaux mettent en évidence les propriétés électroniques et optoélectroniques intéressantes de ces espèces [25-30], et du cyclo(n)pyrrole [31]. Sur le plan théorique, différents résultats ont été obtenus; en 2012, Shuang Huang et al utilisent la méthode DFT/MPWB95/6-31G* pour étudier l'effet de la dimension du cycle sur les propriétés du polythiophène macrocyclique et des dérivés du pyrrole [32a]. Ensuite, ces auteurs ont réalisé une étude ZINDO de la structure électronique, des spectres UV-Visible et des hyperpolarisabilités statiques des dérivés macrocycliques (trithiophène-diacétylène) ($n = 2,5$); cette étude a permis de mettre en évidence, le potentiel des composés macrocycliques dérivés du thiophène à exhiber d'importantes hyperpolarisabilités statiques du second ordre [32b]. Des travaux antérieurs, sur l'étude des formes 2D-macrocyclo(8)thiophènes [33], ont révélé l'existence d'une interaction considérable entre les orbitales π des macrocycles, dans les agrégats de forme tubulaire, qui conduit à une diminution de la largeur du gap en fonction du nombre d'unités dans les agrégats à l'état neutre. De plus, les formes oxydées 2D-macrocycles d'oligothiophènes sont susceptibles de former des agrégats de forme

tubulaire, à cause des interactions π - π entre les macrocycles. De la même manière, Manuel Garcia et al [34] ont étudié théoriquement les structures géométriques et électroniques, ainsi que les propriétés électroniques donneur-accepteur des formes tubulaires des nanoagrégats de structure cyclique d'oligocyclo(8)thiophènes et cyclo(8)(3,4-dicyanothiophène); ces auteurs ont conclu, que les agrégats tubulaires "donneur-accepteur" pourraient être une nouvelle catégorie de matériaux photovoltaïques, à cause de leur faible et contrôlable largeur de bande de conduction (gap), d'une forte séparation de charge à l'état excité, et de leurs faibles énergies de relaxation. Par ailleurs, l'étude B3LYP/6-31G(d) d'oligothiophènes cycliques [35a], montre que la différence d'énergie HOMO-LUMO des cyclooligothiophènes est inférieure à celle des oligothiophènes linéaires correspondants. Les oligohétérocycles de formes cycliques semblent donc, avoir de très bonnes applications en électronique, optoélectronique, et également pour la fabrication des cellules photovoltaïques [35b, 35c]. Au cours de ce travail, nous envisageons d'étudier de nouveaux cooligohétérocycles à cinq atomes, pontés par les groupements CO ou CS, et ce, en considérant un enchainement linéaire et macrocyclique, ces composés semblent avoir d'intéressantes applications technologiques. À notre connaissance, le seul travail effectué sur les cooligomères est celui de Bakhshi et al [36], qui ont étudié les propriétés électroniques et de conduction de copolymères à base de furane et thiophène, uniquement dans des structures linéaires; ces calculs ont été réalisés au niveau de la méthode ab-initio Hartree-Fock crystal orbital. Dans un travail antérieur [37], l'application de la méthode standard DFT//B3LYP/6-31G(d), pour étudier la structure et les propriétés électroniques des oligomères linéaires, à base de bithiophène ponté par un atome de carbone hybridé sp^2 , portant un atome chalcogène(O, S, Se et Te) et de leurs analogues oligobifurane et oligobipyrrole pontés. Une importante réduction de l'écart d'énergie HOMO-LUMO a été observée, pour la série des composés bihétérocycliques, lors de la substitution de l'atome d'oxygène extracyclique par un atome de chalcogène, ayant un nombre atomique élevé. Dans le présent travail, différentes nouvelles séries de cooligobihétérocycles à cinq atomes où chaque bihétérocycle (bithiophène, bipyrrole et bifurane), est ponté

par un groupement *CO* ou par un groupement *CS* seront étudiées. Les combinaisons les plus stables de ces espèces bihétérocycliques pontés, dans des enchainements linéaire ou cyclique, sont d'abord étudiées; puis nous donnons et discutons les résultats relatifs à leurs propriétés électroniques et optoélectroniques. Des conclusions, en vue de leurs applications technologiques potentielles, seront tirées. Ce travail est basé sur des calculs DFT standard.

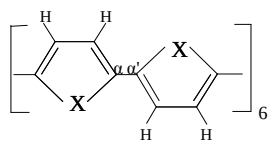
II-2.Méthode de calcul et systèmes étudiés

Tous nos calculs ont été réalisés au niveau de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [38a, 39], en utilisant la fonctionnelle B3LYP [38b, c] et la base standard 6-31G(d). Une autre base double Zeta, à savoir la LANL2DZ, complétée par des fonctions de polarisation sur les atomes lourds, a également été utilisée, l'utilité de cette base a été démontré, pour effectuer des calculs du même type de ceux effectués dans un travail antérieur [37]. Nos calculs DFT ont été réalisés, en utilisant le programme GAUSSIAN 09 [40]. Les optimisations complètes de géométrie ont été suivies par des calculs de fréquences de vibration. Les calculs ont été effectués sans aucune contrainte de symétrie.

Les structures des oligo(6)bihétérocycles et cooligo(3)bihétérocycles, pontés et non pontés ont été considérés ($X \neq X' = \text{NH, O, S}$ et $Y = \text{S, O}$) dans des enchainements linéaires et cycliques, sont données dans la figure 1. Dans tous les cas, nous avons considéré l'enchainement α - α' énergétiquement plus favorisé. L'oligo(6)bihétérocycle de forme linéaire non ponté que nous avons considéré, est basée sur une unité constituée par deux hétérocycles plans, liés en α - α' , de telle sorte que les hétéroatomes *X* sont en position trans (figure 1a). Le même type d'enchainement a été considéré entre deux bihétérocycles pontés. Le modèle de structures planes cycliques pontées et non pontées que nous avons considéré, est constitué de deux unités hétérocycliques, de telle manière à ce que les hétéroatomes soient en position cis (figures 1a', 1b' et 1c '). Ces structures cycliques planes ont servi de géométrie de départ, pour effectuer l'optimisation de la géométrie de chacun des oligomères de forme cyclique. Nous avons constaté, que les structures finales

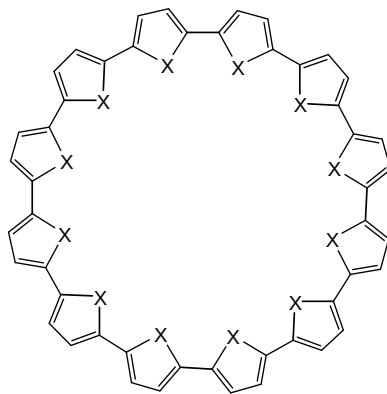
optimisées, peuvent soit rester dans une conformation plane (a', b', c'), soit prendre une conformation tubulaire (a'', b'' et c''). La structure a'' est une structure tubulaire lorsque les hétéroatomes X sont en position trans, tandis que b'' et c'' se réfèrent à différentes positions relatives des unités bihétérocycliques pontées. Les propriétés structurales et électroniques de chaque oligomère étudié ont été calculées, compte tenu de la conformation la plus stable obtenue après optimisation. Les abréviations utilisées pour les structures linéaires et cycliques d'oligo(6) bihétérocycle avec 12 hétérocycles est de 6(H-H) où H= (T, F, P), respectivement pour le thiophène, le furane et le pyrrole, le préfixe L ou C indique la structure, respectivement, linéaire ou cyclique ; les abréviations pour les structures linéaires pontées (b) et cycliques (b', b'') d'oligo(6) bihétérocycles, sont respectivement, L6(HYH) et C6(HYH) où Y est l'atome O ou S du groupement ponteur CY ; pour les cooligomères (c), (c') et (c'') la dénomination L3(HYH)(H'YH') et C3(HYH)(H'YH') où H≠H' = (pyrrole, thiophène ou furane) et Y =(O, S). Pour des raisons de cohérence, les valeurs n = 6 pour 1a, 1a', 1a'', 1b, 1b' et 1b'' et n=3 pour 1c, 1c' et 1c'', ont été choisies, n étant le nombre d'unités dans la chaîne d'oligomères.

structures linéaires



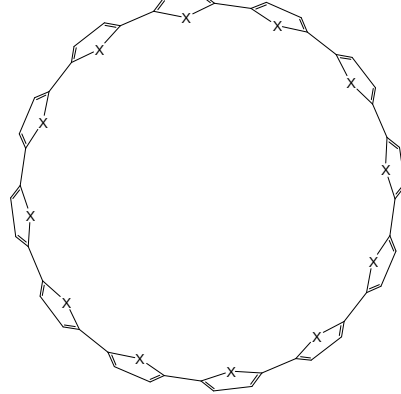
a : L6(H-H)

structures cycliques planes

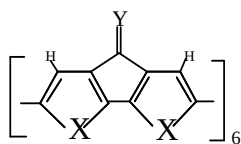


a' : C6(H-H) cis

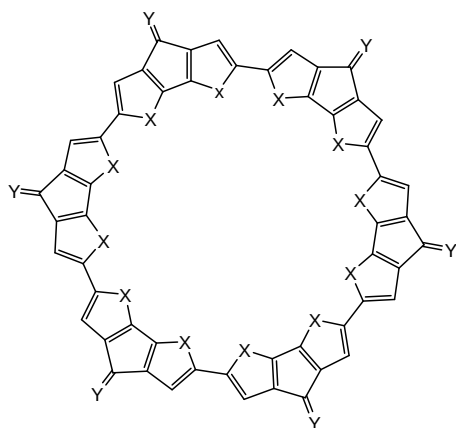
structures cycliques tubulaires



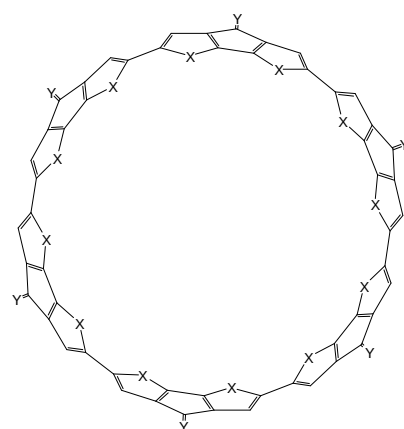
a'' : C6(H-H) trans



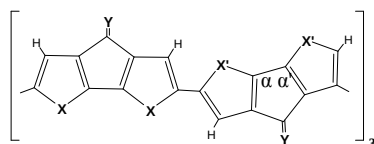
b : L6(HYH)



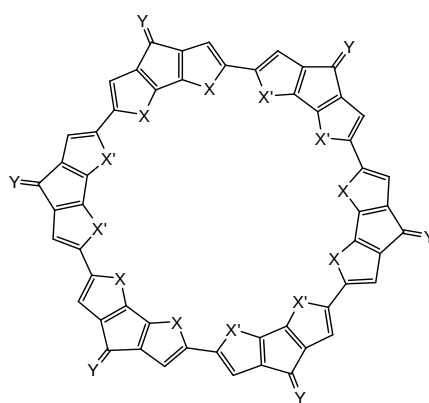
b' : C6(HYH)



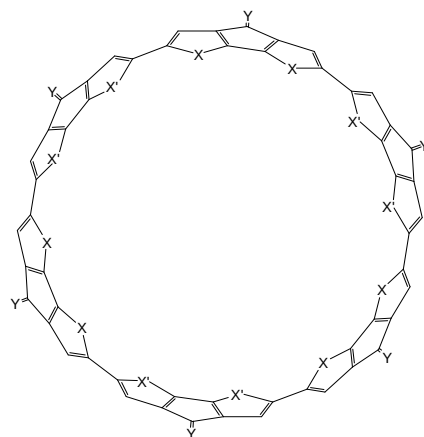
b'' : C6(HYH)



c : L3(HYH)(H'YH')



c' : C3(HYH)(H'YH')



c'' : C3(HYH)(H'YH')

Figure II-1. oligi(6)bihétérocycles et cooligo(6)bihétérocycles pontés (X et X'=NH, O, S et Y=S, O) dans un enchainemnet linéaire et cyclique.

II-3. Résultats et discussion

II-3-1. Etude B3LYP/6-31G* des structures linéaires et cycliques non pontés d'oligo(6)bithiophène, d'oligo(6)bipyrrole, et d'oligo(6)bifurane.

Tout d'abord, afin d'évaluer la validité de notre approche, les propriétés structurales et électroniques d'oligomères bien connus du bithiophène, du bipyrrole et du bifurane, plus précisément des oligo(6)bihétérocycles dans un enchaînement linéaire (forme ouverte) et cyclique (forme fermée), ont été étudiées. Les valeurs optimisées des paramètres géométriques sont reportées dans le tableau 1, ainsi que les schémas des structures cycliques obtenues après optimisation. Toutes les structures sont celles d'un état fondamental, et ont été vérifiées à l'aide de calcul des modes normaux de vibration (aucune fréquence imaginaire). L'optimisation des structures fermées d'oligo(6)bifurane et oligo(6)bipyrrole, à partir d'une structure cyclique plane de conformation cis (figure1a'), a conduit à une conformation trans cyclique d'une forme tubulaire (couronne) (figure1a ") (angles dièdres O10-C9-C4-O3 égale à 143° et N11-C10-C4-N3 égal à 129°), tandis que, les géométries optimisées d'oligo(6)bithiophène cyclique restent planes dans la conformation cis (angles dièdres égaux à (0,0°ou~180.°). Les structures optimisées (tableau 1), dans les trois cas, montrent une alternance de longueur de liaisons: par exemple pour C6(F-F), les longueurs C6-C5, C5-C4 et C4-C9 sont respectivement égales à 1.43 Å, 1.38 Å et 1.44 Å. En ce qui concerne les bihétérocycles linéaires non pontés (figure 1a), nous notons que toutes les structures ouvertes restent planes de conformation trans. Dans le tableau 2, nous donnons les valeurs du gap énergétique HOMO-LUMO calculées pour les structures les plus stables ; ces valeurs sont comparées à celles déjà publiées (tableau 2, colonne Théo). Les valeurs expérimentales des écarts énergétiques de polymère sont également données à titre de comparaison (tableau2, colonne Exp). Dans ce tableau les lettres suivantes T, F et P indiquent respectivement les oligomères de thiophène, de furane et de pyrrole. Comme prévu, nous remarquons que les valeurs du gap (écart d'énergie HOMO-LUMO) diminuent avec le nombre n d'unités de monomères de la chaîne [37]. Pour n =6, nous notons que la valeur de l'écart d'énergie obtenu pour les espèces de structure linéaire a, b et c (Figure II-1) est

en bon accord avec l'écart mesuré expérimentalement, pour le polythiophène (de 2.3 eV à 2.0 eV), le polyfurane (2.7eV) et le polypyrrole (3.0 eV). Les valeurs calculées pour les formes linéaires et cycliques d'oligothiophène de conformation cis, à savoir 1.99 eV à 2.19 eV, sont très proches des valeurs expérimentales correspondantes, à savoir 2.0 eV à 2.3 eV. Nous n'avons pas jugé nécessaire, de faire des calculs pour des oligomères linéaires à chaînes plus longues, afin d'obtenir une meilleure estimation du gap d'énergie par extrapolation. Un tel travail a déjà été réalisé par d'autres auteurs en utilisant des techniques DFT similaires. Nos valeurs sont semblables aux résultats publiés de Salztner et al [41a], qui ont utilisé la fonctionnelle B3P86-30% et le jeu de bases CEP-31G (d). Il est à noter, que la fonctionnelle B3LYP adoptée dans ce travail et B3P86-30% qui a été utilisée par Saltzner et al, donnent des gaps d'énergie similaires [41b]. La comparaison des résultats obtenus au moyen des deux bases (6-31G(d) et LANL2DZ(p), montre que les résultats des calculs effectués au moyen de la base LANL2DZ(p), sont très proches de ceux réalisés au moyen de la base 6-31G(d). La différence est d'environ 0.05 eV (gap) pour l'oligo(6)bithiophène et l'oligo(6)bifurane (oligomères de formes linéaire et cyclique) et d'environ 0.5 eV pour l'oligo(6)bipyrrole (oligomères de forme linéaire et cyclique). L'accord de résultats obtenus avec l'expérience indique la validité de cette méthode pour l'estimation du gap d'énergie des systèmes inconnus que nous étudions dans ce travail. Les calculs sont donc réalisés au moyen de la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZP.

Tableau II-1. Géométries optimisées B3LYP/LAN2DZP des formes cycliques d'oligo(6)bithiophène (C6(T-T)), d'oligo(6)bifurane (C6(F-F))et d'oligo(6)bipyrrole (C6(P-P))

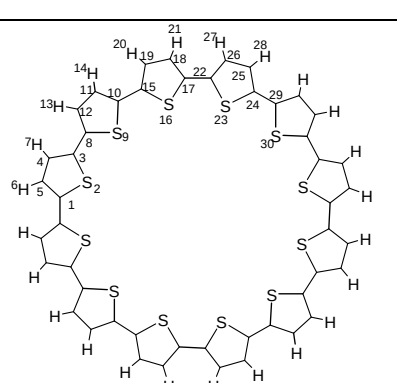
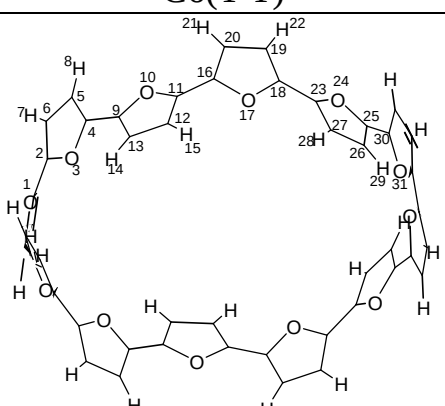
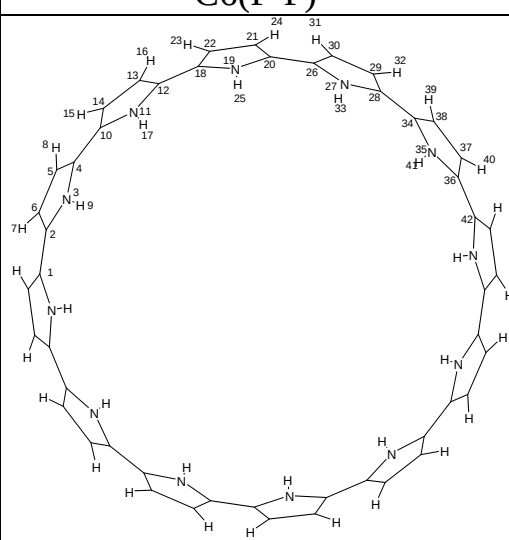
systèmes	Paramètres géométriques		
	Longueurs de liaisons n1-n2(valeur)	Angles de valence n1-n2-n3(valeur)	Angles de dièdre n1-n2-n3-n4(valeur)
 C6(T-T)	1-2(1.76) 2-3(1.76) 3-4(1.39) 4-5(1.42) 5-1(1.39) 5-6(1.08) 4-7(1.08) 3-8(1.44) 10-15(1.44) 17-22(1.44)	1-2-3(92.2) 2-3-4(109.9) 3-4-5(113.9) 4-5-1(119.9) 6-5-1(122.8) 7-4-3(122.8) 4-3-8(128.9) 3-8-9(121.0) 8-9-10(92.2) 9-10-11(109.9)	1-2-3-4(0.0) 2-3-4-5(0.0) 3-4-5-1(0.0) 7-4-5-6(0.0) 7-4-3-8(0.0) 2-3-8-9(2.0) 3-8-9-10(-179.0) 8-9-10-11(0.0) 8-9-10-15(-179.0) 9-10-15-16(3.0)
 C6(F-F)	1-2(1.44) 2-3(1.37) 3-4(1.37) 4-5(1.38) 6-5(1.43) 6-7(1.08) 8-5(1.08) 9-4(1.44) 10-9(1.37) 11-10(1.37) 12-11(1.38) 13-12(1.43) 16-11(1.44) 23-18(1.44)	3-2-1(116.0) 4-3-2(107.3) 5-4-3(109.8) 6-5-4(106.4) 7-6-5(127.6) 8-5-6(127.6) 9-4-5(116.0) 10-9-4(116.0) 11-10-9(107.3) 12-11-10(109.8) 13-12-11(106.4) 16-11-10(116.0) 23-18-17(116.0) 30-25-24(116.0)	4-3-2-1(-168.) 5-4-3-2(-2.0) 6-5-4-3(1.0) 7-6-5-4(168.) 8-5-6-2(-168.) 9-4-3-2(168.) 10-9-4-3(-143.) 16-11-10-9(-168.) 17-16-11-10(143.) 24-23-18-17(-143.) 31-30-25-24(143.)
 C6(P-P)	1-2(1.45) 2-3(1.38) 3-4(1.38) 4-5(1.39) 6-5(1.43) 6-2(1.39) 7-6(1.08) 8-5(1.08) 9-3(1.01) 10-4(1.45) 18-12(1.45)	1-2-3(120.4) 2-3-4(110.6) 3-4-5(106.9) 6-5-4(107.7) 2-6-5(107.7) 7-6-5(126.8) 8-5-6(126.8) 9-3-4(123.9) 10-4-3(120.5) 11-10-4(120.4) 18-12-11(120.4)	1-2-3-4(-171.) 2-3-4-5(-1.0) 6-5-4-3(1.0) 2-6-5-4(0.) 7-6-2-3(176.) 8-5-6-7(0.) 10-4-3-2(171.) 11-10-4-3(-129.) 19-18-12-11(129.) 27-26-20-19(-129.)

