

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix-Travail-Patrie

\*\*\*\*\*

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTE DE SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET DE FORMATION

DOCTORALE EN SCIENCES

TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES

\*\*\*\*\*

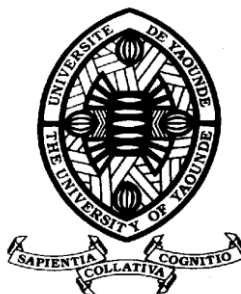
UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION

DOCTORALE PHYSIQUE ET

APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace – Work – Fatherland

\*\*\*\*\*

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

\*\*\*\*\*

FACULTY OF SCIENCES  
POSTGRADUATE SCHOOL OF  
SCIENCE, TECHNOLOGY &  
GEOSCIENCES

\*\*\*\*\*

RESEARCH AND POSTGRADUATE  
TRAINING UNIT FOR PHYSICS AND  
APPLICATIONS

\*\*\*\*\*

DEPARTMENT OF PHYSICS

**LABORATOIRE DE MÉCANIQUE, MATÉRIAUX ET STRUCTURES**

**LABORATORY OF MECHANICS, MATERIALS AND STRUCTURES**

**Etude *Ab-initio* des propriétés structurales, électroniques,  
optiques non linéaires et thermodynamiques des dérivés  
du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène (BEDT-TTF)**

*Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du Doctorat/Ph.D en Physique*

Option : Sciences des Matériaux

Par

**OLINGA MBALA Gaspard Freidy**

Matricule: 07W776

Master en Physique

Sous la direction de :

**NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**

Professeur

Université de Yaoundé I

Année 2022





DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE  
DEPARTMENT OF PHYSICS

ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THÈSE DE  
DOCTORAT/PhD

Nous soussignés, Professeur **OWONO OWONO Luc Calvin** et Professeur **HONA Jacques**, respectivement Président et Examineur du jury de la Thèse de Doctorat/PhD de Monsieur **OLINGA MBALA Gaspard Freidy**, Matricule **07W776**, préparée sous la supervision du Professeur **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu** intitulée : « **Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques, optiques non linéaires et thermodynamiques des dérivés du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène (BEDT-TTF)** », soutenue le **Vendredi, 08 Juillet 2022**, en vue de l'obtention du grade de Docteur/PhD en Physique, Spécialité **Mécanique, Matériaux et Structures**, Option **Sciences des Matériaux**, attestons que toutes les corrections demandées par le jury de soutenance ont été effectuées.

En foi de quoi, la présente attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le **20 JUL 2022**

Examineur

Pr HONA Jacques

Le Président du jury

Pr OWONO OWONO Luc Calvin



Visa du Chef de Département de Physique

Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu

## DÉDICACE

À

- *Mes parents ADOUMENA OLINGA Nestor et NGONO Madeleine.*
- *Mon épouse DJOSSI GANTHOUHOU Florette Agnès*
- *Mes enfants Grâce Nancy OLINGA DJOGYE, Lindsay  
Julienne ESSOLA et Ewrad Johanna OLINGA  
WEKAM*
- *Mon oncle S.M Sir ATEBA NDOUMOU Alphonse*
- *MBAZOA Hélène*
- *Mes frères et sœurs*
- *Toute la famille Ba'aba*
- *Toute la famille NNANGA-KODO*
- *Toute la famille Mvog essono-ebe*
- *Mes feus grands parents ATEMENGUE DAMIEN,  
OLINGA Gaspard, ESSOLA Julienne et NGAMBA  
Josépha.*

## REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont d'abord au Dieu tout-puissant qui m'a donné l'inspiration et la sagesse nécessaires pour rédiger cette thèse.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Mécanique, Matériaux et Structures du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I.

Je voudrais aussi exprimer ma profonde gratitude et ma sympathie à mon Directeur de thèse, le Professeur **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**, Chef de Département de Physique à la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I, pour l'encadrement depuis mon cycle de Master. Ma profonde reconnaissance pour les encouragements, le soutien et l'aide qu'il m'a apportés tout au long de ces travaux de thèse. Son expérience, ses encouragements et ses conseils ont été décisifs dans le développement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

A tous **les membres du jury**, pour leur disponibilité et pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Au **Pr OWONO OWONO Luc Calvin**, pour ses riches enseignements à l'Ecole Normale Supérieure, ses encouragements et ses nombreux conseils.

Au **Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**, pour ses riches enseignements depuis le cycle de Licence jusqu'en Doctorat, ses encouragements et ses nombreux conseils.

Au **Pr ESSIMBI ZOBO Bernard**, pour ses riches enseignements depuis le cycle de Licence, ses encouragements et ses nombreux conseils.

Au **Pr ZEKENG Serge**, pour ses riches enseignements depuis le cycle de Licence jusqu'en Doctorat, sa rigueur et hardiesse au travail, et ses nombreux conseils.

Au **Pr HONA Jacques**, pour sa contribution et ses observations pertinentes à l'amélioration de la qualité de ce manuscrit.

Au **Pr TCHANGNWA NYA Fridolin**, pour ses critiques constructives à l'enrichissement du document final.

Ma profonde gratitude au **Dr OTTOU ABE Martin Thierry**, Chargé de Cours à l'université de Yaoundé I pour sa contribution directe à ce projet et ses observations pertinentes, qui m'ont beaucoup encouragé pour la bonne réalisation de ce travail et qui s'est chargé de la délicate tâche de correction de mon manuscrit.

Je remercie également le **Pr EJUH GEH Wilson**, Maître de conférences à l'Université de DSCHANG, pour le code de simulation Gaussian 09W qu'il a mis à ma

disposition et, utilisé tout au long de cette thèse. Qu'il trouve en ces mots une profonde reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du jury, pour leur disponibilité et pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse.

J'exprime également ma profonde gratitude à tous les enseignants du Département de Physique de l'université Yaoundé I, pour les enseignements pertinents dont j'ai pu bénéficier. Je pense tout particulièrement au **Pr NJANDJOCK NOUCK Philippe, Pr BEN-BOLIE Germain, Pr KOFANE Timoléon Crépin, Pr WOAFO Paul, Pr TCHAWOUA Clément, Pr PEMHA Elkana, Pr WAKATA Annie, Pr ENYEGUE A NYAM Françoise, Dr FOUEDJO David, Dr NDOP Joseph, Dr EDONGUE Hervais.**

Je remercie également des aînés et camarades du laboratoire de sciences des matériaux : **Dr TEYOU NGOUPO Ariel, Dr TADJOUTEU ASSATSE Yannick, Dr YOSSA KAMSI Richard, Dr KEYAMPI WATIO Martial, Dr NJEUMEN Christian Aimé, Dr FANKAM FANKAM Jean Baptiste, ABOMO Xavier** pour leur accueil, leurs conseils, leur sympathie, et pour l'esprit de convivialité qui règne au laboratoire. Trouvez ici l'expression de ma gratitude.

Mes remerciements et ma profonde reconnaissance à **ma famille** et très particulièrement à :

Mon épouse **DJOSSI Florette Agnès** pour son soutien et son encouragement.

Mon oncle **Sa Majesté Sir Alphonse ATEBA NDOUMOU**, qui m'a toujours encouragé et soutenu tout au long de mes études secondaire et supérieur et qui a toujours su trouver les mots justes pour me motiver dans les moments difficiles. Un grand merci pour tous les conseils et pour toute l'assistance inconditionnelle et sans faille qu'il m'a apportés tout au long de la réalisation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Ma belle-famille notamment **M. GANTCHOUHOU Paul et son épouse Mme WEKAM Angeline, Mme DJOGYE Marie, Mme MAKOUGOUM Beatrice** pour l'appui multiforme.

Mes frères et sœurs **ATANGANA Séraphine, AMVOUNA Claire Bibiane, MBAZOA Helene Suzanne, EDZIMBI Serge Aimé, MBIDA Jeanne Rosine, BESSOMO Marie Laure, NGONO ADOUMENA Solange, ADOUMENA Clarisse et EBOGO Alex William**, pour leur soutien et leur aide multiformes.

Mes cousins et cousines **NDZANA Marcien Achille, BOLO Anastasie, NTSAMA Georgette, MEYANGA Bertrand, FOU DA JACQUES, ATEMENGUE Damien Claude, VOURI Dieudonné** pour leur soutien.

Mes neveux et nièces **MAYANG Hubert Christian, ADOUMENA FLAVIEN, ESSOLA SANDRA, TANA Rolande, NDOUGOU Marie Christelle, MBARGA Etienne.**

Ma fille mademoiselle **KEMLOH Lindsay** et maman **ANANFACK NZUAFON Florence.**

Mes amis : **Dr CHEIK NJIFON Ibrahim, le Magistrat TAMA VITAL Charly NKECK Joël Edouard, BAKWO Christian, NTIECHE Zounedou, ANDJEMBE NLATE Edmond,** qui ont maintes fois fait preuve d'un dévouement amical, providentiel, opportun et sincère.

Je ne saurais oublier mes parents, pour leur aide si précieuse, leurs conseils avisés, leur patience sans failles et leur indispensable soutien tout au long de mes études **ADOUMENA OLINGA Nestor** et **NGONO Madeleine.**

Je dis également merci à tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce travail de thèse.

## RESUME

Ces dernières années, la conception de matériaux optiquement non linéaire (NLO) à hautes performances est devenue un sujet intéressant. Les matériaux moléculaires dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) sont connus depuis les années 1970. La découverte du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) en 1980 a accéléré les recherches sur cette catégorie de matériaux. Actuellement, ils suscitent toujours un grand intérêt du fait de leurs propriétés physiques originales et de leurs applications dans des dispositifs électroniques et optoélectroniques ou bien dans celui des biocapteurs. Dans ce manuscrit, nous montrons qu'il a été possible à l'aide du dopage, d'améliorer la conductivité, de déterminer les propriétés électroniques, optoélectroniques, optiques non linéaires et thermodynamiques des molécules dopées et non dopées du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène. Différentes méthodes *Ab-initio* (RHF et DFT) ont été utilisées, avec des fonctionnelles convenablement choisies, ainsi qu'une base orbitale appropriée. L'analyse détaillée de leurs structures a permis de déterminer leurs différentes propriétés. Ces molécules proposées présentent de bonnes propriétés d'optiques non linéaires et peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques dans le domaine des dispositifs optoélectroniques et NLO.

**Mots clés :** BEDT-TTF, conductivité, propriétés d'optiques non linéaire, propriétés électroniques, dopage, hyperpolarisabilité, calculs *ab-initio*.

## ABSTRACT

In recent years, designing high performance NLO materials is an interesting topic in nonlinear optics. Tetrathiafulvalene (TTF) based conductors have been known since 1970s. The discovery of bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) in 1980 accelerated research for this type of material. They are currently attracting interest due to their novel physical properties and their application in the fields of electronics and optoelectronics devices or biosensors. In this manuscript, we show that we have been able to improve the conductivity, electronic, optoelectronic, nonlinear optics and thermal properties of doped and undoped bis (ethylenedithio) tetrathiafulvalene and some of its derivatives by using *Ab-initio* and Density Functional theory. By presenting a detailed analysis of their electronic structures, we have investigated their different properties. According to the hyperpolarizability values, the proposed materials have very good optoelectronic and nonlinear optical properties. Energies gap,  $E_g$  show that the molecules may have semi-conductors properties and hence have applications in the field of optoelectronic devices.

**Keywords:** BEDT-TTF, conductivity, hyperpolarizability; nonlinear optical properties; electronic properties, doping, *ab-initio* calculations.



# TABLE DES MATIERES

DÉDICACE.....	I
REMERCIEMENTS.....	II
RESUME.....	V
ABSTRACT .....	VI
TABLE DES MATIERES .....	VII
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES TABLEAUX .....	IX
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	XI
INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE I : .....	5
REVUE DE LA LITTERATURE.....	5
1.1. Généralités sur l'électronique organique.....	6
1.1.1. Historique .....	6
1.1.2. Contexte.....	8
1.1.3. Les semi-conducteurs organiques .....	9
1.1.3.2. Dopage .....	9
1.1.3.3. Intérêt .....	10
1.1.3.4. Applications.....	10
1.2. Généralités sur les BEDT-TTF .....	12
1.2.1. Historique .....	12
1.2.2. Molécules de BEDT-TTF : état de l'art .....	13
1.2.3. Propriétés des sels de BEDT-TTF .....	17
1.2.3.1. Les propriétés de conduction.....	17
1.2.3.2. Les propriétés magnétiques.....	17
1.3. Généralité sur les propriétés d'optique non linéaires, optoélectroniques et électroniques.....	18
1.3.1. Les propriétés d'optiques non linéaires .....	18
1.3.2. Propriétés optoélectroniques.....	19
1.3.3. Propriétés électroniques .....	21
1.3.3.1. Descripteurs de la réactivité globale .....	22
1.4. Motivation du choix du sujet.....	23
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.....	25

<b>2.2. Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger</b> .....	<b>26</b>
2.2.1. Equation de Schrödinger .....	26
2.2.1.1. Problème à $N$ – corps d'un système moléculaire. ....	27
2.2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer .....	28
2.2.1.3 La méthode Hartree-Fock.....	28
2.2.1.3.1 Approximation Hartree .....	28
2.2.1.3.2 Approximation Hartree-Fock.....	29
2.2.1.3.3 Méthode post-Hartree-Fock .....	30
<b>2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité</b> .....	<b>31</b>
2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	32
2.3.2 Approche Kohn-Sham (KS).....	32
2.3.3 Energie d'échange-corrélation .....	34
2.3.4 Approximation de densité locale (LDA) .....	34
<b>2.3.5 Approximation du gradient généralisé (GGA)</b> .....	<b>35</b>
<b>2.3.6 Les fonctionnelles hybrides</b> .....	<b>36</b>
2.3.6.1 La fonctionnelle B3LYP .....	36
2.3.6.2 La fonctionnelle wB97XD .....	37
<b>2.4. Les fonctions de base</b> .....	<b>37</b>
<b>2.5. Méthode de distribution de charge</b> .....	<b>38</b>
2.5.1 Méthode de Mulliken.....	38
2.5.2. Analyse NBO (Natural Bond Orbital) .....	39
2.3.6. La procédure de calcul dans la DFT .....	40
<b>2.7. Présentation du code Gaussian 09W et GaussView 06</b> .....	<b>40</b>
2.7.1. Gaussian 09 W .....	40
2.7.2. GaussView .....	43
<b>CHAPITRE III :</b> .....	<b>45</b>
<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b> .....	<b>45</b>
<b>3.1. Détails de calculs</b> .....	<b>46</b>
<b>3.2. Résultats et Discussions</b> .....	<b>46</b>
<b>3.2.1. Propriétés structurales</b> .....	<b>46</b>
3.2.1.1. Géométries optimisées .....	46
3.2.1.3. Paramètres géométriques des molécules dopées .....	52
3.2.1.4. Analyses vibrationnelles des molécules étudiées .....	62

3.2.2. Propriétés électroniques .....	68
3.1.1.1. Description des charges atomiques .....	68
3.1.1.2. Orbitale moléculaire de frontière (FMO) .....	84
3.2.3. Propriétés d'optique non linéaire.....	95
3.2.1. Propriétés optoélectroniques.....	101
3.3. Etude de la réactivité et de la solubilité des molécules dopées et non dopée .....	102
3.3.1. Descripteurs de la réactivité globale .....	102
3.3.1.2. Potentiel chimique ( $\mu$ ) .....	105
3.3.1.3. Dureté chimique ( $\eta$ ) .....	105
3.3.1.4. Indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) .....	105
3.2.5. Propriétés thermodynamiques.....	106
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	111
REFERENCES .....	114
PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES ISSUES DE LA THESE.....	126
ANNEXES.....	128

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1 :</b> a) Molécule d'anthracène    b) Structure d'Alq3    c) Molécule de C <sub>60</sub> .....	8
<b>Figure 1.2:</b> Application de l'électronique organique, télévision OLED 3D commercialisée (LG) .....	11
<b>Figure 1.3:</b> Application de l'électronique organique, (a) cellule solaire polymère flexible et (b) cellule solaire organique semi-transparente .....	11
<b>Figure 1.4:</b> Application de l'électronique organique, écran OLED flexible utilisant des transistors organiques (sony) .....	12
<b>Figure 1.5 :</b> Les molécules TTF et leurs dérivés .....	13
<b>Figure 1.6 :</b> La molécule de BEDT-TTF ou ET .....	14
<b>Figure 1.7 :</b> Types d'empilements moléculaires de BEDT-TTF .....	15
<b>Figure 1.8 :</b> Diagramme de phase de la molécule de k-(BEDT-TTF) <sub>2</sub> X en fonction de la pression(P) et la température (T) .....	16
<b>Figure 2.1:</b> Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité .....	41
<b>Figure 3.1</b> Structure moléculaire optimisée du BEDT-TTF obtenue avec B3LYP/cc-pVDZ .....	47
<b>Figure 3.2</b> Représentation des structures stables des molécules dopées .....	48
<b>Figure 3.3 :</b> Spectres vibrationnels IR (violet) et Raman (bleu) de la molécule non dopée de BEDT-TTF. ....	63
<b>Figure 3.4 :</b> Spectres vibrationnels IR (violet) et Raman (bleu) de la molécule dopée de B2-ET. ....	65
<b>Figure 3.5 :</b> Spectres vibrationnels IR (violet) et Raman (bleu) de la molécule dopée de Br4ET. ....	66
<b>Figure 3.6 :</b> Spectres vibrationnels IR (violet) et Raman (bleu) de la molécule dopée de AMET. ....	67
<b>Figure 3.5:</b> Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de BEDT-TTF en phase gazeuse. ....	84
<b>Figure 3.6 :</b> Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de Br4ET en phase gazeuse. ....	84
<b>Figure 3.7:</b> Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de B2-ET en phase gazeuse. ....	85

<b>Figure 3.8:</b> Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de AMET en phase gazeuse.	85
<b>Figure 3.9 :</b> Spectre de densité totale d'état de la molécule de BEDT-TTF obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.	87
<b>Figure 3.10 :</b> Spectre de densité totale d'état de la molécule de Br4ET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.	88
<b>Figure 3.11 :</b> Spectre de densité totale d'état de la molécule de B2-ET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.	89
<b>Figure 3.12:</b> Spectre de densité totale d'état de la molécule d'AMET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.	90
<b>Figure 3.13:</b> Variation de l'énergie HOMO-LUMO en fonction des méthodes avec la base cc-pVDZ	91
<b>Figure 3.16 :</b> Potentiel électrostatique moléculaire du BEDT-TTF	92
<b>Figure 3.17 :</b> Potentiel électrostatique moléculaire du Br4ET	92
<b>Figure 3.18 :</b> Potentiel électrostatique moléculaire du B2-ET	93
<b>Figure 3.19 :</b> Potentiel électrostatique moléculaire de AMET	93
<b>Figure 3.20:</b> Courbe de l'évolution de l'hyperpolarisabilité des molécules étudiées en utilisant les méthodes RHF, wB97XD et B3LYP avec la base cc-pVDZ.	99
<b>Figure 3.21:</b> Courbe de l'électronégativité des molécules en fonction des méthodes	
<b>Figure 3.22:</b> Courbe de l'indice d'électrophilicité des molécules en fonction des méthodes	
<b>Figure 3.23 :</b> Courbes de corrélation de l'enthalpie standard $H_m^0$ , de l'énergie libre de Gibbs standard $G_m^0$ , l'entropie standard $S_m^0$ et la capacité thermique molaire à pression constante $C_p^0$ avec les températures : molécule dopée au brome (100-1000K).	107
<b>Figure 3.24 :</b> Courbes de corrélation de l'enthalpie standard $H_m^0$ , de l'énergie libre de Gibbs standard $G_m^0$ , l'entropie standard $S_m^0$ et la capacité thermique molaire à pression constante $C_p^0$ avec les températures : molécule dopée au bore (100-1000K).	108
<b>Figure 3.25 :</b> Courbes de corrélation de l'enthalpie standard $H_m^0$ , de l'énergie libre de Gibbs standard $G_m^0$ , l'entropie standard $S_m^0$ et la capacité thermique molaire à pression constante $C_p^0$ avec les températures : molécule AMET (100-1000K).	109

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.1</b> : valeurs des susceptibilités magnétiques à 300k obtenues sur les sels de BEDT-TTF ou ET .....	17
<b>Tableau 3.1</b> : Distances interatomiques de la molécule de BEDT-TTF obtenue en phase gazeuse en utilisant cc-pVDZ. ....	49
<b>Tableau 3.2</b> : Angles de valences de la molécule de BEDT-TTF obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ .....	50
<b>Tableau 3.3</b> : Distances interatomiques de la molécule du tetrabromo-Bis(éthylènedithio) tetrathiafulvalène (Br4ET) obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ. ....	53
<b>Tableau 3.4</b> : Distances interatomiques de la molécule du B2-ET obtenue en phase gazeuse en utilisant cc-pVDZ. ....	54
<b>Tableau 3.5</b> : Distances interatomiques de la molécule d'AMET obtenue en phase gazeuse en utilisant cc-pVDZ. ....	55
<b>Tableau 3.6</b> : Angles de valences de la molécule Br4ET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ .....	57
<b>Tableau 3.7</b> : Angles de valences de la molécule de B2-ET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ .....	58
<b>Tableau 3.8</b> : Angles de valences de la molécule de AMET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ .....	60
<b>Tableau 3.9</b> : Fréquences vibrationnelles et descriptions de quelques modes de vibration de la molécule non dopée (BEDT-TTF). ....	64
<b>Tableau 3.10</b> Les charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de BEDT-TTF ...	68
<b>Tableau 3.11</b> Les charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de Br4ET .....	69
<b>Tableau 3.12</b> Les charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de B2-ET .....	70
<b>Tableau 3.13</b> Les charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de AMET .....	71
<b>Tableau 3.14</b> Analyse NBO de la molécule BEDT-TTF, Energie de perturbation de deuxième ordre des plus importantes interactions. ....	72
<b>Tableau 3.15</b> Analyse NBO de la molécule Br4ET, Energie de perturbation de deuxième ordre des plus importantes interactions. ....	74

<b>Tableau 3.16</b> Analyse NBO de la molécule B2-ET, Energie de perturbation de deuxième ordre des plus importantes interactions.....	77
<b>Tableau 3.17</b> Analyse NBO de la molécule AMET, Energie de perturbation de deuxième ordre des plus importantes interactions.....	78
<b>Tableau 3.18</b> : Valeurs de $\mu_{DM}$ , $\langle\alpha\rangle$ , $\Delta\alpha$ , $\beta$ , de la molécule de BEDT-TTF obtenues en phases gazeuse et aqueuse en utilisant la base cc-pVDZ.....	96
<b>Tableau 3.19:</b> Valeurs de $\mu_{DM}$ , $\langle\alpha\rangle$ , $\Delta\alpha$ , $\beta$ , de la molécule de Br4ET obtenues en phase gazeuse et aqueuse en utilisant la base cc-pVDZ.....	96
<b>Tableau 3.20:</b> Valeurs de $\mu_{DM}$ , $\langle\alpha\rangle$ , $\Delta\alpha$ , $\beta$ , de la molécule de B2-ET obtenues en phases gazeuse et aqueuse en utilisant la base cc-pVDZ.....	97
<b>Tableau 3.21:</b> Valeurs de $\mu_{DM}$ , $\langle\alpha\rangle$ , $\Delta\alpha$ , $\beta$ , de la molécule de AMET obtenues en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.....	98
<b>Tableau 3.22:</b> Le champ moyen (E), la densité de polarisation (P), la susceptibilité électrique ( $\chi_e$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ), l'indice de réfraction ( $n_r$ ) et le déplacement électrique (D) de la molécule TBET obtenue en utilisant la base cc-pVDZ.....	100
<b>Tableau 3.23:</b> Le champ moyen (E), la densité de polarisation (P), la susceptibilité électrique ( $\chi_e$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ), l'indice de réfraction ( $n_r$ ) et le déplacement électrique (D) de la molécule B2-ET obtenue en utilisant la base cc-pVDZ.....	101
<b>Tableau 3.24:</b> Le champ moyen (E), la densité de polarisation (P), la susceptibilité électrique ( $\chi_e$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ), l'indice de réfraction ( $n_r$ ) et le déplacement électrique (D) de la molécule AMET obtenue en utilisant la base cc-pVDZ.....	101
<b>Tableau 3.25:</b> Paramètres de descripteurs de réactivités globale tels que IP, EA, $\mu$ , $\chi$ , $\eta$ , $\omega$ , des molécules dopées et non en phase gazeuse et aqueuse obtenues en utilisant la RHF, wB97XD et B3LYP avec la base cc-pVDZ.....	102
<b>Tableau 3.26</b> : Enthalpie standard $H_m^0$ (Hartree), énergie libre de Gibbs standard $G_m^0$ (Hartree), entropie standard $S_m^0$ (J/mol.K) et capacité thermique molaire à pression constante $C_p^0$ (J/mol.K) des molécules dopées à des températures comprises entre 100 et 1000K.....	105

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

<b>A</b>	: Accepteur
<b>AMET</b>	: AminoMethyl-Ethylene
<b>BC</b>	: Bande de conduction
<b>BEDT-TTF</b>	: Bis (ethylenedithio) tétrathiafulvalène
<b>B3LYP</b>	: Becke, 3-parameter, Lee-Yan-Parr
<b>BP</b>	: Becke-Perdew
<b>BV</b>	: Bande de valence
<b>CC-pVDZ</b>	: Corrélacion consistant-polarized Valence Double-Zeta
<b>D</b>	: Donneur
<b>D-A</b>	: Système Donneur-Accepteur
<b>DFT</b>	: Théorie de la fonctionnelle de la densité ( <i>Density Functional Theory</i> )
<b>EA</b>	: Affinité électronique ( <i>Electron Affinity</i> )
<b>E<sub>g</sub></b>	: Gap/ Energie interdite
<b>FET</b>	: Transistor à effet de champ ( <i>Field-Effect Transistor</i> )
<b>GGA</b>	: Approximation du gradient généralisée ( <i>Generalized Gradient Approximation</i> )
<b>GTO</b>	: Orbitales de types Gaussiennes ( <i>Gaussian Type Orbital</i> )
<b>HF</b>	: Hartree-Fock
<b>HOMO</b>	: Orbitale moléculaire occupée la plus haute ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )
<b>I</b>	: Isolant
<b>IP</b>	: Energie d'ionisation ( <i>Ionization Potential</i> )
<b>IR</b>	: Infra-rouge
<b>LDA</b>	: Approximation de densité locale ( <i>Local Density Approximation</i> )
<b>LR</b>	: Long-Range
<b>LSDA</b>	: Local Spin Density Approximation
<b>LUMO</b>	: Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
<b>NAO</b>	: Orbitales Naturelles Atomiques ( <i>Natural Atomic Orbital</i> )
<b>NBO</b>	: Liaison des Orbitales Naturelles ( <i>Natural Bond Orbital</i> )
<b>NLO</b>	: Optiques non linéaire ( <i>Non Linear Optic</i> )
<b>OA</b>	: Orbitale Atomique
<b>OM</b>	: Orbitale moléculaire
<b>OFET</b>	: Transistor organique à effet de champ ( <i>Organic Field Effect Transistor</i> )



<b>OLED</b>	: Diode electroluminescence organique ( <i>Organic Light Emitting Diode</i> )
<b>OPV</b>	: Photovoltaïque organique ( <i>Organic Photovoltaic</i> )
<b>PCM</b>	: Polarizable Continuum Model
<b>PME</b>	: Petite et Moyenne Entreprise
<b>PF</b>	: Point de Fusion
<b>RHF</b>	: Restricted Hartree-Fock
<b>SCRf</b>	: Self Consistent Reaction Field
<b>STO</b>	: Slater Type Orbital
<b>TCNQ</b>	: Tétracyanoquinodiméthane
<b>TMTSF</b>	: Tétraméthyltétrasélénofulvalène
<b>TMTTF</b>	: Tétraméthyltétrathiofulvalène
<b>TSF</b>	: Tétrasélénofulvalène
<b>TTF</b>	: Tétrathiafulvalène
<b>ZPE</b>	: Zero Point Energy

# INTRODUCTION GENERALE

Le développement des composants électroniques miniaturisés, à partir des matériaux organiques pi-conjugués est devenu un enjeu technologique capital et important, pour l'électronique organique ou plastique de nos jours [1-3]. Eu égard à leurs propriétés semi-conductrices, électroniques et optiques non linéaires attrayantes, ces molécules organiques pi-conjugués sont sollicités, dans la conception et la fabrication des composants optoélectroniques et électroniques à faibles coûts pour des applications pratiques en électronique flexible et en photonique [2,3]. Les progrès formidables, des techniques de simulations numériques, rendus possible par des ordinateurs de plus en plus performants, permettent aux physiciens d'exploiter convenablement la palette innombrable des composés moléculaires que nous offre la nature ; la mécanique quantique qui régit les comportements physiques à l'échelle moléculaire est ainsi implémentée via des logiciels de simulation à l'instar de Gaussian 09. L'apparition de ces matériaux organiques semi-conducteurs aux propriétés particulières, a donné naissance à de nouveaux champs d'applications: le développement des diodes électroluminescentes organiques (OLED, pour *Organic light emitting diode*) [4,5], celui, des transistors organiques à effet de champ à couches minces (OFET, pour *organic field effect transistor*) [6] et des cellules photovoltaïques [7]. Du fait de leur grande hyper- polarisabilité, ces molécules organiques pi-conjugués ont ouvert la voie au domaine de l'optique non linéaire (NLO) avec des applications dans les techniques de l'information, le stockage des données et de la télécommunication [8,9]. Les avantages des semi-conducteurs pi-conjugués résident dans leur grande flexibilité et à leur facilité de synthèse, un autre avantage est leur stabilité thermique et chimique. Les améliorations apportées aux technologies de traitement de ces molécules organiques, leur permettent de devenir des matières plastiques et peuvent finalement fournir des composés légers et flexibles dotés d'excellentes propriétés mécaniques [10]. Par ailleurs, ces matériaux présentent un avantage économique exceptionnel dans la mesure où leur synthèse et leur fabrication sont relativement peu coûteuses, ce qui est un critère important pour favoriser leurs utilisations dans divers domaines. En considérant, les nombreuses applications pratiques réalisables avec les systèmes polymères, de nombreux chercheurs ont concentré leurs efforts de recherche sur l'optimisation des propriétés électroniques et des hyperpolarisations moléculaires des oligo-acènes organiques, ainsi que sur la compréhension des facteurs qui affectent la conductivité et les non linéarités optiques [11-13]. Dans de tels systèmes, les liaisons pi-conjugués constituent la voie de distribution des charges électroniques, en créant un écart énergétique (gap) très étroit entre la bande de valence(BV) et la bande de conduction (BC).