Tableau II-2. Gaps d'énergie B3LYP/LANL2DZ(p) en eV des oligo (n) bihétérocycles (enchainements linéaire et cyclique)

Composés Ln(H-H)	base atomique					Theo. [39]	Exp. [2, 3, 6]
	6-31G*				LANL2DZP		
n	1 ^a	2 ^a	3 ^a	6	6	3	polymère
Ln(T-T)	4.23	3.08	2.50	2.23	2.19	2.30 ^b 2.21 ^c	2.3-2.0
Cn(T-T),cis	-	-	-	1.95	1.99		
Ln(F-F)	4.67	4.09	2.81	2.60	2.56	2.67	2.7
Cn(F-F),trans	-	-	-	2.82	2.86		
Ln(P-P)	4.90	4.27	3.38	3.45	2.98	3.16	3.0
Cn(P-P),trans				3.53	3.77		

a: valeurs à partir des travaux antérieurs [37]

b: base atomique utilisée est CEP-31G(d) [41]

c: la fonctionnelle B3P86-30% et la base atomique LANL2DZ [41]

II-3-2. Etude B3LYP/LANL2DZ(p) des oligo(6)bithiophène, bipyrrrole et bifurane, pontés par un groupement CO ou CS, dans une structure linéaire et cyclique.

Afin d'étudier l'effet du pontage et de la structure, sur les propriétés électroniques, nous avons considéré d'abord l'oligo(6)bi-hétérocycle ponté. Les valeurs des énergies de la HOMO et de la LUMO, et des gap d'énergie, calculés après optimisation complète de la géométrie des différents composés bihétérocycliques pontés, sont présentés respectivement dans les tableaux II-2, II-3 et II-4 pour respectivement l'oligo(6)bithiophène ponté, l'oligo(6)bifurane ponté et l'oligo(6)bipyrrrole ponté, dans leur structures linéaires (notées respectivement L6(TYT), L6(FYF), L6(PYP)) et dans leurs structures cycliques (notées respectivement C6(TYT), C6(PYP), C6(FYF)). Y est soit l'atome O ou S du groupement ponteur CY. Les valeurs calculées pour les structures les plus stables d'oligo(6)bi-hétérocycles non pontés sont reportées à titre de comparaison. Les valeurs disponibles du gap expérimental des polymères (gap_{pol}) sont également données [2,3, 6] dans le tableau II-5.

Tableau 3. Energies B3LYP/LANL2DZP en eV) des structures linéaire et cyclique d'oligo(6)bithiophène (figure 1)

oligo(6) bithiophene ^a ponté	B3LYP/LANL2DZP			Exp [2, 3, 6]
	- ϵ_{HOMO}	- ϵ_{LUMO}	Gap	gap _{polymère}
L6(T-T)	4.80	2.61	2.19	2.3-2.0
L6(TOT)	5.15	3.40	1.75	1.2
L6(TST)	5.05	3.70	1.35	---
C6(T-T)	4.61	2.62	1.99	---
C6(TOT)	4.76	3.92	0.84	---
C6(TST)	4.71	3.91	0.80	---

^aL6(T-T): oligo(6)bi-thiophène linéaire non ponté; C6(T-T): oligo(6)bi-thiophène cyclique non ponté; L6(TYT): oligo(6)bi-thiophène linéaire ponté; C6(TYT): oligo(6)bi-thiophène cyclique ponté, avec Y=(O ou S).

Tableau 4. Energies B3LYP/LANL2DZP en eV des structures linéaire et cyclique d'oligo(6)bifuranne (figure 1)

oligo(6) bifurane ^a ponté	B3LYP/ LANL2DZP			Exp [2, 3, 6]
	- ϵ_{HOMO}	- ϵ_{LUMO}	Gap	Gap _{polymère}
L6(F-F)	4.61	2.05	2.56	2.7
L6(FOF)	4.96	3.20	1.76	---
L6(FSF)	4.83	3.62	1.21	---
C6(F-F)	4.71	1.85	2.86	---
C6(FOF)	4.89	3.33	1.56	---
C6(FSF)	4.76	3.70	1.06	---

^aL6(F-F): oligo(6)bi-furane linéaire non ponté; C6(F-F): oligo(6)bi-furane cyclique non ponté.
L6(FYF): oligo(6)bifurane cyclique ponté ; C6(FYF): oligo(6)bifuran cyclique ponté, avec Y=(O ou S).

Tableau 5. Energies B3LYP/LANL2DZP en eV des structures linéaire et cyclique d'oligo(6)bipyrrole (figure 1)

oligo(6) bipyrrole ponté ^a	B3LYP/ LANL2DZP			Exp [2, 3,6]
	- ϵ_{HOMO}	- ϵ_{LUMO}	Gap	Gap _{polymère}
L6(P-P)	4.04	1.06	2.98	3.0
L6(POP)	4.64	2.26	2.38	---
L6(PSP)	4.60	2.91	1.69	---
C6(P-P)trans	4.51	0.74	3.77	---
C6(POP)	5.07	2.31	2.76	---
C6(PSP)	5.05	3.00	2.05	---

^a L6(P-P): oligo(6)bipyrrole linéaire non ponté; C6(P-P): oligo(6)bipyrrole non ponté; L6(PYP): oligo(6)bipyrrole linéaire ponté; C6(PYP): oligo(6)bipyrrole cyclique ponté avec Y=(O ou S).

Il n'est pas possible de comparer nos résultats à ceux obtenus par Saltzner et al. [41] obtenus pour des composés similaires, mais avec une valeur de n égale à 1, (correspondant à deux hétérocycles). Il est bien évident que les gaps HOMO-LUMO que nous avons calculés pour les oligomères ($n = 6$) sont beaucoup plus faibles que ceux de Saltzner et al. Il est important de noter que l'insertion du groupement ponteur (CO ou CS) réduit l'écart HOMO-LUMO dans tous les cas, mais aussi la substitution O par S entraîne une diminution plus accentuée de l'écart HOMO-LUMO. Cet effet est plus important pour les formes cycliques que pour les formes ouvertes correspondantes. Par exemple, le gap d'énergie de l'oligo(6)bithiophène de forme cyclique non ponté est de 1.99 eV, diminue pour atteindre 0.84 eV et 0.80 eV respectivement après pontage par les groupements CO et CS. Le gap d'énergie du cyclo oligo(6)bithiophène ponté par un CO qui est de 0.84 eV est inférieur à celui de la forme cyclique similaire d'oligo(6)bifurane ponté par un CO (1.56 eV) qui est lui-même plus faible que celui de l'oligo(6)bipyrrole cyclique ponté par un CO (2.76 eV). Comme indiqué dans les travaux antérieurs [38] sur les structures linéaires, nous obtenons également pour les structures cycliques, une réduction plus importante de l'écart d'énergie (HOMO-LUMO) avec le groupement de pontage CS qu'avec le CO.

Les valeurs des gaps sont respectivement de 0.80 eV, 1.06 eV, 2.05 eV pour les structures cycliques pontées par CS du bithiophène, bifurane et du bipyrrrole. En outre, comme on peut le voir dans les tableaux 2 ,3 et 4, le niveau d'énergie de la HOMO, obtenue après pontage, reste pratiquement constant indépendamment de la nature du groupement CO ou CS pour les deux formes linéaires et cycliques. Par contre, une diminution considérable de l'énergie de la LUMO après pontage par CO ou CS est relevée pour tous les composés. Ce résultat peut être facilement rationalisé en considérant les orbitales frontières des oligomères cyclo(6)bihétérocycles pontés et non pontés, qui sont représentées sur les figures II-2, II-3, II-4. En effet, ces composés présentent pratiquement le même niveau énergétique de la HOMO. En revanche, Le niveau d'énergie de la LUMO dépendant de la nature du groupement ponteur explique la baisse du gap d'énergie observée.

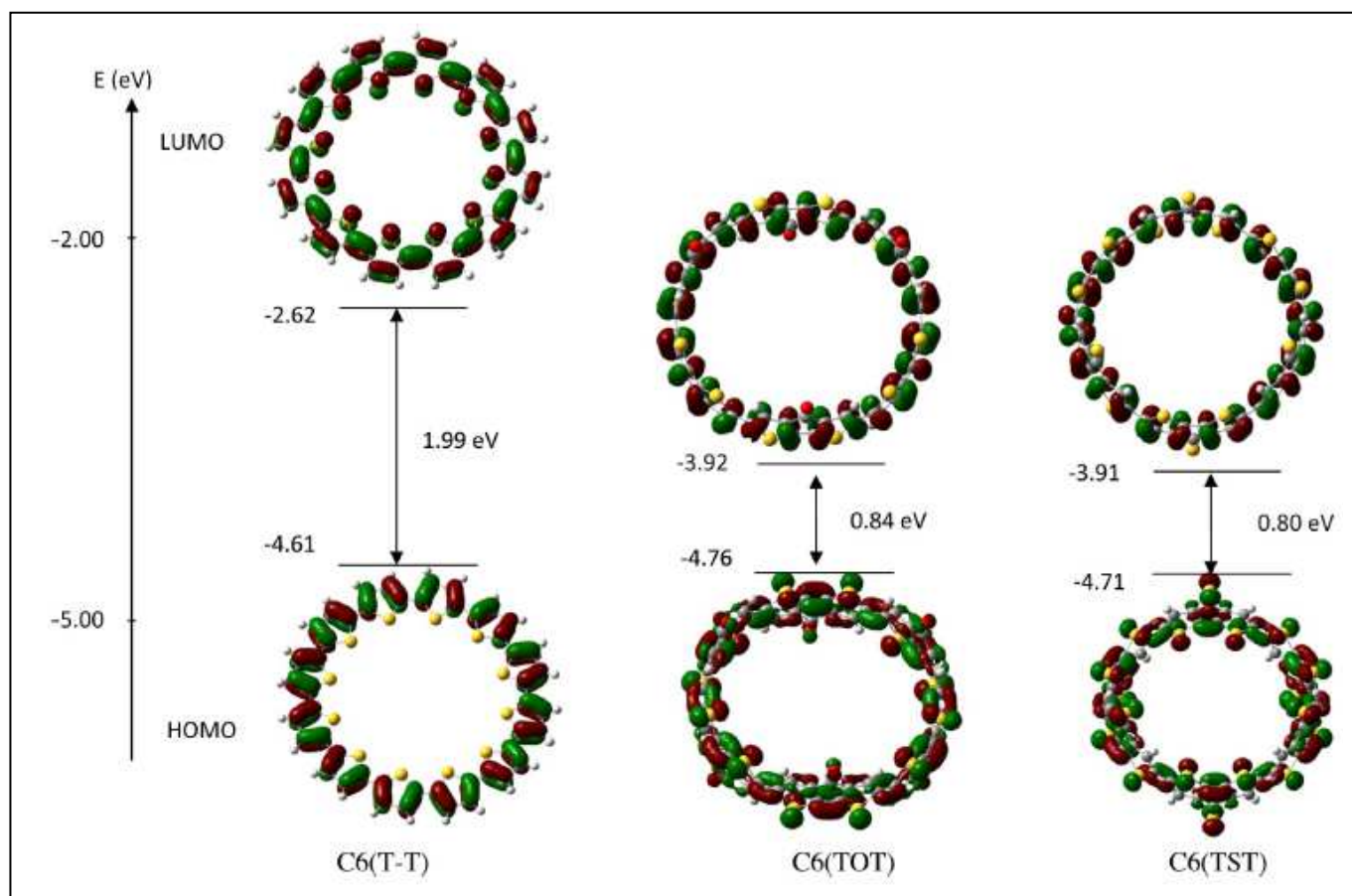


Figure II-2. Orbitales frontières de C6(T-T) et de cyclo oligo(6)bithiophène ponté C6(TOT) et C6(TST)

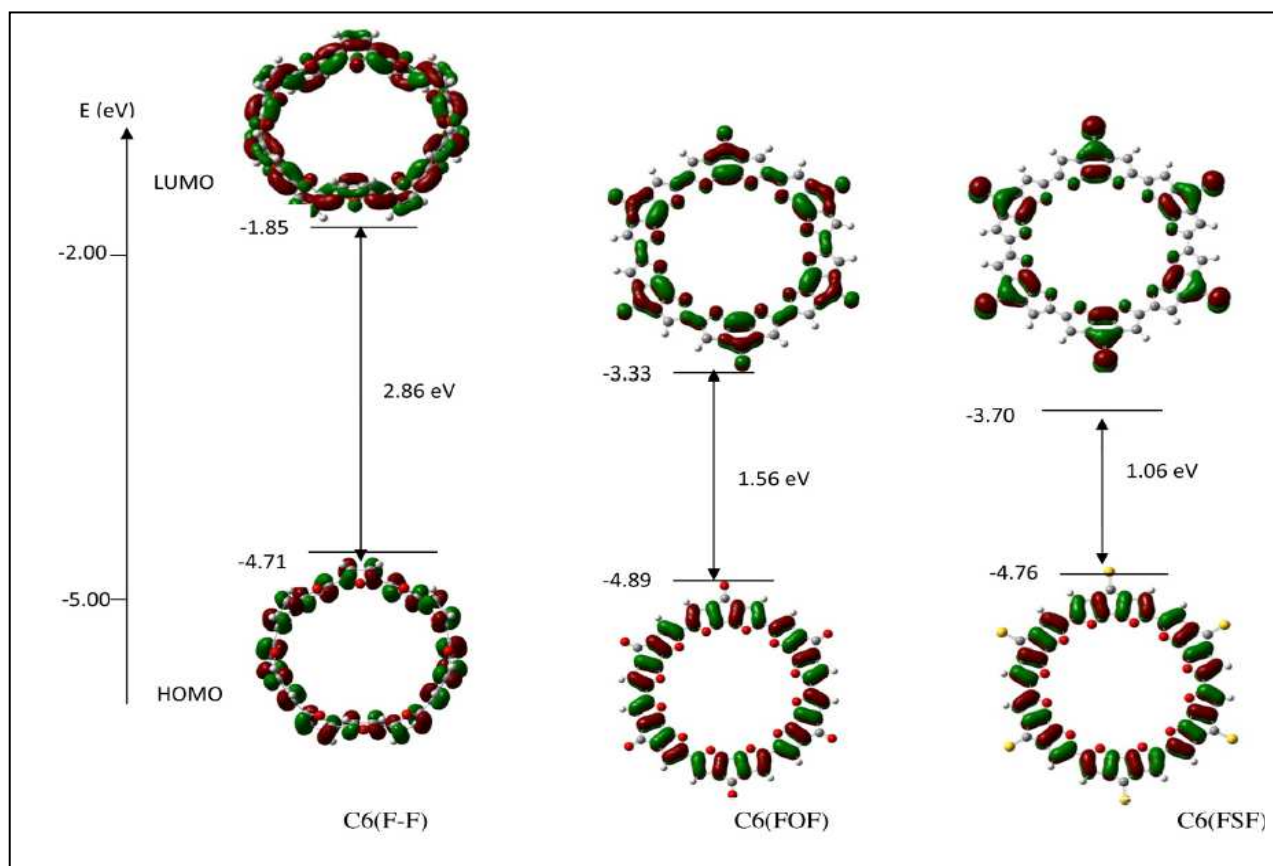


Figure II-3. Orbitales frontières de C6(F-F) et de cyclo oligo(6)bifurane ponté C6(FOF) et C6(FSF)

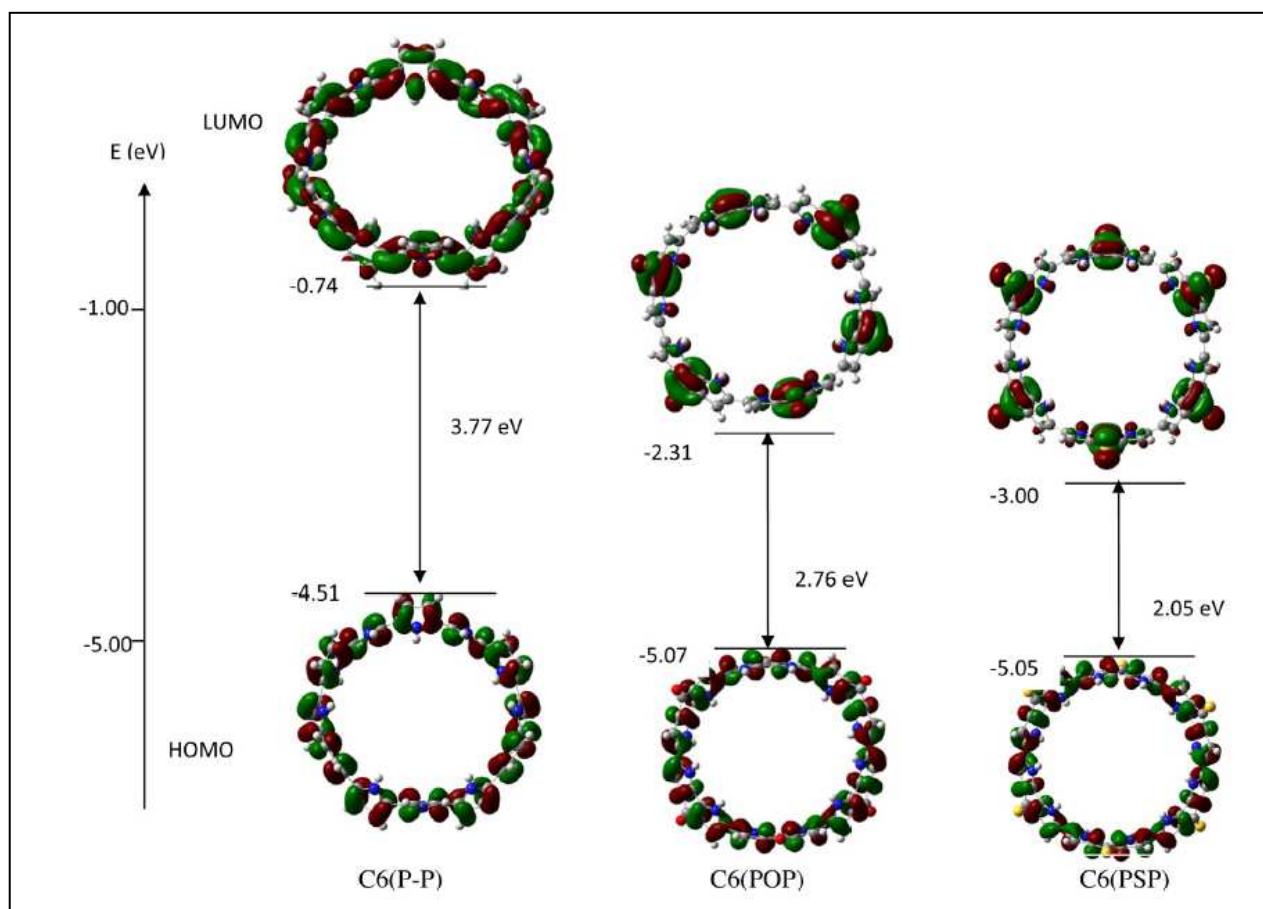


Figure II-4. Orbitales frontières de C6(P-P) et de cyclo oligo(6)bipyrrole ponté C6(POP) et C6(PSP)

II-3-3. Etude DFT des formes linéaires et cycliques pontées des dérivés de cooligo(3)bithiophène, bipyrrrole et bifurane

L'étude effectuée précédemment est maintenant étendue, aux formes linéaires et cycliques pontées des cooligo(3)bithiophène, bipyrrrole et bifurane, notées respectivement $L3((HYH)(H'YH'))$ et $C3((HYH)(H'YH'))$ où $H \neq H'$. H et H' sont les hétérocycles T, F ou P, pour respectivement, le thiophène, le furane et le pyrrole ; Y est l'atome O ou S du groupement ponteur CY. Les cooligomères sont obtenus en considérant la séquence périodique de deux bihétérocycles différents pontés (HYH) et (H'YH'). Toutes les possibilités sont prises en considération. Le but de cette étude, est d'étudier l'effet de la substitution d'un bihétérocycle ponté (HYH) par un autre (H'YH') sur les propriétés de conductivité, et de trouver la combinaison la plus appropriée pour des applications technologiques potentielles. Les résultats des calculs effectués au niveau B3LYP/LANL2DZ(p) sont reportés dans les tableaux 6 et 7, respectivement pour les formes linéaires et cycliques; les résultats pour les oligomères de base sont également donnés.

On peut noter pour les chaînes linéaires (tableau II-6) que :

- Les valeurs de l'écart d'énergie HOMO-LUMO, obtenues pour les cooligomères pontés, sont toutes inférieures à celles de leurs oligomères de bases correspondants. Cela suggère, que les propriétés de conductivité des cooligomères pourraient être meilleures que celles des oligomères correspondants.