L'électronique organique constitue un domaine de recherche très vaste, allant de la conception à la fabrication en passant par la synthèse. Nos travaux de thèse s'inscrivent donc dans ce très vaste cadre. Nous nous intéressons au développement des matériaux organiques semi-conducteurs non-linéaires, en s'appuyant sur les propriétés d'optiques non linéaires, optoélectroniques, électroniques et thermodynamiques. Ces matériaux ont la particularité d'avoir des groupements donneurs (D) et accepteurs (A) d'électrons liés par des systèmes pi-conjugué, responsables d'un éventuel transfert de charges.

Ce travail de thèse s'inscrit, dans une dynamique moderne de recherche basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettant ainsi de prédire les propriétés des nouvelles molécules et s'appuyant sur les travaux d'autres chercheurs au sein du laboratoire de Sciences des matériaux du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I. Précisément, sur les travaux du Pr *Geh Wilson Ejuh* qui portaient sur l'étude *ab initio* et DFT des propriétés physico-chimiques des molécules thérapeutiques de pyriméthamine et de sulfadoxine. Egalement, sur les travaux du Dr *Nouemo Samuel*, qui portaient d'une part, sur l'optimisation par dynamique moléculaire des propriétés structurales des clusters de carbone et de fer, et d'autre part, sur l'étude *Ab-initio* et DFT des propriétés électroniques et optoélectroniques des molécules de substances pharmaceutiques. Plus récemment encore, sur les travaux du Dr *Yossa Kamsi Richard Arnaud* qui portaient sur les simulations *Ab-initio* et DFT des propriétés structurales et électroniques des molécules de polymères et substances thérapeutiques, et du Dr *Tadjouteu Assatse Yannick* qui portaient sur les simulations atomistiques de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par des dérivés du biguanide et de l'uracile. Dans leurs travaux, ils ont, en utilisant les méthodes de simulations numériques *Ab-initio* (Hartree-Fock et DFT), montré que celles-ci pouvaient permettre de déterminer avec satisfaction, les propriétés des molécules thérapeutiques.

Compte tenu, de l'efficacité qu'offrent donc ces méthodes *Ab-initio* de recherche, nous les avons également utilisées afin de prédire les propriétés de nouveaux matériaux dérivés du Bis (ethylènedithio) tetrathiafulvalène (BEDT-TTF). Notre travail consiste donc à l'aide du dopage à améliorer la conductivité du BEDT-TTF et faire ressortir l'influence de la substitution des atomes de carbone et d'hydrogène par le bore et le brome respectivement sur les propriétés électroniques, optoélectroniques et d'optiques non linéaires de cette molécule de base. Et, suggérer son utilisation dans la conception des dispositifs électroniques.

Dans le présent travail de thèse structuré en trois chapitres, nous nous sommes basés sur le dopage pour améliorer la conductivité du bis (ethylènedithio) tetrafulvalène (BEDT-TTF), molécule de base. Cela, nous a permis de déterminer les propriétés structurales,

électroniques, thermodynamiques et d'optiques non linéaires des nouveaux systèmes. Et, trois types de molécules ont été proposés pour des applications NLO et optoélectroniques. Ce manuscrit s'articule de la manière suivante :

Dans le **chapitre I** nous ferons une revue de la littérature sur l'électronique organique et les molécules organiques semi-conductrices pi-conjuguées, nous ferons également une étude bibliographique sur les molécules à base de BEDT-TTF. Les notions de bases et la détermination des propriétés électroniques, optoélectroniques et optiques non linéaires seront également explicitées.

Le **chapitre II** sera consacré aux méthodes c'est-à-dire aux techniques de simulations et de calculs des structures électroniques utilisés pour l'obtention de nos différents résultats. Nous avons ainsi présenté les fondements théoriques de la méthode *ab-initio* qui régissent les calculs des structures électroniques utilisés dans ce travail. Nous avons également présenté, le code Gaussian 09W utilisé pour les simulations numériques, ainsi que le logiciel GaussView 06 utilisé pour la visualisation et l'analyse des fichiers de sortie de Gaussian.

Le **chapitre III** est dédié aux résultats et discussions. Ici, nous présenterons l'essentiel des propriétés structurales, électroniques, optoélectroniques, optiques non linéaires et thermodynamiques obtenues au cours de ce travail de recherche et les interprétations y afférentes.

**CHAPITRE I :  
REVUE DE LA LITTERATURE**

## Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présenterons brièvement quelques généralités sur l'électronique organique, et l'intérêt scientifique sans cesse croissant suscité depuis plusieurs décennies suite à la découverte en 1977 par les travaux d'Alan Heeger et ses collaborateurs de la possibilité de rendre semi-conducteur un polymère en le dopant [14]. Dès lors, ces molécules organiques sont devenues une alternative sérieuse à leurs homologues inorganiques à l'instar du silicium pour la fabrication des composants électroniques à faible coûts. Les propriétés électroniques attrayantes de ces matériaux organiques ont donné naissance à de nombreuses applications commerciales comme les dispositifs à base de transistors organiques (OFET) ou bien la diode électroluminescente organique (OLED), les écrans OLED et la cellule photovoltaïque organique (OPV) ont fait leur apparition dans le marché [15]. Puis nous passerons en revue les molécules de BEDT-TTF et les travaux d'autres chercheurs que l'on retrouve dans la littérature.

### 1.1. Généralités sur l'électronique organique

L'électronique organique (EO) est un champ de recherche pluridisciplinaire qui s'intéresse au développement de nouvelles technologies basées sur des matériaux organiques semi-conducteurs qui constituent le socle des dispositifs électroniques. Dans cette partie, nous retraçons l'évolution historique et le contexte ayant favorisé les recherches croissantes dans ce domaine prometteur qui l'électronique organique.

#### 1.1.1. Historique

L'électronique organique est un domaine de recherche qui a son histoire, c'est-à-dire qu'elle a un début et une évolution dans le temps et dans l'espace. Son histoire est aussi liée aux avancées et recherches effectuées en chimie organique.

Le tournant de la chimie organique a lieu en 1828, date à laquelle le chimiste allemand Friedrich Wöhler (1800-1882) réalise en laboratoire, la première synthèse d'une molécule organique à savoir l'**urée** (composé naturel jusque-là présent dans l'urine) à partir d'un composé minéral. Dès lors, la barrière entre chimie minérale et chimie organique vole en éclat et la théorie de la "force vitale" tombe en désuétude. Tout au long du XIX<sup>e</sup> siècle, les synthèses se multiplient (méthanol, éthanol, acide formique, aspirine, suppléments alimentaires etc.) et l'on montre à chaque fois qu'il n'y a aucune différence entre les

molécules synthétisées et les molécules produites par les êtres vivants (sources naturelles). Au XX<sup>e</sup> siècle, on en vient même à synthétiser des molécules qui n'existent pas dans la nature : ces molécules sont dites artificielles. Alors, la Chimie Organique est redéfinie, ce n'est plus seulement la chimie du vivant, mais c'est aussi la chimie du laboratoire. L'urée qui sera plus tard utilisée comme molécules de référence pour étudier les propriétés d'optique non linéaire des matériaux proposés [16-17].

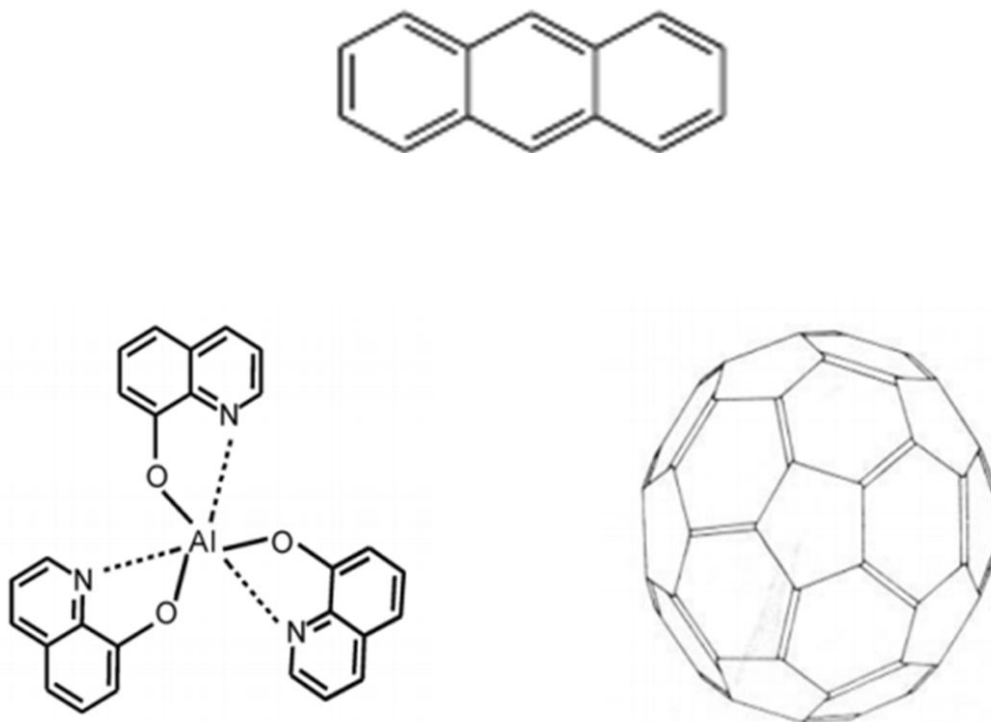
Au cours du XX<sup>e</sup> siècle, et au regard des propriétés remarquables et attrayantes des matériaux  $\pi$ -conjugués, Kearns et ses collaborateurs explorent des systèmes organiques laminés en 1958 pour des applications photovoltaïques [18]. Suivi en 1962, d'une analyse de la structure alternée des chaînes de polyènes dans les travaux de Pople et al [19]. En outre, en 1968 seront synthétisés des polyacétylènes linéaires [20]. Pope et ses collaborateurs décrivent les propriétés physiques de l'Anthracène (**Figure 1.1.a**) [21].

L'électronique organique a connu un essor remarquable et croissant depuis les années 1970. Mais, ce n'est finalement que la fabrication, vers la fin des années 1970, de matériaux organiques  $\pi$ -conjugués sous forme de films minces qui a permis l'essor de ces matériaux dits polymères conducteurs. C'est ainsi que des progrès décisifs ont eu lieu, tout d'abord suite à la synthèse du polyacétylène sous forme de film [22], puis ensuite grâce à la meilleure compréhension des propriétés de transport et de dopage de ces matériaux  $\pi$ -conjugués [23]. Cette possibilité pour un plastique après certaines modifications de devenir conducteur d'électricité impose inéluctablement que le polymère soit conjugué c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples, en plus d'être dopé. Deux articles que l'on peut considérer comme fondateurs de l'électronique organique : l'un en provenance de J.L Brédas [24], l'autre d'Alan .J Heeger [25], ont aussi joué un rôle essentiel en proposant des interprétations convaincantes et séduisantes. De même que dans les théories élaborées pour les semi-conducteurs inorganiques, les propriétés électroniques et optiques des solides organiques sont intimement liées ; elles proviennent d'interprétations basées sur la mécanique quantique, et les phénomènes macroscopiques sont conditionnés par ceux qui interviennent au niveau de la molécule et de son environnement, défauts et impuretés compris.

En outre, la thématique des « polymères conducteurs » s'est enrichie avec l'apparition des premiers vrais composants organiques, pour finalement donner naissance à l'« électronique et optoélectronique organiques ». En effet, l'insertion des matériaux  $\pi$ -conjugués dans différents composants a définitivement scellé leur place de matériau incontournable au développement de cette thématique. Les premiers composants organiques réellement apparus



sont les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), avec des articles pionniers en 1987 pour les « **petites molécules** » telles que le 8-tris-hydroxyquinoline-aluminium, appelé Alq3 (**Figure 1.1.b**), le fullerène C<sub>60</sub> (**Figure 1.1.c**) dont l'originalité est de présenter une répartition sphérique des électrons π [26], et en 1990 pour les polymères pi-conjugués : poly(paraphénylène)-vinylène [27]. La naissance du photovoltaïque organique a ensuite été stimulée par le succès des OLEDs : alors que l'usage de photodiodes de type Schottky avec comme matériau semi-conducteur un polymère π-conjugué s'est révélé décevant pour dissocier les paires électron-trou [28], dès 1992 une approche basée sur les systèmes polymères donneur-accepteur s'est révélée prometteuse pour générer et séparer les charges photo-induites [29]. Rapidement, il est apparu que le bon système était un composite obtenu par mélange du donneur avec l'accepteur, qui produisait finalement un système de type hétérojonctions de volume [30-31]: les rendements initiaux, autour de 3 % en 2000, atteignent maintenant près de 8 % (annonce Solarmer de 7,9 % début 2010) [32].



**Figure 1.1 :** a) Molécule d'anthracène b) Structure d'Alq3 c) Molécule de C<sub>60</sub>.

### 1.1.2. Contexte

D'après les chiffres de l'International Data Corporation, en 2017, 1,5 milliard de smartphones ont été vendus dans le monde. Dans cette même période l'humanité comptait 7,6 milliard d'habitants selon l'Organisation des Nations Unis (*United Nations world population*

*prospects*). Evidemment, ces deux chiffres nous permettent de mieux comprendre l'importance de l'électronique flexible, car à l'analyse de ces chiffres une personne sur cinq a acheté un smartphone. En prenant en considération le fait que les smartphones intègre déjà la technologie OLED, il devient clair que l'électronique organique occupe une place de choix dans notre société. L'enthousiasme que suscite cette nouvelle technologie a plusieurs fondements. Le coût important de production de l'électronique inorganique (à base de silicium), l'épuisement des matières premières, la prise de conscience collective de l'impact environnemental. L'électronique organique se présente comme une technologie alternative à l'inorganique. De nos jours, des écrans pliables sont fabriqués par Samsung et par Galaxy X. Cette flexibilité est utilisée dans le domaine de l'énergie, cela permet aux panneaux solaires et récupérateurs d'énergie de recouvrir n'importe quelle surface comme une maison ou une voiture. Dans l'imagerie médicale, certains photo-détecteurs à base de silicium sont remplacés par des matrices à base de semi-conducteurs organiques ce qui est accessible même à des PME.

### **1.1.3. Les semi-conducteurs organiques**

Un semi-conducteur organique par opposition au semi-conducteur inorganique tel que le silicium est un composé constitué du carbone, qui montre des propriétés de conductivités par des électrons et les trous avec présence d'une bande interdite. Ces matériaux sont à l'origine de l'électronique organique.

#### **1.1.3.1 Origine de la conductivité**

Dans un semi-conducteur organique, la conductivité est assurée par les porteurs de charges : les électrons et les trous. Généralement, les solides organiques sont des isolants (plastiques). Cependant les molécules organiques pi-conjuguées ou encore des polymères contenant des liens conjugués  $\pi$  peuvent faire circuler les électrons librement, ce qui permet la conduction d'électricité. Le dopage des matériaux organiques améliore leur conductivité.

#### **1.1.3.2. Dopage**

Comme les semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques peuvent être dopés, c'est-à-dire qu'on peut y produire des électrons en excès (dopage N) ou des trous (dopage P).

Le dopage implique l'inclusion ou la substitution d'un atome étranger dans le réseau principal du matériau de manière à induire de nouveaux états électroniques et de nouvelles transitions. Dans la littérature, il y a une explosion de publications sur le dopage des molécules organiques. Plusieurs études théoriques ont été menées afin de comprendre l'effet

de certains dopants à l'instar de : F, Cl, Zn, Cu, B, N et Si sur la structure et les propriétés électroniques des systèmes, c'est le cas dans les travaux de G.W. Ejuh et ses collaborateurs en 2017 [33], de C.C.Fonkem et al en 2019 [17] et enfin les travaux de C.D.D.Mveme et al en 2020 et 2021 [34-35].

### 1.1.3.3. Intérêt

Les semi-conducteurs organiques offrent plusieurs avantages à savoir :

- Légèreté : pratique pour la portabilité
- Flexibilité c'est-à-dire moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides.
- Facilité de fabrication et auto-assemblage : les semi-conducteurs sont le plus souvent faciles et économiques à fabriquer en laboratoire, le génie chimique peut mettre au point des molécules qui s'auto-assemblent. Ces méthodes de fabrication tranchent avec les processus onéreux et plus complexes des technologies inorganiques, par exemple chauffer à de très hautes températures.

### 1.1.3.4. Applications

Les semi-conducteurs organiques sont utilisés dans le domaine de l'optoélectronique pour le développement de :

- **Diodes électroluminescentes organiques (OLED)**

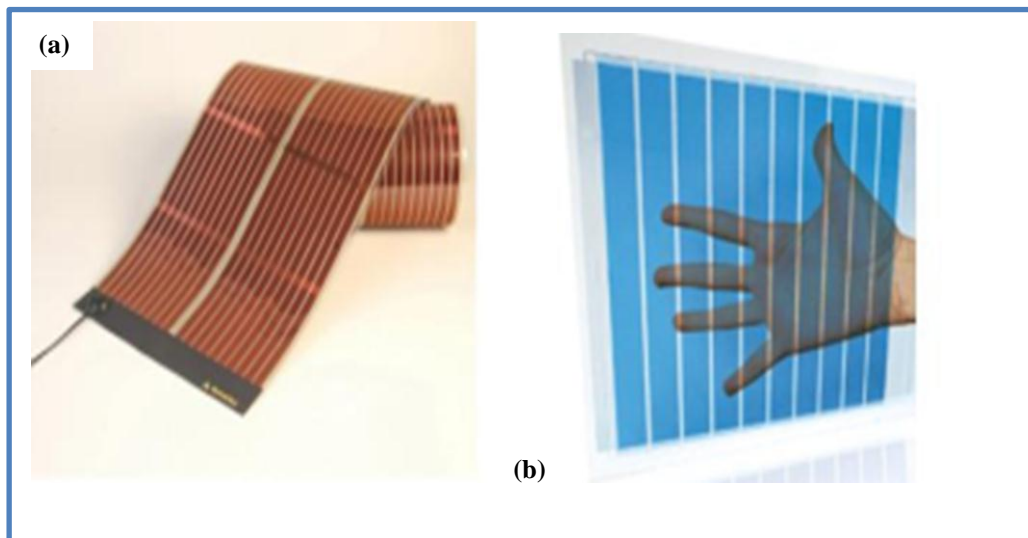
Cette technologie permet la fabrication des systèmes d'affichage concurrents des LCD (Liquid Crystal Display) actuels. Une OLED fonctionne sans rétroéclairage ce qui permet d'obtenir des niveaux de gris plus profonds et un meilleur contraste que les écrans LCD (**Figure 1.2**). De plus cette technologie permet la fabrication des dispositifs bon marché, ultra minces ou encore transparents à l'état éteint [36-37].



**Figure 1.2:** Application de l'électronique organique, télévision OLED 3D commercialisée (LG) [38].

➤ **Panneaux solaires**

Comme pour les OLEDs, les cellules photovoltaïques utilisent également les semi-conducteurs organiques à la place des semi-conducteurs inorganiques conventionnels. Ces cellules offrent plusieurs avantages à l'instar de la flexibilité, la semi-transparente (**Figure 1.3**) et un coût moins onéreux [15].



**Figure 1.3:** Application de l'électronique organique, (a) cellule solaire polymère flexible et (b) cellule solaire organique semi-transparente [38].

➤ **Transistors à effet de champ ou FET**

La troisième technologie principale utilisant des semi-conducteurs organiques développée pour fabriquer des appareils électroniques bon marché, flexible (**figure 1.4**) et biodégradable est celle des transistors organiques à effet de champ (OFET) [39].



**Figure 1.4:** Application de l'électronique organique, écran OLED flexible utilisant des transistors organiques (sony) [38].

## 1.2. Généralités sur les BEDT-TTF

### 1.2.1. Historique

C'est en 1973, que fut découvert le premier composé organique appelé le tetrathiafulvalène tetracyanoquinone (TTF-TCNQ) [40], il présentait une conductivité élevée de  $(500 \text{ S.cm}^{-1})$  [40]. Cette découverte, va marquer le début d'une ère consacrée à la recherche sur ces conducteurs moléculaires, ainsi plusieurs conducteurs organiques seront étudiés et synthétisés. En 1979, Bechgaard et ses collaborateurs découvrirent la première génération de supraconducteurs organiques à base de tétraméthyltétrasélénafulvalène (TMTSF) [41], appelés sels de Bechgaard. Les molécules TTF et leurs dérivés (**Figure 1.5**) constituent une branche importante dans le domaine de la synthèse des conducteurs organiques, à cause de leur faible potentiel d'ionisation [42]. Ce sont d'excellents donneurs d'électrons [27]. En 1980 [43], est découvert le Bis (éthylènedithio) tétrafulvalène (BEDT-TTF) et plusieurs conducteurs organiques à base de BEDT-TTF seront synthétisés et étudiés [44].

En 1990, le sel  $(BEDT-TTF)_2Cu(N(CN)_2)Cl$  est obtenu avec une température de supraconduction ( $T_c=12,8K$ ) [Guionneau]. En 2004, Flakina et ses collaborateurs découvrent de nouveaux conducteurs organiques à base de TTF avec l'anion polymère d'acide isocyanurique [45]. En 2005, les travaux de John. D Wallis et ses collaborateurs viennent enrichir ce vaste champ d'investigation en ouvrant de grandes opportunités pour la préparation de matériaux multifonctionnels et de systèmes conducteurs chiraux sous forme de cristaux, de couches minces et les polymères [46]. Des fonctionnalités avec des groupes aminés et carboxyle permettront la fixation à d'autres systèmes moléculaires. Une attention particulière est portée à la préparation d'énantiomères uniques et aux conséquences stéréochimiques des procédures de synthèse [46].

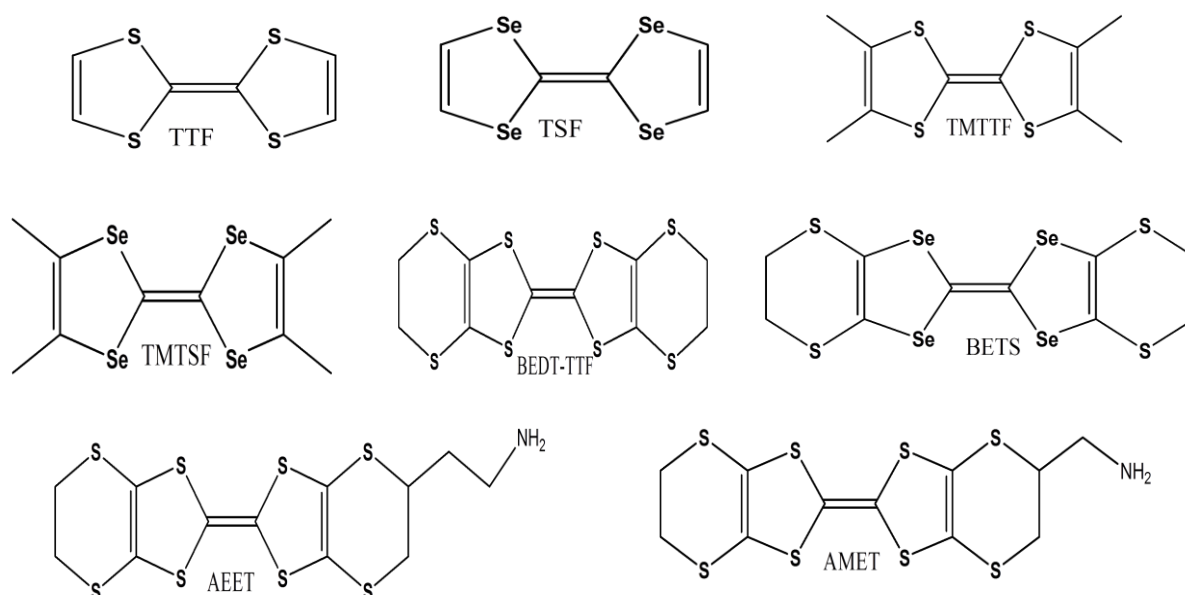
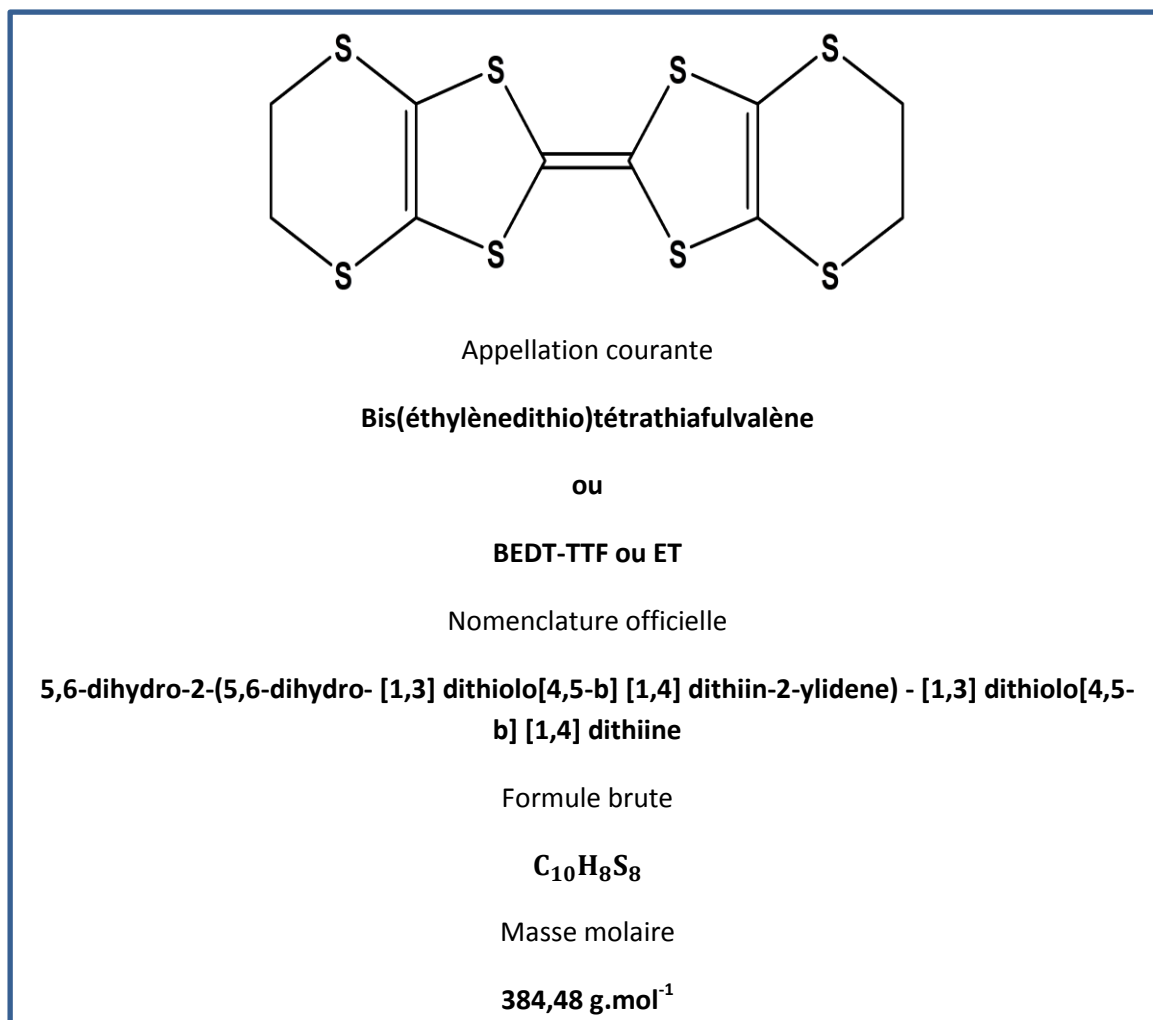


Figure 1.5 : Les molécules TTF et leurs dérivés

### 1.2.2. Molécules de BEDT-TTF : état de l'art

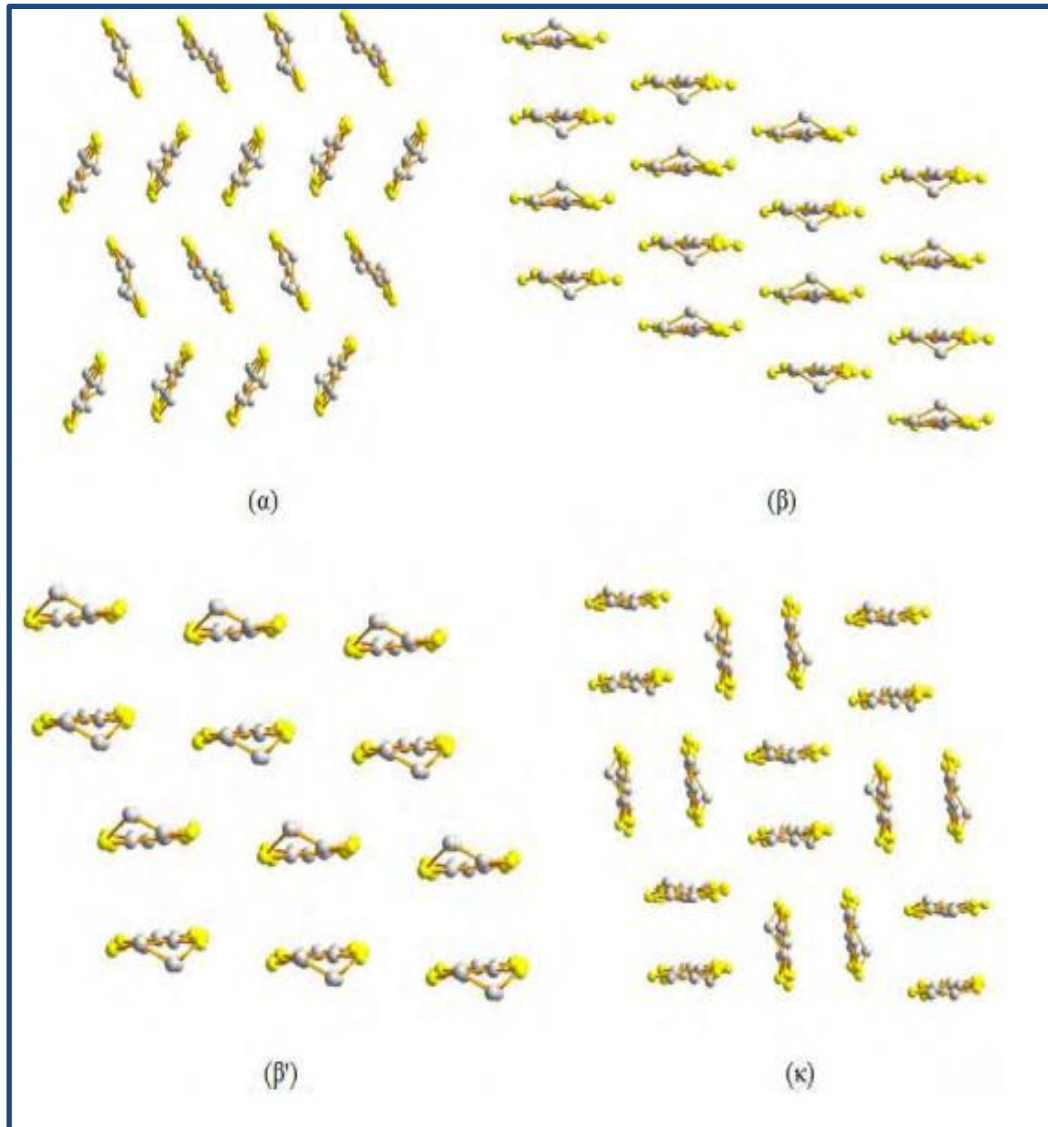
La synthèse du donneur organique de type Bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène, couramment désignée BEDT-TTF d'appellation abrégée ET (Figure 1.6), en 1980 [43] constitue l'une des nombreuses molécules dérivées du TTF. Cette molécule avec un système  $\pi$  étendu sur le cœur TTF, avait pour but d'accentuer les interactions inter chaînes et d'améliorer les propriétés de conduction des sels organiques synthétisés en 1973 par le sel TTF-TCNQ [40]. À cause des atomes de soufre, on observe souvent d'importantes interactions correspondant à des distances inférieures à la somme de leurs rayons de Van Der Waals [42].