- Lorsque le groupement de pontage est le CO, la substitution du bipyrrrole ponté par le bifurane ponté ou par le bithiophène ponté n'affecte pas le gap d'énergie: les valeurs obtenues pour tous les cooligomères sont pratiquement les mêmes (entre 1.66 eV et 1.68 eV).

- Par contre nous remarquons que cet effet est significatif, lorsque le groupement de pontage est CS: le gap d'énergie de l'oligo(6)bipyrrrole $L6(PYP)$ passe de 1.58 eV à 1.14 eV pour $(L3((PYP)(TYT)))$ et à 1.02 eV pour $(L3(PYP)(FYF))$ lorsqu'on substitue le bipyrrrole ponté, respectivement, par le bithiophène ponté ou le bifurane ponté.

Sur la figure II-5, sont donnés les diagrammes des orbitales frontières de ces

composés. Nous remarquons que:

- La HOMO de L3(TST) et L3(PSP) est une OM π totalement délocalisée sur l'hétérocycle, sans que le groupement CS ne soit impliqué.

- La LUMO de L3(TST) montre, une forte contribution des trois groupements ponteurs CS et des atomes de soufre hétérocyclique. Par contre, la LUMO de L3(PSP), située sur un niveau d'énergie (-2.73 eV) plus élevée que celui de la LUMO de L3(TST)) (-3.54 eV), est principalement localisée sur le groupement CS central.

- La LUMO π^* de cooligomères est localisée sur les fragments TST, avec une contribution quasi nulle des fragments PSP; ceci se manifeste, d'une part par une énergie de la LUMO des cooligomères proches de celle dans L3(TST) (-3.55 eV), et d'autre part, par une baisse significative de l'énergie de la LUMO de L3(TST)(PSP) relativement à celle de la LUMO de L3(PSP).

- La valeur la plus petite du gap (1.02 eV) est obtenue pour la combinaison L3(PSP)(FSF) due à la stabilisation de la LUMO, après introduction de la séquence FSF dans l'oligo (6) bipyrrrole ponté.

Tableau II-6. Energies B3LYP/ LANL2DZ(p) (en eV) des oligo(6) et cooligo(3) de bithiophène, bipyrrrole et bifurane pontés (formes linéaires)

composés	CY	CO	CS
L6 (PYP)	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	4.59	4.54
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	2.35	2.96
	gap	2.24	1.58
L6(FYF)	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	5.50	5.33
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	3.48	3.86
	gap	2.02	1.47
L6(TYT)	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	5.44	5.31
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	3.61	3.89
	gap	1.83 (1.93) ²	1.42
L3(PYP)(FYF))	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	4.64	4.56
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	2.98	3.54
	gap	1.66	1.02
L3((PYP)(TYT))	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	4.75	4.69
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	3.09	3.55
	gap	1.66	1.14
L3((FYF)(TYT))	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	5.00	4.89
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	3.32	3.66
	gap	1.68	1.23

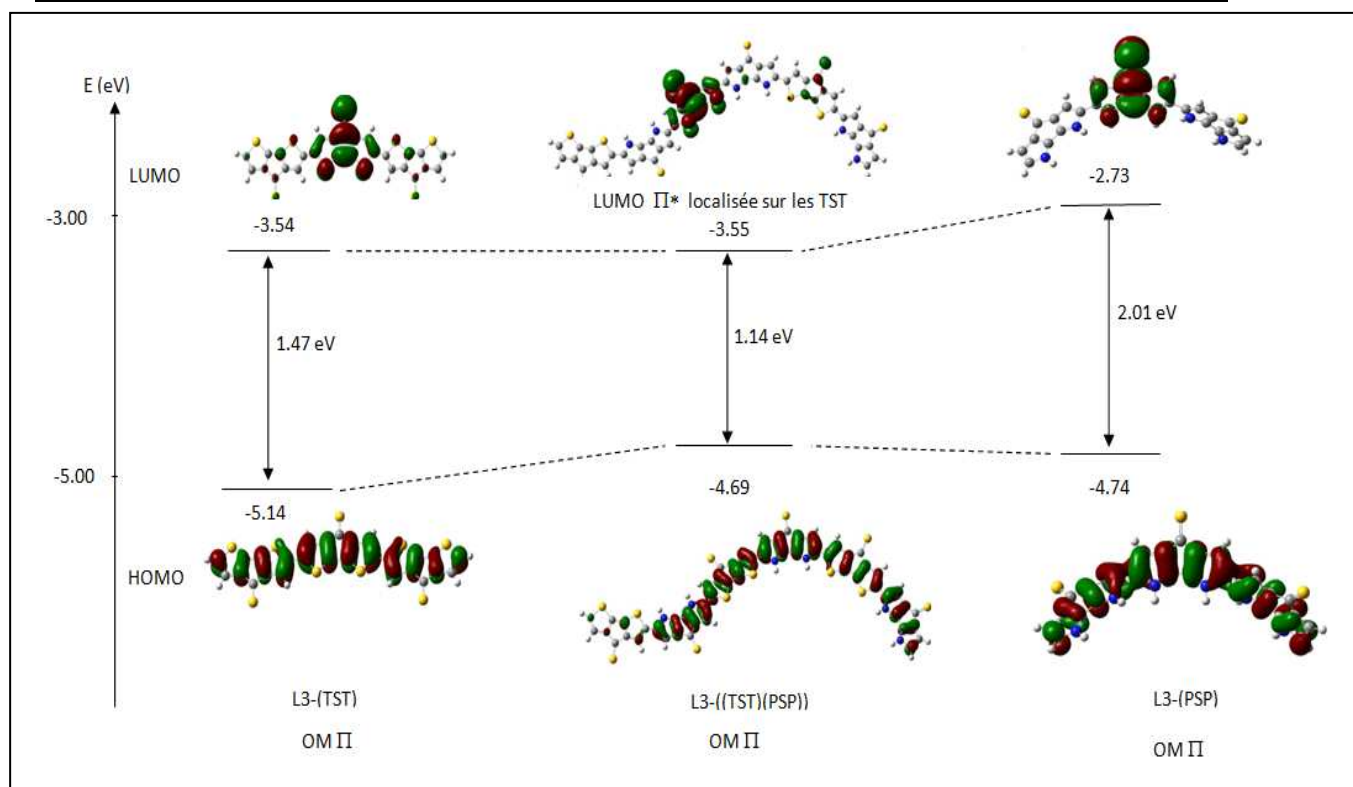


Figure II-5. Orbitales frontières de cooligo(3)(bithiophène –bipyrrrole) ponté par un groupement CS noté L3((TST)(PSP) dans sa forme linéaire

A partir des résultats reportés dans le tableau II-7 pour les oligo(6) et les cooligo(3) de formes cycliques pontées des dérivés de bithiophène, de bipyrrrole et de bifurane, on peut voir que:

- dans le cas de C6(FYF) : la substitution dans la séquence [(FYF)(FYF)] du fragment FYF par un TYT, entraîne une petite modification de la valeur de l'écart d'énergie, de 1.56 eV à 1.58 eV (lorsque Y =CO) et de 1.06 eV à 1.16 eV (si Y=CS)

- La valeur du gap d'énergie obtenue pour le cooligomère C3((TYT)(FYF)) est supérieure à celles des oligomères de base correspondants C6(TYT) et C6 (FYF).

- La substitution dans la séquence [(PYP)(PYP)] d'un bipyrrrole ponté par un bifurane ponté FYF, diminue l'écart énergétique de 2.76 eV(pour C6 (PYP)) à 1.52 eV (lorsque Y=CO), et de 2.05 eV à 0.94 eV (lorsque Y =CS). Les valeurs obtenues pour les cooligomères C3((PYP)(FYF)), sont légèrement inférieures à celles de C6(FYF): 1.56 eV et 1.06 eV lorsque le groupement ponteur est CO ou CS, respectivement.

- La substitution dans la séquence [(PYP)(PYP)], d'un fragment PYP par un bithiophène ponté TYT, diminue la largeur du gap énergétique du C6(PYP) de 2.76 eV à 1.66 eV (lorsque Y=CO) et de 2.5 eV à 1.17 eV (lorsque Y=CS). Les valeurs des gap d'énergie obtenues pour les cooligomères C3((PYP)(TYT)), sont intermédiaires entre celles du C6(PYP) et du C6(TYT), indépendamment de la nature du groupement ponteur.

Tableau II-7. Energies B3LYP/ LANL2DZ(p) (en eV) des oligo(6) et cooligo(3) de bithiophène, bipyrrrole et bifurane pontés (formes cycliques)

composés	Y	CO	CS
C6 (PYP)	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	5.07	5.05
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	2.31	3.00
	gap*	2.76	2.05
C6(FYF)	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	4.89	4.76
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	3.33	3.70
	gap	1.56	1.06
C6(TYT)	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	4.66	4.71
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	3.92	3.91
	gap	0.74	0.80
C3(PYP)(FYF))	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	4.68	4.60
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	3.15	3.66
	gap	1.52	0.94
C3((PYP)(TYT))	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	5.00	4.94
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	3.34	3.77
	gap	1.66	1.17
C3((FYF)(TYT))	$-\epsilon_{\text{HOMO}}$	5.03	4.90
	$-\epsilon_{\text{LUMO}}$	3.45	3.74
	gap	1.58	1.16

Sur les figures II-6 et II-7, sont données respectivement les schémas des orbitales frontières des cyclocooligo (3)(bithiophène-bipyrrrole) pontés par le groupement CS, noté C3((TST)(PSP)) et cyclocooligo(3)(bifurane-bipyrrrole) ponté par un groupement CS, noté C3((FSF)(PSP)). Les diagrammes des orbitales frontières des cyclooligo(6)bi-hétérocycle ponté par un groupement CS notés C3((TST)(TST)), C3((PSP)(PSP)), C3((FSF)(FSF)) qui sont les oligomères de base avant la cooligomérisation, sont également donnés.

L'analyse orbitale pour le C3((TST)(PSP)) montre que:

- Les HOMO dans les C3((TST)(TST)), C3((TST)(PSP)) et C3((PSP)(PSP)) sont des orbitales de caractère π totalement délocalisées sur les hétérocycles sans qu'il y

ait implication du groupement ponteur CS.

- La LUMO de C3((TST)(TST)) est une orbitale de type π^* entièrement délocalisée sur les hétérocycles et n'implique pas le groupement ponteur CS.

- La LUMO de C3((PSP)(PSP)) présente une forte contribution des six groupements ponteurs CS

- La HOMO de C3((TST)(PSP)), est une orbitale de type π totalement délocalisée sur les hétérocycles et n'impliquent ni le groupement ponteur, ni les hétéroatomes des hétérocycles.

- La LUMO π^* du cooligomère est localisée, principalement sur les trois fragments TST, avec une contribution presque nulle des fragments PSP; cela se traduit par une baisse significative de l'énergie de la LUMO de C3((TST)(PSP)), relativement à celle de C3((PSP)(PSP)).

La valeur de l'écart énergétique HOMO-LUMO (gap) de 1.17 eV obtenue pour la combinaison C3((TST)(PSP)) est beaucoup plus proche de celle de l'oligomère C3((TST)(TST)) (soit 0.80 eV) que de celle de l'oligomère C3((PSP)(PSP)) (soit 2.05 eV).

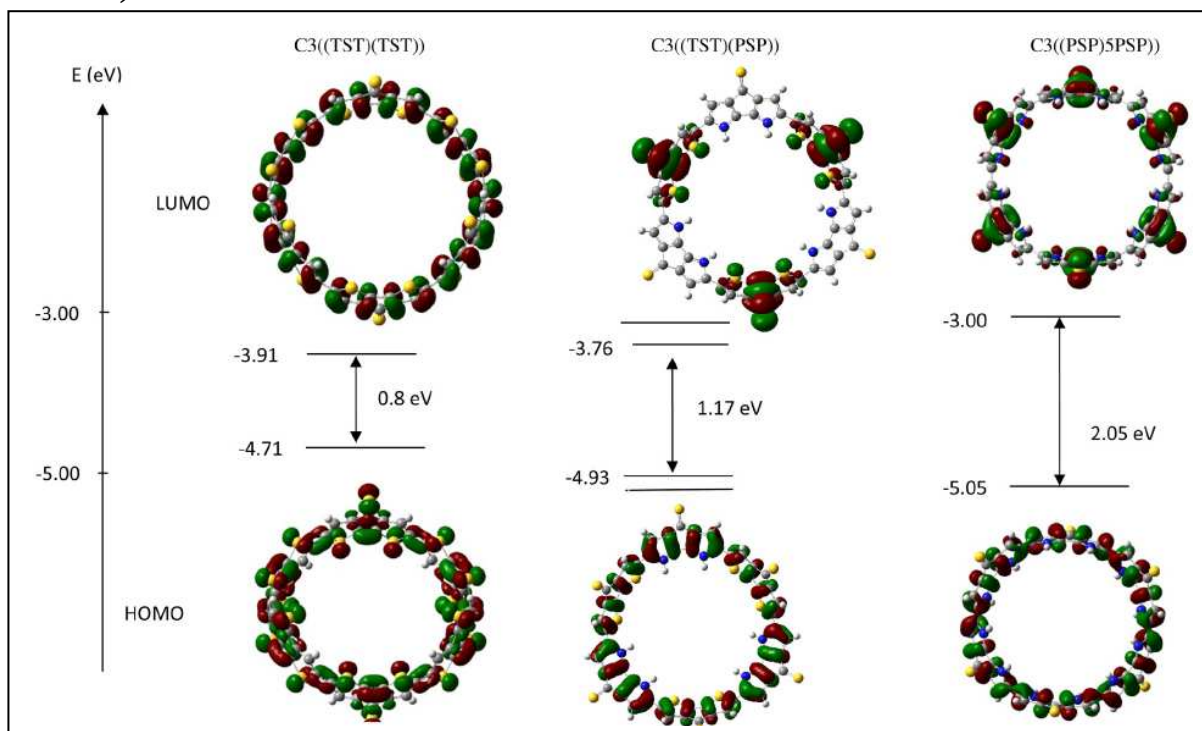


Figure II-6. Orbitales frontières de cyclo cooligo(3)(bithiophène-bipyrrole), de cyclo oligo(6)bithiophène C3((TST)(TST)) et de cyclo oligo(6)bipyrrole C3((PSP)(PSP))

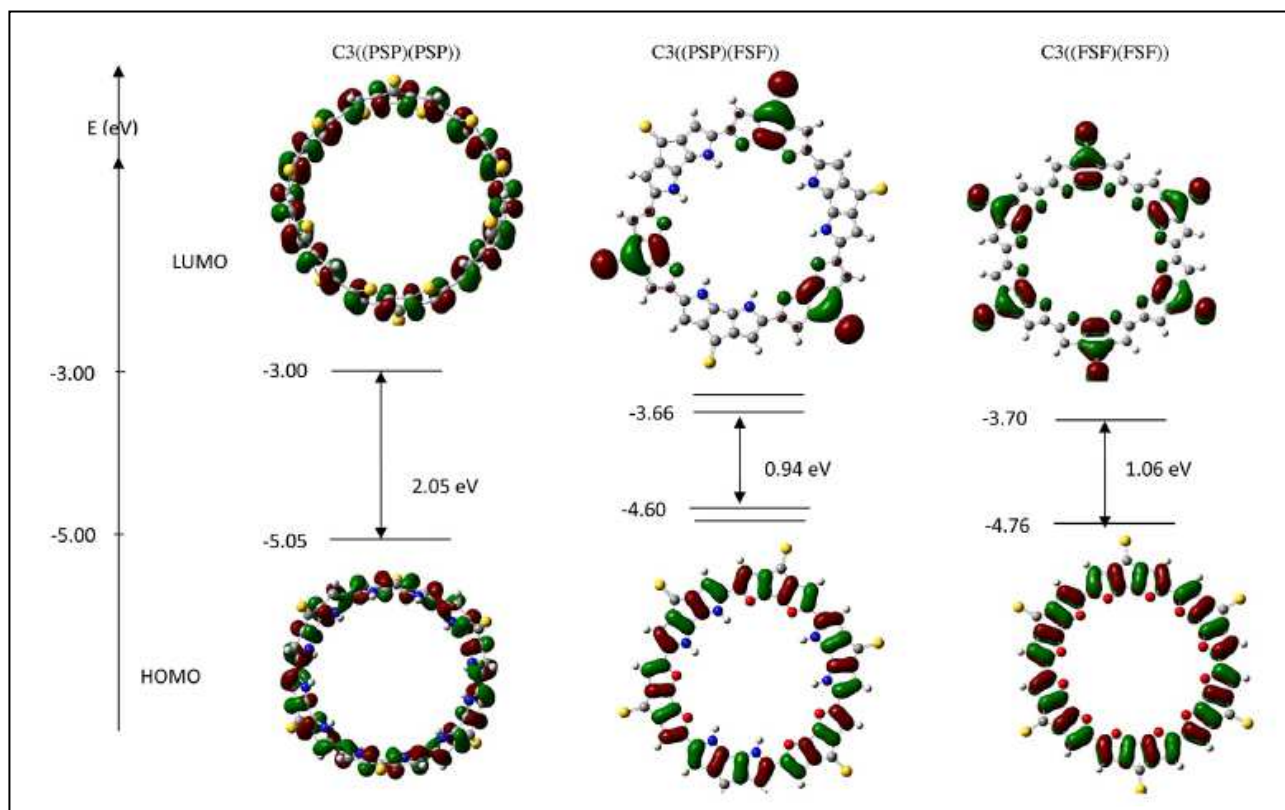


Figure II-7. Orbitales frontières de cyclo cooligo(3)(bifurane-bipyrrole) C3((FSF)(PSP)), cyclo oligo(6)bifurane C3((FSF)(FSF)) et de cyclo oligo(6)bipyrrole C3((PSP)(PSP))

II-4. Etude TDDFT des états excités des oligo(6)bihétérocycles et de leurs cooligobihétérocycles . Spectroscopie UV-Visible

Les états excités résultent de l'interaction avec un rayonnement. Pour les étudier, il est nécessaire de tenir compte de la nature dépendante du temps des ondes électromagnétiques et donc de considérer une méthode qui soit dépendante du temps. Pour traiter les états excités des oligo(n)bihétérocycliques, nous avons opté pour la méthode TDDFT, qui est une extension de la méthode DFT et qui est bien connue pour le calcul des propriétés des états électroniques excités, en relation directe avec les spectres optiques d'absorption et d'émission de ces composés. De plus, cette méthode s'est imposée à cause de la bonne concordance théorie- expérience déjà signalée [42]. Au cours de ce travail, nous avons utilisé la fonctionnelle B3LYP et la base LANL2DZP pour l'optimisation des géométries de l'état fondamental. Les spectres d'absorption de tous les composés ont été déterminés. L'effet du pontage sur les longueurs d'onde d'absorption maximale a été examiné. Afin d'analyser l'effet de

la cooligomérisation sur les longueurs d'onde d'absorption maximale, nous avons réalisé des calculs TD-DFT sur les différents cooligo(3)bihétérocycles obtenus en remplaçant la séquence qui se répète ((HYH)(HYH)) dans l'oligo(6)bihétérocycle par la séquence ((HYH)(H'YH')) et ce, dans les deux types d'enchaînement linéaire noté L3((HYH)(H'YH')) (H=T, F, P ; Y= O, S) et cyclique noté C3((HYH)(H'YH')) (H= T, F, P ; Y= O, S). La simulation des spectres est réalisée au moyen des logiciels Gaussview [40] et Origin. Le logiciel Aomix [43] nous a permis la présentation des principaux résultats (longueurs d'onde d'absorption, forces d'oscillateur et transitions électroniques correspondantes) sous forme de tableau. Les deux logiciels Gaussview et Aomix font appel au fichier de sortie du programme de calcul utilisé GAUSSIAN 09 [40]

II-4-1. Spectroscopie UV-Visible des structures linéaires des oligo(6) bihétérocycles non pontés et pontés et de leurs cooligobihétérocycles

Dans le tableau II-8, sont reportées les valeurs des longueurs d'onde d'absorption, forces d'oscillateur et transitions électroniques des oligo(6)bihétérocycles, de structure linéaire non pontés L6(H-H) et pontés L6(HYH) (H= T, F, P ; Y= O, S) dont les spectres simulés apparaissent sur la figure II-8. Nous remarquons que les oligo(6)bihétérocycles L6(F-F) et L6(P-P) absorbent dans le visible (λ_{abs} égale à 562 nm et 444 nm respectivement) à l'exception de l'oligo(6)bithiophène L6(T-T). Un effet de déplacement bathochrome dans le domaine du visible est observé après pontage de tous les oligo(6)bihétérocycles linéaires, sauf pour l'oligo(6)bipyrrole ponté L6(PSP), pour lequel nous notons un fort déplacement vers l'infra-rouge dû à l'insertion du groupement CS dans l'oligo(6)bipyrrole (passage de L6(P-P) à L6(PSP)). Il faut relever également le déplacement de l'UV vers le visible du maximum d'absorption de l'oligo(6)bithiophène L6(T-T) (λ_{abs} =286 nm) dû au pontage par le CS (λ_{abs} =542 nm pour L6(TST)). Les spectres d'absorption des co-oligo (3) bihétérocycles de structure linéaire pontés L3(HYH)(H'YH') (H=T, F, P ; Y=O, S) sont représentés sur la figure II-9 et les valeurs des longueurs d'onde d'absorption, forces d'oscillateur et

transitions électroniques sont reportés dans le tableau 9. L'examen des valeurs de ce tableau, montre que la substitution d'un bihétérocycle ponté HYH par un autre H'YH' se manifeste, par des longueurs d'onde d'absorption maximale qui se situent toujours dans le domaine du visible, sauf pour le cooligomère L3(TST)(PSP) faisant intervenir la séquence PSP ($\lambda_{\text{abs}}=1829$ nm).

Tableau II-8. Longueurs d'onde d'absorption, forces d'oscillateur et transitions électroniques des oligo (6) bi-hétérocycles de structure linéaire non pontés L6(H-H) et pontés L6(HYH) (H= T, F, P ; Y= O, S)

$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	f (force d'oscillateur)	Transitions et %
L6(T-T)		
286	1.7879	H->L+1(34.9%) H->L+4(26.1%) H->L+3(19.3%)
283	1.1073	H->L+1(53.8%) H-1->L+2(19.5%)
276	0.4715	H->L+3(32.3%) H->L+4(23.8%) H-1->L+3(18.4%)
260	0.2046	H->L+4(34.8%) H-1->L+2(32.1%)
247	0.2051	H-1->L+7(28.9%) H->L+8(27.7%) H-2->L+6(14.5%)
237	0.2021	H-3->L(68.7%)
233	0.1756	H-2->L+6(20.4%) H->L+10(19.0%)
L6(F-F)		
562	3.5741	H->L(94.1%)
438	0.1661	H->L+2(52.0%) H-1->L+1(31.2%)
436	0.5495	H-1->L+1(52.5%) H-2->L(29.9%)
403	0.1036	H-2->L(56.2%) H->L+2(34.8%)
355	0.1711	H-1->L+3(35.5%) H->L+4(32.4%) H-2->L+2(25.5%)
354	0.2101	H-2->L+2(54.2%) H->L+4(16.8%)
293	0.1872	H-3->L+3(87.1%)
L6(P-P)		
444	3.5889	H->L(89.6%)
369	0.4375	H->L+2(56.9%) H-1->L+1(29.4%)
367	0.3888	H-1->L+1(58.4%) H->L+2(26.7%)
320	0.1032	H-1->L+3(58.9%) H->L+4(25.9%)
317	0.4478	H-2->L+2(80.9%)
274	0.3120	H-3->L+3(89.1%)
L6(TOT)		
926	2.2046	H->L(90.7%)
691	0.1019	H->L+5(56.5%) H-1->L+4(22.4%)
462	0.7242	H-3->L+1(63.5%) H->L+6(22.1%)
450	1.5295	H->L+6(61.6%) H-3->L+1(23.7%)
L6(FOF)		
887	1.4273	H->L(88.3%)
697	0.1422	H->L+4(61.6%) H-1->L+5(24.2%)
473	2.3737	H->L+6(84.8%)
380	0.1446	H->L+8(47.3%) H-1->L+7(39.4%)
L6(POP)		
720	0.5809	H->L(83.6%)
618	0.1481	H->L+4(54.1%) H-1->L+5(32.4%)
456	2.6918	H->L+6(72.3%)
451	0.5483	H-2->L+4(52.2%) H-1->L+5(19.5%) H->L+6(16.6%)
399	0.1373	H-1->L+6(53.0%) H->L+7(34.5%)
368	0.3468	H-1->L+7(40.7%) H-4->L(23.7%)
365	0.3014	H-1->L+7(42.9%)
L6(TST)		
1383	0.6237	H->L(84.0%)
1069	0.1384	H->L+5(63.7%) H-1->L+4(25.3%)
563	0.4542	H-3->L+1(61.1%) H-3->L+2(23.3%)
559	0.1626	H-3->L+2(65.5%) H-3->L+1(17.9%)
541	3.0855	H->L+6(80.7%)
L6(FSF)		
1575	0.2338	H->L(81.3%)
570	0.1353	H-3->L+2(81.3%)
542	3.2200	H->L+6(82.6%)
L6(PSP)		
1206	0.0529	H->L+3(71.5%) H-1->L+2(21.2%)
982	0.0181	H->L+4(52.9%) H-1->L+5(33.1%)
538	0.0147	H-3->L+2(83.1%)

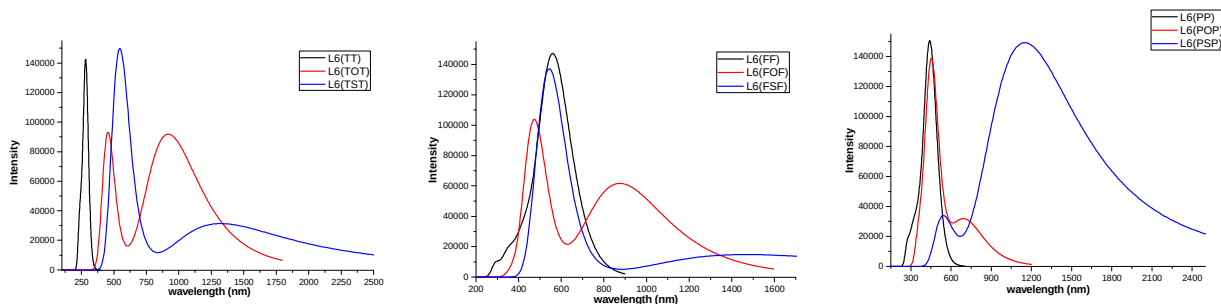


Figure II-8. spectres d'absorption des oligo(6)bihétérocycles de structure linéaire non pontés L6(H-H) et pontés L6(HYH) (H=T, F, P ; Y=O, S)

Tableau 9 . Longueurs d'onde d'absorption, forces d'oscillateur et transitions électroniques des cooligo(3)bihétérocycles pontés de structure linéaire L3((HYH)(H'YH')) (H= T, F, P ; Y= O, S)

$\lambda_{abs}(nm)$	f (force d'oscillateur)	Transitions et %		
		L3((FOF)(POP)	L6(POP)	L6(FOF)
954	0.6183	H->L(84.0%)		
780	0.1476	H->L+2(67.9%) H-1->L+2(23.3%)		
688	0.4500	H->L+3(60.5%) H->L+4(26.8%)		
597	0.1041	H->L+5(61.7%) H-1->L+5(24.3%)		
492	0.3326	H-1->L+5(45.1%) H->L+5(29.3%)		
484	1.5650	H->L+6(49.5%)	456	473
479	0.1902	H-3->L(72.2%)		
467	0.6171	H-2->L+3(45.9%) H-2->L+4(22.3%) H->L+6(18.1%)		
383	0.2361	H-1->L+7(57.3%) H->L+8(28.8%)		
		L3(FSF)(PSP)	L6(FSF)	L6(PSP)
1367	0.1979	H->L(79.9%)		
558	0.0535	H-3->L+1(78.9%)		
510	3.6519	H->L+6(91.4%)	542	1206
		L3(FOF)(TOT)	L6(TOT)	L6(FOF)
695	0.5041	H->L(70.4%)		
615	0.1010	H-1->L+2(41.3%) H->L+2(30.1%) H-2->L+2(23.8%)		
385	2.8709	H->L+6(82.8%)	926	473
379	0.1977	H-3->L+1(45.5%) H-3->L(39.1%)		
352	0.1178	H-1->L+6(53.1%) H->L+7(38.8%)		
		L3((FSF)(TST))	L6(TST)	L6(FSF)
1509	0.1116	H->L+1(44.4%) H->L(27.7%) H->L+2(15.7%)		
1444	0.2269	H->L(39.9%) H->L+1(28.9%)		
565	0.2297	H-3->L+1(66.8%)		
561	0.1195	H-3->L+2(43.2%) H-3->L3(38.2%)		
547	0.8308	H-3->L+4(52.3%) H->L+6(23.1%)		
543	1.8855	H->L+6(64.6%) H-3->L+4(20.1%)	541	542
		L3(POP)(TOT)	L6(POP)	L6(TOT)
963	1.0016	H->L(86.0%)	656	926
783	0.1327	H->L+2(70.8%) H-1->L+2(18.2%)		
662	0.3404	H->L+3(52.8%) H->L+4(31.8%)		
480	0.8133	H->L+6(24.4%) H-1->L+5(24.2%) H->L+5(21.7%)		
474	0.6761	H->L+6(23.0%) H-1->L+5(20.0%) H->L+5(18.1%)		
460	0.8757	H->L+6(35.4%) H-2->L+3(22.7%) H-2->L+4(13.2%)		
423	0.2404	H->L+7(63.1%)		
		L3(PSP)(TST)	L6(PSP)	L6(TST)
1829	0.1921	H->L(86.3%)	1206	541
1309	0.0670	H->L+2(69.7%) H-1->L+2(23.3%)		
606	0.0533	H-3->L+1(76.7%)		

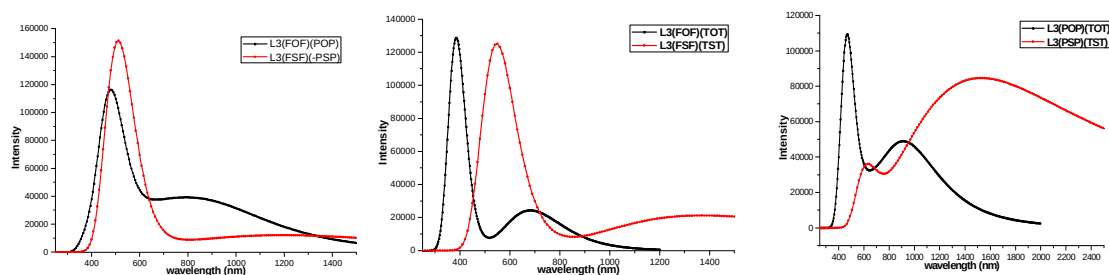


Figure II-9. Spectres d'absorption des cooligo (3) bihétérocycles de structure linéaire pontés L3(HYH)(H'YH') (H=T, F, P ; Y=O, S)

II-4-2. Spectroscopie UV-Visible des structures cycliques des oligo(6) bihétérocycles non pontés et pontés et de leurs co-oligobihétérocycles

Dans le tableau 10, sont reportées les valeurs des longueurs d'onde d'absorption, forces d'oscillateur et transitions électroniques des oligo(6)bihétérocycles de structure cyclique non pontés C6(H-H) et pontés C6(HYH) (H= T, F, P ; Y= O, S) dont les spectres simulés apparaissent sur la figure II-10, A travers ces résultats, nous notons pour les structures cycliques, des maxima d'absorption qui se situent dans le domaine du visible, sauf pour le cyclooligo(6) bipyrrrole C6(P-P) qui absorbe dans le domaine ultraviolet ($\lambda_{\text{abs}}=342$ nm). L'effet du pontage sur les longueurs d'onde d'absorption des structures cycliques est identique à celui observé pour les structures linéaires, à savoir un effet de déplacement bathochrome après pontage de tous les oligo(6)bihétérocycles de formes cycliques. Cet effet est plus accentué lorsque le groupement ponteur est CS.

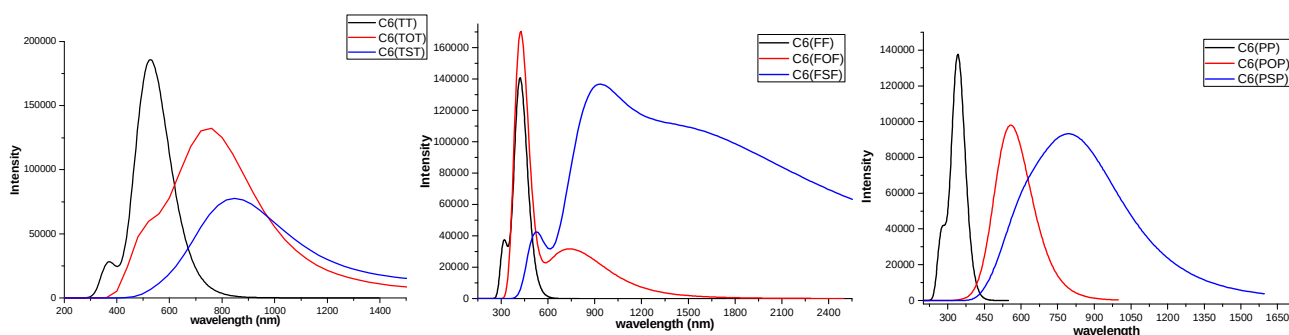


Figure II-10. Spectres d'absorption des oligo(6)bihétérocycles de structure cyclique non pontés C6(H-H) et pontés C6(HYH) (H= T, F, P ; Y= O, S)

Tableau 10. Longueurs d'onde d'absorption, forces d'oscillateur et transitions électroniques des oligo(6)bihétérocycles de structure cyclique non pontés C6(H-H) et pontés C6(HYH) (H= T, F, P ; Y= O, S)

λ_{abs} (nm)	f (force d'oscillateur)	Transitions et %
C6(T-T)		
527 527 366	2.2640 2.2629 0.2449	H-1->L(61.7%) H->L+1(39.1%) 720(CO) 851 (CS) H-2->L(61.7%) H->L+2(39.1%) H-3->L+1(44.6%) H-4->L+2(43.2%)
C6(F-F)		
430 418 332 313	0.5748 1.1750 0.1608 0.3244	H->L+1(95.9%) H-2->L(96.4%) 742 (CO) 942 (CS) H-2->L+3(34.3%) H-1->L+4(33.7%) H-3->L+1(30.2%) H-4->L+2(28.9%) H-3->L+2(18.3%) H-4->L+1(17.6%)
C6(P-P)		
342 330 286 271	1.5455 0.1578 0.2007 0.3271	H->L+1(78.2%) H-1->L(19.4%) 561 (CO) 838 (CS) H-1->L(78.1%) H->L+1(19.2%) H-2->L+3(47.7%) H-1->L+4(45.7%) H-3->L+1(47.2%) H-4->L+2(45.6%)
C6(TOT)		
805 720 551 495 463	0.7371 0.9452 0.3276 0.3683 0.1312	H-2->L(46.1%) H->L+2(19.3%) H-1->L+3(18.0%) H-2->L+4(17.6%) H-1->L+4(31.2%) H-2->L+3(30.7%) H-1->L(30.2%) H->L+7(92.8%) H-3->L+1(47.4%) H-4->L+2(47.1%) H-3->L+5(93.8%)
C6(FOF)		
860 668 442 417 406	0.2447 0.2573 1.1819 0.2112 0.9012	H->L+2(92.5%) H-1->L(91.3%) H->L+7(94.5%) H-4->L+1(36.0%) H-3->L+2(35.8%) H-1->L+6(20.6%) H-1->L+6(74.4%)
C6(POP)		
561 561	0.0840 0.0840	H->L+1(58.4%) H-1->L(15.0%) H->L+2(58.4%) H-2->L(14.8%)
C6(TST)		
1742 1742 851 851 623 623	0.1102 0.1102 0.9309 0.9291 0.1044 0.1040	H->L+4(90.1%) H->L+5(90.1%) H-1->L(68.1%) H-2->L(68.1%) H->L+7(82.1%) H->L+8(82.1%)
C6(FSF)		
1679 942 847 524	0.0471 0.5066 0.0349 0.0260	H->L+1(89.9%) H-1->L(78.4%) H-2->L+3(30.8%) H-1->L+4(30.7%) H-4->L+2(43.5%) H-3->L+1(41.9%)
C6(PSP)		
838 838 617	0.0063 0.0063 0.0035	H->L+1(58.5%) H-1->L(16.2%) H->L+2(58.5%) H-2->L(15.8%) H-2->L+3(44.4%) H-1->L+4(43.5%)

Dans le tableau 11, sont reportées les valeurs des longueurs d'onde d'absorption, forces d'oscillateur et transitions électroniques des cooligo(3)bihétérocycles pontés de structure cyclique C3(HYH)(H'YH') (H= T, F, P ; Y= O, S) ; les spectres d'absorption correspondants sont reportés sur la figure II-11. Nous remarquons que, la substitution d'un bihétérocycle ponté HYH d'un oligo(6)bihétérocycle par un bihétérocycle différent H'YH' se traduit, par un déplacement des longueurs d'onde d'absorption maximale vers le domaine du visible ; à l'exception des combinaisons C3((POP)(TOT)) et C3((PSP)(TST)) qui semblent être à forte contamination de bipyrrrole ponté.

Tableau 11. Longueurs d'onde d'absorption, forces d'oscillateur et transitions électroniques des cooligo(3)bihétérocycles pontés de structure cyclique C3(HYH)(H'YH') , (H= T, F, P ; Y= O, S)

$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$	f (force d'oscillateur)	Transitions et %		
		C3((FOF)(POP))	C6(POP)	C6(FOF)
942	0.1575	H->L+1(92.9%)		
680	0.1788	H->L+5(63.2%) H-1->L(17.1%)		
436	1.0806	H->L+7(89.6%)		
408	1.2569	H-1->L+6(92.4%)	442	561
		C3(FSF)(PSP)	C6(PSP)	C6(FSF)
2112	0.0334	H->L+1(90.8%)		
1150	0.0102	H->L+4(85.7%)		
973	0.0361	H-1->L+2(37.1%) H-2->L+1(36.3%)	838	942
579	0.0115	H-7->L(52.6%)		
		C3(POP)(TOT)	C6(POP)	C6(TOT)
795	0.1257	H->L+2(80.9%)		
795	0.1259	H->L+1(80.8%)		
386	1.0606	H->L+7(71.0%) H-1->L+6(16.3%)	561	720
386	1.0589	H->L+8(70.6%) H-2->L+6(16.4%)		
		C3(PSP)(TST)	C6(PSP)	C6(TST)
1307	0.0276	H->L+1(77.9%) 851(6TST)	838	851
943	0.0103	H-2->L(58.5%) H-2->L+1(23.8%)		
		C3(FOF)(TOT)	C6(FOF)	C6(TOT)
812	0.6317	H-2->L(37.9%) H-1->L+4(19.3%) H-2->L+3(19.1%) H->L+2(17.2%)	442	720
730	0.5458	H-2->L+4(22.8%) H-1->L(22.1%) H-1->L+3(21.8%) H->L+5(17.8%)		
710	0.2026	H-1->L+2(23.8%) H-2->L+1(23.7%) H-1->L+5(20.4%)		
575	0.4982	H->L+7(90.1%)		
484	0.2703	H-4->L+1(30.2%) H-3->L+2(30.2%) H-3->L+1(18.2%) 230->L+2(18.0%)		
458	0.3370	H-1->L+6(44.5%) H-3->L+5(29.7%)		
		C3(FSF)(TST)	C6(FSF)	C6(TST)
864	0.8127	H-2->L+2(54.3%)	942	851
633	0.0891	H->L+8(74.9%)		

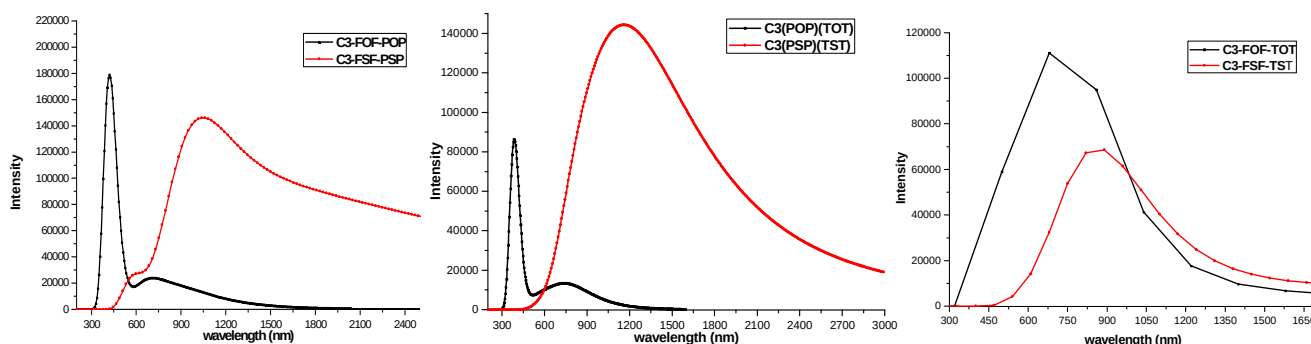


Figure II-11. Spectres d'absorption des cooligo(3)bihétérocycles pontés de structure cyclique C3(HYH)(H'YH') (H= T, F, P ; Y= O, S)

Références

- [1] . T.A. Skotheim, (ed.), Handbook of Conducting Polymers, Dekker: NY (1998)
- [2] . J. Roncali, Chem. Rev., 92,711,1992.
- [3] – a. J. Roncali, Chem. Rev., 97,173,1997.
 - b. J. Roncali, C. Thobie-Gautier, H. Brisset, M. Jubault, A. Gorgues, J. Chim. Phys., 92,767,1995.
 - c. J. Roncali, H. Brisset, C. Thobie-Gautier, M. Jubault, A. Gorgues, J. Chim. Phys., 92,771,1995.
 - d. H. Brisset, C. Thobie-Gautier, A. Gorgues, M. Jubault, J. Roncali, J. Chem. Soc., Chem. Commun.,1305,1994.
- [4] . F. Wudl, M. Kobayashi, A. J. Heeger, J. Org. Chem., 49,3382,1984.
- [5] . L. Lemaire, R. Garreau, F. Garnier, J. Roncali, New J. Chem., 11,10,1987.
- [6] – a. T.M. Lambert, J.P. Ferraris, J. Chem. Soc. Chem. Commun.,752,1991.
 - b. J.P. Ferraris, T.M. Lambert, J. Chem. Soc. Chem. Commun.,1268,1991.
- [7] . H. Laborde, J.M. Leger, C. Lamy, F. Garnier, A. Yassar, J. Appl. Electrochem., 20,524,1990.
- [8] . E. M.Peters, J.D. VanDyke, J. Polym.Sci, Part A: Polym.Chem., 29,1379,1991.
- [9] . X. D. Dang, C. M. Intelmann, U. Rammelt, W. Plieth, J. Solid State Electrochem., 810,727,2004.
- [10] . X.B. Wan, W. Zhang, S. Jin, G. Xue, Q.D.You, B. Che, J. Electroanal. Chem., 470,23,1999.
- [11] . P. Novak, W.Vielstich, J. Electroanal.Chem., 300,99,1991.
- [12] . M. Nishizawa, T. Sawagushi, T. Matsue, I. Uchida, Synth. Met., 45,241,1991.
- [13] . S. Kuwabata, S. Ito, H.Yoneyama, J. Electrochem. Soc., 135,1691,1988.
- [14] . J.R. Reynolds, P.A. Poropatic, R.L. Toyooka, Macromolecules., 20,958,1987. 958.
- [15] . L. Li, W. Chen, N. Xu, Z. Xiao, G. Xue, J. Mater. Sci., 39, 2395, 2004.
- [16] . F. Alaakhras, R. Holze, J. Solid State Electrochem., 12, 81, 2008.
- [17] . D. Udayakumar, A.V.Adhikari, Synth. Met.,156, 1168, 2006.