Les atomes de Carbone terminaux sont parfois le siège d'un désordre et nous pouvons distinguer deux conformations [47,48] possibles, éclipsée et décalée. Comme discuté par Demiralp et Goddard [43] la conformation éclipsée est légèrement plus faible en énergie et est choisie pour les simulations *ab initio*.



*Figure 1.6 : La molécule de BEDT-TTF ou ET*

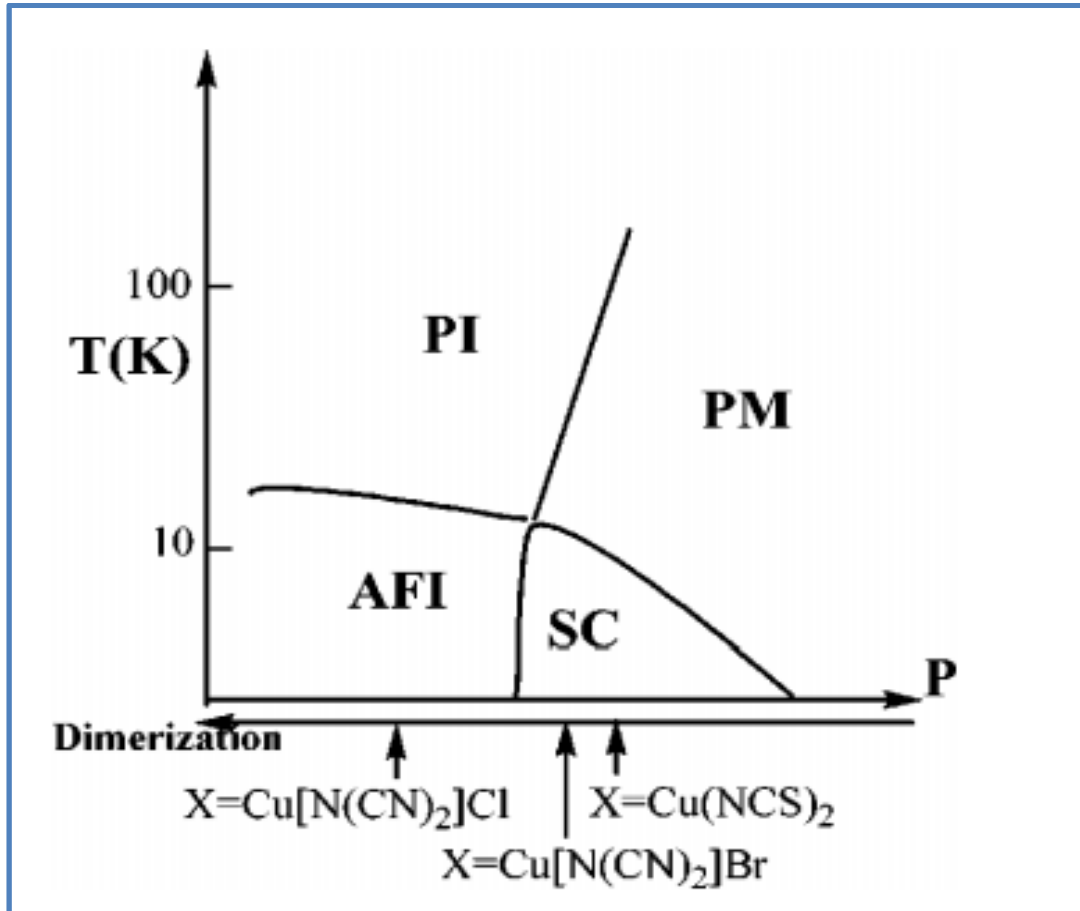
Ces molécules de BEDT-TTF forment une grande variété d'arrangements moléculaires dans leurs structures cristallines, cette richesse se traduit par différents modes de recouvrements moléculaires donnant une multitude de phases [49-51] notées et distinguées par des lettres grecques  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$  .... Comme montré sur la **Figure 1.7**. Et, suivant le mode d'empilement ces molécules de BEDT-TTF peuvent présenter un caractère isolant, conducteur ou supraconducteur [44].



**Figure 1.7 :** Types d'empilements moléculaires de BEDT-TTF [49-51]

Dans la **figure 1.7** ci-dessus, les sels de k-BEDT-TTF sont composés de feuilles donneuses bidimensionnelles (2D) dans lesquelles des molécules de BEDT-TTF appariées sont disposées presque orthogonales les unes par rapport aux autres. A pression ambiante, le sel  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{] Br}$ , présente une supraconductivité inférieure à  $T_c=11,6\text{K}$ , alors que  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{] Cl}$  est un isolant de Mott, antiferromagnétique (AF) ordonnant [44] comme l'indique la **figure 1.8**. Cependant, sous 0,3kbar ce dernier devient un supraconducteur avec  $T_c=12,8\text{K}$ . D'autre part,  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu[N(CN)}_2\text{] I}$  ne montre pas de supraconductivité.





**Figure 1.8 :** Diagramme de phase de la molécule de  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2X$  en fonction de la pression ( $P$ ) et la température ( $T$ ) [44].

Où PM, AFI, PI et SC désignent respectivement : le paramagnétisme (PM, pour paramagnetic), l'isolant antiferromagnétique (AFI, pour antiferromagnetic insulator), l'isolant paramagnétique (PI, pour paramagnetic insulator) et la supraconductivité (SC, pour superconductor). Plusieurs études théoriques ont été réalisées pour les sels BEDT-TTF [52-66]. A partir de l'approche des premiers principes, Xu et ses collaborateurs ont calculé les surfaces de Fermi de  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{Cu(NCS)}_2$  en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA, pour Local Density Approximation) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT [52]. Demiralp et Goddard, à partir de la théorie de l'orbitale moléculaire, (MO) ont optimisé le monomère BEDT-TTF à HF/6-31G\*\* et ont étudié les propriétés physiques en utilisant le modèle Hubbard dans l'approximation de Hartree-Fock, (HF) [43,53-56]. Kino et Fukuyama ont adopté le même modèle et ont expliqué les différentes propriétés physiques de  $k\text{-(BEDT-TTF)}_2X$ ,  $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$  et  $(\text{BEDT-TTF})_2\text{MHg(SCN)}_4$  en utilisant quelques paramètres clés tels que le chevauchement de bandes et la dimérisation [57-59]. Fortunelli et Painelli ont décrit l'évaluation *ab initio* des paramètres de Hubbard pour l'unité dimère

BEDT-TTF du sel  $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Br [60-63]. Okuno et Fukutome ont montré un hamiltonien efficace des phases  $\beta$  et  $\kappa$  et ont conclu que la corrélation électronique est très forte [64]. Les effets d'emboîtement et de pression de la surface de Fermi ont été discutés dans les travaux de Campos et Gusmao [65-66]. Les recherches de Imamura et ses collaborateurs ont permis de clarifier la structure et les phases électroniques des sels de BEDT-TTF à partir de la théorie *ab initio*, MO [44], lesquelles recherches s'appuyaient sur les suggestions pertinentes de Seo et Fukuyama et Kobayashi et al sur l'importance des interactions coulombiennes à longue portée [67-68]. Les travaux de Philippe Guionneau ont permis la connaissance des données cristallographiques des sels organiques dans une large gamme de température (10K-400K) et de pression (0-20kbar) [69].

### 1.2.3. Propriétés des sels de BEDT-TTF

Présenter de manière exhaustive l'ensemble des propriétés physiques étudiées par les sels de BEDT-TTF serait une tâche fastidieuse. Nous allons donner les aspects principaux et les illustrer par des exemples arbitraires.

#### 1.2.3.1. Les propriétés de conduction

Les molécules de BEDT-TTF présentent diverses propriétés de conduction c'est ainsi qu'on distingue des BEDT-TTF qui ont un caractère isolant, conducteurs ou supraconducteur [70-71].

#### 1.2.3.2. Les propriétés magnétiques

Aux conditions ambiantes les valeurs de la susceptibilité magnétique des sels métalliques et semi-conducteurs sont de l'ordre de  $10^{-2}$  et  $10^{-6}$  ému/mole [69]. Dans la littérature le sel ET<sub>4</sub>H<sub>2</sub>OFe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN est le premier supraconducteur organique présentant des moments magnétiques localisés [72].

**Tableau 1.1** : valeurs des susceptibilités magnétiques à 300k obtenues sur les sels de BEDT-TTF ou ET [69]

Sel	$\chi_{300K}$ ( $10^{-4}$ ému/mol)	Références
ET <sub>3</sub> Br(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	10	[73]
$\kappa$ -ET <sub>4</sub> Hg <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub>	8	[74]
$\alpha$ -ET <sub>2</sub> I <sub>3</sub>	6,8	[75]
$\beta$ -ET <sub>2</sub> IBr <sub>2</sub>	8,0	[76]
ET <sub>2</sub> FeX <sub>4</sub>	15	[77]

### 1.3. Généralité sur les propriétés d'optique non linéaires, optoélectroniques et électroniques.

#### 1.3.1. Les propriétés d'optiques non linéaires

La compréhension de la relation qui existe entre la structure moléculaire et les phénomènes d'optiques non linéaires, est rendue possible par la détermination des certaines grandeurs physiques. Il s'agit de l'hyperpolarisabilité notée  $\beta$ , de la polarisabilité  $\alpha$  et du moment dipolaire  $\mu$  car ces paramètres sont importants pour l'étude des propriétés optiques non linéaires (NLO) des matériaux moléculaires organiques [78-82]. La polarisabilité moléculaire donne des informations sur la distribution des électrons dans la molécule et joue un rôle fondamental dans la détermination des propriétés structurales et thermodynamiques d'un système. L'hyperpolarisabilité est très sensible et dépend fortement du choix de la base utilisée, il est conseillé d'utiliser une grande base pour calculer ces propriétés NLO.

Les phénomènes d'optiques non linéaire présentent des potentielles applications industrielles : dans le domaine des télécommunications optiques ainsi que pour le stockage optique de l'information, la conversion de fréquence, le laser et modulation électro-optique, la communication optique et le traitement du signal [2-9].

Dans le système international, la polarisabilité et l'hyperpolarisabilité de premier ordre sont exprimés en  $C^2m^2J^{-1}$ ,  $C^3m^3J^{-2}$   $1Ha = 1.648777 \times 10^{-41} C^2m^2J^{-1} = 0.1482 \times 10^{-24} esu$ ,  $1Ha = 3.2063 \times 10^{-53} C^3m^3J^{-2} = 8.639 \times 10^{-33} esu$ , respectivement [78]. L'urée est la molécule organique généralement utilisée comme référence pour la comparaison et la classification de bonnes molécules organiques ayant des applications dans l'optique non linéaire (NLO) [78].

Le tenseur des polarisabilités étant symétrique, dans le repère principal de la molécule, ce tenseur devient diagonal et les termes diagonaux sont les polarisabilités principales de la molécule :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

Ce tenseur est caractérisé par trois invariants dont deux d'entre eux peuvent être déduits des propriétés électro-optiques. Le premier invariant est la trace  $T = \alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$  d'où l'expression de la polarisabilité moyenne  $\alpha_0$ :

$$\alpha_0 = \frac{T}{3} = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1.2)$$

Le second invariant est l'anisotropie notée  $\Delta\alpha$ , défini par [78,83]:

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xz}^2 + \alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

Lorsqu'un matériau possède une charge électrique totale nulle, la grandeur qui définit un dipôle électrostatique est son moment dipolaire. Ce dernier est un vecteur colinéaire à la liaison liant le barycentre de la charge négative vers la charge positive et exprimée en debye ( $1D = 3,33 \cdot 10^{-33} C.m$ ). Le moment dipolaire  $\mu$  est donné par la relation [78,83] ci-dessous :

$$\mu = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (1.4)$$

Le tenseur de l'hyperpolarisabilité  $\beta$  de premier ordre est un tenseur d'ordre 3 qui est décrit par une matrice 3x3x3 à 27 composantes qui est réduit à 10 composantes en utilisant la symétrie de *Kleinman* [84]. L'hyperpolarisabilité du premier ordre est donné par [78,83] :

$$\beta_0 = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (1.5)$$

Avec

$$\begin{cases} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \\ \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx} \\ \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy} \end{cases} \quad (1.6)$$

### 1.3.2. Propriétés optoélectroniques

L'insertion des matériaux  $\pi$ -conjugués, qui alternent la double et simple liaison dans différents composés organiques a permis de sceller la place de l'optoélectronique organique comme domaine d'application. Notons que dans ces matériaux organiques liaison  $\pi$ , leur confèrent de bonnes propriétés de transport électronique avec une délocalisation aisée des électrons dans le milieu et de bonnes propriétés optiques [85]. L'optoélectronique est basée sur les effets de la mécanique quantique et sur les matériaux électroniques, en particulier les semi-conducteurs organiques, parfois en présence de champs électrique. Dans ce travail, les paramètres optoélectroniques tels que le champ électrique ( $\mathbf{E}$ ), la densité de polarisation ( $\mathbf{P}$ ), la susceptibilité électrique ( $\chi_e$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ), l'indice de réfraction ( $\mathbf{n}$ ), et le vecteur de déplacement ( $\mathbf{D}$ ) ont été évalués en appliquant les équations suivantes qu'on retrouve aussi bien dans la littérature [78,83] :

➤ **Le champ électrique (E) :**

La création d'un champ électrique en une région de l'espace est envisageable comme résultat de l'action de charges électriques. La théorie de la physique classique qui est abordée ici s'avère être insuffisante, par contre les théories de la mécanique quantique et statistique sont indispensables pour expliquer de façon succincte le comportement des matériaux à savoir isolant, semi-conducteur et conducteur. Le champ électrique sera donc calculé en utilisant la relation ci-dessous :

$$E = \frac{\mu}{\alpha} \quad (1.7)$$

Avec  $\mu$  le moment dipolaire permanent du système moléculaire et  $\alpha$  la polarisabilité moyenne de la molécule.

➤ **Le déplacement électrique ou induction électrique (D) :**

L'induction électrique en électromagnétisme est un champ vectoriel en fonction de la position dans l'espace et du temps. Cette quantité apparaît généralement dans les équations Maxwell des milieux. On peut l'évaluer à partir de la relation :

$$D = \varepsilon E \quad (1.8)$$

Où  $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$  est la permittivité absolue, avec  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_r$  les permittivités diélectriques du vide et relative respectivement.

➤ **La densité de polarisation (P) :**

L'application d'un champ électrique extérieur provoque dans le matériau une distorsion du nuage électronique et une polarisation électronique. Elle est donnée par la relation :

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E = (\varepsilon_r - 1) E \varepsilon_0 \quad (1.9)$$

➤ **La susceptibilité électrique ( $\chi_e$ ) :**

La susceptibilité électrique est une constante de proportionnalité sans dimension qui indique le degré de polarisation d'un matériau diélectrique en réponse à un champ électrique extérieure appliqué. La susceptibilité électrique influence la permittivité du matériau et influence également de nombreux autres phénomènes. Elle peut être obtenue à partir de la relation :

$$\chi_e = \varepsilon_r - 1 \quad (1.10)$$

➤ **L'indice de réfraction (n) :**

L'indice de réfraction est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci ; il dépend de la longueur d'onde de mesure mais aussi des caractéristiques de l'environnement (notamment pression et température). Bien qu'il soit communément supposé supérieur à 1 dans les matériaux organiques, l'indice de réfraction peut en réalité prendre des valeurs bien différentes. Dans un milieu absorbant, l'indice de réfraction est un nombre complexe dont la partie imaginaire rend compte de l'atténuation de l'onde. Ce paramètre est obtenu en appliquant la relation ci-dessous :

$$n = \sqrt{1 + \chi_e} \quad (1.11)$$

### 1.3.3. Propriétés électroniques

La conductivité électrique des matériaux organiques peut être modifiée en fonction de leur teneur en impuretés (par exemple, dopage), de la température, de l'excitation optique et de l'excès d'injection de porteurs de charge [85]. Une propriété importante et distinctive d'un semi-conducteur est la dépendance en température de sa conductivité, c'est à dire, le fait que la conductivité des semi-conducteurs augmente lorsque la température augmente, alors que la conductivité dans les métaux diminue lorsque la température augmente [85]. Un des paramètres importants qui déterminent souvent la gamme d'applications d'un semi-conducteur donné est le gap ou l'énergie interdite, ou comme il est fait référence dans la description qui suit, l'énergie du gap ( $E_{\text{gap}}$ ).

Dans les matériaux moléculaires, la conductivité est décrite par la théorie des orbitales moléculaires. La bande appelée HOMO (orbitale moléculaire occupée la plus haute, qui est équivalent de la BV) et la bande appelée LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse, qui équivalent de la BC) participent à la compréhension du comportement électronique d'une molécule à savoir sa stabilité et sa réactivité. Sur la base de la dureté chimique, les molécules peuvent être classées en molécules dures ou molles. Un écart HOMO-LUMO plus élevé indique qu'une molécule est dure et un écart HOMO-LUMO mineur indique qu'il s'agit d'une molécule molle [78,83]. L'énergie comme mentionnée ci-dessus est donnée par la relation présente dans la littérature [78,83] :

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1.12)$$

Nous notons qu'une molécule qui a une faible valeur de l'énergie de gap, possède une grande conductivité électrique  $\sigma$ . Ces deux paramètres sont liés par la relation ci-dessous :

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_{\text{gap}}}{kT}\right) \quad (1.13)$$

Avec  $k$  la constante de Boltzmann

### 1.3.3.1. Descripteurs de la réactivité globale

Ces descripteurs de réactivité globale sont utilisés dans le but rendre compréhensible la relation qui existe entre la structure, la stabilité cinétique et la réactivité globale des matériaux moléculaires. Ces descripteurs sont employés dans le développement de relations quantitatives structure-propriété et structure-toxicité. La théorie de la fonctionnelle de la densité fournit les définitions d'importants concepts universels de stabilité et de réactivité des structures moléculaires [83]. Les descripteurs de réactivité chimique sont :

➤ **Le potentiel chimique  $\mu$ :**

Le potentiel chimique mesure la tendance des électrons à s'échapper d'une molécule. Elle est donnée par l'expression [86] :

$$\mu = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = -\frac{IP+EA}{2} \quad (1.14)$$

Où  $v(\vec{r})$  est le potentiel externe,  $N$  est le nombre d'électron,  $IP$  et  $EA$  sont respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique.

Le potentiel d'ionisation  $IP$  et l'affinité électronique  $E_A$  correspondent approximativement aux énergies HOMO et LUMO respectivement. Par les relations ci-dessous [78]:

$$\begin{aligned} IP &= -E_{\text{HOMO}} \\ E_A &= -E_{\text{LUMO}} \end{aligned} \quad (1.15)$$

➤ **L'électronégativité  $\chi$**

C'est l'aptitude d'un atome à attirer le doublet électronique d'une liaison dans une molécule. En 1961, Iczkowski et Margrave [87] définissent l'électronégativité ( $\chi$ ) comme :

$$\chi = -\left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} \quad (1.16)$$

On peut écrire :

$$\chi = -\mu = -\left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{IP+EA}{2} \quad (1.17)$$

Il en ressort donc que, le potentiel chimique rend compte de la propension d'un système moléculaire à attirer les électrons à lui.

➤ **La dureté  $\eta$  et la souplesse  $\sigma$**

La dureté chimique peut être considérée comme la résistance d'un matériau moléculaire au transfert d'électrons, qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte. Il s'agit donc d'une mesure de la stabilité d'une molécule [88]. La dureté, notée  $\eta$  est donnée par :

$$\eta = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\vec{r})} = \frac{IP - EA}{2} \quad (1.18)$$

Compte tenu du lien qui existe entre dureté chimique et souplesse globale, plus la souplesse globale d'un système moléculaire est élevée, moins il résiste à un transfert d'électrons, et donc moins il est stable. La relation qui existe entre la dureté et la souplesse est donnée par :

$$s = \frac{1}{\eta} \quad (1.19)$$

➤ **L'indice d'électrophilicité ( $\omega$ )**

L'affinité électronique se réfère à la capacité d'un ligand à accepter précisément un électron d'un donneur. Récemment Parr et al. [89]. Ont défini un nouveau descripteur pour quantifier la puissance électrophile globale de la molécule à savoir indice d'électrophilicité ( $\omega$ ), qui définit la classification quantitative de la nature électrophile globale d'une molécule, Parr et al. [89] ont proposé un indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) en mesure d'abaisser l'énergie en raison du flux d'électrons maximal entre le donneur et l'accepteur. Ils ont définie l'indice électrophilicité( $\omega$ ), comme suit :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (1.20)$$

Plus la valeur de  $\omega$  est élevée, plus le système est électrophile. L'indice de nucléophilicité est défini quant à lui comme l'inverse de l'indice d'électrophilicité. Un bon électrophile est donc associé à un potentiel chimique très bas et/ou à une faible dureté chimique.

**1.4. Motivation du choix du sujet**

Comme nous l'avons déjà indiqué dans les sections 1.1.1 et 1.1.3, le développement des composants électroniques à partir des molécules organiques pi-conjuguées, revêt une



importance scientifique et technologique capitale. Aujourd'hui les applications pratiques sont basées sur les semi-conducteurs organiques au détriment des matériaux hautement conducteurs.

L'une des motivations de ce travail de recherche est d'étudier l'influence de la substitution des atomes de carbone et d'hydrogène par les non-métaux (B, F, Cl, Br...) sur la molécule d'origine de BEDT-TTF. Du fait de leurs fortes électronégativités, ces substituants ont un impact sur les propriétés électroniques, optoélectroniques et optiques non linéaires du système moléculaire.

Une seconde motivation à l'étude des molécules organiques pi-conjuguées est leurs potentielles applications industrielles. Les semi-conducteurs organiques sont attrayants en raison du coût moins onéreux de synthèse et de fabrication. En raison également des changements chimiques possibles que l'on peut y apporter en variant les substituants ou atomes.

### **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons fait une revue de la littérature sur l'évolution de l'électronique. Nous avons ensuite, présenté les matériaux moléculaires qui sont pour la plupart des matériaux pi-conjugués constitués de double et simple liaison favorisant des bonnes propriétés de transport électroniques avec une délocalisation aisée des électrons dans le milieu et des bonnes propriétés optiques. En raison de leur faible densité, leur grande flexibilité, leur facilité de synthèse, les semi-conducteurs organiques pi-conjugués ont induit de nouveaux champs d'applications parmi lesquels l'électronique plastique ou souple et l'optoélectronique organique. Pour ce travail de thèse, la connaissance des techniques de simulation et des calculs numériques est d'un intérêt capital. Le chapitre 2 suivant de ce mémoire de thèse portera donc sur les méthodes de calcul numérique exploité pour les calculs des propriétés électroniques, optoélectroniques, optiques non linéaires et structurales.

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

## Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons brièvement les fondements théoriques des méthodes *ab-initio* sur lesquels sont basés les résultats de ce travail de thèse. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), fondée sur le calcul de la densité électronique est une méthode de calcul quantique largement utilisée en physique de la matière condensée et en chimie quantique, évidemment, pour sa réussite dans la description, la prédiction et le calcul des propriétés physiques et chimiques des systèmes atomique et moléculaire polyélectroniques. Et, la méthode Hartree-Fock (HF), théorie fondée sur le calcul de la fonction d'onde, utilisées dans ce manuscrit permettent de déterminer à l'état fondamental l'énergie totale, les énergies de liaison, les liaisons chimiques et la structure électronique d'un système multiélectronique.

Dans la première partie de ce chapitre, nous introduirons tout d'abord l'équation de Schrödinger multiélectronique et les principales approximations qui l'entourent. Puis, L'approximation de Born-Oppenheimer [90] et l'approximation de Hartree-Fock [91]. Par le biais de la DFT, fondée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) [92] et l'approche de Kohn et Sham (1965) [93], enfin nous aborderons la question du traitement de la corrélation électronique. Nous nous attèlerons à expliquer comment l'énergie d'échange-corrélation peut être traitée à travers différentes fonctionnelles (LDA, GGA et Hybrides).

Dans la deuxième partie, nous présenterons le code de simulation mis à profit pour les calculs *ab-initio* : Gaussian 09W et le logiciel utilisé pour visualiser et analyser nos fichiers de sorties en l'occurrence GaussView 06.

## 2.2. Méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger

### 2.2.1. Equation de Schrödinger

Le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie totale d'un système moléculaire est délicat principalement à cause de la forte interaction entre les électrons. Et, cette détermination passe par la résolution de l'équation de Schrödinger [94]. Cette équation pour un état indépendant du temps (état stationnaire) est donnée par la relation suivante :

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \cdot \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.1)$$

$\hat{H}$  représente l'opérateur hamiltonien indépendant du temps du système constitué de  $n$  électrons de masse  $m_e$  et de  $N$  noyaux de masses  $M_\alpha$ .

$\psi(\vec{r}, \vec{R})$  est la fonction d'onde totale poly-électronique indépendante du temps et  $E$  est l'énergie du système.

**2.2.1.1. Problème à  $N$  – corps d’un système moléculaire.**

Dirac en 1929 [95] déclare qu’il est extrêmement difficile de résoudre l’équation de Schrödinger pour un système constitué d’électrons et de noyaux interagissant fortement, rendant de fait la compréhension des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et optiques difficiles.

Pour un système moléculaire, si nous avons  $N$  noyaux, nous sommes confrontés à un problème de  $(N + ZN)$  particules en interaction électromagnétique. L’opérateur hamiltonien exact d’un tel système à plusieurs corps s’écrit de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

Où les opérateurs des énergies cinétiques sont définis ainsi qu’il suit :

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} \rightarrow \text{Énergie cinétique des électrons}$$

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_A^2}{2M_A} \rightarrow \text{Énergie cinétique des noyaux}$$

$$\nabla_i^2 \rightarrow \text{Opérateur Laplacien}$$

Et où les termes de potentiel coulombien sont exprimés comme suit :

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \rightarrow \text{Attraction électrostatique électrons – noyaux.}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \text{Répulsion électrostatique électrons - électrons}$$

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A=1}^N \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^N \frac{Z_A Z_B k e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \rightarrow \text{Répulsion électrostatique noyaux – noyaux}$$

Avec  $e$  représentant la charge élémentaire,  $Z_A$  le numéro atomique du noyau  $A$ ,  $\nabla_i^2$  et  $\nabla_A^2$  les laplaciens relatifs à l’électron  $i$  et au noyau  $A$  respectivement. En considérant les notations en unités atomiques on a :  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $\hbar = 1$ ,  $k = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$ .