- [18] . S.C. Ng, M. Ding, H.S.O. Chan, W.L. Yu, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 8, 2001.
- [19] – a. E.E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Polym. Bull.*, 29,119,1992.
 – b. E.E. Havinga, W. ten Hoeve, H. Wynberg, *Synth. Met.*, 55,299,1993.
- [20] – a. Y. Zhang, L. Gao, C. He, Q. Sun, Y. Li, *Polym. Chem.*, 4,1474,2013.
 – b. A. Bedi, S.P. Senanayak, S. Das, K.S. Narayan, S.S. Zade, *Polym. Chem.*, 3,1453,2012.
 – c. P. Willot, L. De Cremer, G. Koeckelberghs, *Macromol. Chem. and Phys.*, 213,1216,2012.
- [21] . S. Sato, K. Hashimoto, K. Tajima, *Synth. Met.*, 161,1289,2011.
- [22] – a. K. Navamani, G. Saranya, P. Kolandaivel, K. Senthilkumar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15,17947,2013.
 – b. P. Sonar, E. L. Williams, S. P. Singh, S. Manzhos, A. Dodabalapur, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,15,17064,2013.
 – c. T.-J. Ha, P. Sonar, A. Dodabalapur, *Phys. Chem. Chem. Phys.*,15, 9735, 2013.
 – d. M.G. Manjunatha, A.V. Adhikari, P.K. Hegde, *Eur. Polym. J.*, 45, 3763, 2009.
 – e. X. Sun, Y. Liu, X. Xu, G. Yu, S. Chen, W. Qiu, Y. Ma, Z. Zhao, D. Zhu, *Synth. Met.*, 156, 1174, 2006.
- [23] . H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature.*, 318, 162, 1985.
- [24] . A. Mishra, C.-Q. Ma, P. Bäuerle, *Chem. Rev.*, 109, 1141, 2009.
- [25] . G. Fuhrmann, T. Debaerdemaeker, P. Bäuerle, *Chem. commun.*, 948, 2003.
- [26] – a. J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Angew. Chem.*, 112, 3623, 2000.
 – b. J. Krömer, I. Rios-Carreras, G. Fuhrmann, C. Musch, M. Wunderlin, T. Debaerdemaeker, E. Mena-Osteritz, P. Bauerle, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3481, 2000.
 – c. E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.*, 13, 243, 2001.

- d. G. Fuhrmann, P. Bäuerle, Chem. Commun., 926, 2003.
- e. P. Bäuerle, T. Fischer, B. Bidlingmeier, J.P. Rabe, A. Stabel, Angew. Chem. Int. Ed., 34, 303, 1995.
- [27] – a. Y. Nicolas, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, N. Mercier, J. Roncali, Org. Lett., 6, 273, 2004.
- b. X. Sun, Y. Liu, S. Chen, W. Qiu, G. Yu, Y. Ma, T. Qi, H. Zhang, X. Xu, D. Zhu, Adv. Funct. Mater., 16, 917, 2006.
- c. N. Kopidakis, W.J. Mitchell, J. Van de Lagemaat, D.S. Ginley, G. Rumbles, S.E. Shaheen, W.L. Rance, Appl. Phys. Lett., 89, 103524, 2006.
- [28] . A. Bilge, A. Zen, M. Forster, H. Li, F. Galbrecht, B.S. Nehls, T. Farrell, D. Neher, U.J. Scherf, Mater. Chem., 16, 3177, 2006.
- [29] – a. M. Ammann, A. Rang, C.A. Schalley, P. Bäuerle, Eur. J. Org. Chem., 1940, 2006.
- b. P. Bäuerle, M. Ammann, M. Wilde, G. Götz, E. Mena-Osteritz, A. Rang, C.A. Schalley, Angew. Chem. Int. Ed., 46, 363, 2007.
- [30] . W.B. Jennings, B.M. Farrell, J.F. Malone, Acc. Chem. Res., 34, 885, 2001.
- [31] – a. D. Seidel, V. Lynch, J.L. Sessler, Angew. Chem. Int. Ed., 41, 1422, 2002.
- b. T. Köhler, D. Seidel, V. Lynch, F.O. Arp, Z. Ou, K.M. Kadish, J.L. Sessler, J. Am. Chem. Soc., 125, 6872, 2003.
- c. A. Gorski, T. Koehler, D. Seidel, J.T. Lee, G. Orzanowska, J.L. Sessler, J. Waluk, Chem. Eur. J., 11, 4179, 2005.
- [32] – a. S. Huang, L.-Y. Zou, A.-M. Ren, J.-F. Guo, X.-T. Liu, J. K. Feng, New J. Chem., 36, 947, 2012.
- b. S. Huang, A.-M. Ren, L.-Y. Zou, Y. Zhao, J.-F. Guo, J.-K. Feng, J. Mol. Model., 18, 393, 2012.
- [33] . P. Flores, P. Guadarrama, E. Ramos, S. Fomine, J. Phys. Chem. A., 112, 3996, 2008.
- [34] . M. Garcia, E. Ramos, P. Guadarrama, S. Fomine, J. Phys. Chem. A., 113, 2953, 2009.
- [35] – a. S. S. Zade, M. Bendikov, J. Org. Chem., 71, 2972, 2006.

- c. L.Pandey, C. Risko, J.E. Norton, J.L. Brédas, *Macromolecules.*, 45,6405,2012.
- c. Y. Qiao, Z.Wei, C. Risko, H. Li, J.-L. Brédas, W. Xu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.*, 22,1313,2012.
- [36] – a. A.K. Bakhshi, *J. Mol. Struct. (Theochem).*, 209,177,1990.
- b. A.K. Bakhshi, H. Ago, K. Yoshizawa, K. Tanaka, T. Yamabe, *J. Chem. Phys.*, 104,14,1996.
- c. A.K. Bakhshi, Deepika, *J. Mol. Struct. (Theochem).*, 499,105,2000.
- [37] . H. Ammar-Aouchiche, S. Djennane-Bousmaha, A. Boucekkine, *Synth. Met.*, 140,127,2004.
- [38] – a. W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, 140A,1133,1965.
- b. A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 98,5648,1993.
- c. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, *Phys. Rev.*, 37B (1988) 785.
- [39] . P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 98,11623,1994.
- [40] . Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, 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, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT, (2009).
- [41] – a. U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *Synt. Metals.*, 96,177,1998.

- b. U. Salzner, J.B.Lagowski, P.G.Pickup, R.A Poirier, J. Comp. Chem., 18,1943,1997.
 - C. U. Salzner, Synt. Metals., 101,482,1999.
 - d. U. Salzner, Synt. Metals., 119,215,2001.
- [42] . C. Adamo, D. Jacquemin , Chem. Soc. Rev., 42, 845, 2013.
- [43] . <http://www.sg-chem.net/aomix/>

CHAPITRE III

**ETUDE THEORIQUE DE LA STRUCTURE,
DES PROPRIETES ELECTRONIQUES
ET DE LA REACTIVITE D'UNE SERIE DE
CUMULENES SOUFRES**

III-1. Introduction

L'identification des molécules qui existent dans le milieu interstellaire est d'une importance cruciale. La recherche dans cet environnement, des molécules complexes telles que les acides aminés, des structures de protéines, peut aider à comprendre l'origine de la vie sur terre. Grâce aux moyens de la spectroscopie, plus d'une centaine de molécules ont été identifiées dans l'espace par leurs signatures spectrales [1]. Parmi ces espèces, nous notons l'existence de composés à chaîne cumulénique (C_n), et d'hétérocumulènes, contenant un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (HC_nN , C_nOH et CS , C_3S , C_5S) [1-3]; ces espèces peuvent être neutres, radicalaires ou ioniques.

Pendant longtemps, les calculs de la mécanique quantique ont été un complément aux travaux des expérimentateurs, pour l'identification des espèces stables et la prédiction de leurs spectres. Ils ont été utilisés également pour simuler des réactions de formation de nouvelles molécules ainsi que leur réactivité.

En ce qui concerne les chaînes hydrocarbonées ou hétérocumuléniques, nous avons relevé plusieurs travaux expérimentaux et théoriques [2-12]. La majorité des travaux théoriques portent sur les cumulènes à trois ou quatre atomes de carbone [4-10], sur leurs dérivés halogénés [8] ou sur des espèces ioniques dérivées de cumulènes oxygénés [6, 11, 12]. Les longues chaînes de structure $HC_{2n+1}H$ [13] et les cyanopolyynes HC_nN [14] ont été également étudiées. Les cumulènes soufrés ont fait l'objet d'intenses travaux théoriques : durant les années 1990, différents travaux sur les cumulènes monosoufrés ont été réalisés [15-19]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée pour étudier de nombreux systèmes linéaires de structure C_nS [15], alors que des calculs au niveau CCSD(T) ont été effectués, pour la détermination des propriétés spectroscopiques de la molécule C_3S présente dans le milieu interstellaire [16]. Le potentiel d'ionisation et l'affinité protonique de C_2S et C_3S ont été calculés au niveau de théorie MP4SDQ/6-311G** // HF/6-311g ** [17]. La méthode MPn/DZP a été utilisée pour la détermination de la structure et les propriétés spectroscopiques de ces deux espèces dans leurs formes linéaire et

cycliques, en vue d'une comparaison avec leurs analogues C_2O et C_3O [18]. Les fréquences de vibration, les constantes rotationnelles et les moments dipolaires de l'état fondamental des C_nS ($n = 1-3$) ont été également reportés [19]. En 2001, une étude DFT et ab-initio des états excités de C_3S , dans ses conformations linéaire et non linéaire, a été entreprise [20]. Par ailleurs, les méthodes MCSCF et MRCI ont été utilisées, pour étudier les spectres électroniques des systèmes SC_nH pour $n = 2, 3, 4$ [21]. En 2004, d'autres auteurs ont étudié la structure électronique de thiocumulènes linéaires C_nS ($n=1-6$) au moyen de différentes méthodes théoriques; la comparaison de leurs résultats à l'expérience a permis de conclure que la méthode B3LYP/6-311G**, est la plus appropriée pour le calcul des géométries et des structures électroniques de composés C_nS [22]. Des calculs BLYP/6-311G ** ont permis ainsi d'étudier la série de structure symétrique SC_nS ($n=2-6$) dans différentes formes linéaires et cycliques [23]. Il est important de signaler également les calculs théoriques [24, 25] sur les structures linéaires de clusters C_nS_m ($n = 1-29$, $m = 1-2$). La revue et la tabulation des caractéristiques spectroscopiques théoriques et expérimentales des chaînes carbonées et de leurs dérivés hétéroatomiques ont vu le jour [26]. De plus, dans un travail antérieur [27], nous avons utilisé la méthode DFT pour étudier les structures et propriétés électroniques des dérivés disoufrés de cumulènes SC_nS ($n = 3-8$) et de leurs formes protonées. Ces molécules SC_nS très riches en électrons sont très réactives, en particulier avec des espèces électrophiles, tels que le proton H^+ . Notre étude s'est focalisée sur les formes protonées, pour aider à la caractérisation spectroscopique des systèmes étudiés, les molécules interstellaires pouvant être identifiées que par leurs signatures spectrales. Les formes protonées asymétriques sont susceptibles d'avoir un spectre rotationnel, ce qui n'est pas le cas pour les formes neutres de géométrie linéaire SC_nS , hautement symétriques. Ainsi, nous avons fourni les données nécessaires pour simuler les spectres infrarouge (IR) et micro-onde (fréquences de vibration et constantes rotationnelles pour chaque forme protonée $(SC_nS)H^+$). Au cours de cette étude, notre objectif est de compléter notre précédent travail par le calcul des énergies de dissociation des formes protonées les plus stables $(SC(CH)C_{n-2}S)^+$ ($n = 3-8$) en considérant les différentes possibilités de

coupure de liaison. Ainsi, les différents fragments, dont des cumulènes monosoufrés et leurs formes protonées, ont été identifiés et traités au même niveau de théorie B3LYP/6-311G**, que les cumulènes disoufrés et leurs formes protonées $(SC_nS)H^+$. Avec l'hypothèse, que ces réactions de dissociation sont à l'origine de la non-détection dans l'espace interstellaire, malgré leur relative stabilité, des formes protonées à longue chaîne $(SC_nS)H^+$, nous tentons d'expliquer la prédominance dans l'espace, des chaînes courtes par rapport aux longues chaînes. Pour cela, nous reportons les résultats B3LYP/6-311G** obtenus pour les séries de SC_nS ($n = 3-8$) et leurs formes protonées $(SC_nS)H^+$ [27], puis au moyen de la même méthode DFT, nous effectuons une étude approfondie sur la série de cumulènes monosoufrés C_nS ($n = 1-8$), et de leurs formes protonées $(C_nS)H^+$, ceci en considérant les deux états singulet et triplet.

Dans cette étude, nous faisons :

- la comparaison des propriétés de l'état fondamental (géométries, énergies relatives, affinités protoniques, moments dipolaires, et constantes rotationnelles) de cumulènes mono et disoufrés et de leurs dérivés protonés.
- le calcul des fréquences de vibration des formes protonées les plus stables.
- le calcul et l'analyse des énergies de dissociation des formes protonées les plus stables $(SC(CH)C_{n-2}S)^+$ ($n = 3-8$).

III-2. Méthode de calcul

Tous les calculs ont été effectués au moyen de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [28, 29], en utilisant la fonctionnelle hybride B3LYP et la base d'orbitale atomique 6-311g**. Ces calculs ont été réalisés au moyen du programme GAUSSIAN03 [30] et GAUSSIAN09. Une optimisation complète de la géométrie de tous les systèmes moléculaires est effectuée. Nous avons procédé à la détermination des modes normaux de vibration, afin de vérifier la nature des points stationnaires obtenus sur la surface d'énergie potentielle et pour obtenir le spectre IR de chaque espèce protonée, en utilisant les géométries précédemment optimisées. Les symétries D_{2h} et D_{2d} ont été considérées respectivement pour les cumulènes C_nH_4 contenant

un nombre pair ou un nombre impair d'atomes de carbone. Les systèmes étudiés de structure SC_nS dans leur état fondamental appartiennent au groupe de symétrie $D_{\infty h}$, et les systèmes C_nS ont été étudiés dans leur structure linéaire. Les différents sites de fixation du proton sur la chaîne ont été pris en considération. Nous avons opté pour la méthode B3LYP/6-311G**, en raison de la concordance des résultats théoriques avec l'expérience obtenue par d'autres auteurs sur les composés C_nS [22], et parce que la fonctionnelle B3LYP donne des valeurs d'énergie pour la série SC_nS , inférieures à celles obtenues au moyen d'autres fonctionnelles [23, 27].

III-3. Géométries optimisées des cumulènes disoufrés SC_nS (n = 3-8) et monosoufrés SC_n (n = 1-8) et de leurs formes protonées correspondantes

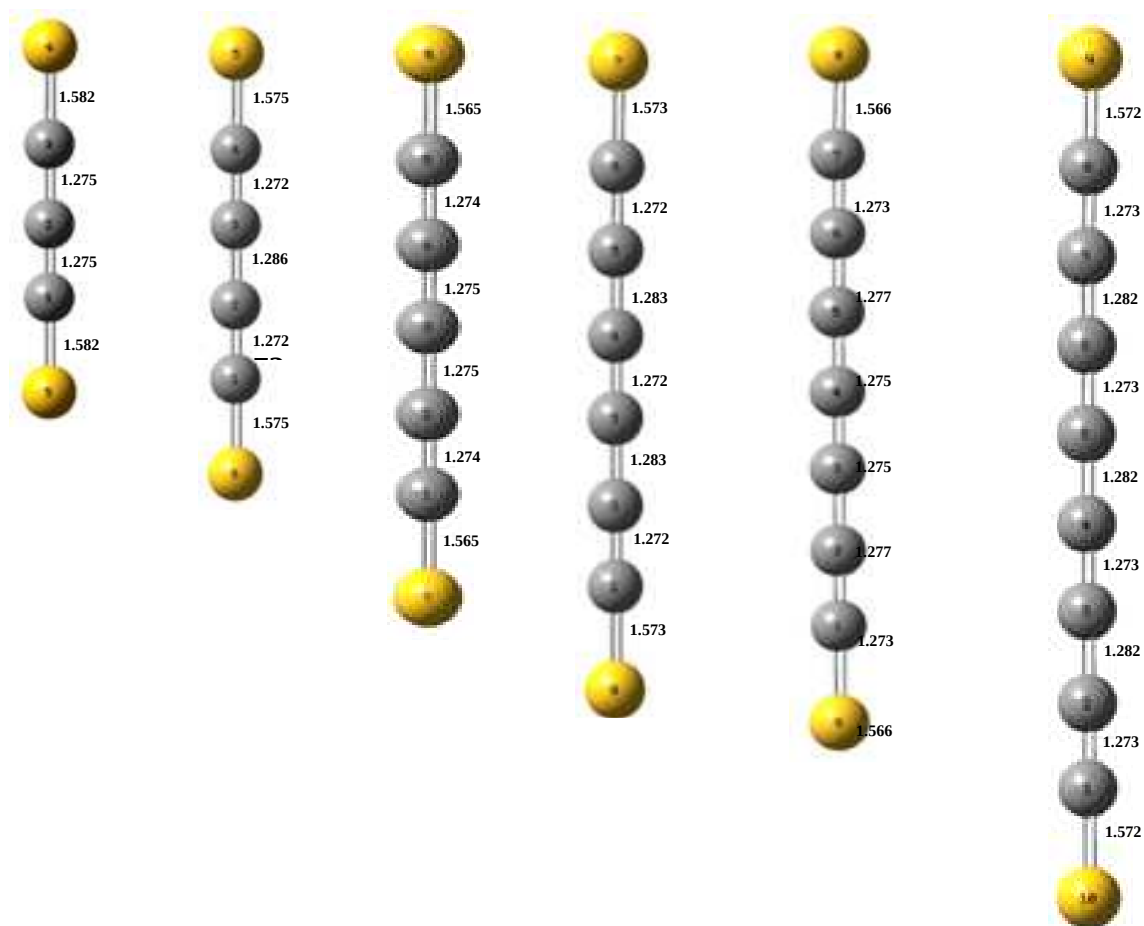
Sur les figures III-1a et III- 2a, nous reportons respectivement les géométries optimisées des cumulènes disoufrés SC_nS et des cumulènes monosoufrés C_nS ainsi que celles de leurs formes protonées les plus stables (Figure. III-1b, III-1c et III-2b). Ces géométries sont celles des composés de la série impaire à l'état de spin singulet, et celles des composés de la série paire à l'état de spin triplet.

Pour les composés SC_nS à nombre impair d'atomes de carbone, la longueur de la liaison terminale C=S est de 1.565 Å, et les longueurs de liaison C=C sont toutes égales à 1.274 Å, alors que pour les composés à nombre pair d'atomes de carbone, la longueur C=S est égale à 1.572 Å. Par contre, les longueurs de liaison C=C alternent entre 1.273 Å et 1.282 Å.