L’hamiltonien s’écrit :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^N \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^N \frac{Z_A Z_B k e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.3)$$

Finalement :

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^N \sum_{\substack{B=1 \\ B \neq A}}^N \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.4)$$

Résoudre cette équation (2.4) de Schrödinger n’est rendu possible que pour des petits systèmes à un électron tel que les systèmes hydrogénoïdes. La tâche étant fastidieuse pour des systèmes à plusieurs corps ou systèmes polyélectroniques. En effet, les électrons ne se

déplacent pas indépendamment les uns des autres, leurs mouvements sont corrélés. Pour pallier à cette difficulté liée aux interactions électrostatiques, causé par la dépendance des positions des particules d'un tel système, des approximations s'avèrent donc nécessaires afin de simplifier la résolution de cette équation de Schrödinger. L'approximation de Born-Oppenheimer [90] sera la première approximation utilisée.

### 2.2.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation est primordiale dans les calculs de structures électroniques. Tout se passe, comme si le noyau est immobile et les électrons effectuent un mouvement rapide. Born et Oppenheimer proposent donc en 1927 [90] de découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons car la masse des noyaux étant beaucoup plus importante que celle des électrons, la fonction d'onde  $\psi$  peut s'écrire comme le produit de deux fonctions d'ondes, une partie nucléaire et l'autre électronique.

$$\psi(\vec{R}_A, \vec{R}_B, \dots, \vec{R}_N, \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \chi(\vec{R})\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

Où  $\chi(\vec{R})$  est la fonction d'onde nucléaire,  $\phi(\vec{r}, \vec{R})$  la fonction d'onde électronique correspondant aux positions des noyaux fixes.

On peut aussi définir un hamiltonien électronique tel que :

$$H_{\text{él}} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{k e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

Et l'équation de Schrödinger électronique indépendant du temps s'écrit :

$$\hat{H}_{\text{él}}\phi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{\text{él}}(\vec{R})\phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

Où  $E_{\text{él}}$  est l'énergie électronique de la molécule.

Néanmoins, la résolution de cette équation de Schrödinger électronique demeure une tâche complexe et fastidieuse du fait de la corrélation électronique. D'autres approximations supplémentaires sont nécessaires.

### 2.2.1.3 La méthode Hartree-Fock

#### 2.2.1.3.1 Approximation Hartree

Cette première approximation proposée par Hartree [91,96] afin de résoudre l'équation de Schrödinger électronique considère l'indépendance des électrons les uns des autres, par conséquent la fonction d'onde électronique s'écrit comme le produit de fonctions d'onde mono-électronique appelé spin-orbitales. En clair, chaque électron  $i$  est indépendant des autres électrons. Puisque à chaque électron correspond une orbitale, la fonction d'onde totale s'écrit :

$$\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(\vec{r}_i) \quad (2.8)$$

### 2.2.1.3.2 Approximation Hartree-Fock

L'approximation de Hartree ci-dessus présente une insuffisance, dans la mesure où elle ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli [97]. La fonction d'onde électronique équation (2.8) n'est pas antisymétrique contrairement au principe de Pauli qui exige que la fonction d'onde soit antisymétrique par permutation d'électrons (fermions). C'est-à-dire qu'elle doit changer de signe si toutes les coordonnées d'espace et de spin de deux électrons sont permutées.

$$\phi_e(1,2) = -\phi_e(2,1) \quad (2.9)$$

La contribution de Fock [98] dans cette approximation sera d'antisymétriser l'approximation de Hartree sous la forme d'un déterminant appelé déterminant de Slater [99] construit à l'aide des fonctions d'ondes nanoélectronique ainsi qu'il suit :

$$\phi_{el} = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

Le facteur  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$  Permet de normer le déterminant  $\phi_{el}$  et  $\phi_i$  désigne une orbitale moléculaire avec une fonction de spin.

La fonction d'onde électronique écrite ainsi lui garantit d'être antisymétrique mais surtout que les électrons soient indistincts, traduisant ainsi le fait que deux fermions de même spin ne peuvent pas avoir exactement le même état quantique (position) pour obtenir un déterminant non nul.

Cette approximation de HF nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger électronique (2.7) en obtenant une solution sous la forme d'une fonction d'onde mono-configurationnelle décrite par le déterminant de Slater. L'expression de l'énergie la plus basse possible du système est donnée par :

$$E_{HF} = \sum_i \sum_{\alpha} \int \phi_i^*(1) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \right) \phi_i d1 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_i(1) \phi_j(2) d1d2 - \frac{1}{2} \sum_{ij} \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_i(2) d1d2 \quad (2.11)$$

Dans cette équation le premier terme correspond à la contribution nanoélectronique de l'équation de Hartree à l'énergie de l'électron occupant le spin orbital  $\phi_i$ . C'est une sommation de l'énergie cinétique et son potentiel coulombien d'interaction avec les  $N$  noyaux de la molécule. Les deux autres intégrales impliquent deux électrons : la première est l'intégrale de coulomb qui correspond à la répulsion entre les distributions de charge de l'électron 1 et celle de l'électron 2 et le second terme est l'intégrale d'échange qui est la conséquence du principe d'antisymétrie du déterminant de Slater. Le signe (-) résulte de l'antisymétrisation de la fonction d'onde afin de satisfaire au principe d'exclusion de Pauli. Cette méthode HF constitue le point de départ de plusieurs méthodes permettant le traitement de la corrélation électronique car repose sur le principe selon lequel le mouvement d'un électron est indépendant au mouvement de ses voisins. Puisqu'il n'y a pas d'interaction instantanée électron-électron, la remédiation de ce problème de corrélation passe par le développement d'autres méthodes de correction.

### 2.2.1.3.3 Méthode post-Hartree-Fock

Cette approximation post-Hartree-Fock a pour objectif d'améliorer l'énergie obtenue par la méthode Hartree-Fock en tenant compte de la corrélation des électrons [100]. En effet, la théorie de HF ne prend pas en considération tous les effets de corrélation entre les mouvements des électrons au sein d'un système moléculaire. Les électrons étant considérés indépendants, chaque électron se trouve dans un champ moyen créé par tous les autres électrons et les  $N$  noyaux. Ceci est contraire à la réalité car le mouvement des électrons est bel et bien corrélé à cause du terme de répulsion électronique contenue dans l'hamiltonien équation (2.2). Afin de résoudre ce problème, il convient d'évaluer l'énergie de corrélation  $E_{corr}$  [101]. L'énergie de corrélation est la différence entre l'énergie électronique exacte du système ( $E_{exact}$ ) et celle obtenue par la méthode HF.

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (2.12)$$

$E_{corr} < 0$  car  $E_{HF}$  est toujours la limite supérieure de  $E_{exact}$

Malgré ce faible pourcentage de l'énergie de corrélation par rapport à l'énergie totale, il convient de signaler que cela peut avoir une influence significative sur les propriétés à calculer pour un système moléculaire donné. D'où la nécessité de le prendre en considération pour le calcul des différentes propriétés du système.

La plupart des calculs de structures électroniques sont réalisés à l'aide des méthodes prenant en compte l'effet de la corrélation électronique. Dans ce chapitre le travail théorique présenté s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), théorie nouvelle qui constitue un compromis entre précision et coût de calcul en vue de déterminer la structure électronique et des propriétés d'optiques non linéaires et thermodynamiques de la molécule telle que les matériaux  $\pi$ -conjugués.

### 2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La DFT est une méthode de chimie quantique largement utilisée en physique de la matière condensée qui vise à déterminer les propriétés d'un système moléculaire en intégrant la corrélation électronique. A la différence de la théorie de Hartree-Fock qui est basée sur la fonction d'onde, la théorie de la fonctionnelle de la densité utilise la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  comme vecteur principal d'informations. La densité électronique est fonction de trois coordonnées  $\vec{r}(x, y, z)$ , vecteur position d'un point donné de l'espace. Par contre la fonction d'onde d'une molécule à  $n$  électrons dépend de  $3n$  coordonnées d'espaces et de  $n$  coordonnées de spin, ce qui rend le traitement fastidieux et lourd pour un système moléculaire de grande taille (26 atomes dans le cadre de notre travail).

Les travaux de Thomas et Fermi en 1927, vont pour la première fois mettre en évidence l'utilisation de la densité électronique plutôt que la fonction d'onde en la définissant par la relation mathématique suivante [102] :

$$\rho(\vec{r}) = n \int |\psi(n)|^2 d\vec{r} \quad (2.13)$$

Cette expression détermine la probabilité de trouver un électron parmi les  $n$  électrons du système dans un volume  $d\vec{r}$  centré sur la position  $\vec{r}$ . L'intégration de cette densité électronique sur tout l'espace nous donne le nombre total d'électrons :

$$n = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.14)$$

Il est donc possible de reconstruire complètement l'assemblage d'atomes observé uniquement à partir de la densité électronique. La théorie de la fonctionnelle de la densité se propose donc



d'exprimer les propriétés des systèmes à partir de leur densité ceci par le biais d'une fonctionnelle. La DFT est fondée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [92].

### 2.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Hohenberg et Kohn [92] en 1964 à travers leurs travaux énoncent deux théorèmes qui montrent d'une part que la densité électronique d'un système d'électrons à l'état fondamental détermine à une constante additive près, le potentiel extérieur ( $V_{ext}$ ) auquel les électrons sont soumis et, d'autre part, que les propriétés de l'état fondamental d'un système sont complètement déterminées par la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Il existe alors une fonctionnelle  $E[\rho]$  qui permet d'obtenir l'énergie de l'état fondamental, et donc, la densité électronique exacte du système d'électrons soumis à un potentiel extérieur qui minimise l'énergie électronique de ce système. Cette énergie de l'état fondamental a pour expression et d'après l'équation (2.6)

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{eN}[\rho(\vec{r})] \quad (2.15)$$

Avec

$$V_{eN}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.16)$$

Et 
$$F_{HK}[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (2.17)$$

Les termes  $T[\rho(\vec{r})]$  et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie cinétique des électrons et l'énergie de répulsion entre les électrons respectivement, le terme  $V_{eN}[\rho(\vec{r})]$  exprime l'interaction entre les électrons et les noyaux. L'expression  $F_{HK}[\rho]$  dépend de  $\rho$  et non du potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  : c'est la fonctionnelle universelle de la densité électronique. Néanmoins, les expressions de  $T[\rho(\vec{r})]$  et  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$  restent complexes à obtenir. Des approximations sont donc nécessaires afin d'y parvenir.

### 2.3.2 Approche Kohn-Sham (KS)

Précédemment, nous avons vu que les théorèmes de Hohenberg et Kohn [92] sont les fondements de la théorie de la DFT, mais ils ne sont pas parvenus à écrire l'énergie  $E[\rho]$  à cause de l'énergie cinétique  $T[\rho]$  inconnue. En 1965, Kohn et Sham [93] développent une méthode de champ auto-cohérent (Self Consistent Field, SCF) qui s'appuie sur une méthode itérative et qui utilise comme point de départ, un système fictif d'électrons non interagissant et qui sont soumis à un potentiel extérieur. L'énergie électronique de Kohn-Sham s'écrit :

$$E(\rho) = T(\rho) + V(\rho) + V_{eN}(\rho) + E_{XC} \quad (2.18)$$

$T \rightarrow$  Énergie cinétique des électrons non-interactifs

$V \rightarrow$  Intégrale de coulomb qui donne l'énergie de répulsion

$V_{eN} \rightarrow$  Potentiel d'interaction electron-noyau

$E_{XC} \rightarrow$  Correspond à l'énergie d'échange corrélation qui sert de correction aux termes d'énergies T et V.

Et la fonctionnelle à l'équation (2. 18) prend la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.19)$$

Par application du principe variationnel, cette équation devient :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.20)$$

Et la détermination de l'état fondamental du système s'obtient après résolution des équations de *Kohn et Sham* données par :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.21)$$

La différence entre ce terme et celui de *Hartree* repose sur la présence du terme

$$\frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.22)$$

Encore appelé potentiel d'échange-corrélation. Ces équations de **KS** peuvent être réécrites sous la forme :

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.23)$$

avec

$$V_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.24)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par sommation :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.25)$$

L'énergie de l'état fondamental prend donc la forme :

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.26)$$

L'équation (2.23) peut être vue comme une équation de Schrödinger à une particule où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini en (2.24). Ces équations doivent être résolues de façon itérative et permettent d'établir une correspondance entre le problème à  $n$  électrons interagissant et évoluant dans un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  et le problème fictif beaucoup plus simple de  $n$  électrons n'interagissant pas et évoluant dans un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ . Du point de vue pratique, on part d'un potentiel effectif  $V_{eff}(\vec{r})$ , on calcule les fonctions  $\psi_i(\vec{r})$  en résolvant l'équation (2.23). Ensuite, on déduit la densité  $\rho(\vec{r})$  à partir de (2.25), puis un nouveau potentiel effectif à partir de (2.24), qui est en général différente du potentiel d'entrée. Ce procédé est répété jusqu'à ce que l'auto-cohérence soit atteinte ( $V_{eff}(\vec{r})$  ne varie plus). La connaissance de l'expression exacte de  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  permettrait de connaître l'expression exacte de  $\rho(\vec{r})$  et l'énergie totale  $E$ . Malheureusement, il est impossible de donner une expression exacte de  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ , puisqu'on a aucune indication sur la forme explicite du potentiel d'échange-corrélation  $V_{XC}(\vec{r})$ . Il est donc indispensable de recourir à une approximation qui nous permettra de définir la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ .

### 2.3.3 Energie d'échange-corrélation

La précision des calculs effectués avec la méthode DFT dépend du niveau de précisions de la fonctionnelle d'échange corrélation,  $E_{XC}$ . Plusieurs fonctionnelles ont été développées pour approximer l'énergie d'échange corrélation,  $E_{XC}$ . Et, la manière dont elle est calculée diffère d'une fonctionnelle à une autre [101]. Cela dépend du système moléculaire étudié, il est donc difficile d'obtenir une fonctionnelle unique capable de décrire parfaitement n'importe quel système. Par conséquent, il existe un grand choix parmi les familles de fonctionnelles (LDA, GGA, Hybrides) notamment les fonctionnelles hybrides utilisées dans ce travail car elles sont bien connues pour donner une bonne description des géométries, des énergies de liaison, des fréquences de vibrations etc. des systèmes moléculaires utilisés pour les applications d'électronique organiques [103].

### 2.3.4 Approximation de densité locale (LDA)

La LDA est la base de la plupart des fonctions d'échange-corrélation. Elle fut proposée par Kohn et Sham dès 1965 [93]. Dans cette approximation de la densité locale (LDA), on traite la densité électronique comme étant localement constante ou varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme [104-105]:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.27)$$

Où

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

est l'énergie d'échange et de corrélation par électron appartenant à un gaz homogène d'électrons de densité uniforme  $\rho(\vec{r})$ . Avec :

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho(\vec{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (2.29)$$

L'idée de base de la LDA est qu'il est possible d'estimer l'énergie d'échange-corrélation d'un système homogène d'électrons de densité égale à la densité locale du système inhomogène. Cette approximation permet d'obtenir pour des systèmes faiblement inhomogènes, des approximations raisonnables. Il existe une version de la LDA très utile en pratique qui prend en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale, LSDA (Local Spin Density Approximation). La LDA est souvent une approximation efficace, cependant elle présente certaines limites. Par exemple, la LDA donne des mauvais résultats lorsque le nombre total d'électrons est impair, puisqu'elle ne fait aucune disjonction entre les densités polarisées et les densités non polarisées, il y a également une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [106-107].

### 2.3.5 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation vise à améliorer l'approche précédente de la LDA car la valeur constante de la densité électronique ne reflète pas la variation rapide des densités dans une molécule. L'énergie d'échange-corrélation dans cette approximation dépend de la densité  $\rho(\vec{r})$ , et des dérivées de la densité  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) [108-110], l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle de la densité des charges locales et de leurs gradients et s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (2.31)$$

En pratique, l'approximation GGA donne de meilleurs résultats que l'approximation LDA notamment en ce qui concerne l'estimation de l'énergie totale, l'énergie d'atomisation et

les barrières d'énergie [111-117]. De manière générale, elle réduit les erreurs commises sur le calcul des énergies de cohésion [118-119]. En outre, elle donne une meilleure représentation des systèmes et des phénomènes étudiés. Toutefois les résultats obtenus pour le calcul du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique sont identiques.

Que ce soit la méthode LDA ou bien la méthode GGA le problème d'auto-interaction électronique demeure et la partie d'échange est très mal décrite. Une approche alternative consiste donc à utiliser un mélange de DFT et de HF pour décrire l'énergie d'échange.

### 2.3.6 Les fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides [120] sont particulières dans la mesure où elles traitent l'énergie d'échange-corrélation comme un mélange d'énergie HF et d'échange DFT, d'où ce nom de fonctionnelles hybrides, introduite en 1993 par A.D. Becke [120]. Le calcul avec ces fonctionnelles est plus coûteux du fait du traitement de l'énergie HF à chaque itération SCF. Qu'à cela ne tienne la qualité des résultats obtenus avec ces fonctionnelle hybrides reste meilleure.

La fonctionnelle d'échange-corrélation des fonctionnelles hybrides est la suivante [121] :

$$E_{xc}^{hybride} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_1(E_x^{GGA} - E_x^{LSDA}) + a_2(E_c^{GGA} - E_c^{LSDA}) \quad (2.32)$$

Avec  $a_0 = 0.20$ ,  $a_1 = 0.72$ ,  $a_2 = 0.81$ .

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint \frac{\psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\psi_i(\vec{r}')}{\vec{r} - \vec{r}'} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.33)$$

Pour cette thèse les fonctionnelles hybrides utilisées sont :

#### 2.3.6.1 La fonctionnelle B3LYP

La fonctionnelle B3LYP [122] est un mélange entre les fonctionnelles LDA et GGA issues des méthodes DFT et HF, dans une certaine mesure, comme indiqué à l'équation (2.27).

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - 0.2)E_x^{LSDA} + 0.2E_x^{HF} + 0.72\Delta E_x^{B88} + 0.81E_c^{LYP} + (1 - 0.81)E_c^{VWN} \quad (3.34)$$

Les trois paramètres (0.2 ; 0.72 et 0.81) sont des coefficients semi-empiriques (d'où le numéro 3 dans B3LYP) optimisés par Becke pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests.

D'après l'équation (3.34), B3LYP est une fonctionnelle hybride avec 20% d'échange Hartree-Fock ( $0.2E_x^{HF}$ ). Aujourd'hui le terme DFT est quasi synonyme de réaliser un calcul B3LYP car, elle est la fonctionnelle la plus connue et utilisée citée dans la littérature.

### 2.3.6.2 La fonctionnelle wB97XD

La fonctionnelle wB97XD est la dernière fonctionnelle de Head-Gordon et *al.* [123-124], qui inclut les fonctions de dispersions. La première fonctionnelle de *Head – Gordon* est définie par :

$$E_{xc}^{wB97} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad (2.35)$$

La seconde par :

$$E_{xc}^{wB97X} = E_x^{LR-HF} + a_0 E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad (2.36)$$

Avec *LR* et *SR* sont des opérateurs de longue portée respectivement de courte portée utilisée pour partitionner l'opérateur de Coulomb. *w* est un coefficient qui prend respectivement les valeurs de 0.4 bohr<sup>-1</sup> pour la fonctionnelle wB97 et 0.3 bohr<sup>-1</sup> pour la fonctionnelle wB97X [123].

## 2.4. Les fonctions de base

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies d'après l'équation (2.11) comme des combinaisons linéaires de fonctions mono électroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est très important pour le calcul électronique et, est lié à la précision et au coût des calculs. Les principales fonctions de bases utilisées sont : les fonctions de base de type Slater (STO) et les fonctions gaussiennes (GTO).

➤ **Les orbitales de type Slater ou STO** (*Slater type orbital*) [125-126]

$$S_{nlm}^{STO}(r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} \exp(\zeta r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.37)$$

Où *N* est le coefficient de normalisation de la fonction ; *n*, *l* et *m* sont les nombres quantiques ;  $\zeta$  est l'exposant de *Slater* déterminant la taille de l'orbitale et  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  est la fonction harmonique sphérique.

Avec  $N = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{2n!}}$  et  $\zeta = \frac{Z^*}{n}$

➤ **Les orbitales de type Gaussienne ou GTO** (*Gaussian type orbital*)

$$G_{lmn}(\alpha, \vec{r}) = N x^l y^m z^n \exp(\zeta r^2) \quad (2.38)$$

Les fonctions gaussiennes sont les plus répandus dans les codes de calculs. Le produit de deux gaussiennes centrées sur deux noyaux différents A et B est également une gaussienne centré entre ces deux noyaux C.

Cette propriété permet d'accélérer considérablement le calcul des intégrales multicentriques. Mais le problème ici est que ces fonctions ne décrivent pas bien

les orbitales atomiques au voisinage du noyau et à grandes distances. Alors, pour obtenir une qualité équivalente à une STO, il est nécessaire de combiner plusieurs orbitales de type gaussiennes (GTOs).

Les fonctions de base utilisées dans notre travail, sont les bases de fonctions gaussiennes développées par Dunning et ses collaborateurs [127]. Elles sont notées **cc-pVXZ** (*correlation consistent polarized basis set*) ce sont des bases à corrélations consistantes polarisées.

- cc signifie corrélation consistant pour extrapoler l'énergie d'interaction vers une base de taille infinie.
- pV pour polarisation Valence.
- X-Zêta (XZ, X=2,3,4...) où X fonctions de type gaussien sont combinées pour la représentation de chaque orbitale atomique. Ils sont D=double ; T=triple ; quintuple Zêta pour les orbitales de valence seulement et incluent successivement des couches de fonctions de polarisation de plus en plus grandes (d, f, g...) qui peuvent permettre la convergence de l'énergie électronique vers la limite de base complète.

Ces ensembles de base sont très flexibles, ce qui permet de prendre en compte les déformations des orbitales atomiques de valence lors de la formation de la liaison chimique. Ces bases peuvent être augmentées par des fonctions diffuses servant à décrire les interactions à plus longue portée, il faut alors ajouter le préfixe aug- au nom de la base. Ces fonctions diffuses sont par exemple : aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ, aug-cc-pV5Z et aug-cc-pV6Z.

## 2.5. Méthode de distribution de charge

En chimie, la charge atomique est un concept important car, elle fournit une image simple de la distribution de la densité électronique au sein d'une molécule. Les charges atomiques jouent un rôle central dans de nombreuses théories visant à comprendre la relation structure-propriété des molécules. Plusieurs méthodes permettent de calculer les charges atomiques d'une molécule et celles-ci servent différents objectifs. Parmi ces méthodes on peut citer : les charges qui dérivent d'une séparation des fonctions d'onde moléculaires en utilisant un schéma arbitraire basé sur les orbitales (Mulliken, NBO) [128]. Nous allons décrire la méthode de distribution de charge utilisée dans le cadre de cette thèse : l'analyse NBO.

### 2.5.1 Méthode de Mulliken

Les charges de Mulliken proviennent de l'analyse de population de Mulliken et fournissent des moyens d'estimation des charges atomiques partielles à partir des calculs menés au moyen des méthodes de chimie numérique, et en particulier celles basées sur la

combinaison linéaire d'orbitales atomiques [129]. Mathématiquement, les charges de Mulliken peuvent être facilement obtenues en tant que sous-produit d'un calcul de mécanique quantique. Le calcul de la fonction d'onde nécessite une matrice de densité donnée par :

$$D_{ij} = 2 \sum_k C_{ik} C_{jk}^* \quad (2.39)$$

$C_{ik}$  et  $C_{jk}^*$  sont les coefficients des fonctions de base dans l'orbitale moléculaire pour la  $i^{\text{ème}}$  respectivement la  $j^{\text{ème}}$  fonction de base dans la  $k^{\text{ème}}$  orbitale moléculaire.

### 2.5.2. Analyse NBO (Natural Bond Orbital)

Le concept d'orbitales de liaisons naturelles NBO (en anglais « *Natural Bond Orbital* »), est une autre méthode d'étude des charges atomiques qui fut développé par *Frank Weinhold et al.* En 1984 [128,130-131] et dont, l'objectif est de proposer un schéma de partition de l'espace. Fonctionnel associé à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis. Cette méthode utilise la matrice densité pour distribuer les électrons dans des orbitales ceci dans le but de calculer des charges et de caractériser des liaisons.

La matrice densité  $D$  d'un système à plusieurs centres A, B, C..., s'écrit comme suit :

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho^{AA} & \rho^{AB} & \rho^{AC} & \dots \\ \rho^{AB} & \rho^{BB} & \rho^{BC} & \dots \\ \rho^{AZ} & \rho^{CB} & \rho^{CC} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

Les orbitales naturelles atomiques NAO (Natural Atomic Orbitals) pour l'atome A dans le système moléculaire sont celles qui diagonalisent le bloc  $\rho^{AA}$ , les NAO pour l'atome B sont celles qui diagonalisent le bloc  $\rho^{BB}$  et ainsi de suite.

L'analyse NBO se déroule en trois étapes [128,130-131] :

- La première étape consiste à diagonaliser la matrice densité d'ordre un en blocs mono centriques atomiques sans diagonaliser la matrice dans son entier (orbitales atomiques naturelles NAO), ceci dans le but de produire un jeu de NAO non-orthogonales, souvent notée pré-NAO.
- Dans la deuxième étape, l'élimination du chevauchement interatomique, peut maintenant être envisagée. L'objectif général est d'orthogonaliser l'ensemble complet des orbitales, tout en préservant le plus possible le caractère atomique des pré-NAO. À cette fin, certaines variantes de la procédure d'orthogonalisation symétrique sont suggérées, dans la mesure où il est connu de préserver le caractère des orbitales non orthogonales mères au maximum.



- La dernière étape est une recherche d'orbitales naturelles hybrides, processus qui diagonalise des blocs bicentriques d'orbitales naturelles orthogonalisées.

L'ensemble des NBOs de type Lewis contient les orbitales de cœur mono-centre (CR), les orbitales des paires électroniques de valence (LP) et les orbitales de liaison bi-centriques (BD). Tandis que l'ensemble type non-Lewis contient les orbitales de couches de valence lointaine de Rydberg (RY\*) et les orbitales de valence anti-liantes (BD\*). Ici, les interactions donneur – accepteur (liant – anti-liant) sont prises en considération en examinant les interactions possibles entre les NBOs occupés (donneurs) de Lewis, les NBOs inoccupés (accepteurs) non-Lewis et l'estimation de leurs énergies par la théorie de la perturbation de deuxième ordre. Pour chaque NBO (*i*) donneur et NBO (*j*) accepteur, l'énergie de stabilisation *E* liée à la délocalisation de *i* vers *j*, est explicitement donnée par l'équation suivante [43] :

$$E^2 = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2.40)$$

Dans cette expression,  $q_i$  est l'occupation de l'orbital donneur,  $F(i,j)$  est l'opérateur de Fock.  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_j$  sont les énergies des orbitales NBOs

### 2.3.6. La procédure de calcul dans la DFT

Cette procédure repose sur la résolution des équations de Kohn et Sham d'une manière itérative, en utilisant un schéma auto-cohérent qui est illustré dans la figure (2.1) afin d'obtenir la densité  $\rho_0$  correspondant au minimum de l'énergie total du champ auto – cohérent de la molécule. En introduisant une densité de départ  $\rho(\vec{r})_{init}$ , une nouvelle densité  $\rho(\vec{r})_{sort}$  est calculée en utilisant les équations de KS, si l'on n'obtient pas la convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée. La procédure est répétée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

## 2.7. Présentation du code Gaussian 09W et GaussView 06

### 2.7.1. Gaussian 09 W

Historiquement, le code de simulation Gaussian a été développé par John Pople [133] à l'université Carnegie- Mellon. Ce code a été distribué pour la première fois en 1970. Des versions du code Gaussian original ont été développées (appelées selon l'année de leur parution) : Gaussian 70, Gaussian76, Gaussian77, Gaussian78, Gaussian80, Gaussian82, Gaussian83, Gaussian85, Gaussian86, Gaussian88, Gaussian90, Gaussian92, Gaussian93, Gaussian94, Gaussian95, Gaussian96, Gaussian98, Gaussian 03, Gaussian 09 et Gaussian 16.

En 1992, les travaux de W. Kohn sur la DFT récompensés par le prix Nobel enrichissent ce code et inscrive définitivement Gaussian comme un outil puissant de simulation numérique.

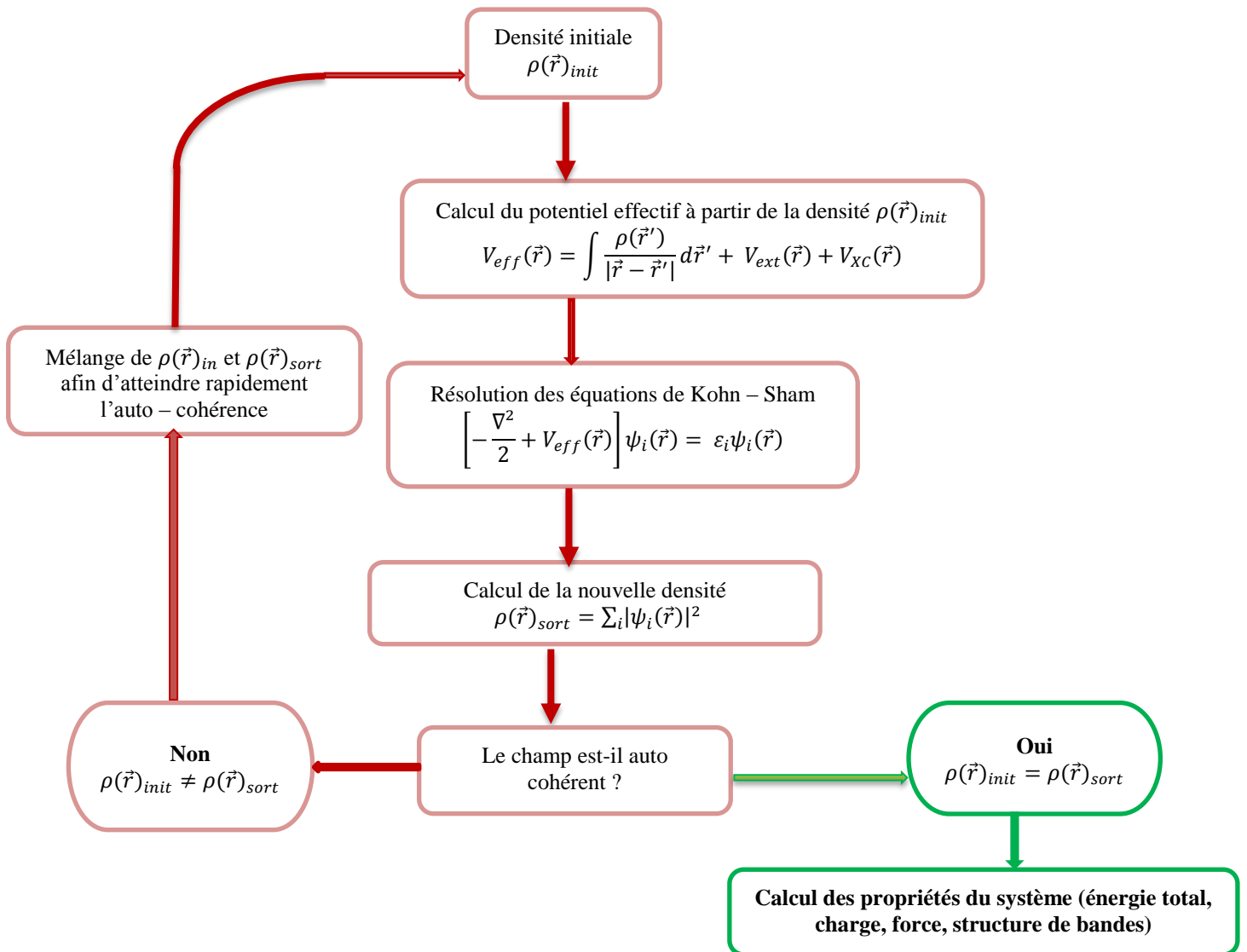


Figure 2.1: Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Le package Gaussian 09W [134] utilisé dans cette thèse fonctionne sous un système d'exploitation Windows. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent

des différents calculs des propriétés dans le corps solide en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Son nom vient du fait qu'il utilise des fonctions de bases de type Gaussienne. Ce code de simulation numérique permet à partir des lois fondamentales de mécanique quantique de :

- Pronostiquer l'énergie par utilisation des méthodes de mécanique moléculaire, semi-empiriques, Hartree – Fock, post Hartree – Fock et DFT ;
- Faire l'optimisation de la géométrie à travers un calcul SCF (Self Consistent Field) ;
- Faire l'analyse vibrationnelle qui permet la détermination des paramètres tels que : l'intensité infra rouge, de l'activité Raman, le moment dipolaire, les composantes de la polarisabilité et de l'hyper polarisabilité et le calcul des propriétés thermochimiques (capacité calorifique à volume constant, l'énergie thermique, l'entropie, la masse réduite, les constantes de force, la masse moléculaire, la correction d'énergie thermique (ZPE, ...) ceci à des températures et pressions spécifiées.
- Déterminer les propriétés moléculaires parmi lesquelles : la résonance magnétique nucléaire (RMN), la distribution de charge électronique (NBO, Mulliken, CHELP, CHELPG, AIM, ...), les énergies HOMO et LUMO, l'énergie du gap, l'affinité électronique, le potentiel d'ionisation, le potentiel électrostatique et la densité électronique.
- Déterminer les conditions aux limites périodiques en abrégé (PBC)
- De faire l'étude des systèmes moléculaires dans des solvants en utilisant les méthodes d'Onsager, SCRF et PCMs.

Pour lancer un calcul avec le code Gaussian, les paramètres suivants sont indispensables :

- Le nombre de processeur ;
- La mémoire ;
- Le type de calcul : qui consiste à spécifier le type de calcul souhaité, la méthode et l'ensemble de base, ainsi que d'autres options ;
- Le titre du calcul qui est en général fonction du type de calcul ;
- La charge totale et la multiplicité du système moléculaire ;
- Le type et les coordonnées de chaque atome.

Avant toute détermination des propriétés d'un système moléculaire, il est important de commencer par trouver la forme optimale du système et cela passe par une optimisation géométrique. L'optimisation géométrique est le nom de la procédure qui tente de trouver la configuration d'énergie minimale de la molécule. La procédure calcule la fonction d'onde et

l'énergie à une géométrie de départ, puis passe à la recherche d'une nouvelle géométrie d'énergie inférieure. Ceci est répété jusqu'à ce que la géométrie d'énergie la plus basse soit trouvée. La procédure calcule la force exercée sur chaque atome en évaluant le gradient (dérivée première) de l'énergie par rapport aux positions atomiques. Des algorithmes sophistiqués sont ensuite utilisés à chaque étape pour sélectionner une nouvelle géométrie, visant une convergence rapide vers la géométrie de plus basse énergie. Dans la dernière géométrie d'énergie minimale, la force exercée sur chaque atome est égale à zéro. Il est important de reconnaître que cette procédure ne trouvera pas nécessairement le minimum global, c'est-à-dire la géométrie dont l'énergie est la plus basse. De par sa nature, une recherche successive d'un minimum trouve un minimum local mais pas nécessairement le plus bas. En fait, la procédure d'optimisation s'arrête lorsqu'elle trouve un point stationnaire, c'est-à-dire un point où les forces exercées sur les atomes sont nulles, ce qui peut également être un point d'équilibre (c'est-à-dire une structure de transition) [135]. Une fois l'optimisation géométrique terminée, la stabilité de cette dernière (forme optimale) peut être testée à l'aide d'un calcul de fréquence (dérivée seconde de l'énergie). La molécule sera dite stable s'il n'y a pas de fréquence imaginaire (fréquence négative).

### 2.7.2. GaussView

Le logiciel GaussView est un programme de visualisation graphique compatible avec Gaussian. Et, conçu dans le but de faciliter la préparation des fichiers d'entrées et aider à examiner graphiquement les fichiers de sortie Gaussian. GaussView offre trois principaux avantages aux utilisateurs de Gaussian :

- Grâce à sa fonction de visualisation avancée, GaussView permet d'esquisser rapidement des molécules même très grandes, puis de les faire pivoter, de les déplacer et de zoomer sur ces molécules à l'aide de simples opérations à la souris. Il peut également importer des formats de fichier moléculaire standard tel que les fichiers PDB et aussi de modifier les paramètres structuraux de la molécule.
- Il facilite la préparation d'un fichier d'entrée de calcul Gaussian et peut également permettre de lancer des calculs si le code Gaussian est installé sur le même ordinateur.
- Enfin, GaussView permet d'examiner les résultats de calculs Gaussian à l'aide de diverses techniques graphiques.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé GaussView 06 [136] principalement comme programme de visualisation et de modélisation.

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit la théorie des calculs des structures électroniques, basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger des systèmes à N corps. La résolution de tels systèmes étant assez complexe, cela a progressivement conduit à la mise sur pieds des approximations et logiciels de calculs numériques de plus en plus performants. Dans ce chapitre, nous avons constaté qu'au cours des dernières décennies le développement de la chimie quantique a fait émerger deux méthodes efficaces permettant la résolution des systèmes à plusieurs corps : les méthodes dites *ab-initio* qui traitent ce type de problèmes en décrivant les systèmes par la fonction d'onde et la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui est de nos jours la plus utilisée car la densité électronique est le principal vecteur d'informations. Le code de simulation numérique Gaussian 09W que nous avons utilisé tout au long de cette thèse a été présenté ainsi que l'interface de visualisation GaussView 06. Le dernier chapitre suivant nous permettra de présenter les résultats obtenus en utilisant ces méthodes.

**CHAPITRE III :  
RESULTATS ET DISCUSSION**

## Introduction

Ce chapitre est consacré à l'analyse des différents résultats computationnels obtenus au cours de ce travail. Le but ici étant de montrer l'effet du dopage sur les propriétés électroniques, optoélectroniques, thermodynamiques et d'optiques non linéaire de la molécule neutre du BEDT-TTF. Ce chapitre est organisé en trois parties, dans la partie **3.1** nous décrivons brièvement les détails de calculs. Dans la partie **3.2** nous présentons les résultats du calcul de structure électronique des molécules dopées et non dopées. En faisant ressortir les paramètres géométriques tels que les distances interatomiques et les angles, les propriétés électroniques, optoélectroniques, d'optique non linéaire et les propriétés thermodynamiques de ces molécules. Dans la partie **3.3**, nous étudierons la réactivité et la solubilité de ces structures.

### 3.1. Détails de calculs

Nous avons entrepris une étude à l'état moléculaire, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, et thermodynamiques dans le cadre des méthodes *Ab-initio*. Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT et la méthode Hartree-Fock, HF sur les espèces BEDT-TTF, Br4ET, B2-ET et AMET. Le code GAUSSIAN 09W [134] a été utilisé pour les simulations et le logiciel GaussView06 [136] pour la visualisation et l'analyse de nos fichiers de sorties (*Output*). Deux fonctionnelles (wB97XD et B3LYP) ont été testées avec la fonction de base à corrélations consistantes polarisées de Dunning [121,137-138] précisément la base cc-pVDZ, pour correlation-consistent polarized valence double zêta. Les calculs moléculaires ont été effectuées à l'état fondamental et les systèmes traités contiennent respectivement 26 atomes, 24 atomes et 31 atomes pour les molécules dopées et non dopées.

### 3.2. Résultats et Discussions

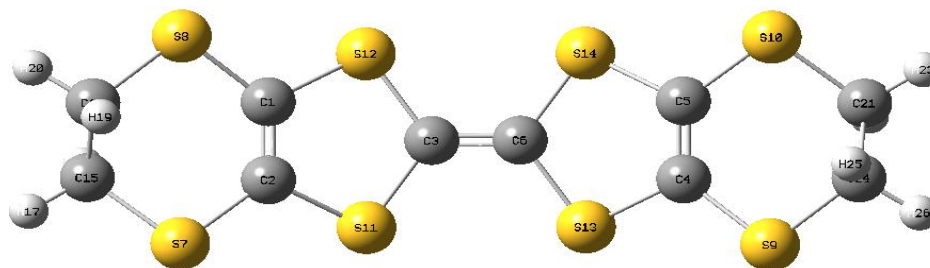
#### 3.2.1. Propriétés structurales

##### 3.2.1.1. Géométries optimisées

Plusieurs études théoriques [78,83] sur la géométrie de la molécule neutre BEDT-TTF, ont été effectuées en adoptant essentiellement une conformation plane en symétrie D2h. Les données expérimentales de la diffraction d'électrons en phase gazeuse de Guionneau et ses collaborateurs en 1999 ont permis de constater que la conformation la plus stable du BEDT-

TTF est la forme géométrique bateau [83]. Les résultats de l'optimisation géométrique des distances et angles du BEDT-TTF en symétrie C1 sont reportés dans le *tableau 3.1*.

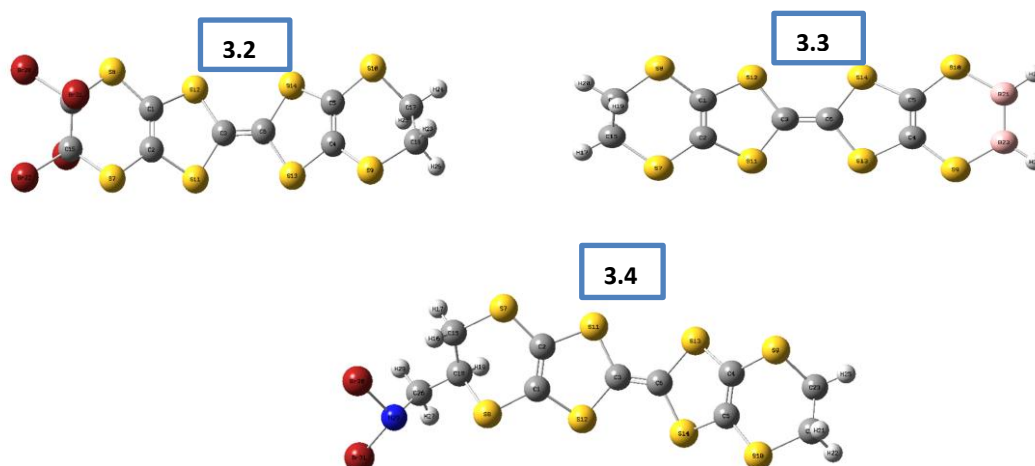
La *figure 3.1* ci-dessous nous présente la forme la plus stable de la molécule de BEDT-TTF, obtenu en utilisant la méthode B3LYP/cc-pVDZ. Sur cette figure, les atomes de soufre sont représentés en jaune, les atomes de carbone en gris foncé et les atomes d'hydrogène en gris clair. L'énergie totale de cette molécule obtenue en utilisant les méthodes RHF/ cc-pVDZ, wB97XD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ est respectivement de  $-2236,136 \times 10^3$ ,  $-2240,987 \times 10^3$  et  $-2241,143 \times 10^3$  kcal/mol. La méthode B3LYP/cc-pVDZ est celle qui nous donne l'énergie la plus basse et donc indiquée pour l'étude des propriétés structurales de notre molécule.



**Figure 3.1** Structure moléculaire optimisée du BEDT-TTF obtenue avec B3LYP/cc-pVDZ

Les figures ci-dessous représentent nos trois (03) systèmes dopés et optimisés. Pour l'optimisation géométrique de ces molécules, nous avons utilisé les méthodes RHF/ cc-pVDZ, wB97XD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. L'énergie totale obtenue pour chaque méthode et pour chaque molécule est respectivement de  $-8691,439 \times 10^3$ ,  $-8700,756 \times 10^3$  et  $-8700,833 \times 10^3$  kcal/mol en phase gazeuse pour la molécule dopée de  $C_{10}H_4Br_4S_8$ , de  $-2218,879 \times 10^3$ ,  $-2223,617 \times 10^3$  et  $-2223,78 \times 10^3$  kcal/mol en phase gazeuse pour la molécule dopée de  $C_8H_6B_2S_8$  et de  $-5522,769 \times 10^3$ ,  $-5530,224 \times 10^3$  et  $-5530,362 \times 10^3$  kcal/mol en phase gazeuse pour la molécule dopée de  $C_{11}H_9Br_2NS_8$ . Comme pour la molécule non dopée, nous observons que l'énergie la plus basse est obtenue en utilisant la méthode B3LYP/cc-pVDZ en phase gazeuse. La *figure 3.2* représente les structurées optimisées obtenues avec la méthode B3LYP/cc-pVDZ à l'état fondamental. Sur cette figure, les atomes de soufre sont représentés en jaune, les atomes de carbone en gris foncé, les atomes d'hydrogène en gris clair, les atomes de brome en brun rougeâtre, les atomes de bore en rose saumon et les atomes d'azote en bleu.





**Figure 3.2** Représentation des structures stables des molécules dopées

Le **tableau 3.1** ci-dessous nous présente les distances interatomiques C-C, C=C, C-H et C-S de la molécule de Bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) obtenue en phase gazeuse en utilisant les méthodes ab initio : RHF et DFT (B3LYP et wB97XD) avec la fonction de base cc-pVDZ. Le schéma de numérotation des atomes adopté correspond à celui de la **figure 3.1**. Nous observons que les valeurs des longueurs de liaison (C=C) double liaison et les longueurs de liaison (C-C) obtenues par les deux fonctionnelles hybrides B3LYP et wB97XD sont en accord avec les valeurs expérimentales obtenues par Guionneau et al [139]. Particulièrement la fonctionnelle wB97XD, introduite par Head-Gordon et Coll. [124], et qui prend en compte la correction de dispersion [123] à longue distance donne la meilleure estimation de la liaison latérale C=C. Par ailleurs, la plus grande différence entre les longueurs de liaison obtenues expérimentalement et celles obtenues par simulation, en l'occurrence la double liaison de carbone et la simple est environ 0,056 Å avec la B3LYP, 0,037 Å pour la wB97XD et de 0,042 Å pour la Méthode RHF. La plus petite différence est de 0,001 Å avec la B3LYP, 0,0003 Å pour la wB97XD et de -0,039 Å pour la RHF.

**Tableau 3.1:** Distances interatomiques de la molécule de BEDT-TTF obtenue en phase gazeuse en utilisant cc-pVDZ.

Distance interatomique(Å)	RHF	wB97XD	B3LYP	Exp. [139]
<b>C1-C2</b>	<b>1.3263</b>	<b>1.3467</b>	<b>1.3531</b>	<b>1.347</b>
C1-S8	1.772	1.7596	1.7672	1.745
C1-S12	1.7816	1.7758	1.7885	1.768
C2-S7	1.7706	1.7598	1.7672	1.746
C2-S11	1.7791	1.775	1.7877	1.768
<b>C3-C6</b>	<b>1.33</b>	<b>1.3472</b>	<b>1.3542</b>	<b>1.352</b>
C3-S11	1.7756	1.7736	1.7843	1.762
C3-S12	1.7766	1.7751	1.7861	1.770
<b>C4-C5</b>	<b>1.3263</b>	<b>1.3467</b>	<b>1.3531</b>	<b>1.350</b>
C4-S9	1.772	1.7596	1.7671	1.755
C4-S13	1.7815	1.7758	1.7885	1.778
C5-S10	1.7706	1.7598	1.7671	1.757
C5-S14	1.7791	1.775	1.7877	1.771
C6-S13	1.7765	1.7751	1.7861	1.763
C6-S14	1.7756	1.7736	1.7843	1.758
C15-S7	1.8175	1.8303	1.8477	1.835
C18-S8	1.8255	1.8484	1.8672	1.824
C24-S9	1.8254	1.8484	1.8674	1.811
C21-S10	1.8177	1.8304	1.8478	1.817
C15-H16	1.0886	1.0992	1.0996	-
C15-H17	1.0903	1.1	1.1014	-
<b>C15-C18</b>	<b>1.5213</b>	<b>1.5176</b>	<b>1.5196</b>	<b>1.517</b>
C18-H19	1.0876	1.0984	1.0991	-
C18-H20	1.0907	1.1009	1.1024	-
C21-H22	1.0886	1.0992	1.0996	-
C21-H23	1.0903	1.1	1.1014	-
<b>C21-C24</b>	<b>1.5213</b>	<b>1.5176</b>	<b>1.5196</b>	<b>1.518</b>
C24-H25	1.0876	1.0984	1.0991	-
C24-H26	1.0907	1.1009	1.1024	-

En comparant nos valeurs à celles obtenues par Guionneau et al. [139], les travaux expérimentaux et de celles d'autres auteurs tels que Demiralp et al. [43,55-56], Eldrige et al. [140], Imamura et al. [44], et Kozlov et al. [141]. Une légère différence qui varie entre 0.002 à la wB97XD à 0.001 Å à la B3LYP est observée. Pour ce qui est des liaisons C-C (simple liaison) et C=C (double liaison) et C-S, nous constatons que les valeurs obtenues en utilisant les méthodes DFT, sont meilleures (proche de l'expérience) à celles obtenues en utilisant la RHF. Ce qui nous permet de conclure que l'introduction de corrélation électronique améliore la qualité du résultat obtenu. Nos valeurs des liaisons C-C sont très proches des valeurs théoriques présentées dans la littérature citée plus haut. Les liaisons C=C varient très peu lorsqu'on va d'une méthode à une autre. Les valeurs de la liaison C=C sont quant à elle comprises entre 1.3263 et 1.3542 Å. La plus petite valeur étant celle obtenue à la RHF et la plus grande celle obtenue à la B3LYP. Nos calculs sont en accord avec les travaux de Guionneau et ses collaborateurs. Les distances optimisées calculées sont bien reproduites globalement, les fonctionnelles wB97XD et B3LYP présentent le meilleur accord avec la géométrie expérimentale [139].

**Tableau 3.2:** Angles de valences de la molécule de BEDT-TTF obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ

Angles de valences (°)	RHF	wB97XD	B3LYP	Exp. [139]
C2-C1-S8	129.3176	127.3211	127.4013	129.74
C2-C1-S12	116.9503	116.9136	116.8399	116.91
S8-C1-S12	113.6787	115.722	115.7136	113.01
C1-C2-S7	127.4358	123.4119	123.5173	127.73
C1-C2-S11	117.4037	117.2423	117.1404	116.77
S7-C2-S11	115.1114	118.7058	118.7068	115.22
C6-C3-S11	123.96	123.5804	123.7415	122.88
C6-C3-S12	123.5578	123.1584	123.2783	123.01
S11-C3-S12	112.4472	113.2254	112.9329	113.99
C5-C4-S9	129.3183	127.321	127.3958	122.49
C5-C4-S13	116.9533	116.9137	116.8399	117.49
S9-C4-S13	113.6748	115.7221	115.7189	119.64
C4-C5-S10	127.4371	123.4119	123.5121	125.08

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

C4-C5-S14	117.4039	117.2423	117.139	117.06
S10-C5-S14	115.1101	118.7059	118.71	117.83
C3-C6-S13	123.5563	123.1584	123.277	122.88
C3-C6-S14	123.9582	123.5803	123.7419	122.65
S13-C6-S14	112.4501	113.2254	112.9347	114.29
C2-S7-C15	99.091	95.851	96.1788	99.75
C1-S8-H18	102.5825	103.7149	103.7839	100.70
C4-S9-C24	102.58	103.7149	103.7831	96.61
C5-S10-C21	99.089	95.851	96.1814	103.49
C2-S11-C3	94.2293	93.3924	93.5086	94.51
C1-S12-C3	94.2803	93.525	93.621	94.05
C4-S13-C6	94.2844	93.525	93.6219	93.47
C5-S14-C6	94.2332	93.3924	93.5118	93.92
S7-C15-H16	109.568	107.7423	107.5626	-
S7-C15-H17	104.7873	106.2662	105.823	-
S7-C15-C18	112.3925	112.9638	113.0628	112.34
H16-C15-H17	108.6259	108.5855	108.6664	-
H16-C15-C18	111.5666	111.8243	112.0228	-
H17-C15-C18	109.6251	109.2284	109.4364	-
S8-C18-C15	114.054	115.6584	115.7202	113.38
S8-C18-H19	109.1802	105.9438	105.6108	-
S8-C18-H20	104.0093	106.1314	105.8332	-
C15-C18-H19	110.4982	110.2745	110.5685	-
C15-C18-H20	110.2224	109.7127	109.9151	-
H19-C18-H20	108.5828	108.8445	108.8816	-
S10-C21-H22	109.5662	107.7423	107.5579	-
S10-C21-H23	104.7844	106.2662	105.8207	-
S10-C21-C24	112.3834	112.9638	113.0656	117.19
H22-C21-H23	108.631	108.5855	108.666	-
H22-C21-C24	111.5713	111.8243	112.0235	-
H23-C21-C24	109.6291	109.2284	109.4399	-
S9-C24-C21	114.0508	115.6584	115.7144	115.01
S9-C24-H25	109.1854	105.9438	105.6021	-

S9-C24-H26	104.0089	106.1314	105.835	-
C21-C24-H25	110.4964	110.2745	110.5733	-
C21-C24-H26	110.2242	109.7127	109.9181	-
H25-C24-H26	108.5813	108.8445	108.8866	-

Le *tableau 3.2* ci-dessus, nous donne les valeurs des angles C-C-S, S-C-S, C-S-C, S-C-H, C-C-H et H-C-H de la molécule neutre du BEDT-TTF obtenues en utilisant la RHF, wB97XD et la B3LYP avec la même base cc-pVDZ. D'après ce tableau, les valeurs des angles de valences sont similaires pour les deux fonctionnelles de la méthode DFT c'est-à-dire la wB97XD et la B3LYP et sont légèrement différentes des valeurs obtenues en utilisant la méthode Hartree-Fock. Les valeurs des angles obtenues en utilisant les deux fonctionnelles de la DFT sont en accord avec les résultats expérimentaux de Guionneau et al [139], car ces fonctionnelles prennent en compte les effets de la correction de dispersion à longue distance évoqués plus haut. Ces angles sont aussi proches des valeurs que l'on retrouve dans les travaux de Kozlov et al [141], et Demiralp et al [43].

### 3.2.1.3. Paramètres géométriques des molécules dopées

Les paramètres géométriques des trois molécules dopées obtenues en phase gazeuse sont consignés dans les *tableaux 3.3, 3.4 et 3.5* et comparés avec certaines valeurs expérimentales issues des travaux de Guionneau et ses collaborateurs sur la molécule de base du BEDT-TTF. La numérotation adoptée dans ces tableaux correspond à celle de la *figure 3.2*.

D'après les données du *tableau 3.3*, nous observons que les valeurs des longueurs de liaisons obtenues en utilisant la méthode B3LYP/cc-pVDZ sont légèrement supérieures à celles obtenues par la méthode wB97XD/cc-pVDZ. Ces différences sont comprises entre 0,0026 et 0,0097 Å pour la liaison C=C, entre 0,0012 et 0,015 Å pour la liaison C-S, entre 0,002 et 0,0059 Å pour la liaison C-C, entre 0,0004 et 0,0022 Å pour la liaison C-H et entre 0,0204 et 0,0405 Å pour la liaison C-Br en phase gazeuse. Nous avons également constaté que les méthodes DFT nous donnent de meilleures valeurs pour la liaison C=C car, celles-ci sont plus proches de celles obtenues par *Guionneau et al* en 1999 [139]. En plus, quelle que soit la méthode utilisée, les valeurs des distances interatomiques C-Br sont similaires, en phase gazeuse.

**Tableau 3.3:** Distances interatomiques de la molécule du tetrabromo-Bis(éthylènedithio) tetrathiafulvalène (Br4ET) obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.

Distance interatomique(Å)	RHF	wB97XD	B3LYP	Exp.[139]
C1-C2	1.3261	1.3464	1.349	1.347
C1-S8	1.772	1.7599	1.7749	1.745
C1-S12	1.7809	1.7766	1.7926	1.768
C2-S7	1.7706	1.76	1.7699	1.746
C2-S11	1.7785	1.7755	1.7905	1.768
C3-C6	1.3301	1.347	1.3542	1.352
C3-S11	1.7737	1.7712	1.7829	1.762
C3-S12	1.7746	1.7732	1.7844	1.770
C4-C5	1.324	1.3434	1.3531	1.350
C4-S9	1.7687	1.7653	1.7665	1.755
C4-S13	1.7824	1.7801	1.7883	1.778
C5-S10	1.7656	1.7612	1.7666	1.757
C5-S14	1.78	1.778	1.7875	1.771
C6-S13	1.7776	1.7728	1.7844	1.763
C6-S14	1.7768	1.7719	1.7823	1.758
C15-S7	1.8176	1.8294	1.8352	1.835
C16-S8	1.825	1.8469	1.8415	1.824
C18-S9	1.8271	1.8283	1.8678	1.811
C17-S10	1.8226	1.824	1.8479	1.817
C15-C16	1.5673	1.5749	1.569	1.517
C15-Br19	1.956	1.951	1.9869	-
C15-Br22	1.9526	1.9556	1.976	-
C16-Br20	1.9541	1.9604	1.981	-
C16-Br21	1.9592	1.9538	1.9943	-
C17-C18	1.5214	1.5175	1.5195	1.518
C17-H24	1.0885	1.0992	1.1014	-
C17-H25	1.0903	1.0999	1.0995	-
C18-H23	1.0875	1.0983	1.099	-
C18-H26	1.0906	1.1007	1.1022	-

En dehors des distances C-C, C=C, C-H et C-S de la molécule de TB-(BEDT-TTF) obtenue en phase gazeuse (voir **tableau 3.3**) ci-dessous, en utilisant les méthodes *ab initio* RHF et DFT (B3LYP et wB97XD) avec la base cc-pVDZ qui sont en accord avec les travaux expérimentaux de Guionneau et al [139]. Des nouvelles distances obtenues après dopage telles que les liaisons C15-Br19, C15-Br22, C16-Br20 et C16-Br21 sont listées et ont respectivement pour valeurs : 1.9869Å, 1.976 Å, 1.981 Å et 1.9943 Å obtenues avec la méthode B3LYP Olinga et al [78].

Le **tableau 3.4** également nous présente à nouveaux des distances interatomiques C-C, C=C, C-H et C-S de la molécule obtenue en phase gazeuse en utilisant les méthodes RHF et DFT (B3LYP et wB97XD) avec la même base cc-pVDZ qui sont également en accord avec les travaux expérimentaux de Guionneau et al [139]. Des nouvelles distances interatomiques obtenues après dopage telles que les liaisons B-B et B-H. Les valeurs des longueurs B-B varient légèrement lorsqu'on passe d'une méthode à une autre. Cette différence est de 0,0107Å lorsqu'on passe de la wB97XD à la B3LYP, puis de 0,0236Å lorsqu'on passe de la RHF à la wB97XD et enfin de 0,0343Å en passant de RHF à la B3LYP Olinga et al [83].