Pour la série C_nS à nombre impair d'atomes de carbone, les longueurs de liaison C=S varient de 1.541 Å à 1.558 Å, et sont inférieures à celles obtenues pour la série à nombre pair de carbone (1.575Å 1.568Å 1.566Å et 1.566Å pour respectivement n=2, 4, 6, 8). Les longueurs des liaisons terminales C=C dans la série impaire sont proches de 1.280Å, alors qu'elles sont plus longues pour la série à nombre pair d'atomes de carbone (environ 1.300 Å). Les grandeurs obtenues pour les composés C_2S et C_3S sont en accord avec les valeurs MP3 / DZP trouvées par d'autres auteurs [18]. Nous concluons que, dans les deux séries des composés neutres C_nS et SC_nS , les liaisons sont de type cumulénique (Fig. III-1a et Fig. III-2a).

Les géométries optimisées des formes protonées $(SC_nS)H^+$ ($n = 3-8$) étudiées ne sont pas linéaires, mais sont planes après fixation de proton [27], telles qu'elles apparaissent sur les figures III-1b et III-1c, où sont représentées les géométries optimisées des formes protonées les plus stables $(SC(CH)C_3S)^+$ et $(SC(CH)C_4S)^+$ (correspondant à la protonation sur le carbone n°2 de SC_5S et SC_6S respectivement) : les valeurs des angles de liaison HC2C3, C3C2C1 et C1C2H sont proches de 120 degrés, alors que celles des angles dièdres sont toutes proches de 180 degrés. Dans tous les cas, on observe un raccourcissement des liaisons C=S dans la forme protonée $(SC_nS)H^+$ relativement à celle dans la forme neutre SC_nS . Ce raccourcissement est plus accentué pour les composés dans leur état de spin singulet: par exemple, la longueur de liaison égale à 1.565 Å dans la forme neutre SC_5S diminue pour atteindre la valeur de 1.525 Å dans la forme protonée $(SC_5S)H^+$; on observe aussi une alternance de longueurs de liaison dans la chaîne carbonée, ce qui n'est pas le cas pour les cumulènes neutres di soufrés, dans lesquels les longueurs de liaisons C=C ont toutes une valeur comprise entre 1.27 Å et 1.28 Å.

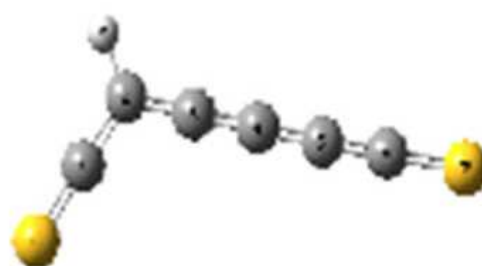
Les géométries optimisées des formes protonées les plus stables $(HC_nS)^+$ sont présentées sur la figure 2b. Ces isomères correspondant à la fixation du proton sur le carbone n°1, sont tous linéaires. On observe une diminution de la longueur de liaison C=S par rapport à leurs formes neutres (par exemple, elle est égale à 1.558 Å et 1.525 Å pour C_8S et $(HC_8S)^+$ respectivement). L'examen des longueurs de liaison CC des formes protonées $(HC_nS)^+$ montrent que les liaisons CC alternent entre des liaisons simples et triples. Nous concluons que la chaîne carbonée est de type acétylénique dans les formes protonées les plus stables $(HC_nS)^+$.



a SC_nS (n= 3-8)



b (SC(CH)C₃S)⁺



c (SC(CH)C₄S)⁺

Figure III-1. Numérotation des atomes et géométries optimisées de cumulènes disoufrés étudiés et de leurs formes protonées

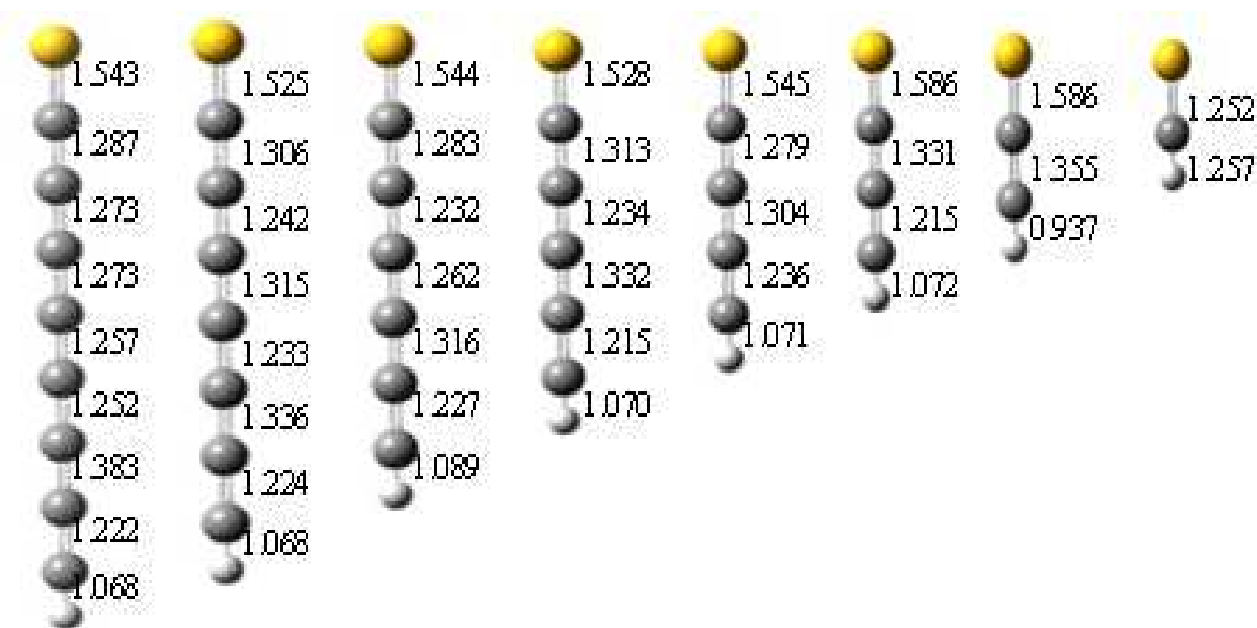
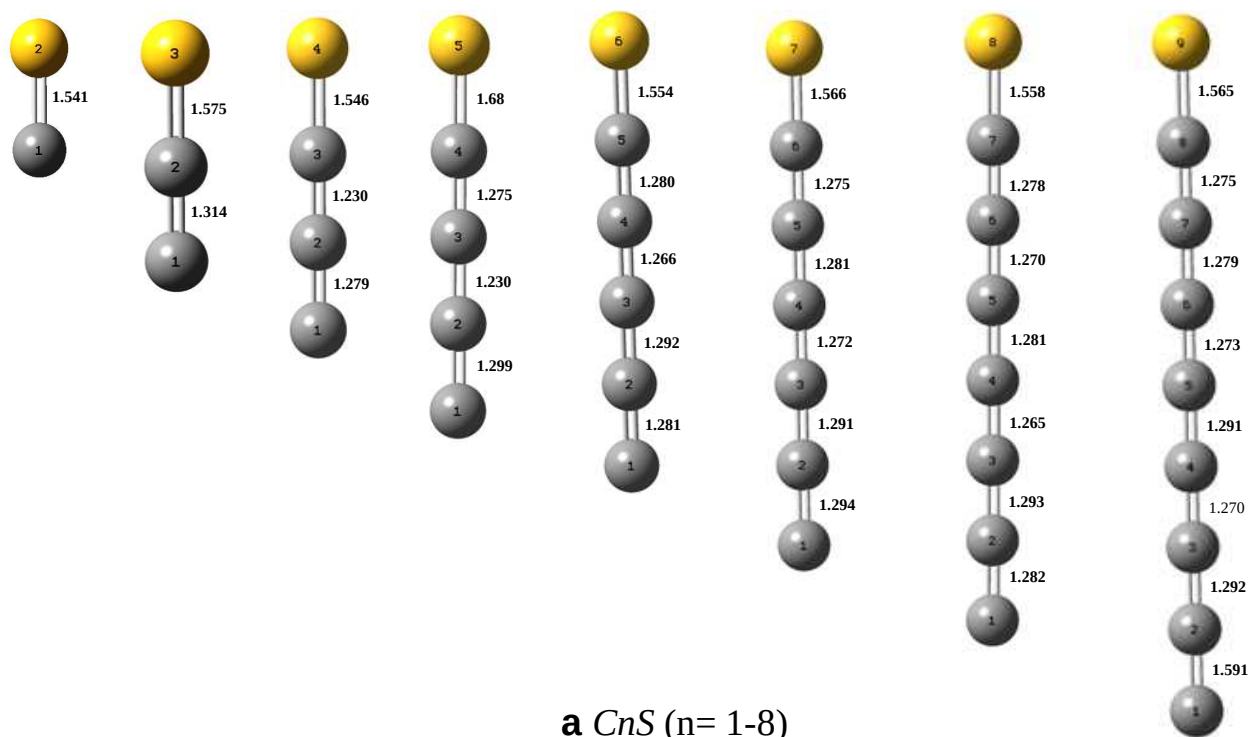


Figure III-2. Numérotation des atomes et géométries optimisées de cumulènes monosoufrés et de leurs formes protonées. (Longueurs de liaison MP3/DZP pour C_2S : $CS = 1.579$ Å, $C1C2 = 1.328$ Å; pour $C3S$: $CS = 1.544$ Å, $C1C2 = 1.288$ Å, $C2C3 = 1.307$ Å [18])

III-4. Stabilité relative de cumulènes neutres disoufrés SC_nS ($n=3-8$) et monosoufrés C_nS ($n=1-8$) en fonction du nombre d'atomes de carbone.

Tableau III-1. Energies relatives de cumulènes disoufrés SC_nS et de leurs homologues simples $H_2C_nH_2$ ($n=3-8$) dans leur état singulet et triplet.

n	Energie relative (eV)			
	SC_nS		C_nH_4	
	singulet	triplet	singulet	triplet
3	0.00	2.23	0.00	2.32
	(0.00)	(2.16)	(0.00)	(2.21)
4	0.48	0.00	0.00	1.47
	(0.48)	(0.00)	(0.00)	(1.38)
5	0.00	1.69	0.00	2.32
	(0.00)	(1.63)	(0.00)	(2.22)
6	0.39	0.00	0.00	0.98
	(0.34)	(0.00)	(0.00)	(0.90)
7	0.00	1.34	0.00	1.71
	(0.00)	(1.26)	(0.00)	(1.60)
8	0.40	0.00	0.00	1.96
	(0.33)	(0.00)	(0.00)	(1.84)

Les énergies relatives des cumulènes disoufrés SC_nS ($n = 3-8$), dans leurs états de spin singulet et triplet sont reportées dans le tableau III-1, ainsi que celles de leurs homologues correspondants non substitués C_nH_4 à titre de comparaison. Entre parenthèses, nous donnons les énergies relatives incluant l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPE). On remarque que les cumulènes C_nH_4 sont tous plus stables à l'état de spin singulet, quelle que soit la valeur de n , alors que leurs homologues disoufrés SC_nS , à nombre pair d'atomes de carbone sont plus stables à l'état triplet de spin; la série à nombre impair de carbones des SC_nS étant plus stable à l'état singulet. Les valeurs des énergies relatives dans la série impaire (2.23 eV 1.69 eV et 1.34 eV pour respectivement $n = 3, 5$ et 7), ces énergies sont relativement plus élevées, que celles dans la série à nombre pair de carbones (0.48 eV 0.39 eV et 0.33 eV pour respectivement $n = 4, 6$ et 8). De plus, nous remarquons que, dans tous les cas, la différence d'énergie entre l'état singulet et l'état triplet diminue avec l'allongement de la longueur de la chaîne.

Donc la substitution des deux hydrogènes terminaux de cumulènes C_nH_4 par un atome de soufre conduit à deux séries de thiocumulènes qui se distinguent par leur état fondamental de spin différent, ce dernier dépendant du nombre d'atomes de carbone de la chaîne. L'état de spin le plus stable correspond au plus grand écart HOMO-LUMO.

Tableau 2. Energies relatives des états singulet et triplet de cumulènes monosoufrés C_nS (n=1-8).

n	L'énergie relative (eV)	
	singulet	triplet
1	0.00	3.33
2	0.87	0.00
3	0.00	2.57
4	0.61	0.00
5	0.00	1.86
6	0.47	0.00
7	0.00	1.45
8	0.40	0.00

Les énergies relatives des cumulènes monosoufrés C_nS (n =1-8) dans leurs états de spin singulet et triplet, reportées dans le tableau III-2, conduisent aux mêmes conclusions que celles pour les composés SC_nS . Les cumulènes monosoufrés C_nS à nombre impair de carbones sont plus stables à l'état singulet, alors qu'ils sont plus stables dans l'état de spin triplet pour la série avec un nombre pair d'atomes de carbone. Cependant, la différence d'énergie entre l'état singulet et triplet est plus significative pour les cumulènes monosoufrés SC_n par rapport à celle obtenue dans le cas des disoufrés SC_nS . L'état singulet est stabilisé de 2.57 eV et 2.23 eV pour C_3S et SC_3S respectivement, et déstabilisé de 0.47 eV et 0.39 eV pour C_6S et SC_6S respectivement.

En accord avec l'alternance déjà signalé [26], nos résultats ont mis en évidence l'alternance pair-impair à l'état fondamental des thiocumulènes SC_nS et C_nS , représenté par un état triplet pour les chaînes à nombre pair d'atomes de carbone et par un état singulet pour les chaînes à nombre impair d'atomes de carbone.

III-5. Stabilité relative des formes protonées de cumulènes disoufrés $(SC_nS)H^+$ (n=3-8) et monosoufrés $(C_nS)H^+$ (n=1-8)

En réagissant avec un proton H^+ les cumulènes SC_nS et C_nS conduisent respectivement aux formes protonées $(SC_nS)H^+$ et $(C_nS)H^+$, sans aucune barrière d'énergie. Au cours d'une étape préliminaire, nous avons procédé, pour chaque composé, à une exploration de la surface de potentiel du système réactionnel ($H^+ \rightarrow d-C_nS_2$) pour différentes valeurs de 'd' de l'état initial à l'état final; celle-ci ne présente aucun maximum et nous a permis de vérifier, que cette réaction se fait sans passage par un état de transition. Par conséquent, nous avons considéré que c'est l'état final qui détermine la réaction d'addition du proton sur la double liaison. Pour chaque valeur de n, toutes les possibilités de protonation sur la chaîne cumulénique et sur le soufre terminal, ont été envisagées en prenant en compte la symétrie. Tous les isomères des formes protonées $(SC_nS)H^+$, $(C_nS)H^+$ ont été calculés au même niveau de théorie B3LYP/6-311G**, à l'état de spin singulet et triplet.

Pour les formes protonées $(SC_nS)H^+$ à l'état singulet et triplet, les valeurs de l'énergie totale et de l'énergie totale corrigée par l'énergie vibrationnelle au point zéro (ZPE), sont reportées dans le tableau III-3. Selon les résultats de l'énergie, nous remarquons que les formes protonées les plus stables sont celles correspondant à la fixation du proton sur le carbone C2 (position β par rapport à l'atome du soufre terminal selon la figure. III-1b et III-1c), dans l'état triplet pour la série à nombre pair d'atomes de carbone et dans l'état singulet pour la série impaire (valeurs de l'énergie en gras dans le tableau) . Ainsi, nos calculs montrent que l'état fondamental des formes protonées $(SC(CH)C_{n-2}S)^+$ alterne entre un état triplet pour la série pair et un état singulet pour la série à nombre impair d'atomes de carbone.

Tableau 3. Energies, moment dipolaire et constantes rotationnelles des formes protonées (SC_nS) H^+ (n=3-8)

formes protonées	site de protonation	état de spin	énergies (ua)	énergies +ZPE (ua)	moment dipolaire (Debye)	constantes rotationnelles		
						Ae	Be	Ce
$(SC_3S)H^+$	C1	s	-910.967970	-910.941376	1.66	16.81358	1.36841	1.26542
		t	-910.961895	-910.936223	1.19	32.70605	0.99196	0.96276
	C2	s	-911.028653	-911.001127	0.57	18.94087	1.12898	1.06547
		t	-910.934165	-910.979826	1.04	22.70119	1.04499	0.99900
	S	s	-911.003085	-910.978725	1.21	278.0170	0.88743	0.88460
		t	-910.929660	-910.906805	2.37	88.47397	0.92047	0.91100
$(SC_4S)H^+$	C1	s	-949.085984	-949.053855	3.00	18.38832	0.68180	0.65742
		t	-949.067585	-949.036523	1.11	24.64578	0.63567	0.61968
	C2	s	-949.081655	-949.050314	3.30	10.22590	0.75830	0.70595
		t	-949.086130	-949.054173	0.87	13.93043	0.69010	0.65752
	S	s	-949.064648	-949.035709	2.66	202.3713	0.57115	0.56954
		t	-949.066173	-949.038497	1.53	265.1415	0.56235	0.56116
$(SC_5S)H^+$	C1	s	-987.158925	-987.122852	1.59	14.41983	0.50894	0.49159
		t	-987.156514	-987.120950	1.72	14.85666	0.45842	0.44469
	C2	s	-987.214822	-987.177377	0.56	10.46627	0.47339	0.45291
		t	-987.143081	-987.113114	1.79	12.02942	0.45249	0.43609
	C3	s	-987.156378	-987.119452	1.89	4.92880	0.67731	0.59548
		t	-987.161243	-987.100379	0.97	10.46960	0.45796	0.43877
	S	s	-987.191803	-987.158265	1.13	274.8082	0.38663	0.38608
		t	-987.132409	-987.100249	3.12	134.0434	0.38964	0.38851
$(SC_6S)H^+$	C1	s	-1025.276625	-1025.234756	4.03	15.63982	0.31338	0.30722
		t	-1025.256063	-1025.215530	1.45	19.83473	0.30163	0.29711
	C2	s	-1025.277879	-1025.236267	3.97	7.42419	0.34488	0.32957
		t	-1025.277776	-1025.236916	1.22	9.09681	0.32758	0.31620
	C3	s	-1025.275138	-1025.233098	4.13	4.73178	0.37346	0.34614
		t	-1025.269232	-1025.227994	0.62	6.69806	0.33838	0.32211
	S	s	-1025.256799	-1025.218491	3.08	215.8938	0.27833	0.27798
		t	-1025.260044	-1025.222652	1.59	261.5402	0.27603	0.27574
$(SC_7S)H^+$	C1	s	-1063.346309	-1063.301041	1.45	12.78075	0.24968	0.24490
		t	-1063.349546	-1063.304347	2.78	13.33626	0.23101	0.22708
	C2	s	-1063.399653	-1063.352781	0.57	7.86271	0.24147	0.23428
		t	-1063.341630	-1063.300184	2.81	8.55321	0.23581	0.22948
	C3	s	-1063.343614	-1063.297066	1.95	3.23315	0.32923	0.29880
		t	-1063.352840	-1063.300147	1.17	6.20203	0.24216	0.23306
	C4	s	-1063.398134	-1063.350772	0.28	4.47122	0.25952	0.24528
		t	-1063.341900	-1063.296767	0.64	2.44922	0.31962	0.28273
	S	s	-1063.377734	-1063.333819	1.04	272.7743	0.20605	0.20590
		t	-1063.328016	-1063.286041	3.74	185.2242	0.20634	0.20611
$(SC_8S)H^+$	C1	s	-1101.464300	-1101.412489	5.15	13.67495	0.17240	0.17026
		t	-1101.441788	-1101.391441	1.74	16.75052	0.16869	0.16700
	C2	s	-1101.465939	-1101.414675	2.98	6.21059	0.18633	0.18090
		t	-1101.468107	-1101.418510	0.58	7.29580	0.18032	0.17597
	C3	s	-1101.462545	-1101.411009	5.18	3.43888	0.20161	0.19044
		t	-1101.454954	-1101.404384	0.62	4.68049	0.18745	0.18023
	C4	s	-1101.463388	-1101.411732	4.80	2.89765	0.20767	0.19378
		t	-1101.462316	-1101.411540	0.85	3.66771	0.19447	0.18468
	S	s	-1101.445115	-1101.396138	3.41	211.2278	0.15831	0.15819
		t	-1101.449491	-1101.402458	1.56	259.5013	0.15744	0.15735

Les valeurs B3LYP/6-311G** des affinités protoniques des différents cumulènes soufrés C_nS_2 , reportées dans le tableau 4, sont en faveur du même site de protonation, puisque c'est le carbone 2 qui a la plus grande affinité pour le proton.

L'affinité protonique de chaque cumulène soufré C_nS_2 ($n = 3 - 8$), est calculée par différence entre l'énergie corrigée par l'énergie au point zéro, de C_nS_2 et celle de sa forme protonée, $HC_nS_2^+$. La protonation ne semble pas être à contrôle de charge puisque nous avons noté que ce n'est pas ce carbone qui porte la plus grande charge électronique; la réaction est plutôt à contrôle orbitalaire car c'est le carbone 2 qui a le plus grand coefficient dans l'orbitale frontière HOMO des espèces neutres [27]. Dans les deux séries, nous notons que l'affinité protonique augmente avec la valeur de n indiquant que les cumulènes soufrés à longue chaîne sont des bases plus dures que les dérivés soufrés à chaîne courte. Ce résultat était prévisible puisque les énergies des HOMO de ces espèces devraient augmenter avec la longueur de la chaîne, de sorte que le pouvoir donneur augmente donc dans le même sens ; par exemple, ces énergies HOMO sont égales respectivement à -7.10 eV -6.77 eV et -6.55 eV pour respectivement SC_3S , SC_5S et SC_7S .