**Tableau 3.4:** Distances interatomiques de la molécule du B2-ET obtenue en phase gazeuse en utilisant cc-pVDZ.

Distance interatomique(Å)	RHF	wB97XD	B3LYP	Exp.[139]
C1-C2	1.3263	1.3506	1.3589	1.347
C1-S8	1.7717	1.7618	1.7673	1.745
C1-S12	1.782	1.7779	1.7886	1.768
C2-S7	1.7703	1.7617	1.7673	1.746
C2-S11	1.7794	1.778	1.7888	1.768
C3-C6	1.33	1.3468	1.3537	1.352
C3-S11	1.7752	1.7708	1.7819	1.762
C3-S12	1.7761	1.7708	1.7818	1.770
C4-C5	1.3294	1.3466	1.3532	1.350
C4-S9	1.7715	1.7594	1.7666	1.755
C4-S13	1.7808	1.777	1.7894	1.778
C5-S10	1.7715	1.7594	1.7667	1.757
C5-S14	1.7809	1.776	1.7884	1.771

C6-S13	1.7748	1.7743	1.7853	1.763
C6-S14	1.7747	1.7727	1.7834	1.758
S7-B23	1.8178	1.7806	1.7881	-
S8-B21	1.8258	1.7806	1.7881	-
S9-C18	1.7858	1.8477	1.8675	1.811
S10-C15	1.7858	1.8298	1.8475	1.817
C15-H16	1.0885	1.0992	1.0995	-
C15-H17	1.0903	1.0999	1.1013	-
C15-C18	1.5212	1.5176	1.5195	1.517
C18-H19	1.0875	1.0984	1.0991	-
C18-H20	1.0907	1.1008	1.1023	-
B21-H22	1.1949	1.2035	1.2029	-
B21-B23	1.7056	1.682	1.6713	-
B23-H24	1.1949	1.2035	1.2029	-

Le **tableau 3.5** ci-dessous présente les distances interatomiques C-C, C=C, C-H et C-S de la molécule obtenue en phase gazeuse en utilisant les méthodes RHF et DFT (B3LYP et wB97XD) avec la même base cc-pVDZ qui sont également en accord avec les travaux expérimentaux de Guionneau et al [139]. Des nouvelles distances interatomiques obtenues après dopage telles que la liaison N-Br.

**Tableau 3.5:** Distances interatomiques de la molécule de AMET obtenue en phase gazeuse en utilisant cc-pVDZ.

Distance interatomique(Å)	RHF	wB97XD	B3LYP	Exp. [139]
C1-C2	1.3262	1.3449	1.3521	1.347
C1-S8	1.7715	1.7655	1.7701	1.745
C1-S12	1.7791	1.7776	1.7847	1.768
C2-S7	1.7718	1.7658	1.7694	1.746
C2-S11	1.7813	1.7794	1.785	1.768
C3-C6	1.33	1.347	1.3528	1.352
C3-S11	1.7769	1.7728	1.791	1.762
C3-S12	1.7759	1.7716	1.7891	1.770
C4-C5	1.3262	1.3459	1.3528	1.350



CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

C4-S9	1.7707	1.7612	1.7684	1.755
C4-S13	1.7791	1.777	1.7853	1.778
C5-S10	1.7721	1.7618	1.7681	1.757
C5-S14	1.7815	1.7778	1.7844	1.771
C6-S13	1.7755	1.7724	1.7907	1.763
C6-S14	1.7764	1.7737	1.7888	1.758
C15-S7	1.8279	1.835	1.8664	1.835
C18-S8	1.8316	1.8376	1.8652	1.824
C24-S9	1.8176	1.827	1.8674	1.811
C21-S10	1.8252	1.8434	1.848	1.817
C15-H16	1.0841	1.0956	1.0957	-
C15-H17	1.0908	1.1014	1.1026	-
C15-C18	1.5284	1.527	1.5243	1.517
C18-H19	1.0905	1.1018	1.1019	-
C18-C26	1.5359	1.5351	1.5429	1.518
C20-H21	1.0876	1.0981	1.0994	-
C20-H22	1.0907	1.1009	1.1014	-
C20-C23	1.5213	1.5183	1.5196	1.518
C23-H24	1.0885	1.0994	1.0991	-
C23-H25	1.0903	1.0999	1.1023	-
C26-H27	1.0871	1.099	1.0996	-
C26-H28	1.0929	1.1043	1.1039	-
C26-N29	1.4707	1.4776	1.486	-
N29-Br30	1.8863	1.9147	1.9578	-
N29-Br31	1.8865	1.9145	1.9597	-

Les angles de valences des nouvelles molécules issues du dopage sont légèrement différents quand on passe d'une méthode à une autre. Les plus grandes valeurs sont obtenues lorsqu'on utilise la méthode RHF/cc-pVDZ. Ceci nous permet de conclure que, l'introduction de la corrélation électronique conduit à la diminution de la valeur des angles de liaisons.

**Tableau 3.6:** Angles de valences de la molécule Br4ET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ

Angles de valences (°)	RHF	wB97XD	B3LYP	Exp.[139]
C2-C1-S8	129.319	127.8006	129.2941	129.74
C2-C1-S12	117.0154	116.8758	116.7276	116.91
S8-C1-S12	113.6162	115.2813	113.7174	113.01
C1-C2-S7	127.6158	123.8113	127.4857	127.73
C1-C2-S11	117.4381	117.2328	117.1835	116.77
S7-C2-S11	114.9082	118.3891	115.2524	115.22
C6-C3-S11	123.7816	123.479	123.8341	122.88
C6-C3-S12	123.4292	123.1069	123.202	123.01
S11-C3-S12	112.7488	113.3757	112.9142	113.99
C5-C4-S9	129.1251	129.3638	127.3894	122.49
C5-C4-S13	116.9763	116.7901	116.8416	117.49
S9-C4-S13	113.7467	113.6214	115.7234	119.64
C4-C5-S10	128.2841	128.0372	123.5175	125.08
C4-C5-S14	117.3716	117.216	117.1535	117.06
S10-C5-S14	114.341	114.7028	118.6953	117.83
C3-C6-S13	123.6899	123.1198	123.1764	122.88
C3-C6-S14	124.0389	123.6701	123.6547	122.65
S13-C6-S14	112.2452	113.1796	113.1223	114.29
C2-S7-C15	99.2097	96.0305	100.3507	99.75
C1-S8-H18	102.3757	103.7229	103.3044	100.70
C4-S9-C24	102.801	102.6391	103.7344	96.61
C5-S10-C21	101.0837	100.2755	96.1323	103.49
C2-S11-C3	94.486	93.4861	93.1773	94.51
C1-S12-C3	94.5375	93.6009	93.2026	94.05
C4-S13-C6	93.5959	93.2091	93.709	93.47
C5-S14-C6	93.5824	93.1642	93.5998	93.92
S7-C15-H16	109.6146	108.0133	111.9682	-
S7-C15-Br19	104.6686	106.0801	111.5449	-
S7-C15-Br22	112.4178	112.938	103.4163	-

C16-C15-Br19	108.6305	108.5422	109.9332	-
C16-C15-Br22	111.5688	111.876	111.4849	-
Br19-C15-Br22	109.6578	109.149	108.2951	-
S8-C16-C15	113.9543	115.6288	113.8828	113.38
S8-C16-Br20	109.2419	106.3167	103.3127	-
S8-C16-Br21	103.9369	105.7961	109.8799	-
C15-C16-Br20	110.5879	110.2907	111.9953	-
C15-C16-Br21	110.2242	109.7035	110.1817	-
Br20-C16-Br21	108.5963	108.8265	107.2135	-
S10-C17-C18	112.2409	111.8642	113.0825	-
S10-C17-H24	110.7212	103.4	105.7821	-
S10-C17-H25	103.6186	111.3336	107.5686	117.19
C18-C17-H24	110.5042	111.2202	109.429	-
C18-C17-H25	111.5837	110.1347	112.043	-
H24-C17-H25	107.9083	108.6846	108.6651	-
S9-C18-C17	113.2827	113.3732	115.7562	115.01
S9-C18-H23	103.5314	110.0773	105.5022	-
S9-C18-H26	109.8315	103.3085	105.8183	-
C17-C18-H23	111.8094	110.2447	110.6081	-
C17-C18-H26	110.5516	111.6059	109.911	-
H23-C18-H26	107.4866	107.9212	108.9314	-

**Tableau 3.7:** Angles de valences de la molécule de B2-ET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ

Angles de valences (°)	RHF	wB97XD	B3LYP	Exp.[139]
C2-C1-S8	129.3424	129.5381	129.2499	129.74
C2-C1-S12	116.9197	116.9601	116.8905	116.91
S8-C1-S12	113.6811	113.4817	113.8316	113.01
C1-C2-S7	127.3862	129.5625	129.244	127.73
C1-C2-S11	117.3825	116.9535	116.8853	116.77
S7-C2-S11	115.1754	113.4608	113.8438	115.22

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

C6-C3-S11	123.9192	123.2711	123.4123	122.88
C6-C3-S12	123.6259	123.1663	123.2563	123.01
S11-C3-S12	112.4274	113.5428	113.2989	113.99
C5-C4-S9	130.1411	127.6035	127.5153	122.49
C5-C4-S13	117.1382	116.8675	116.8008	117.49
S9-C4-S13	112.7044	115.482	115.6323	119.64
C4-C5-S10	130.146	123.6101	123.601	125.08
C4-C5-S14	117.1348	117.199	117.1122	117.06
S10-C5-S14	112.703	118.5728	118.6388	117.83
C3-C6-S13	123.6041	123.225	123.3502	122.88
C3-C6-S14	123.7197	123.539	123.6662	122.65
S13-C6-S14	112.6551	113.2181	112.9586	114.29
C2-S7-B23	99.0233	107.9508	108.1862	-
C1-S8-B21	102.6214	107.9601	108.1852	-
C4-S9-C18	107.5436	103.7474	103.7709	96.61
C5-S10-C15	107.5425	96.0077	96.2168	103.49
C2-S11-C3	94.1385	94.3866	94.5429	94.51
C1-S12-C3	94.1923	94.3806	94.5512	94.05
C4-S13-C6	94.9027	93.374	93.517	93.47
C5-S14-C6	94.9052	93.2572	93.4145	93.92
S10-C15-H16	109.5438	107.9099	107.6106	-
S10-C15-H17	104.7984	106.1404	105.7719	-
S10-C15-C18	112.3867	112.9591	113.0379	112.34
H16-C15-H17	108.6294	108.5552	108.6808	-
H16-C15-C18	111.5971	111.8625	112.046	-
H17-C15-C18	109.6088	109.1749	109.4245	-
S9-C18-C15	114.0937	115.6396	115.6984	113.38
S9-C18-H19	109.1427	106.1894	105.6484	-
S9-C18-H20	104.0076	105.8878	105.7309	-
C15-C18-H19	110.4966	110.2873	110.5973	-
C15-C18-H20	110.2184	109.7117	109.9487	-
H19-C18-H20	108.5865	108.8481	108.903	-
S8-B21-H22	111.9492	110.7077	110.1581	-

S8-B21-B23	122.2881	122.4791	122.5446	-
H22-B21-B23	125.7527	126.8049	127.2871	-
S7-B23-B21	122.2888	122.4773	122.5456	-
S7-B23-H24	111.9486	110.7138	110.162	-
B21-B23-H24	125.7526	126.7983	127.2823	-

**Tableau 3.8:** Angles de valences de la molécule de AMET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ

Angles de valences (°)	RHF	wB97XD	B3LYP	Exp.[139]
C2-C1-S8	127.4052	126.2551	123.5802	129.74
C2-C1-S12	117.3764	117.2091	117.4104	116.91
S8-C1-S12	115.1905	116.3611	118.6331	113.01
C1-C2-S7	129.1029	129.2717	127.33	127.73
C1-C2-S11	116.9927	116.777	117.1463	116.77
S7-C2-S11	113.8507	113.8602	115.5053	115.22
C6-C3-S11	123.5588	123.0862	123.269	122.88
C6-C3-S12	123.9793	123.6555	123.5502	123.01
S11-C3-S12	112.4271	113.2178	113.1577	113.99
C5-C4-S9	127.477	124.5108	127.1227	122.49
C5-C4-S13	117.4034	117.2074	117.0845	117.49
S9-C4-S13	115.0729	117.826	115.7781	119.64
C4-C5-S10	129.311	128.5689	123.3253	125.08
C4-C5-S14	116.9609	116.7768	117.4393	117.06
S10-C5-S14	113.6752	114.6015	118.7198	117.83
C3-C6-S13	123.945	123.7658	123.2949	122.88
C3-C6-S14	123.5442	123.0717	123.512	122.65
S13-C6-S14	112.4754	113.1317	113.1731	114.29
C2-S7-C15	102.5321	102.9405	104.0019	99.75
C1-S8-H18	97.9364	96.4851	95.3551	100.70
C4-S9-C24	99.1242	96.5521	103.729	96.61
C5-S10-C21	102.5402	103.7094	96.0398	103.49

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

C2-S11-C3	94.2273	93.6499	94.3015	94.51
C1-S12-C3	94.2086	93.5717	94.2215	94.05
C4-S13-C6	94.2543	93.3225	94.351	93.47
C5-S14-C6	94.3046	93.4722	94.2359	93.92
S7-C15-H16	108.9223	108.3575	105.7967	-
S7-C15-H17	103.7462	104.1171	105.4024	-
S7-C15-C18	112.8906	113.7211	115.0968	112.34
H16-C15-H17	108.6448	108.6423	108.944	-
H16-C15-C18	111.5748	111.2267	111.478	-
H17-C15-C18	110.7096	110.4422	109.7858	-
S8-C18-C15	110.5203	110.6739	111.4597	113.38
S8-C18-H19	106.954	106.6977	105.2014	-
S8-C18-C20	109.3536	108.8583	109.5739	-
C15-C18-H19	108.1079	108.4459	108.609	-
C15-C18-C20	116.7845	116.3711	116.1692	-
H19-C18-C20	104.5272	105.2464	105.06	-
S10-C21-H22	109.1999	107.0685	107.4979	-
S10-C21-C23	103.9987	105.2547	105.8818	-
S10-C21-H24	114.0326	115.401	113.0479	117.19
H22-C21-C23	108.5809	108.7714	108.6895	-
H21-C20-C23	110.5108	110.1454	112.0025	-
H-22-C20-C23	110.2234	109.9223	109.4594	-
S9-C23-C20	112.3935	112.6223	115.7341	115.01
S9-C23-H24	109.5811	108.3795	105.4027	-
S9-C23-H25	104.7636	105.798	105.9995	-
C20-C23-H24	111.5615	111.9043	110.5865	-
C20-C23-H25	109.6371	109.244	109.8959	-
H24-C23-H25	108.6278	108.6475	108.9126	-
C18-C26-H27	106.7181	107.0973	106.9971	-
C18-C26-H28	109.9089	110.5694	110.8255	-
C18-C26-N29	114.2488	112.7773	112.9516	-
H27-C26-H28	107.9562	108.0058	108.044	-
H27-C26-N29	105.271	104.6513	104.094	-

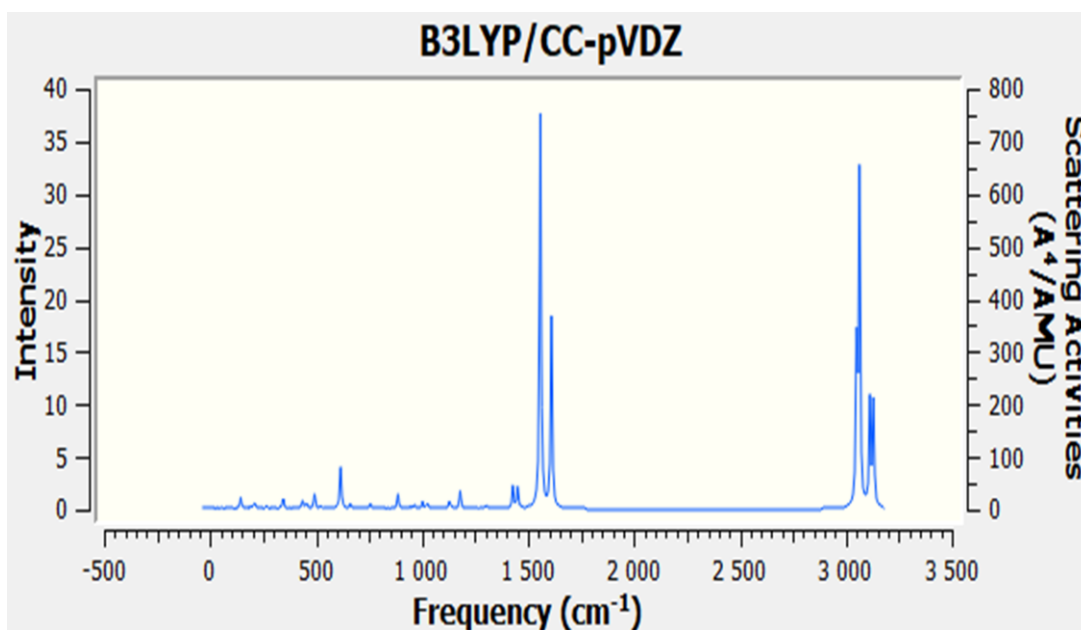
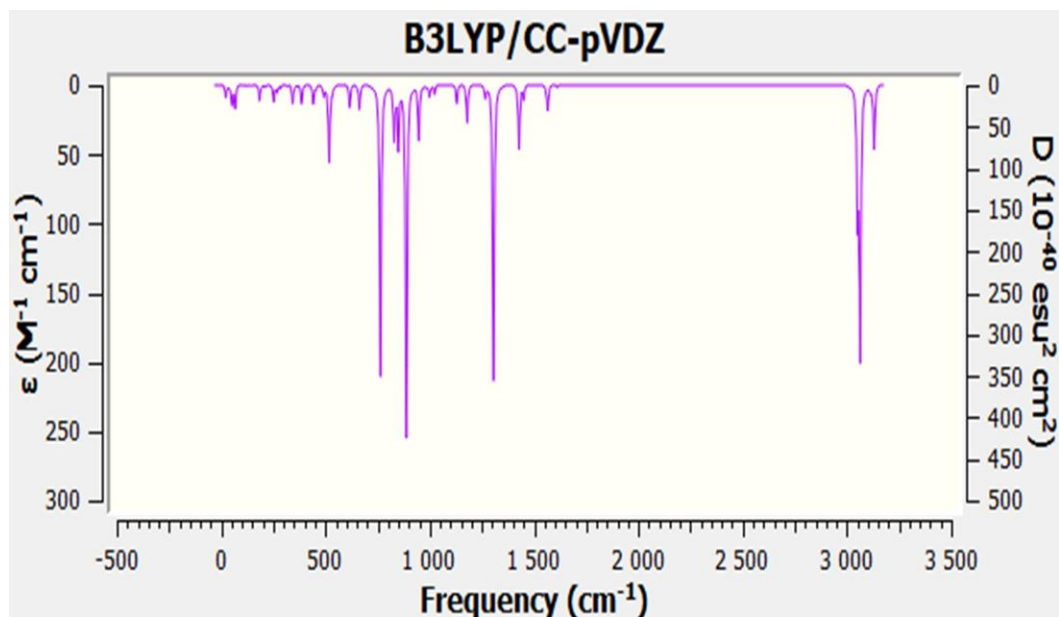
H28-C26-N29	112.2942	113.2674	113.3847
C26-N29-Br30	112.8449	111.0312	110.6606
C26-N29-Br31	110.612	108.8217	107.8193
Br30-N29-Br31	109.6159	108.3421	107.4827

#### 3.2.1.4. Analyses vibrationnelles des molécules étudiées

Dans cette section, nous présentons les spectres IR et Raman de la molécule du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) et de ses dérivés dopés au brome et au bore. Notre but ici n'est pas de mener une analyse détaillée ou de faire élucidation des spectres. Au lieu de cela, notre souci est de montrer que nos molécules sont stables.

Les spectres vibrationnels des fréquences IR et Raman ont été obtenus en employant la fonctionnelle B3LYP. La base utilisée pour cette analyse vibrationnelle IR et Raman est la cc-pVDZ. Cette étude a permis, de confirmer la stabilité moléculaire de nos systèmes dopés et non dopé. Précisons qu'un système moléculaire sans fréquence imaginaire ou négative est considéré comme stable. Les *figures 3.3 ; 3.4 ; 3.5 et 3.6* illustrent les spectres IR et Raman de la molécule de BEDT-TTF et les molécules dopées au brome et au bore respectivement obtenus en phase gazeuse. On observe qu'il n'apparaît aucune fréquence imaginaire sur nos spectres vibrationnels, donc les minima trouvés sont bel et bien des minima locaux. On peut affirmer que nos systèmes dopés et non dopé ont une bonne stabilité.

Pour le cas de la molécule BEDT-TTF qui comporte 72 modes, on observe pour le spectre infra-rouge, IR en couleur violette ci-dessous quatre pics maxima, le mode 41 a une fréquence de vibration à  $867,7464 \text{ cm}^{-1}$  correspondants au pic le plus élevé, suivi par les modes 37, 57 et 66 avec respectivement pour valeurs  $745,1891 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1287,5906 \text{ cm}^{-1}$  et  $3031,786 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre Raman en couleur bleue quant à lui présente deux pics maxima  $1558,355 \text{ cm}^{-1}$  et  $3063,5192 \text{ cm}^{-1}$  avec les modes 62 et 67 respectivement correspondants aux étirements des vibrations C=C et C-H.



**Figure 3.3 :** Spectres vibrationnels IR (violet) et Raman (bleu) de la molécule non dopée de BEDT-TTF.

Certains modes vibrationnels du BEDT-TTF (bis(éthylènedithio) tétrathiafulvalène) à savoir : C=C, C-C et C-H sont présentés dans le *tableau 3.9*. Nous avons trouvé une bonne



correlation avec les résultats de spectroscopie vibrationnelle expérimentale et théorique rapportés dans la littérature.

Ces valeurs sont pour le spectre Raman et IR en bon accord avec les travaux de M. E. Kozlov et al. [141] et R. Liu et al. [142].

**Tableau 3.9 :** *Fréquences vibrationnelles et descriptions de quelques modes de vibration de la molécule non dopée (BEDT-TTF).*

Descriptions	Fréquences vibrationnelles Simulées (cm <sup>-1</sup> )		Fréquences vibrationnelles expérimentales (cm <sup>-1</sup> ) Réf. [141]		Etude théorique de R. Liu et al. [142]	
	IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman
<b>Etirement C=C central</b>	745,1891	1558,355	1505	1552	1547	1551
<b>Etirement C-C</b>	828,3149	927,2225	996	1002	980	996
<b>Etirement C-H</b>	3031,786	3063,5192	2958	2916	2980	2964

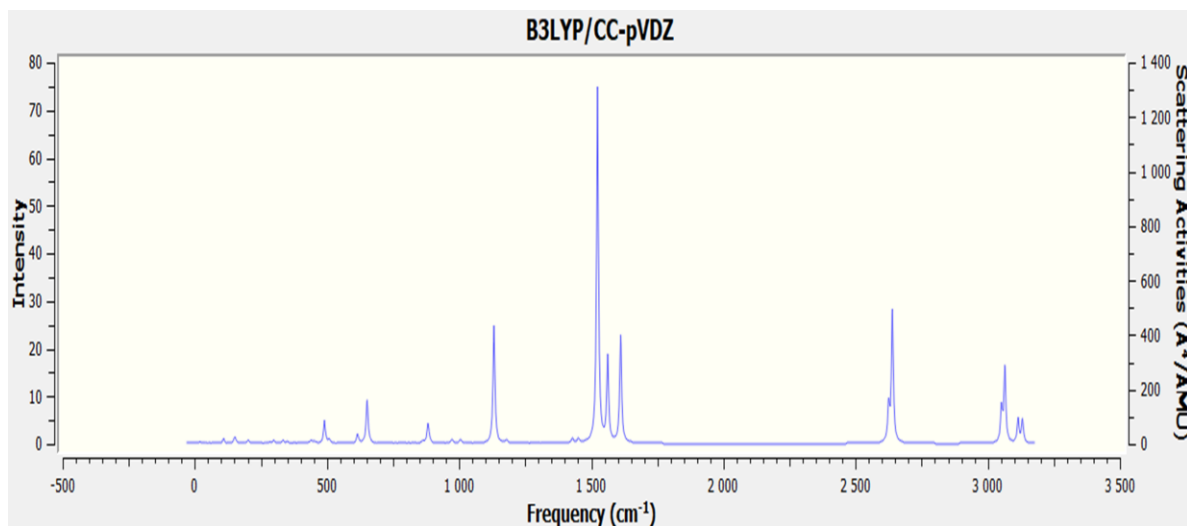
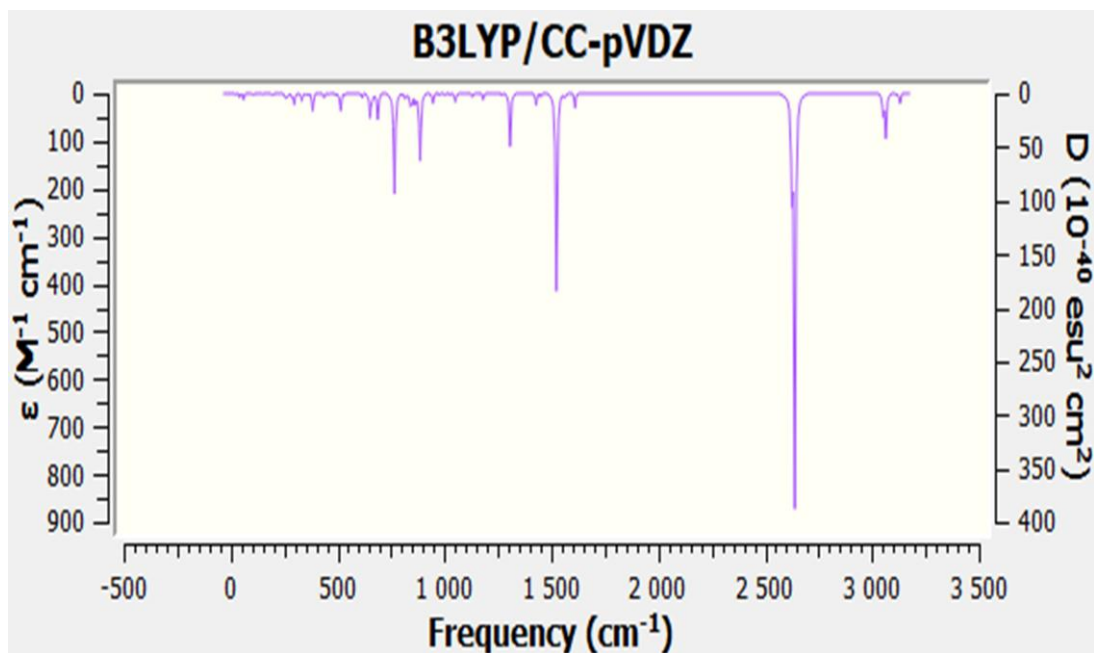
Comme nous l'avons indiqué plus haut, les molécules dopées sont également stables car leurs spectres vibrationnels IR et Raman ne présentent aucune fréquence imaginaire les figures 3.4 ; 3.5 et 3.6 ci-dessous le confirment.

Dans la *figure 3.4*, nous présentons les spectres vibrationnels IR et Raman de la molécule dopée au bore.

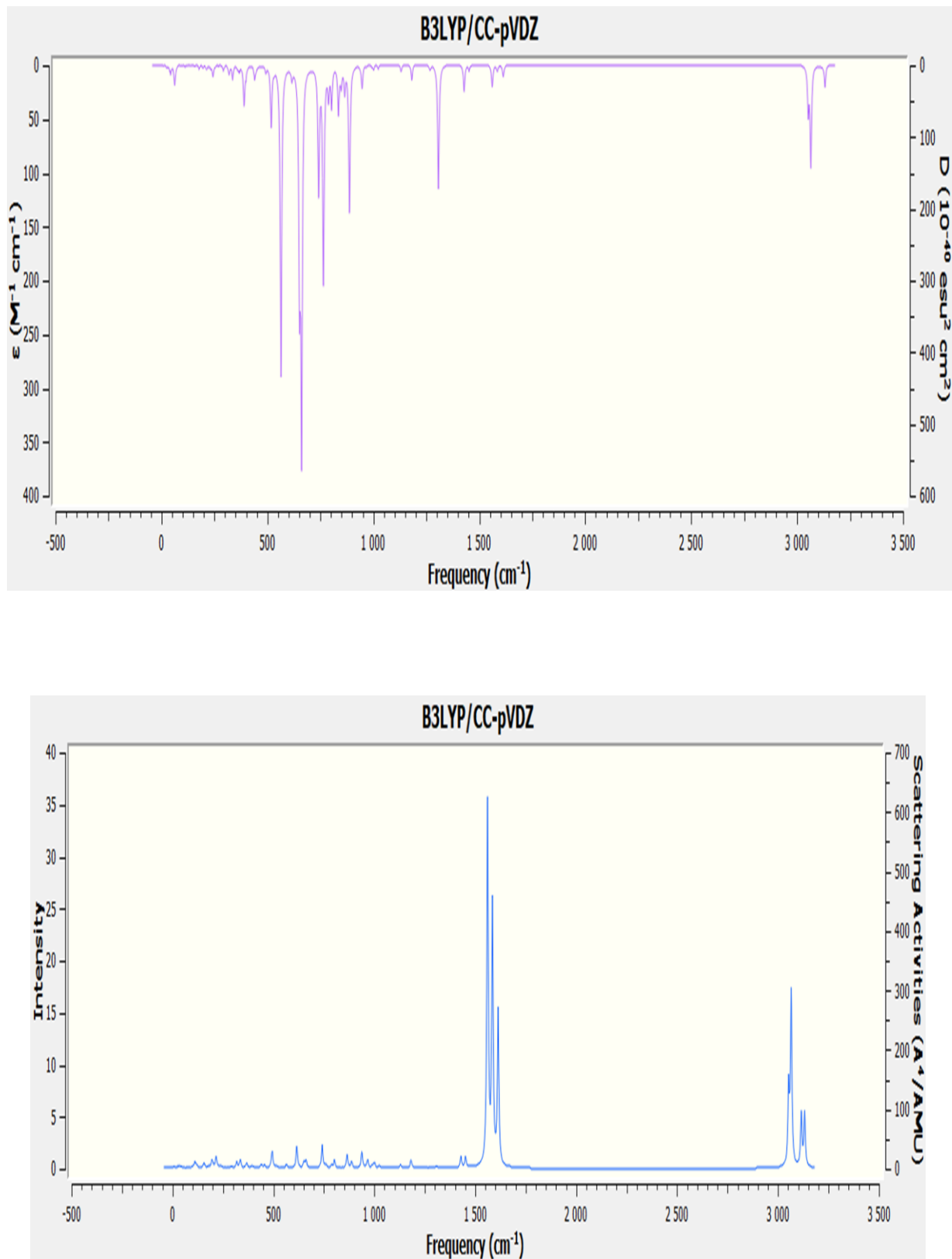
Nous observons que la substitution de l'atome de carbone par l'atome de bore mène à un décalage du pic le plus élevé du spectre IR (violet) contrairement à la molécule non dopée de BEDT-TTF. Ainsi cette molécule montre ce maxima dans la région 2500-3000 cm<sup>-1</sup>.

Par contre la substitution de l'atome d'hydrogène par le brome conserve les pics de vibration dans la région 500-1000 cm<sup>-1</sup> tel que observé dans le spectre vibrationnel IR de la molécule du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène.

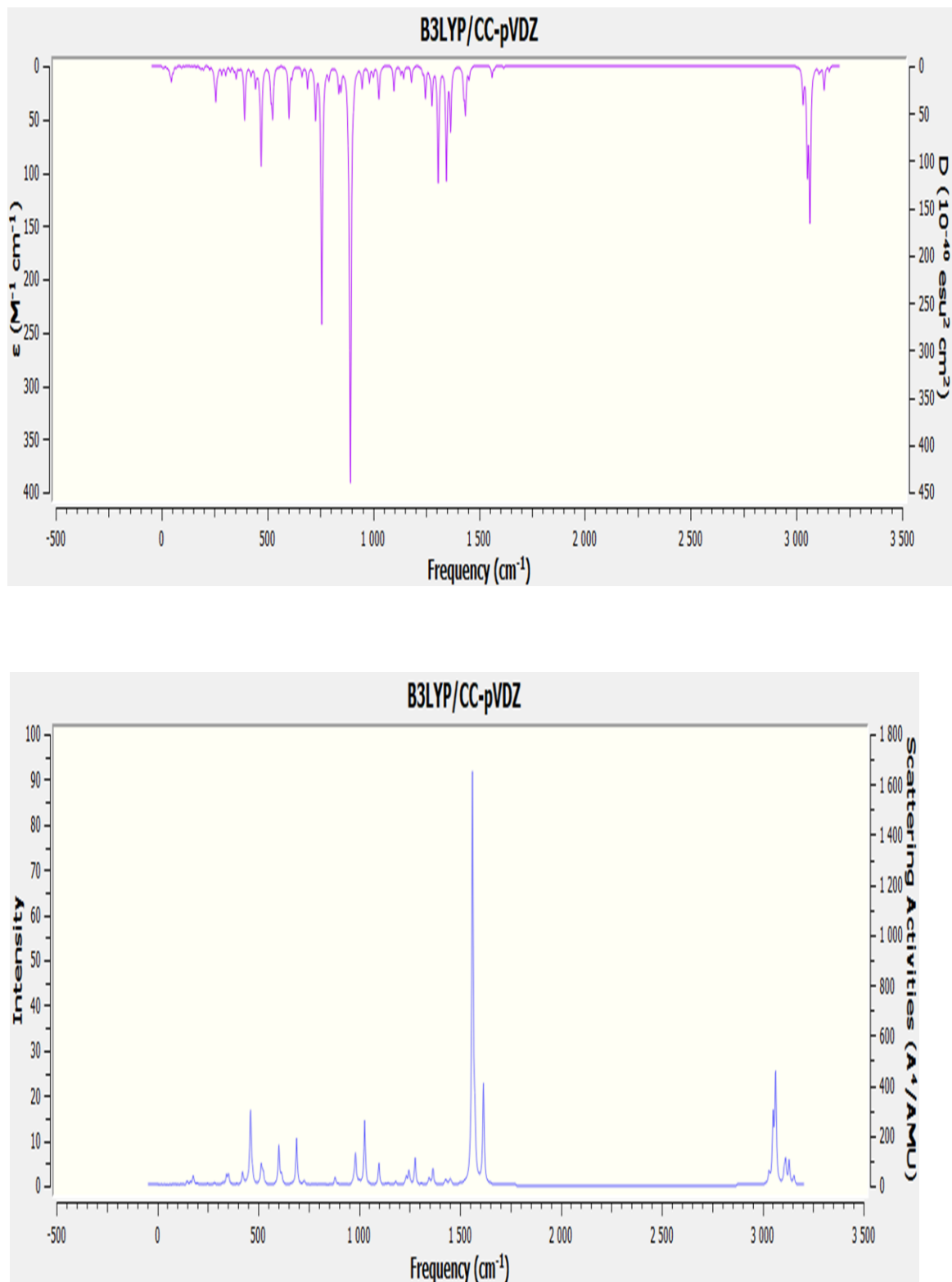
L'observation des fréquences de vibrations (IR et Raman) obtenues par les molécules dopées avec le niveau de calcul B3LYP/cc-pVDZ utilisé nous permet, bien que les fréquences ne soient pas exactement les mêmes, la position des pics est reproduite avec précision remarquable que celle de la molécule de base.



**Figure 3.4 :** Spectres vibrationnels IR (violet) et Raman (bleu) de la molécule dopée de B2-ET.



**Figure 3.5 :** Spectres vibrationnels IR (violet) et Raman (bleu) de la molécule dopée de Br4ET.



**Figure 3.6 :** Spectres vibrationnels IR (violet) et Raman (bleu) de la molécule dopée de AMET.

### 3.2.2. Propriétés électroniques

#### 3.1.1.1. Description des charges atomiques

Dans cette section, nous présentons la description des charges atomiques de nos molécules (BEDT-TTF, Br<sub>4</sub>ET ; B<sub>2</sub>-ET et AMET). Etant donné que la charge atomique est un des paramètres les plus importants de la mécanique quantique, cependant sa détermination ne peut être faite de façon expérimental [143]. Deux fonctionnelles de la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT (la B3LYP et la wB97XD), ainsi que la méthode RHF, avec la base cc-pVDZ, ont été utilisées pour évaluer ces charges atomiques des molécules étudiées. Les charges calculées ont été déterminées à l'aide de l'analyse de population de Mulliken et NBO [144]. Les charges de Mulliken sont obtenues après l'optimisation géométrique des molécules, et la charge atomique naturelle provient de l'analyse NBO (Natural bond orbital).

#### ❖ Charge de Mulliken

D'après les résultats obtenus dans le *tableau 3.10*, on peut remarquer que les charges positives situées sur les atomes de soufre et d'hydrogène augmentent, tandis que les charges négatives situées sur les atomes de carbone varient. Nous observons selon l'analyse des charges atomiques de Mulliken de la molécule de BEDT-TTF, molécule non dopée, que tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement. Quel que soit la méthode utilisée (RHF, B3LYP et wB97XD). Les valeurs les plus négatives sont observées pour les atomes de carbone. Cela implique que dans notre molécule, les atomes de carbone agissent en tant qu'accepteurs d'électrons. Le *tableau 3.10* suivant nous donne les charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de BEDT-TTF obtenues en utilisant les méthodes citées plus haut.

Dans le *tableau 3.11*, nous observons que en substituant les hydrogènes par les bromes les charges du brome sont également positives comme celles des atomes d'hydrogène. Tandis que les charges négatives demeurent pour les atomes de carbone. Le même constat est fait dans le *tableau 3.13*.

A partir des résultats présentés dans le *tableau 3.12* on observe que la substitution du carbone par le bore induit nécessairement que les charges du bore soient négatives avec une observation majeure certains atomes d'hydrogènes ont des charges négatives et d'autres des charges positives. Ce qui implique que dans cette molécule dopée au bore, certains atomes

d'hydrogène agissent en tant donneurs d'électrons et d'autre en tant qu'accepteurs d'électrons.

**Tableau 3.10** Les charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de BEDT-TTF

ATOMES	BEDT-TTF		
	B3LYP	wB97XD	RHF
C	-0.149946	-0.166159	-0.207157
C	-0.172681	-0.191103	-0.225895
C	-0.195467	-0.209247	-0.235345
C	-0.149981	-0.166159	-0.207185
C	-0.172628	-0.191103	-0.225888
C	-0.195530	-0.209247	-0.235246
S	0.046858	0.056305	0.067757
S	0.054617	0.063172	0.069566
S	0.054580	0.063172	0.069579
S	0.046848	0.056305	0.067712
S	0.156360	0.170832	0.206652
S	0.159887	0.174643	0.206419
S	0.159909	0.174643	0.206473
S	0.156384	0.170832	0.206702
C	-0.093420	-0.144038	-0.123751
H	0.074679	0.096946	0.094685
H	0.056574	0.084363	0.081228
C	-0.071694	-0.118239	-0.110155
H	0.069893	0.093135	0.093853
H	0.064348	0.089390	0.082049
C	-0.093432	-0.144038	-0.123747
H	0.074681	0.096946	0.094703
H	0.056585	0.084363	0.081233
C	-0.071675	-0.118239	-0.110149
H	0.069891	0.093135	0.093858
H	0.064362	0.089390	0.082049

**Tableau 3.11** *Les charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de Br4ET*

ATOMES	Br4ET		
	B3LYP	wB97XD	RHF
C	-0.157942	-0.166141	-0.209297
C	-0.174065	-0.193737	-0.226734
C	-0.194963	-0.202935	-0.223584
C	-0.150642	-0.175269	-0.215752
C	-0.173802	-0.188343	-0.223938
C	-0.190895	-0.210067	-0.245960
S	0.227694	0.060854	0.071765
S	0.235118	0.067581	0.072993
S	0.059162	0.242939	0.283524
S	0.051719	0.237206	0.280321
S	0.172536	0.178559	0.215718
S	0.170759	0.181524	0.215261
S	0.168017	0.185208	0.218873
S	0.165108	0.186978	0.221067
C	-0.308416	-0.144069	-0.123304
C	-0.293982	-0.119672	-0.110886
C	-0.093860	-0.344925	-0.372818
C	-0.072144	-0.334531	-0.364425
Br	0.066911	0.087829	0.096814
Br	0.076754	0.094415	0.090818
Br	0.064322	0.096108	0.092496
Br	0.079615	0.089286	0.098081
H	0.071787	0.097780	0.095829
H	0.059023	0.086589	0.083451
H	0.075559	0.095491	0.095546
H	0.066627	0.091340	0.084142

**Tableau 3.12** *Les charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de B2-ET*

ATOMES	B2-ET		
	B3LYP	wB97XD	RHF
C	-0.169056	-0.185817	-0.206347
C	-0.169087	-0.185206	-0.225774
C	-0.194881	-0.207024	-0.237459
C	-0.149844	-0.165455	-0.226518
C	-0.173244	-0.192083	-0.226531
C	-0.197454	-0.211802	-0.239505
S	0.122611	0.112375	0.069123
S	0.122604	0.112392	0.071066
S	0.058238	0.066260	0.061324
S	0.050563	0.059161	0.061358
S	0.179024	0.191455	0.206716
S	0.179607	0.191997	0.206308
S	0.161887	0.175527	0.223516
S	0.159025	0.172487	0.223305
C	-0.093683	-0.144357	-0.124057
H	0.075503	0.097643	0.095167
H	0.058492	0.085941	0.082075
C	-0.072400	-0.119306	-0.110078
H	0.071471	0.094617	0.094277
H	0.066057	0.090824	0.082916
B	-0.030201	-0.031362	0.072113
H	-0.012461	0.011577	-0.012554
B	-0.030326	-0.031411	0.072119
H	-0.012446	0.011569	-0.012558



**Tableau 3.13** Les charges de Mulliken en phase gazeuse de la molécule de AMET

ATOMES	AMET		
	B3LYP	wB97XD	RHF
C	-0.181811	-0.194639	-0.228321
C	-0.150287	-0.169437	-0.209179
C	-0.196781	-0.204035	-0.235597
C	-0.151662	-0.194631	-0.225768
C	-0.173481	-0.164395	-0.207445
C	-0.197799	-0.209927	-0.234974
S	0.059105	0.071557	0.078724
S	0.095370	0.112173	0.136217
S	0.053667	0.056391	0.067924
S	0.046943	0.064620	0.069999
S	0.160843	0.172656	0.206034
S	0.158492	0.171927	0.206942
S	0.161718	0.170648	0.206831
S	0.159698	0.174082	0.207229
C	-0.032897	-0.080853	-0.061801
H	0.082284	0.104576	0.108860
H	0.060474	0.082339	0.078227
C	-0.182638	-0.219918	-0.254008
H	0.069778	0.091051	0.094179
C	-0.093141	-0.121238	-0.110327
H	0.075790	0.094986	0.094098
H	0.057033	0.089240	0.082144
C	-0.070876	-0.142858	-0.123633
H	0.069661	0.097126	0.094649
H	0.065056	0.084823	0.081334
C	0.170789	0.138395	0.232589
H	0.064006	0.086515	0.083724
H	0.045125	0.065747	0.061470
N	-0.381603	-0.430971	-0.571252
Br	0.075529	0.097819	0.129597
Br	0.081617	0.106234	0.141533

## ❖ Charge atomique naturelle

Les charges atomiques naturelles, obtenues à partir de l'analyse NBO, ont également été sollicitées pour évaluer la charge atomique des molécules dopées et non. Il ressort de ce calcul de charge que, tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement et tous les atomes de carbone sont chargés négativement. Selon cette méthode, tous les atomes de carbone directement liés à des atomes d'hydrogène avaient des charges négatives.

D'après les résultats des tableaux 3.14, 3.15, 3.16 et 3.17, on appréhende mieux le transfert de charge entre les orbitales donneuses d'électrons type lewis et les orbitales acceptrices d'électrons type non lewis dans la molécule du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène et ses dérivés dopées. La théorie de perturbation de second ordre donnée par l'équation 2.40 nous permet de calculer l'énergie de stabilisation  $E^{(2)}$ . Cette énergie nous permet d'estimer les interactions intramoléculaires et intermoléculaires. Dans ces tableaux sont rapportées les énergies de stabilisations, les orbitales anti-liantes  $\sigma_{C-C}^*$ , les paires libres du soufre, LP(1) et d'autres interactions importantes entre donneurs et accepteurs. Et, ont été calculées avec la méthode B3LYP/cc-pVDZ.

On observe pour le tableau 3.14, que les paires libres de l'atome de soufre (S8) participent en tant que donneur et l'orbitale anti-liante  $\sigma_{C1-C2}^*$  en tant qu'accepteur dans une interaction intramoléculaire de transfert de charge  $E^{(2)}=5,38$  Kcal/mol.

**Tableau 3.14** Analyse NBO de la molécule BEDT-TTF, Energie de perturbation de deuxième ordre des plus importantes interactions.

Orbitale donneuse d'électron	Type	Orbitale acceptrice d'électron	type	$E^{(2)}$ kcal/mol
C 1 - C 2	$\sigma$	C 1 - S 8	$\sigma^*$	1.31
C 1 - C 2	$\sigma$	C 1 - S 12	$\sigma^*$	0.76
C 1 - C 2	$\sigma$	C 2 - S 7	$\sigma^*$	1.23
C 1 - C 2	$\sigma$	C 2 - S 11	$\sigma^*$	0.71
C 1 - S 8	$\sigma$	C 1 - C 2	$\sigma^*$	3.41
C 1 - S 8	$\sigma$	C 2 - S 11	$\sigma^*$	4.21
C 1 - S 12	$\sigma$	C 2 - S 7	$\sigma^*$	5.65
C 1 - S 12	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.20
C 1 - S 12	$\sigma$	C 3 - C 6	$\pi^*$	0.97

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

C 2 - S 7	$\sigma$	C 1 - C 2	$\sigma^*$	2.90
C 2 - S 7	$\sigma$	C 1 - S 12	$\sigma^*$	4.60
C 2 - S 11	$\sigma$	C 1 - S 8	$\sigma^*$	6.00
C 2 - S 11	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.27
C 3 - C 6	$\sigma$	C 3 - S 11	$\sigma^*$	0.94
C 3 - C 6	$\sigma$	C 6 - S 13	$\sigma^*$	0.91
C 3 - C 6	$\sigma$	C 6 - S 14	$\sigma^*$	0.94
C 3 - S 11	$\sigma$	C 2 - S 7	$\sigma^*$	3.36
C 3 - S 11	$\sigma$	C 6 - S 14	$\sigma^*$	5.56
C 3 - S 12	$\sigma$	C 1 - S 8	$\sigma^*$	3.12
C 3 - S 12	$\sigma$	C 6 - S 13	$\sigma^*$	5.61
C 4 - S 9	$\sigma$	C 5 - S 14	$\sigma^*$	4.21
C 4 - S 13	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.20
C 4 - S 13	$\sigma$	C 5 - S 10	$\sigma^*$	5.65
C 5 - S 10	$\sigma$	C 4 - S 13	$\sigma^*$	4.60
C 5 - S 14	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	6.00
C 6 - S 13	$\sigma$	C 3 - S 12	$\sigma^*$	5.61
C 6 - S 14	$\sigma$	C 3 - S 11	$\sigma^*$	5.56
S 7 - C 15	$\sigma$	C 18 - H 20	$\sigma^*$	2.53
S 8 - C 18	$\sigma$	C 1 - S 12	$\sigma^*$	2.41
S 9 - C 24	$\sigma$	C 4 - S 13	$\sigma^*$	2.41
S 10 - C 21	$\sigma$	C 24 - H 26	$\sigma^*$	2.53
C 15 - H 17	$\sigma$	S 8 - C 18	$\sigma^*$	5.52
C 18 - H 19	$\sigma$	C 15 - H 16	$\sigma^*$	3.44
C 18 - H 20	$\sigma$	S 7 - C 15	$\sigma^*$	5.20
C 21 - H 23	$\sigma$	S 9 - C 24	$\sigma^*$	5.52
C 24 - H 26	$\sigma$	S 10 - C 21	$\sigma^*$	5.20
S 7	LP (2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	10.27
S 8	LP (1)	C 1 - C 2	$\sigma^*$	5.38
S 8	LP (2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	17.18
S 9	LP (1)	C 4 - C 5	$\sigma^*$	5.38
S 9	LP (2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	17.16
S 10	LP (2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	10.27

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

S 11	LP (2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	20.00
S 11	LP (2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	14.04
S 12	LP (2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	20.09
S 12	LP (2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	13.83
S 13	LP (2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	13.83
S 13	LP (2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	20.09
S 14	LP (2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	14.04
S 14	LP (2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	20.00

**Tableau 3.15** Analyse NBO de la molécule Br4ET, Energie de perturbation de deuxième ordre des plus importantes interactions.

Orbitale donneuse d'électron	Type	Orbitale acceptrice d'électron	type	$E^{(2)}$ kcal/mol
C 1 - C 2	$\sigma$	C 1 - S 8	$\sigma^*$	1.28
C 1 - C 2	$\sigma$	C 1 - S 12	$\sigma^*$	0.81
C 1 - C 2	$\sigma$	C 2 - S 7	$\sigma^*$	1.33
C 1 - C 2	$\sigma$	C 2 - S 11	$\sigma^*$	0.79
C 1 - S 8	$\sigma$	C 1 - C 2	$\sigma^*$	3.37
C 1 - S 8	$\sigma$	C 2 - S 11	$\sigma^*$	3.99
C 1 - S 8	$\sigma$	C 3 - S 12	$\sigma^*$	0.57
C 1 - S 8	$\sigma$	S 8 - C 16	$\sigma^*$	0.72
C 1 - S 8	$\sigma$	C 16 - Br 20	$\sigma^*$	1.54
C 1 - S 12	$\sigma$	C 1 - C 2	$\sigma^*$	2.32
C 1 - S 12	$\sigma$	C 2 - S 7	$\sigma^*$	6.38
C 1 - S 12	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.16
C 1 - S 12	$\sigma$	S 8 - C 16	$\sigma^*$	1.79
C 2 - S 7	$\sigma$	C 1 - C 2	$\sigma^*$	3.24
C 2 - S 7	$\sigma$	C 1 - S 12	$\sigma^*$	4.11
C 2 - S 7	$\sigma$	C 3 - S 11	$\sigma^*$	0.58
C 2 - S 7	$\sigma$	S 7 - C 15	$\sigma^*$	0.63
C 2 - S 7	$\sigma$	C 15 - Br 22	$\sigma^*$	1.86
C 2 - S 11	$\sigma$	C 1 - C 2	$\sigma^*$	2.45

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

C 2 - S 11	$\sigma$	C 1 - S 8	$\sigma^*$	6.43
C 2 - S 11	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.23
C 2 - S 11	$\sigma$	S 7 - C 15	$\sigma^*$	1.26
C 3 - C 6	$\sigma$	C 3 - S 11	$\sigma^*$	0.94
C 3 - C 6	$\sigma$	C 3 - S 12	$\sigma^*$	0.92
C 3 - C 6	$\sigma$	C 6 - S 13	$\sigma^*$	0.93
C 3 - C 6	$\sigma$	C 6 - S 14	$\sigma^*$	0.96
C 3 - S 11	$\sigma$	C 2 - S 7	$\sigma^*$	3.01
C 3 - S 11	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.11
C 3 - S 11	$\sigma$	C 6 - S 14	$\sigma^*$	5.46
C 3 - S 12	$\sigma$	C 1 - S 8	$\sigma^*$	2.94
C 3 - S 12	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.04
C 3 - S 12	$\sigma$	C 6 - S 13	$\sigma^*$	5.49
C 4 - C 5	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	1.32
C 4 - C 5	$\sigma$	C 4 - S 13	$\sigma^*$	0.73
C 4 - C 5	$\sigma$	C 5 - S 10	$\sigma^*$	1.24
C 4 - C 5	$\sigma$	C 5 - S 14	$\sigma^*$	0.68
C 4 - S 9	$\sigma$	C 4 - C 5	$\sigma^*$	3.47
C 4 - S 9	$\sigma$	C 5 - S 14	$\sigma^*$	4.22
C 4 - S 9	$\sigma$	C 6 - S 13	$\sigma^*$	0.61
C 4 - S 9	$\sigma$	S 9 - C 18	$\sigma^*$	0.62
C 4 - S 9	$\sigma$	C 18 - H 26	$\sigma^*$	0.54
C 4 - S 13	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.23
C 4 - S 13	$\sigma$	C 3 - C 6	$\pi^*$	0.96
C 4 - S 13	$\sigma$	C 4 - C 5	$\sigma^*$	1.91
C 4 - S 13	$\sigma$	C 5 - S 10	$\sigma^*$	5.64
C 4 - S 13	$\sigma$	S 9 - C 18	$\sigma^*$	1.12
C 5 - S 10	$\sigma$	C 4 - C 5	$\sigma^*$	2.95
C 5 - S 10	$\sigma$	C 4 - S 13	$\sigma^*$	4.60
C 5 - S 10	$\sigma$	C 6 - S 14	$\sigma^*$	0.60
C 5 - S 10	$\sigma$	C 17 - H 24	$\sigma^*$	1.28
C 5 - S 14	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.30
C 5 - S 14	$\sigma$	C 3 - C 6	$\pi^*$	1.02

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

C 5 - S 14	$\sigma$	C 4 - C 5	$\sigma^*$	1.99
C 5 - S 14	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	5.99
C 6 - S 13	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.08
C 6 - S 13	$\sigma$	C 3 - S 12	$\sigma^*$	5.71
C 6 - S 13	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	3.02
C 6 - S 14	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.16
C 6 - S 14	$\sigma$	C 3 - S 11	$\sigma^*$	5.63
C 6 - S 14	$\sigma$	C 5 - S 10	$\sigma^*$	3.25
S 7 - C 15	$\sigma$	C 2 - S 11	$\sigma^*$	2.11
S 7 - C 15	$\sigma$	C 16 -Br 20	$\sigma^*$	3.44
S 8 - C 16	$\sigma$	C 1 - S 12	$\sigma^*$	2.17
S 8 - C 16	$\sigma$	C 15 -Br 22	$\sigma^*$	3.21
S 9 - C 18	$\sigma$	C 4 - S 13	$\sigma^*$	2.47
S 9 - C 18	$\sigma$	C 17 - H 24	$\sigma^*$	2.24
S 10 - C 17	$\sigma$	C 5 - S 14	$\sigma^*$	2.26
S 10 - C 17	$\sigma$	C 18 - H 26	$\sigma^*$	2.54
C 15 -Br 19	$\sigma$	C 16 -Br 21	$\sigma^*$	3.69
C 15 -Br 22	$\sigma$	S 8 - C 16	$\sigma^*$	3.13
C 16 -Br 20	$\sigma$	S 7 - C 15	$\sigma^*$	2.96
C 16 -Br 21	$\sigma$	C 15 -Br 19	$\sigma^*$	3.64
C 17 - C 18	$\sigma$	C 17 - H 24	$\sigma^*$	0.57
C 17 - H 24	$\sigma$	C 5 - S 10	$\sigma^*$	1.44
C 17 - H 24	$\sigma$	S 9 - C 18	$\sigma^*$	5.62
C 17 - H 25	$\sigma$	C 18 - H 23	$\sigma^*$	3.13
C 18 - H 23	$\sigma$	C 17 - H 25	$\sigma^*$	3.45
C 18 - H 26	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	0.77
S 7	LP ( 1)	C 1 - C 2	$\sigma^*$	5.04
S 7	LP ( 2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	17.22
S 7	LP ( 2)	C 15 -Br 19	$\sigma^*$	9.85
S 8	LP ( 1)	C 1 - C 2	$\sigma^*$	5.62
S 8	LP ( 2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	22.87
S 8	LP ( 2)	C 16 -Br 21	$\sigma^*$	10.63
S 9	LP ( 2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	17.90

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

S 10	LP ( 1)	C 4 - C 5	$\sigma^*$	4.07
S 10	LP ( 2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	10.66
S 10	LP ( 2)	C 5 - S 14	$\sigma^*$	4.22
S 11	LP ( 2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	19.42
S 11	LP ( 2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	13.04
S 12	LP ( 2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	19.36
S 12	LP ( 2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	12.87
S 13	LP ( 2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	14.65
S 13	LP ( 2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	19.87
S 14	LP ( 1)	C 4 - C 5	$\sigma^*$	3.05
S 14	LP ( 1)	C 6 - S 13	$\sigma^*$	3.40
S 14	LP ( 2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	14.94
S 14	LP ( 2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	19.78
Br 19	LP ( 2)	S 7 - C 15	$\sigma^*$	3.87
Br 19	LP ( 2)	C 15 - C 16	$\sigma^*$	2.19
Br 20	LP ( 2)	C 16 -Br 21	$\sigma^*$	5.84
Br 21	LP ( 2)	S 8 - C 16	$\sigma^*$	3.86
Br 21	LP ( 2)	C 16 -Br 20	$\sigma^*$	1.59
Br 22	LP ( 1)	C 15 -Br 19	$\sigma^*$	0.51
Br 22	LP ( 2)	C 15 - C 16	$\sigma^*$	3.49
Br 22	LP ( 2)	C 15 -Br 19	$\sigma^*$	3.02

**Tableau 3.16** Analyse NBO de la molécule B2-ET, Energie de perturbation de deuxième ordre des plus importantes interactions.