L'affinité protonique est calculée de la manière suivante

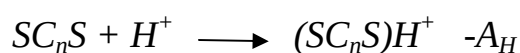


Tableau 4. Affinités protoniques A_H (kcal.mol⁻¹) de SC_nS ($n=3-8$)

n	état de spin	C1	C2	C3	C4	S
3	singulet	150.3	187.8	--	--	173.8
4	triplet	176.2	184.8	--	--	177.4
5	singulet	161.2	195.4	159.1	--	183.4
6	triplet	181.8	195.2	189.6	--	186.3
7	singulet	170.1	202.6	167.6	201.3	190.7
8	triplet	185.7	202.7	193.9	198.3	192.6

Les valeurs des énergies des formes protonées à nombre pair et impair d'atomes de carbone de cumulènes monosoufrés $(C_nS)H^+$ ($n=1-8$), sont reportées respectivement dans les tableaux 5 et 6. L'analyse et la comparaison des valeurs des énergies relatives montrent :

- dans tous les cas, la forme protonée la plus stable correspond à la fixation du proton H^+ sur le carbone terminal (numéroté 1 sur la figure III-2b). Les formes protonées

$((HC)C_{n-1}S)^+$ les plus stables pour la série à nombre pair d'atomes de carbone sont à l'état de spin triplet; par contre, dans le cas de la série de composés à nombre impair d'atomes de carbone, la forme protonée la plus stable correspond à l'état de spin singulet. Nous notons aussi que la protonation de cumulènes monosoufrés C_nS se produit sans changement de l'état de spin. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les formes protonées et les composés neutres correspondants sont isoélectroniques ; par conséquent, la protonation n'aura pas d'effet sur la configuration électronique, mais affectera la distribution de charge électronique et le moment dipolaire des composés C_nS .

- les affinités protoniques calculées des composés C_nS , reportées dans le tableau 7, indiquent que la plus grande affinité protonique correspond bien au carbone terminal n°1; en outre, les charges négatives sur les deux atomes de carbone terminaux des composés C_nS favorisent cette position, par exemple, pour C_3S (charges atomiques nettes: C1(-0.115), C2(-0.110), C3(0.002), S(0.223). Après fixation du proton, nous notons un transfert de charge vers le carbone directement lié au soufre, par exemple, $H(C_3S)^+$ (charges atomiques nettes: H(0.222), C1(0.154), C2(0.034), C3(-0.050), S(0.643). La protonation favorisée sur le carbone 1 de la Chaîne C_nS peut s'expliquer par l'insaturation du dernier carbone et par l'effet stérique du soufre (S). De plus, pour les deux séries à nombre pair et impair d'atomes de carbone, nous remarquons que les valeurs A_H augmentent avec n, ce qui indique que les cumulènes monosoufrés à longue chaîne ont un caractère plus basique que les composés à courte chaîne. En outre, les valeurs d'affinité des C_nS et SC_nS , allant respectivement de 217.7 kcal mol⁻¹ (pour n=3) à 250.2 kcal mol⁻¹ (n=8), et de 187.8 kcal mol⁻¹ (pour n = 3) à 202.7 kcal mol⁻¹ (n = 8), indiquent que les cumulènes disoufrés sont moins basiques que les cumulènes monosoufrés. Par conséquent, les valeurs les plus importantes de l'affinité protonique des C_nS semblent prévoir une plus grande proportion de $(C_nS)H^+$ par rapport à $(SC_nS)H^+$, dans l'espace interstellaire.

Dans les tableaux 3, 5 et 6, nous avons reporté également les valeurs des constantes de rotation et le moment dipolaire des formes protonées. Notons que la connaissance des constantes rotationnelles est nécessaire pour l'analyse spectrale des

molécules dans le domaine infrarouge lointain et micro-onde. Nous remarquons les valeurs importantes des moments dipolaires des formes protonées $(SC_nS)H^+$ permettant de leur attribuer un spectre rotationnel observable. Nous rappelons que les formes neutres SC_nS qui ont une géométrie symétrique, ne présentent pas de spectres microondes, de telle sorte que la détection de ces espèces dans le milieu interstellaire, par exemple, ne peut se faire que via leurs formes protonées. Nous retrouvons les valeurs des constantes rotationnelles caractéristiques de la structure linéaire des formes protonées $(C_nS)H^+$ (n=1-8).

Tableau 5. Energies, moments dipolaires et constantes rotationnelles des formes protonées $(C_nS)H^+$ (n=1,3,5,7)

formes protonées	site de protonation	état de spin	énergie relative (eV)	(E+E _{zp}) u.a	moment dipolaire (Debye)	constantes rotationnelles(GHZ)	
						B _e	C _e
(CS)H ⁺	C1	s	0	-436.458082	1.10	21.4867	21.48017
		t	1.78	-436.392511	1.83	17.8139	17.46057
	S	s	0.79	-436.428890	1.30	22.0964	20.45727
		t	2.29	-436.373629	1.11	22.2205	20.58798
(C ₃ S)H ⁺	C1	s	0	-512.736523	2.08	2.73622	2.73622
		t	2.58	-512.641641	2.59	2.64837	2.64547
	C2	s	2.46	-512.645835	1.39	3.19172	3.03444
		t	4.09	-512.585890	0.93	3.31133	3.11086
	C3	s	4.13	-512.584785	2.89	5.44653	4.32284
		t	4.25	-512.580116	0.76	3.41683	3.15774
	S	s	3.30	-512.614978	2.46	2.73089	2.70436
		t	4.50	-512.571140	0.84	2.81512	2.77986
(C ₅ S)H ⁺	C1	s	0	-588.920755	2.00	0.88914	0.88914
		t	2.00	-588.847310	3.61	0.87459	0.87459
	C2	s	2.45	-588.830525	1.43	0.96435	0.94606
		t	4.14	-588.768667	2.58	1.10117	1.06848
	C3	s	3.91	-588.776857	3.24	1.46863	1.30258
		t	3.87	-588.778259	3.24	1.17786	1.08111
	C4	s	2.56	-588.826444	2.69	1.13312	1.05762
		t	4.30	-588.762422	0.20	1.15498	1.07324
	C5	s	4.10	-588.769983	3.75	1.33890	1.23827
		t	4.12	-588.769190	2.65	1.16782	1.09158
	S	s	3.17	-588.803976	3.20	0.88887	0.88603
		t	4.33	-588.761514	0.87	0.89860	0.89527
	C1	s	0	-665.100427	1.71	0.40282	0.40282
		t	1.63	-665.040443	3.96	0.39947	0.39947
	C2	s	2.56	-665.006386	1.55	0.42359	0.41963
		t	3.93	-664.955937	2.53	0.45890	0.45313
(C ₇ S)H ⁺	C3	s	3.79	-664.961074	3.51	0.55605	0.52626
		t	3.68	-664.964988	5.11	0.47777	0.45814
	C4	s	2.55	-665.006637	3.02	0.49761	0.47033
		t	4.10	-664.949836	4.01	0.59582	0.53092
	C5	s	3.99	-664.953774	4.61	0.70582	0.61129
		t	4.37	-664.939597	4.46	0.59621	0.52890
	C6	s	2.42	-665.011220	3.76	0.49321	0.47000
		t	2.72	-665.000388	6.24	0.53486	0.49712
	C7	s	4.00	-664.953458	4.49	0.52738	0.50885
		t	4.01	-664.952936	2.46	0.48063	0.46501
	S	s	3.11	-664.985835	3.94	0.40301	0.40241
		t	4.25	-664.944230	6.21	0.40333	0.40254

Tableau 6. Energies, moments dipolaires et constantes rotationnelles des formes protonées de la série paire $(C_nS)H^+$ (n=2,4,6,8)

formes protonées	site de protonation	état de spin	énergie relative (eV)	(E+E _{zp}) u.a	moment dipolaire (Debye)	constantes rotationnelles(GHZ)	
						B _e	C _e
(C ₂ S)H ⁺	C1	s	1.06	-474.558351	2.52	5.98681	5.98681
		t	0	-474.597509	2.20	5.99224	5.99224
	C2	s	1.70	-474.534753	2.48	13.9704	4 9.9345
		t	2.84	-474.493066	1.28	6.87793	6.39537
	S	s	3.23	-474.478456	2.81	6.18303	6.04877
		t	3.05	-474.485060	1.10	6.32647	6.18634
(C ₄ S)H ⁺	C1	s	0.76	-550.768781	3.11	1.45426	1.45424
		t	0	-550.796992	2.57	1.45447	1.45447
	C2	s	1.42	-550.744574	2.86	2.02349	1.91237
		t	2.67	-550.698850	1.42	1.60665	1.56061
	C3	s	2.45	-550.706926	4.09	1.96222	1.78701
		t	2.55	-550.703043	0.50	1.86846	1.73892
	C4	s	2.98	-550.687261	1.63	2.05024	1.86844
		t	3.14	-550.681624	2.72	1.71028	1.62657
	S	s	3.21	-550.678954	4.04	1.48084	1.47191
		t	3.19	-550.679599	2.85	1.47265	1.46126
	C1	s	0.63	-626.963174	3.38	0.57893	0.57893
		t	0	-626.986629	2.64	0.57887	0.57887
(C ₆ S)H ⁺	C2	s	1.47	-626.932478	2.99	0.69169	0.67838
		t	2.57	-626.891998	1.46	0.61583	0.60763
	C3	s	2.48	-626.895235	5.19	0.70816	0.67226
		t	2.72	-626.886626	0.50	0.68362	0.65682
	C4	s	3.00	-626.876066	1.91	0.89596	0.78406
		t	2.88	-626.880594	2.60	0.71126	0.67055
	C5	s	2.57	-626.891978	5.74	0.75935	0.70672
		t	2.68	-626.888078	3.02	0.70944	0.67520
	C6	s	2.98	-626.876856	1.48	0.70998	0.68112
		t	3.24	-626.867363	3.97	0.65005	0.63311
	S	s	3.19	-626.869352	5.25	0.58462	0.58321
		t	3.10	-626.872515	4.04	0.57862	0.57739
	C1	s	0.53	-703.149015	3.48	0.29049	0.29049
		t	0	-703.168769	2.51	0.29043	0.29043
	C2	s	3.21	-703.050973	3.10	0.30339	0.30104
		t	2.86	-703.063367	1.81	0.30339	0.30104
	C3	s	2.45	-703.078789	6.45	0.33304	0.32323
		t	2.77	-703.066764	0.45	0.32551	0.31808
	C4	s	2.91	-703.061894	2.06	0.39145	0.36243
		t	2.70	-703.069353	2.74	0.34588	0.33085
	C5	s	2.57	-703.074077	7.08	0.38160	0.35364
		t	2.73	-703.068195	3.38	0.35582	0.33763
	C6	s	2.97	-703.059320	1.88	0.41663	0.37626
		t	2.93	-703.061088	3.86	0.35474	0.33643
	C7	s	2.59	-703.073616	7.20	0.35813	0.34202
		t	2.58	-703.073961	4.73	0.34465	0.33196
	C8	s	2.95	-703.060247	1.46	0.33239	0.32507
		t	3.27	-703.048348	5.26	0.31666	0.31168
	S	s	3.14	-703.053394	6.47	0.29230	0.29195
		t	3.02	-703.057537	4.91	0.29040	0.29009

Tableau 7. Affinité protonique A_H (kcal mol⁻¹) des C_nS (n=1-8)



n	Spin	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	S
1	s	134.0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	116.5
2	t	208.3 (207.0)*	142.7	-----	-----	-----	-----	-----	-----	137.7 (135.8)**
3	s	217.7 (223.2)*	160.8	122.5	-----	-----	-----	-----	-----	141.4 (143.2)**
4	t	224.4	162.8	165.4	152.0	-----	-----	-----	-----	150.7
5	s	231.7	175.1	141.4	172.5	137.1	-----	-----	-----	158.4
6	t	235.5	176.1	172.7	168.9	173.6	160.6	-----	-----	175.2
7	s	237.6	178.5	150.1	178.7	145.5	181.6	145.3	-----	165.7
8	t	250.2	181.6	186.2	187.0	186.6	182.3	190.3	176.0	178.0

*Résultats de calculs au moyen de MP4SDQ/6-311G**//HF/6-311G** avec correction de superposition de base [17]

calculs au moyen de MP4SDQ/6-31G//HF/6-31G* [17]

III-6. Données spectroscopiques (fréquences de vibration et intensités IR) des cumulènes monosoufrés C_nS , des formes protonées les plus stables ($SC(CH)C_{n-2}S$)⁺ et $((HC)C_{n-1}S)$

Le programme **GAUSSIAN** permet la détermination des fréquences de vibration, des intensités et de la nature des bandes fondamentales de vibration d'un système moléculaire étudié. Par exemple pour $(SC(CH)CS)^+$, nous avons trouvé que son spectre IR présente une seule bande intense à 1759 cm⁻¹, le mode de vibration correspondant est représenté sur la Fig. III-3

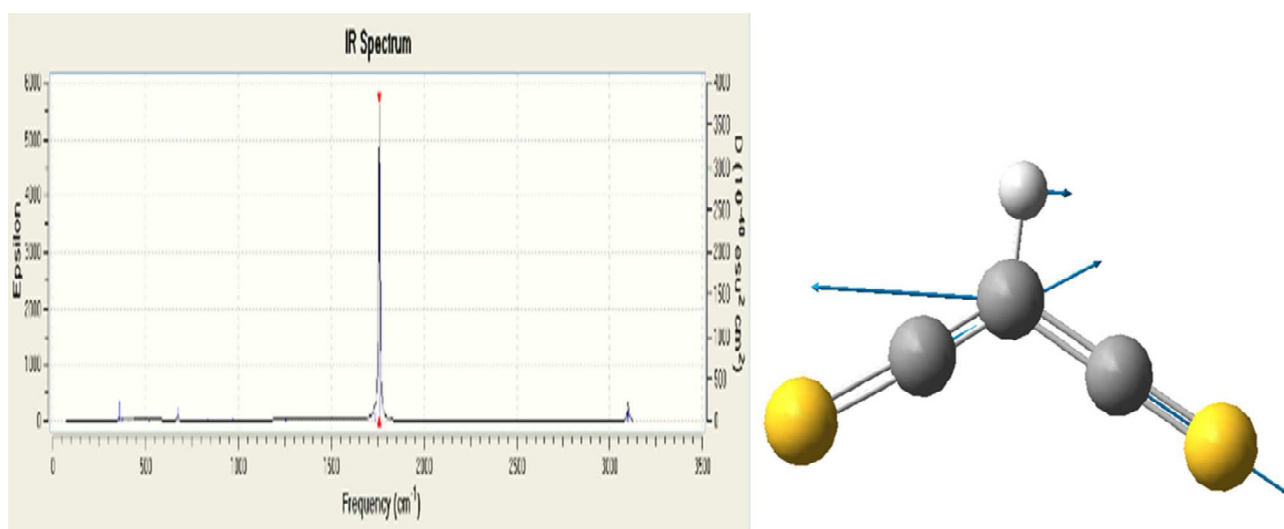


Figure III-3. Spectre IR de $(SC(CH)CS)^+$ et le mode normal de vibration à 1759 cm⁻¹

Dans le tableau A8 (en annexe), sont reportées les fréquences de vibration, les

intensités IR des C_nS ($n=1-8$) et les valeurs expérimentales [24] utilisées pour tester notre méthode de calcul (mises entre parenthèses). Nos valeurs sont en accord avec les fréquences expérimentales pour C_2S , C_3S , C_4S , C_5S et C_6S et indiquent que les bandes les plus intenses sont situées à 2211 cm^{-1} et 2169 cm^{-1} pour respectivement C_7S et C_8S .

En plus de leurs caractéristiques spectrales (constantes rotationnelles et moment dipolaire figurant dans les tableaux 3,5,6) les données spectroscopiques (fréquences de vibration et intensités IR calculées en B3LYP/6-311G**) relatives aux formes protonées les plus stables $(SC(CH)C_{n-2}S)^+$ et $((HC)C_{n-1}S)^+$ dans leurs états singulet et triplet, sont mises à la disposition des expérimentateurs et chercheurs pour exploitation (tableaux 8, 9 et 10 respectivement en annexe).

III-7. Réactions de dissociation de formes protonées disoufrées les plus stables $(SC(HC)C_{n-2}S)^+$ ($n = 3-8$) $(SC_nS)H^+$ et calcul de leurs énergies de dissociation en fonction du nombre de carbone de la chaîne.

Compte tenu de la prédominance dans l'espace interstellaire des petites chaînes hétérocarbonées [1, 2], il nous a semblé intéressant de calculer les énergies des réactions de dissociation des formes protonées les plus stables $(SC(HC)C_{n-2}S)^+$ ($n=3-8$), susceptibles de se produire dans cet environnement. Celles-ci peuvent être à l'origine de la détection des composés hydrogénés H^+ , H_2 , H_3^+ , CH , des chaînes cumuléniques C_n (C_1 à C_5), des composés hydrocarbonés, azotés et oxygénés. Les fragments soufrés ont également été détectés, y compris HS , CS , C_2S , HCS^+ , C_3S , C_5S que nous avons pris en compte dans notre étude, ainsi que les fragments CH^+ et $CH.$, les calculs B3LYP/6-311G** ont été réalisés sur les formes protonées les plus stables $(SC(HC)C_{n-2}S)^+$ dans lesquelles le proton est fixé sur le carbone en β par rapport au soufre, (carbone numéroté 2 sur la Fig. 1a) ; les énergies de dissociation (pour la série paire dans son état triplet et pour la série impaire dans son état singulet) ont été évaluées par rapport aux différents fragments obtenus en considérant toutes les possibilités de coupure de liaison. Les valeurs B3LYP/6-311G** des énergies de dissociation des formes protonées singulet et triplet

$(SC(HC)C_{n-2}S)^+$ sont reportées dans les tableaux 11 et 12 pour respectivement la série à nombre pair et celle à nombre impair d'atomes de carbone. Ces valeurs montrent que toutes les formes protonées nécessitent de l'énergie pour se dissocier et que les valeurs des énergies de dissociation sont comprises entre 45 et 155 kcal.mol⁻¹ pour les deux séries.

- ***Dissociation des formes protonées $(SC(HC)C_{n-2}S)^+$ à n pair et état triplet***

Les énergies les plus faibles sont obtenues à partir de la dissociation de $(SC(SC)C_6S)^+$, $(SC(HC)C_4S)^+$ et $(SC(HC)C_2S)^+$ (série paire à l'état triplet), donnant le fragment CS (46.1 kcal.mol⁻¹, 45.8 kcal.mol⁻¹ et 46.7 kcal.mol⁻¹ respectivement) et le fragment C₃S (67.0 kcal.mol⁻¹, 69.5 kcal.mol⁻¹ et 76.4 kcal.mol⁻¹ respectivement). La formation de C₅S nécessite 81.0 kcal.mol⁻¹ et 89.3 kcal.mol⁻¹ à partir de $(SC(HC)C_6S)^+$ et $(SC(HC)C_4S)^+$ respectivement, alors que l'énergie nécessaire pour obtenir C₂S, C₄S et C₆S, à partir de la même série à nombre pair d'atomes de carbone, est supérieure à 100 kcal.mol⁻¹.

- ***Dissociation des formes protonées $(SC(HC)C_{n-2}S)^+$ à n impair et état singulet***

Les énergies de dissociation des formes protonées à nombre impair d'atomes de carbone (à l'état de spin singulet) sont plus élevées que celles dans la série à nombre pair d'atomes de carbone. Par exemple, nous constatons que la formation des fragments CS, C₃S et C₅S, à partir de l'isomère singulet $(SC(HC)C_5S)^+$ de la série impaire, nécessite respectivement 77.1 kcal.mol⁻¹, 104.3 kcal.mol⁻¹ et 128.6 kcal.mol⁻¹. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles obtenues à partir de l'isomère triplet $(SC(HC)C_6S)^+$ de la série paire, à savoir 46.1 kcal.mol⁻¹, 67.0 kcal.mol⁻¹ et 81.0 kcal.mol⁻¹.

Nous attribuons la formation plus favorisée des cumulènes monosoufrés CS et C₃S à partir des formes protonées de la série paire, d'une part à la polarité, déjà signalée, de la liaison CC adjacente à liaison terminale CS [26, 27], et d'autre part à la stabilité du fragment CS qui est synthétisé et observé [26]. Enfin, ceci est cohérent avec la configuration électronique à couches ouvertes de la série à nombre pair d'atomes de carbones des formes protonées dans leur état fondamental triplet.

Tableau 11. Energies de dissociation B3LYP/6-311G** des formes protonées $(SC(CH)C_n-2S)^+$ les plus stables (série paire à l'état fondamental triplet)

n	Forme protonée	Fragments de dissociation	E _{dissociation} (kcal mol ⁻¹)
4	$(SC(CH)C_2S)^+$	CS, C3SH ⁺ C3S, CSH ⁺ S, C4SH ⁺ C2S, C2SH ⁺ C4S, SH ⁺	46.7 76.3 78.5 120.7 145.7
6	$(SC(CH)C_4S)^+$	CS, C5SH ⁺ C3S, C3SH ⁺ S, C6SH ⁺ C5S, CSH ⁺ C2S, C4SH ⁺ C4S, C2SH ⁺ C6S, SH ⁺	45.8 69.5 74.2 89.3 109.4 126.3 152.4
8	$(SC(CH)C_6S)^+$	CS, C7SH ⁺ C3S, C5SH ⁺ S, C8SH ⁺ C5S, C3SH ⁺ C7S, SH ⁺ C2S, C6SH ⁺ C4S, C4SH ⁺ C6S, C2SH ⁺ C8S, SH ⁺	46.1 67.0 72.9 81.0 95.5 103.5 113.4 131.4 136.0

Tableau 12. Energies de dissociation B3LYP/6-311G** des formes protonées $(SC(CH)C_{n-2}S)^+$ les plus stables (série impaire à l'état fondamental singulet)

n	Forme protonée	Fragments de dissociation	E _{dissociation} (kcal mol ⁻¹)
3	$(SC(CH)CS)^+$	S, C3SH ⁺ CS, C2SH ⁺ C2S, CSH ⁺ C3S, SH ⁺	69.1 87.4 106.8 129.6
5	$(SC(CH)C_3S)^+$	S, C5SH ⁺ CS, C4SH ⁺ C2S, C3SH ⁺ C3S, C2SH ⁺ C4S, CSH ⁺ C5S, SH ⁺	78.1 86.1 110.0 120.2 122.3 152.7
7	$(SC(CH)C_5S)^+$	S, C7SH ⁺ CS, C6SH ⁺ C3S, C4SH ⁺ C2S, C5SH ⁺ C4S, C3SH ⁺ C6S, CSH ⁺ C5S, C2SH ⁺ C7S, SH ⁺	75.4 77.1 104.3 104.5 111.0 124.4 128.6 155.8

Références

- [1]. Berthier G, Chemical Reactivity in Interstellar Space in: Montero LA, Diaz LA, Bader R (Eds) Introduction to advanced topics in computational chemistry. Editorial de la Universidad de la Habana., 335, 2003.
- [2]. J. Tortajada, G.Provot, J.P.Morizur, J.F.Gal, P.C.Maria, R.Flamang, Y. Govaert , Int.J.Mass.Spectrom.Ion.Process., 141, 241, 1995.
- [3]. W.M. Irvine , Adv.Space.Res., 15, 35, 1995
- [4]. J.R.Durig, S.Bell, G.A.Guirgis, Spectrochim.Acta., A52,1843, 1996
- [5]. D. A.Fairly, D.B.Milligan, L.M.Wheadon, C.G.Freeman, R.G.A.R.Maclagan , M.J.McEwan , Int. J. Mass. Spectrom., 187,253, 1999.
- [6]. J.H.Bowie, S.Peppe, S.Dua, S.J.Blanksby, J.Mol.Graph.Model., 21,357, 2003.
- [7]. H.Ding, T.Pino, F.Guthe, J.P.Maier, J.Am.Chem.Soc., 125,14626,2003.
- [8]. J.E.Rode, J.C.Dobrowolski, J.Mol.Struct.(THEOCHEM)., 635,151,2003.
- [9]. R.Kakkar, P.Garg, P.Chadha, J.Mol.Struct.(THEOCHEM)., 617,141,2002
- [10]. P.S.Martin, K.Yates, I.G.Csizmadia, J.Mol.Struct(THEOCHEM).,170,107,1988.
- [11]. F.Cheikh, F.Pauzat, Astron. Astrophys., 348,17,1999.
- [12]. F.Cheikh, F.Pauzat, Y.Ellinger, Chem.Phys., 290,147,2003.
- [13]. L.Horny, N.D.K.Petraoc, H.F III.Schaefer, J. Am. Chem. Soc., 124,14716,2002.
- [14]. J.Y.Qi, M.D.Chen, W.Wu, Q.E.Zhang, C.T.Au, Chem.Phys., 31,364,2009.
- [15]. S.Lee, Chem. Phys. Lett.,268,69,1997.
- [16]. S.Seeger, P.Botschwina, J.Flügge, H.P.Reisenauer, G.J.Maier, J.Mol.Struct(THEOCHEM)., 303,213,1994.
- [17]. R.G.A.R.Maclagan, P.Sudkeaw, Chem. Phys. Lett., 194,147,1992.
- [18]. D.J.Peeso, D.W.Ewing, T.T.Curtis, Chem. Phys. Lett., 166,307,1990.
- [19]. A. Murakami, Astrophys. J., 357,288,1990.
- [20]. J.R.Flores, I.Perez-Juste, L.Carballeira , C.Estevez, F.Gomez , Chem. Phys. Lett.,343,105,2001.
- [21]. J.R.Flores, J. Phys. Chem., B 107,9711,2003.
- [22]. I.Perez-Juste, A.M.Grana, L.Carballeira, R.A.Mosquera, J.Chem.Phys.,

121,10447,2004.

[23]. K.M.Kim, B.Lee, S.Lee , Chem.Phys. Lett., 297,65,1998.

[24]. H.Wang, J.Szczepanski, P.Brucat, M.Vala, Int. J. Quantum. Chem., 102,795,2005.

[25]. H.Wang, J.Szczepanski, P.Brucat, A.Cooke, M.Vala, Int.J.Quantum.Chem., 102,806, 2005.

[26]. R.Nagarajan, J.P.Maier, Int.Rev.Phys.Chem., 29,521,2010.

[27]. M.A.Benmensour, S.Djennane-Bousmaha, A.Boucekkine., J.Soc.Alg.Chim., 20,109, 2010.

[28]. A.D.Becke, J.Chem.Phys., 98,5648,1993.

[29]. C.Lee, W.Yang, R.G.Parr, Phys.Rev., B 37:785,1988.

[30]. M.J.Frisch et al, Gaussian03 Revision B04 Inc Pittsburgh PA, 2003.

CONCLUSION

GENERALE

Une série d'oligomères non pontés et pontés d'hétérocycles à cinq membres de (bithiophène, bipyrrrole, bifurane ponté par les groupements CO ou CS), dans leurs structures linéaires ou macrocycliques, a été étudiée au moyen de la méthode théorique DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP et la base d'orbitales atomiques LANL2DZ(p). Les effets du pontage et de la cooligomérisation, sur les propriétés structurales et électroniques de l'oligo(6)bihétérocycles ponté, ont été particulièrement étudiés. Différentes structures macrocycliques peuvent être obtenues. L'optimisation des structures macrocycliques fermées, à partir des structures planes cycliques de conformation cis des oligo(6)bifurane et oligo(6)bipyrrrole, conduit aux conformères trans cycliques correspondant à des formes tubulaires (couronnes). La structure optimisée du cyclo oligo(6)bithiophène reste plane et de conformation cis. Les optimisations complètes des formes linéaires non pontées des oligobihétérocycles, à partir d'une géométrie plane, aboutissent toutes à des structures ouvertes qui restent planes et de conformation trans. Les structures de forme cycliques présentent des écarts énergétiques HOMO-LUMO inférieurs à ceux des formes linéaires correspondantes.

Nous avons pris en considération l'oligo(6)bithiophène ponté, l'oligo(6)bifurane ponté, et l'oligo(6)bipyrrrole ponté, ainsi que les cooligo(3)(bithiophène-bipyrrrole) ponté et le cooligo(3)(bithiophène-bifurane) ponté, obtenus en substituant trois bithiophènes pontés respectivement par trois bipyrrrole pontés ou par trois bifurane pontés en considérant les différents types de cooligomérisation (conduisant à une forme linéaire ou macrocyclique). Le cooligo(3)(bifurane-bipyrrrole) ponté résultant de la substitution de trois bifuranes pontés par trois bipyrrroles pontés a également été étudié. Il apparaît clairement, pour les chaînes linéaires, une diminution significative des valeurs de gap (HOMO-LUMO) après substitution d'un bihétérocycle ponté par un autre; les valeurs d'écart énergétique (gap) obtenues pour les cooligomères pontés sont toutes inférieures à celles des oligomères de départ correspondants. Cet effet est significatif lorsque le groupement de pontage est CS. Cette diminution de l'écart énergétique est dûe

essentiellement à la diminution du niveau d'énergie de la LUMO. Ceci est bien apparent sur les diagrammes des orbitales frontières des systèmes étudiés.

Pour les chaînes de structure macrocyclique, la cooligomérisation de cyclooligo(6)bipyrrole ponté avec le cyclooligo(6)bifurane ponté, ou avec le cyclooligo(6)bithiophène ponté, conduit à une diminution de l'écart énergétique HOMO-LUMO (gap) relativement à celui de l'oligo(6)bipyrrole ponté.

Les valeurs des gaps obtenues pour le cyclooligo(3)(bithiophène-bipyrrole) pontés sont intermédiaires entre celles du cyclooligo(6)bipyrrole ponté et du cyclooligo(6)bithiophène ponté, ceci indépendamment du groupement de pontage.

Les valeurs des gaps obtenues pour le cyclooligo(3)(bifurane-bipyrrole) ponté sont légèrement inférieures à celles du cyclooligo(6)bifurane ponté. Nos calculs prévoient que les propriétés de conductivité des cooligomères pontés de formes linéaires ou cycliques sont meilleures que celles des oligomères pontés de base correspondants. Le cyclooligo(3)(bithiophène-bipyrrole) ponté et le cyclooligo(3)(bifurane-bipyrrole) ponté, semblent être de bons candidats pour des applications potentielles dans le domaine technologique.

L'étude TD DFT des états excités des oligo(6)bihétérocycles et de leurs cooligo(3)bihétérocycles a permis la détermination des longueurs d'onde d'absorption, des forces d'oscillateur et des transitions électroniques des cooligo(3)bihétérocycles pontés, dans un enchainement linéaire et cyclique, de même que leurs spectres d'absorption UV-Visible. L'effet du pontage d'un bihétérocycle et de la cooligomérisation sur les longueurs d'onde d'absorption maximale de ces composés est un déplacement vers le visible en faveur de potentielles propriétés optiques de fluorescence dont l'étude fait partie de nos perspectives.

Des calculs B3LYP/6-311G** ont été effectués en vue d'étudier les dérivés mono et disoufrés de cumulènes ainsi que leur formes protonées $(C_nS)H^+$ et $(SC_nS)H^+$, dont on suppose l'existence dans le milieu interstellaire. Les géométries optimisées obtenues, au moyen de ces calculs, ont montré que la chaîne carbonée est

de type cumulénique pour les formes neutres et de type acétylénique pour les formes protonées. En accord avec l'expérience et les calculs théoriques antérieurs, les formes neutres C_nS et C_nS_2 , à nombre pair d'atomes de carbone sont plus stables à l'état fondamental triplet ; par contre, elles présentent un état fondamental singulet plus stable en comportant un nombre impair d'atomes de carbone. Dans tous les cas, les formes protonées les plus stables $((HC)C_{n-1}S)^+$ sont celles résultant de la fixation du proton sur le carbone terminal de C_nS avec conservation de l'état de spin après protonation, alors que le site privilégié de fixation du proton est la position en β par rapport à l'atome de soufre terminal pour les cumulènes disoufrés SC_nS . Les affinités protoniques calculées favorisent également ces positions. Comme pour les formes neutres, nous avons constaté une alternance pair-impair de l'état fondamental des formes protonées $(SC(CH)C_{n-2}S)^+$ et $((HC)C_{n-1}S)^+$, représenté par un état de spin triplet pour la série paire et un état de spin singulet pour la série impaire. Afin d'expliquer la prédominance des espèces à petite ou moyenne chaîne dans l'espace interstellaire, nous avons effectué le calcul des énergies de dissociation des formes protonées les plus stables $(SC(CH)C_{n-2}S)^+$ ($n = 3-8$) par rapport aux différents fragments obtenus, en considérant toutes les possibilités de dissociation. La dissociation des formes protonées à nombre pair d'atomes de carbone nécessite moins d'énergie que celles à nombre impair d'atomes de carbone. Les valeurs d'énergie les plus faibles sont obtenues pour les dissociations qui conduisent à la formation des fragments CS et C_3S . La polarité de la liaison CC adjacente à la liaison CS et la configuration électronique à couches ouvertes de l'état fondamental triplet des formes protonées de la série paire, semblent être à l'origine de cette fragmentation favorisée. La détermination de la structure, des propriétés électroniques et électriques des composés XC_nY , où la chaîne cumulénique joue le rôle de pont électronique entre X et Y , fait partie de nos perspectives. Cet intérêt s'appuie sur leur utilisation potentielle dans le domaine de l'électronique moléculaire et des nouveaux matériaux moléculaires conducteurs (fils moléculaires, interrupteurs moléculaires).

ANNEXE

Tableau A8. Fréquences de vibration et intensités des formes protonées les plus stables (SC(CH)C_n-₂S)⁺ (n=3-8)

(SC(CH)CS) ⁺				(SC(CH)C ₂ S)H ⁺				(SC(CH)C ₃ S)H ⁺				(SC(CH)C ₄ S)H ⁺				(SC(CH)C ₅ S)H ⁺				(SC(CH)C ₆ S)H ⁺			
singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet	
freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I
96	0	77	0	38	0	64	0	53	0	43	0	31	0	42	0	35	0	29	1	26	0	29	0
360	20	224	0	188	3	187	5	108	3	122	1	86	1	85	2	55	2	66	1	48	0	36	1
371	2	240	107	211	18	229	1	151	0	159	12	93	3	115	0	84	0	81	4	62	5	74	0
406	0	374	12	361	0	350	9	367	2	268	25	245	8	248	1	167	0	187	0	142	4	95	0
520	2	416	11	366	6	389	2	368	10	309	0	251	0	274	0	192	0	207	0	152	3	162	0
674	27	800	6	468	9	398	0	405	0	377	5	362	0	357	2	353	7	266	0	262	0	186	1
835	4	807	124	516	0	476	0	435	0	393	3	372	8	359	8	357	2	296	3	267	0	291	0
971	4	808	89	745	23	702	22	453	1	415	18	396	2	382	0	372	9	346	0	364	2	304	3
1256	13	1274	61	797	20	735	5	495	0	508	3	427	1	408	1	380	3	387	7	371	0	352	0
1733	47	1315	137	849	11	885	14	688	34	617	20	478	1	429	0	398	2	393	3	384	4	364	1
1759	1687	1563	7	1259	19	1195	12	706	6	792	13	537	0	432	1	409	0	420	3	409	0	365	8
3098	94	3104	14	1450	120	1360	4	882	9	819	163	619	9	636	9	480	1	427	0	421	5	391	0
				1659	728	1735	646	1154	120	1126	23	772	23	702	23	496	0	545	9	451	0	419	0
				2021	85	1963	5	1320	68	1308	41	841	25	854	16	613	14	559	0	475	23	484	0
				3093	19	3082	73	1711	1979	1576	437	1053	94	1034	31	694	31	770	17	559	69	524	0
								1801	161	1675	281	1297	9	1263	0	851	33	817	152	592	29	575	17
								2228	2611	1882	2	1543	64	1476	101	971	98	927	6	755	4	701	25
								3104	71	3099	11	1671	1365	1735	1183	1236	7	1259	38	812	32	812	38
												1984	821	1936	449	1390	105	1372	41	896	359	905	13
												2105	60	2064	126	1735	2811	1635	1001	1202	2478	1172	7
												3095	24	3094	65	1764	1447	1719	40	1325	320	1303	68
																2195	991	1861	96	1603	76	1552	192
																2225	4248	2021	384	1680	1471	1731	2483
																3108	58	3096	15	1946	25	1918	148
																						1990	35
																						2141	1183
																						3101	59

Tableau A9 : Fréquences de vibration et intensités des formes protonées les plus stables ((HC) C_n - $_1S$)⁺ (n=1-8)

(HCS) ⁺				((HC)CS) ⁺				((HC)C ₂ S) ⁺				((HC)C ₃ S) ⁺			
Singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet	
freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I
1060	148	837	69	278	30	320	11	190	11	126	9	89	7	127	5
1102	34	954	38	414	72	389	28	469	4	191	16	302	0	349	0
4074	141	3074	57	542	15	601	25	481	2	302	27	314	0	349	0
				882	4	879	0	749	1	410	26	356	7	420	3
				1843	85	1757	117	777	21	478	0	394	2	420	3
				3344	221	3341	203	777	22	697	0	511	64	613	0
								1678	156	326	61	614	3	669	27
								208	751	1997	65	891	5	670	28
								3391	127	3300	154	1280	7	1265	2
												1892	105	1866	56
												2076	199	1970	326
												3387	220	3384	199
((HC)C ₄ S) ⁺				((HC)C ₅ S) ⁺				((HC)C ₆ S) ⁺				((HC)C ₇ S) ⁺			
Singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet	
freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I
86	4	66	5	45	3	67	2	49	2	55	2	40	2	43	1
241	1	140	0	167	0	183	1	101	0	58	1	93	2	119	0
241	1	206	0	178	2	183	1	136	0	147	0	108	0	119	0
430	0	238	0	283	1	296	0	225	9	168	2	212	2	226	3
430	0	300	4	309	2	296	0	271	7	276	2	228	3	228	3
507	11	359	27	345	1	366	3	311	0	291	3	334	1	364	0
507	11	419	37	390	3	366	3	364	0	339	0	345	0	365	0
540	0	438	7	475	1	474	0	427	1	414	0	387	0	386	0
762	25	523	2	491	0	516	3	459	0	423	1	397	0	399	0
762	25	811	9	570	57	516	3	459	0	436	0	422	4	404	0
1105	43	1035	0	601	8	690	27	617	10	505	49	446	0	470	1
1726	510	1581	37	855	8	690	27	620	9	521	6	501	0	472	1
2161	38	1878	46	955	14	950	12	745	26	651	8	542	0	541	3
2268	2151	2013	181	1458	85	1448	70	746	26	800	11	604	52	541	3
3413	159	3389	262	1902	105	1862	2	857	39	833	4	621	12	697	29
				2043	77	1965	371	1291	112	1260	33	771	19	697	29
				2129	713	2077	598	1750	722	1670	48	825	13	769	19
				3408	236	3407	217	2115	1208	1887	88	1162	39	1157	39
								2228	3500	1985	4	1549	178	541	127
								2261	261	2010	485	1909	340	1842	119
								3424	191	3406	280	1962	237	1911	684
												2117	214	2091	167
												2178	1271	2125	1122
												3422	263	3421	246

Tableau A10 : Fréquences de vibration et intensités des cumulènes monosoufrés C_nS (n=1-8)

CS				C ₂ S				C ₃ S				C ₄ S			
singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet	
freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I
1300 (1275)	86	1123	2	202	18	265	7	159	3	190	0	114	9	126	5
				340	0	265	7	159	3	190	0	130	2	126	5
				851	15	(269)		459	0	191	0	267	6	310	6
				1742	51	859	14	459	0	447	2	303	1	310	6
						(863)		739	14	716	5	384	0	408	0
						1722	42	(726)		1574	151	517	0	408	0
						(1708)		1567	67	1978	94	609	7	611	7
								(1533)				1225	4	1222	4
								2145	1529			1815	548	1810	537
								(2048)				2132	49	(1747)	
														2117	30
C ₅ S				C ₆ S				C ₇ S				C ₈ S			
singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet		singlet		triplet	
freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I	freq	I
75	2	46	1	67	4	69	2	30	0	45	9	43	2	44	1
75	2	80	2	68	1	69	2	30	0	55	1	43	1	44	1
211	5	152	1	164	7	175	6	118	7	86	12	114	4	119	4
211	5	191	36	187	4	175	6	118	7	114	0	120	3	119	4
411	1	217	6	290	0	307	0	232	0	153	3	201	3	216	2
411	1	344	0	294	1	307	0	232	0	191	1	223	0	216	2
495	5	388	1	350	0	342	0	308	4	269	0	321	2	343	2
495	5	480	3	432	0	342	0	308	4	322	1	345	0	343	2
543	6	526	4	450	0	476	0	431	3	370	1	370	1	389	2
1090	79	1020	0	475	4	476	0	449	1	391	2	389	2	401	0
1655	618	1515	288	589	0	476	4	449	1	423	3	411	0	401	0
2087	0	1834	12	938	29	938	32	615	6	455	0	461	0	468	0
2239	3996	1910	72	1411	260	1409	278	615	6	591	0	478	0	468	0
(2125)				(1346)		1837	8	855	90	821	15	533	0	527	0
				1847	0	2090	1515	1284	270	1231	178	605	0	527	0
				2093	1543	2132	30	1712	141	1594	52	765	46	765	51
				(1948)				2010	2895	1641	142	1145	156	1144	171
				2145	146			2211	5575	1931	683	1519	42	1516	28
								2232	584	2036	63	1850	1059	1843	1148
												2061	1	2040	14
												2096	0	2096	1
												2173	3048	2169	2663