Orbitale donneuse d'électron	Type	Orbitale d'électron	acceptrice type	$E^{(2)}$ kcal/mol
C1 - C2	$\sigma$	C2 - S7	$\sigma^*$	1.37
C1 - C2	$\pi$	S7 - B18	$\pi^*$	1.86
C1 - S8	$\sigma$	C2 - S11	$\sigma^*$	3.79
C1 - S12	$\sigma$	C2 - S7	$\sigma^*$	6.16
C2 - S7	$\sigma$	C1 - S12	$\sigma^*$	3.79
C2 - S11	$\sigma$	C1 - S8	$\sigma^*$	6.17
C3 - C6	$\sigma$	C3 - S12	$\sigma^*$	0.98

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

C3 - S12	$\sigma$	C6 - S13	$\sigma^*$	5.47
C4 - C5	$\sigma$	C4 - S9	$\sigma^*$	1.35
C4 - S9	$\sigma$	C5 - S14	$\sigma^*$	4.37
C4 - S13	$\sigma$	C5 - S10	$\sigma^*$	5.97
C5 - S10	$\sigma$	C4 - S13	$\sigma^*$	4.42
C5 - S14	$\sigma$	C4 - S9	$\sigma^*$	5.83
C6 - S13	$\sigma$	C3 - S12	$\sigma^*$	5.71
C6 - S14	$\sigma$	C3 - S11	$\sigma^*$	5.66
S7 - B18	$\sigma$	C2 - S11	$\sigma^*$	3.03
S7 - B18	$\pi$	C1 - C2	$\pi^*$	15.50
S8 - B20	$\sigma$	B18 - H19	$\sigma^*$	1.59
S8 - B20	$\pi$	C1 - C2	$\pi^*$	15.50
S9 - C15	$\sigma$	C4 - S13	$\sigma^*$	2.27
C15 - H16	$\sigma$	S10 - C22	$\sigma^*$	4.31
C15 - H17	$\sigma$	C22 - H24	$\sigma^*$	1.39
B18 - H19	$\sigma$	C2 - S7	$\sigma^*$	3.95
B20 - H21	$\sigma$	C1 - S8	$\sigma^*$	3.95
C22 - H23	$\sigma$	S9 - C15	$\sigma^*$	4.32
C22 - H24	$\sigma$	C15 - H17	$\sigma^*$	3.59
S7	LP(1)	C1 - C2	$\sigma^*$	6.92
S8	LP(1)	C1 - C2	$\sigma^*$	6.92
S9	LP(1)	C4 - C5	$\sigma^*$	4.74
S9	LP(2)	C4 - C5	$\pi^*$	12.98
S10	LP(1)	C4 - C5	$\sigma^*$	5.00
S10	LP(2)	C4 - C5	$\pi^*$	18.38
S11	LP(1)	C3 - S12	$\sigma^*$	3.47
S11	LP(2)	C1 - C2	$\pi^*$	20.69
S12	LP(1)	C3 - S11	$\sigma^*$	3.48
S12	LP(2)	C1 - C2	$\pi^*$	20.68
S13	LP(1)	C6 - S14	$\sigma^*$	3.39
S13	LP(2)	C4 - C5	$\pi^*$	19.94
S14	LP(1)	C6 - S13	$\sigma^*$	3.34
S14	LP(2)	C4 - C5	$\pi^*$	19.44



**Tableau 3.17** Analyse NBO de la molécule AMET, Energie de perturbation de deuxième ordre des plus importantes interactions.

Orbitale donneuse d'électron	Type	Orbitale acceptrice d'électron	type	E <sup>(2)</sup> kcal/mol
C 1 - C 2	σ	C 1 - S 8	σ*	1.26
C 1 - C 2	σ	C 1 - S 12	σ*	0.76
C 1 - C 2	σ	C 2 - S 7	σ*	1.31
C 1 - C 2	σ	C 2 - S 11	σ*	0.82
C 1 - C 2	π	S 7 - C 15	σ*	0.80
C 1 - C 2	π	S 8 - C 18	σ*	1.03
C 1 - C 2	π	C 18 - C 26	σ*	0.53
C 1 - S 8	σ	C 1 - C 2	σ*	2.97
C 1 - S 8	σ	C 2 - S 11	σ*	4.66
C 1 - S 8	σ	C 3 - S 12	σ*	0.62
C 1 - S 8	σ	C 18 - C 26	σ*	1.50
C 1 - S 12	σ	C 1 - C 2	σ*	2.15
C 1 - S 12	σ	C 2 - S 7	σ*	6.00
C 1 - S 12	σ	C 3 - C 6	σ*	2.53
C 2 - S 7	σ	C 1 - C 2	σ*	3.41
C 2 - S 7	σ	C 1 - S 12	σ*	4.28
C 2 - S 7	σ	C 3 - S 11	σ*	0.64
C 2 - S 7	σ	S 7 - C 15	σ*	0.64
C 2 - S 7	σ	C 15 - H 17	σ*	0.56
C 2 - S 11	σ	C 1 - C 2	σ*	2.07
C 2 - S 11	σ	C 1 - S 8	σ*	5.62
C 2 - S 11	σ	C 3 - C 6	σ*	2.45
C 2 - S 11	σ	S 7 - C 15	σ*	1.10
C 3 - C 6	σ	C 3 - S 11	σ*	0.88
C 3 - C 6	σ	C 3 - S 12	σ*	0.90
C 3 - C 6	σ	C 6 - S 13	σ*	0.88
C 3 - C 6	σ	C 6 - S 14	σ*	0.90
C 3 - S 11	σ	C 2 - S 7	σ*	3.13

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

C 3 - S 11	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.21
C 3 - S 11	$\sigma$	C 6 - S 14	$\sigma^*$	5.62
C 3 - S 12	$\sigma$	C 1 - S 8	$\sigma^*$	3.35
C 3 - S 12	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.29
C 3 - S 12	$\sigma$	C 6 - S 13	$\sigma^*$	5.63
C 4 - C 5	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	1.31
C 4 - C 5	$\sigma$	C 4 - S 13	$\sigma^*$	0.79
C 4 - C 5	$\sigma$	C 5 - S 10	$\sigma^*$	1.23
C 4 - C 5	$\sigma$	C 5 - S 14	$\sigma^*$	0.75
C 4 - C 5	$\pi$	S 9 - C 23	$\sigma^*$	0.97
C 4 - C 5	$\pi$	S 10 - C 20	$\sigma^*$	1.08
C 4 - S 9	$\sigma$	C 4 - C 5	$\sigma^*$	3.40
C 4 - S 9	$\sigma$	C 5 - S 14	$\sigma^*$	4.28
C 4 - S 9	$\sigma$	C 6 - S 13	$\sigma^*$	0.64
C 4 - S 9	$\sigma$	S 9 - C 23	$\sigma^*$	0.59
C 4 - S 9	$\sigma$	C 23 - H 25	$\sigma^*$	0.52
C 4 - S 13	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.46
C 4 - S 13	$\sigma$	C 4 - C 5	$\sigma^*$	2.02
C 4 - S 13	$\sigma$	C 5 - S 10	$\sigma^*$	5.61
C 4 - S 13	$\sigma$	S 9 - C 23	$\sigma^*$	1.04
C 5 - S 10	$\sigma$	C 4 - C 5	$\sigma^*$	2.89
C 5 - S 10	$\sigma$	C 4 - S 13	$\sigma^*$	4.65
C 5 - S 10	$\sigma$	C 6 - S 14	$\sigma^*$	0.63
C 5 - S 10	$\sigma$	C 20 - H 22	$\sigma^*$	1.34
C 5 - S 14	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.53
C 5 - S 14	$\sigma$	C 4 - C 5	$\sigma^*$	2.11
C 5 - S 14	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	5.94
C 6 - S 13	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.22
C 6 - S 13	$\sigma$	C 3 - S 12	$\sigma^*$	5.64
C 6 - S 13	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	3.13
C 6 - S 14	$\sigma$	C 3 - C 6	$\sigma^*$	2.30
C 6 - S 14	$\sigma$	C 3 - S 11	$\sigma^*$	5.66
C 6 - S 14	$\sigma$	C 5 - S 10	$\sigma^*$	3.37

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

S 7 - C 15	$\sigma$	C 1 - C 2	$\pi^*$	0.70
S 7 - C 15	$\sigma$	C 2 - S 11	$\sigma^*$	2.42
S 7 - C 15	$\sigma$	C 18 - C 26	$\sigma^*$	3.19
S 8 - C 18	$\sigma$	C 1 - C 2	$\pi^*$	1.95
S 8 - C 18	$\sigma$	C 1 - S 12	$\sigma^*$	2.27
S 8 - C 18	$\sigma$	C 15 - H 17	$\sigma^*$	2.61
S 8 - C 18	$\sigma$	C 26 - H 28	$\sigma^*$	2.66
S 8 - C 18	$\sigma$	C 26 - N 29	$\sigma^*$	0.59
S 9 - C 23	$\sigma$	C 4 - C 5	$\pi^*$	0.86
S 9 - C 23	$\sigma$	C 4 - S 13	$\sigma^*$	2.39
S 9 - C 23	$\sigma$	C 20 - H 22	$\sigma^*$	2.21
S 10 - C 20	$\sigma$	C 4 - C 5	$\pi^*$	1.99
S 10 - C 20	$\sigma$	C 5 - S 14	$\sigma^*$	2.21
S 10 - C 20	$\sigma$	C 23 - H 25	$\sigma^*$	2.52
C 15 - H 16	$\sigma$	C 18 - H 19	$\sigma^*$	3.21
C 15 - H 17	$\sigma$	C 2 - S 7	$\sigma^*$	0.75
C 15 - H 17	$\sigma$	S 8 - C 18	$\sigma^*$	5.29
C 15 - C 18	$\sigma$	C 15 - H 16	$\sigma^*$	0.66
C 15 - C 18	$\sigma$	C 15 - H 17	$\sigma^*$	0.57
C 15 - C 18	$\sigma$	C 18 - H 19	$\sigma^*$	0.61
C 15 - C 18	$\sigma$	C 18 - C 26	$\sigma^*$	0.95
C 15 - C 18	$\sigma$	C 26 - H 27	$\sigma^*$	1.10
C 18 - H 19	$\sigma$	C 15 - H 16	$\sigma^*$	3.50
C 18 - H 19	$\sigma$	C 26 - N 29	$\sigma^*$	5.13
C 18 - C 26	$\sigma$	S 7 - C 15	$\sigma^*$	3.00
C 18 - C 26	$\sigma$	C 15 - C 18	$\sigma^*$	1.38
C 18 - C 26	$\sigma$	C 18 - H 19	$\sigma^*$	0.56
C 18 - C 26	$\sigma$	N 29 - Br 31	$\sigma^*$	3.29
C 20 - H 21	$\sigma$	C 23 - H 24	$\sigma^*$	3.10
C 20 - H 22	$\sigma$	C 5 - S 10	$\sigma^*$	1.39
C 20 - H 22	$\sigma$	S 9 - C 23	$\sigma^*$	5.51
C 20 - C 23	$\sigma$	C 20 - H 22	$\sigma^*$	0.55
C 20 - C 23	$\sigma$	C 23 - H 24	$\sigma^*$	0.55

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

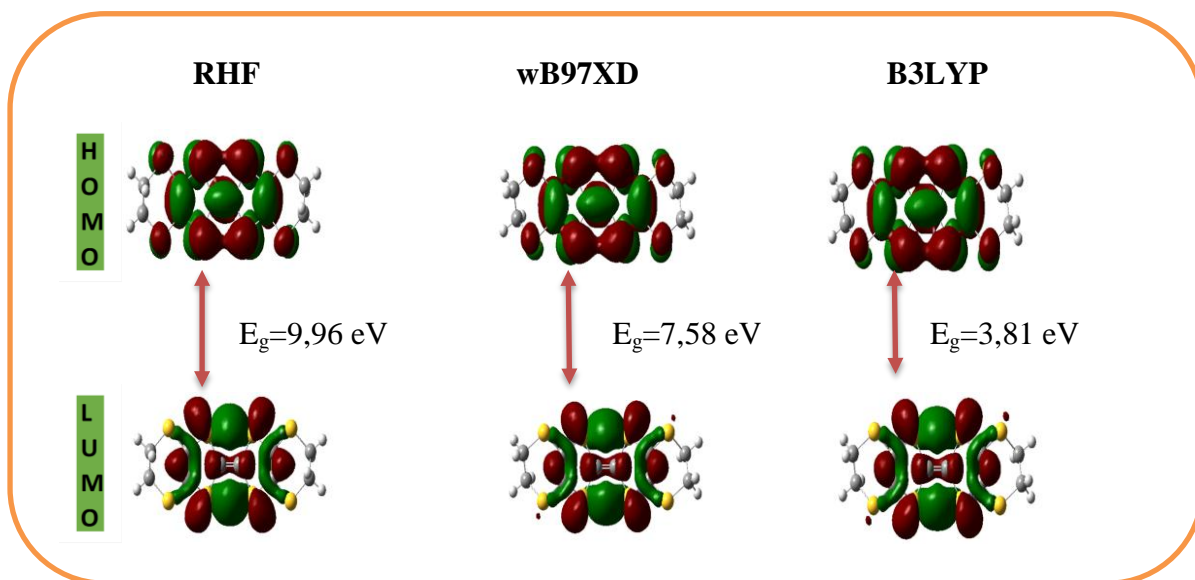
C 20 - C 23	$\sigma$	C 23 - H 25	$\sigma^*$	0.59
C 23 - H 24	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	0.58
C 23 - H 24	$\sigma$	C 20 - H 21	$\sigma^*$	3.42
C 23 - H 25	$\sigma$	C 4 - S 9	$\sigma^*$	0.66
C 23 - H 25	$\sigma$	S 10 - C 20	$\sigma^*$	5.20
C 26 - H 27	$\sigma$	C 15 - C 18	$\sigma^*$	4.65
C 26 - H 27	$\sigma$	C 18 - C 26	$\sigma^*$	0.52
C 26 - H 27	$\sigma$	N 29 -Br 30	$\sigma^*$	6.41
C 26 - H 28	$\sigma$	S 8 - C 18	$\sigma^*$	4.18
C 26 - N 29	$\sigma$	C 18 - H 19	$\sigma^*$	0.98
N 29 -Br 30	$\sigma$	C 26 - H 27	$\sigma^*$	2.30
S 7	LP ( 1)	C 1 - C 2	$\sigma^*$	5.36
S 7	LP ( 2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	18.03
S 7	LP ( 2)	C 15 - H 16	$\sigma^*$	2.70
S 8	LP ( 2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	10.63
S 8	LP ( 2)	C 1 - S 12	$\sigma^*$	4.11
S 8	LP ( 2)	C 15 - C 18	$\sigma^*$	3.59
S 9	LP ( 1)	C 4 - C 5	$\sigma^*$	5.35
S 9	LP ( 2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	17.14
S 9	LP ( 2)	C 23 - H 24	$\sigma^*$	2.70
S 9	LP ( 2)	C 23 - H 25	$\sigma^*$	2.60
S 10	LP ( 1)	C 4 - C 5	$\sigma^*$	3.99
S 10	LP ( 2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	10.58
S 10	LP ( 2)	C 5 - S 14	$\sigma^*$	4.30
S 10	LP ( 2)	C 20 - H 21	$\sigma^*$	3.25
S 10	LP ( 2)	C 20 - C 23	$\sigma^*$	3.63
S 10	LP ( 2)	C 23 - H 25	$\sigma^*$	0.90
S 11	LP ( 1)	C 1 - C 2	$\sigma^*$	3.08
S 11	LP ( 1)	C 3 - S 12	$\sigma^*$	3.45
S 11	LP ( 2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	20.27
S 11	LP ( 2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	18.17
S 12	LP ( 1)	C 1 - C 2	$\sigma^*$	3.18
S 12	LP ( 1)	C 3 - S 11	$\sigma^*$	3.50

S 12	LP ( 2)	C 1 - C 2	$\pi^*$	20.24
S 12	LP ( 2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	18.48
S 12	LP ( 2)	C 3 - S 11	$\sigma^*$	0.61
S 13	LP ( 1)	C 4 - C 5	$\sigma^*$	3.06
S 13	LP ( 1)	C 6 - S 14	$\sigma^*$	3.47
S 13	LP ( 2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	18.39
S 13	LP ( 2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	20.27
S 13	LP ( 2)	C 6 - S 14	$\sigma^*$	0.56
S 14	LP ( 1)	C 4 - C 5	$\sigma^*$	3.17
S 14	LP ( 1)	C 6 - S 13	$\sigma^*$	3.50
S 14	LP ( 2)	C 3 - C 6	$\pi^*$	18.66
S 14	LP ( 2)	C 4 - C 5	$\pi^*$	20.28
S 14	LP ( 2)	C 6 - S 13	$\sigma^*$	0.60
N 29	LP ( 1)	C 1 - S 8	$\sigma^*$	0.72
N 29	LP ( 1)	C 26 - H 28	$\sigma^*$	4.26
Br 30	LP ( 2)	C 26 - N 29	$\sigma^*$	1.63
Br 31	LP ( 2)	C 18 - C 26	$\sigma^*$	0.88
Br 31	LP ( 2)	C 26 - N 29	$\sigma^*$	1.41
Br 31	LP ( 3)	N 29 -Br 30	$\sigma^*$	4.42

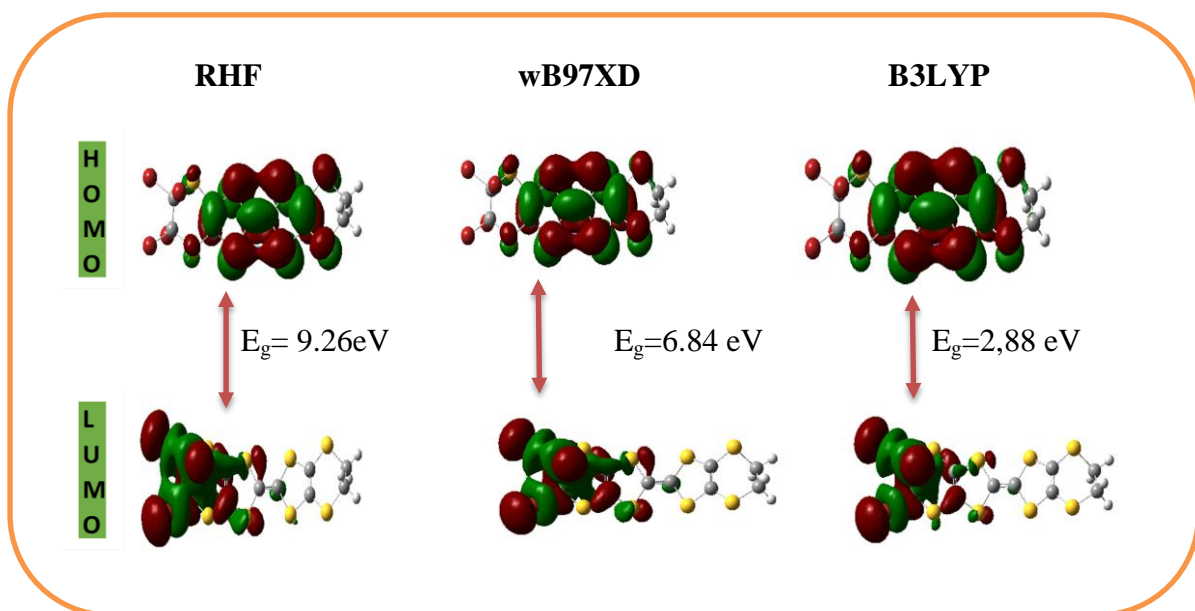
### 3.1.1.2.Orbitale moléculaire de frontière (FMO)

L'énergie interdite ou le gap ( $E_g$ ) est un paramètre qui fournit des informations sur la réactivité d'une molécule ou d'un système moléculaire. Ainsi, les molécules avec un faible gap énergétique sont chimiquement plus réactives, souples, mais ont une faible stabilité chimique. Tandis que celles à fort gap énergétique sont plus dures et présentent une bonne stabilité chimique [145]. Les orbitales moléculaires de frontière des molécules de BEDT-TTF (bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène) et les trois molécules dopées au brome et au bore ont été évaluées en utilisant les méthodes *ab-initio* (Hartree-Fock et DFT avec les fonctionnelles B3LYP et wB97XD). La base cc-pVDZ a été utilisée pour ces calculs. D'après les résultats obtenus l'énergie du gap électronique diminue lorsqu'on passe d'une méthode moins corrélée (RHF) à une méthode plus corrélée (B3LYP), l'énergie du gap reste inférieure à 3 eV. Ceci nous permet de dire que nos molécules sont souples et chimiquement plus réactives et peuvent être utilisées comme semi-conducteurs dans de nombreux dispositifs électroniques et

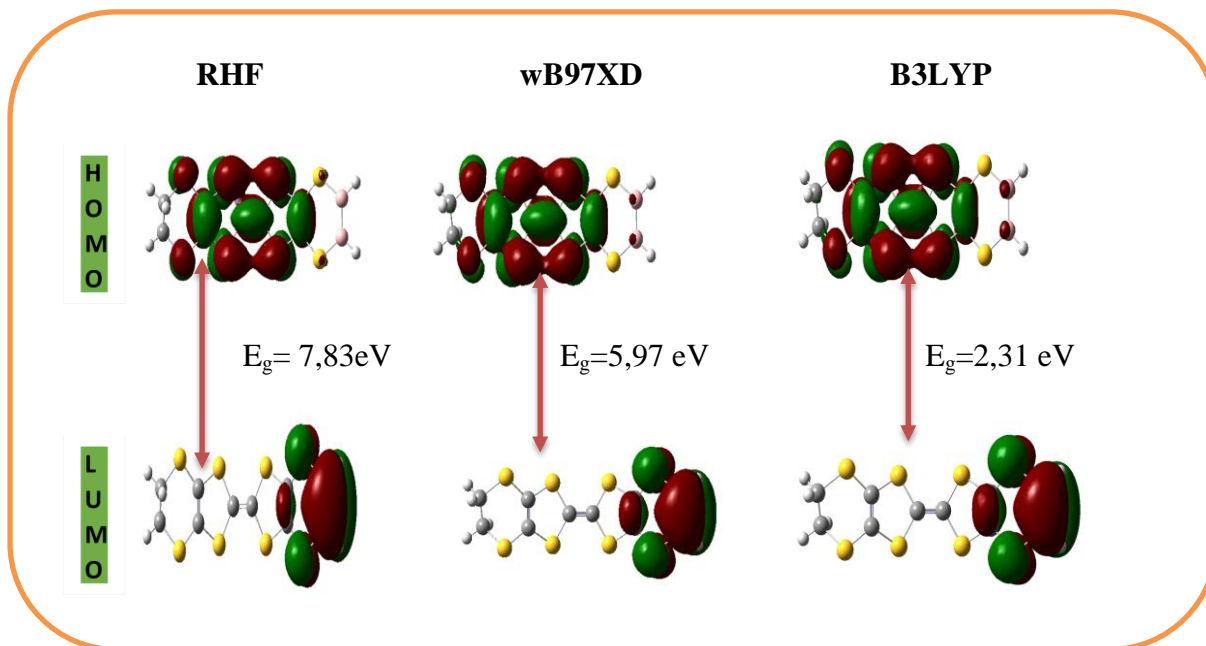
optoélectroniques. La *figures 3.5 ; 3.6, 3.7 et 3.8* nous donnent une représentation 3D en phase gazeuse des orbitales moléculaires HOMO et LUMO ainsi que le gap  $E_g$  correspondant des molécules dopées et non dopée de BEDT-TTF.



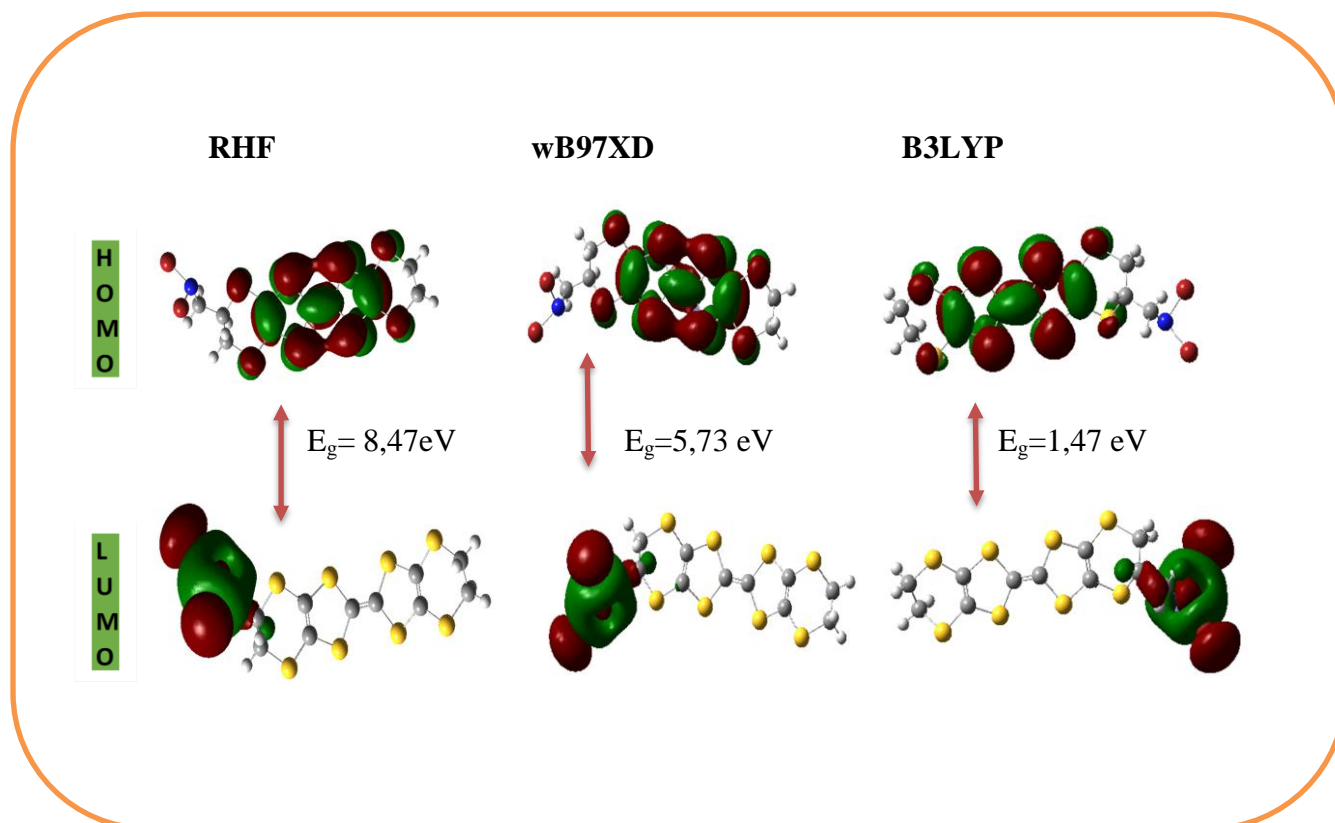
**Figure 3.5:** Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de BEDT-TTF en phase gazeuse.



**Figure 3.6 :** Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de Br4ET en phase gazeuse.



**Figure 3.7:** Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de B2-ET en phase gazeuse.

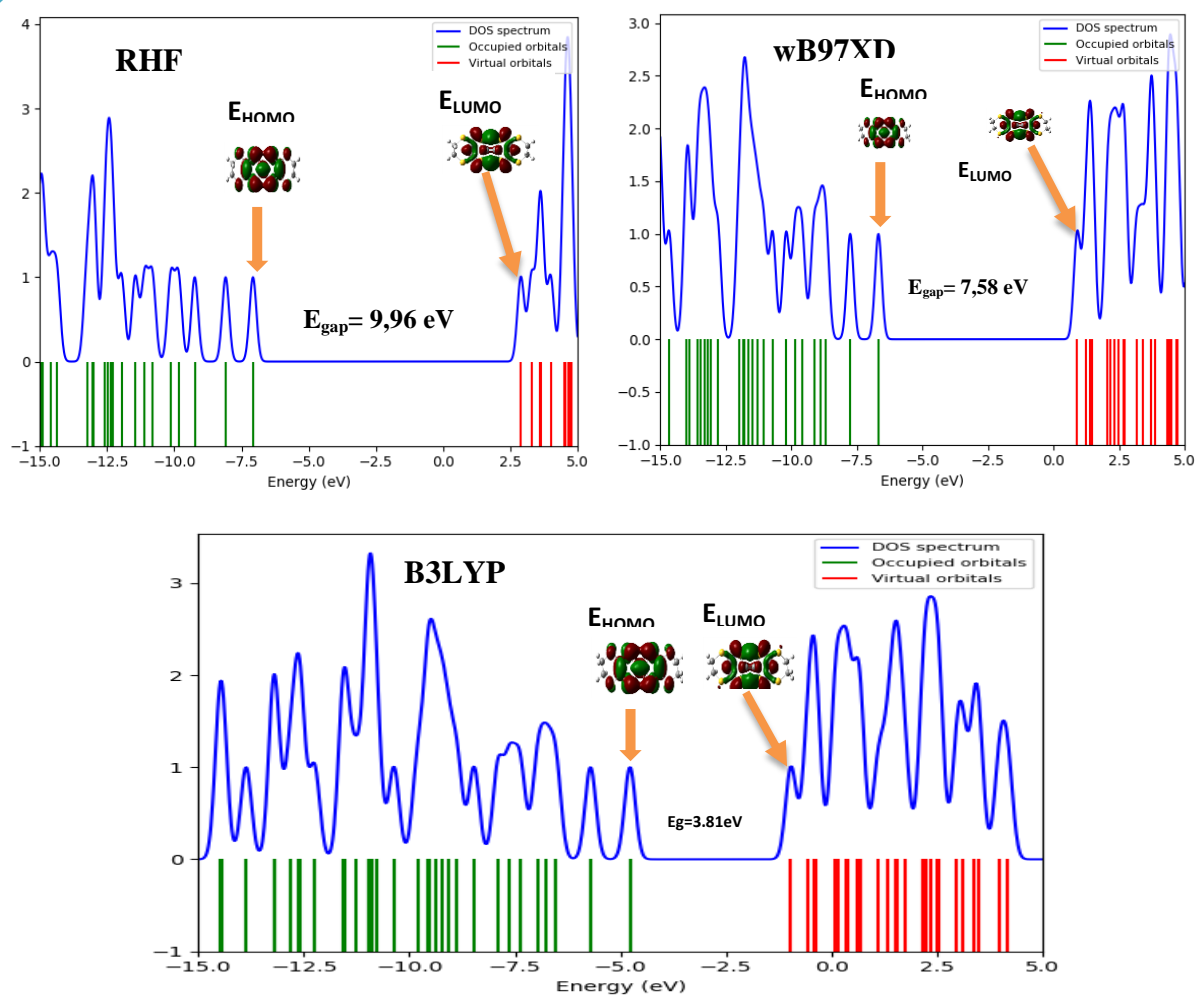


**Figure 3.8:** Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de AMET en phase gazeuse.

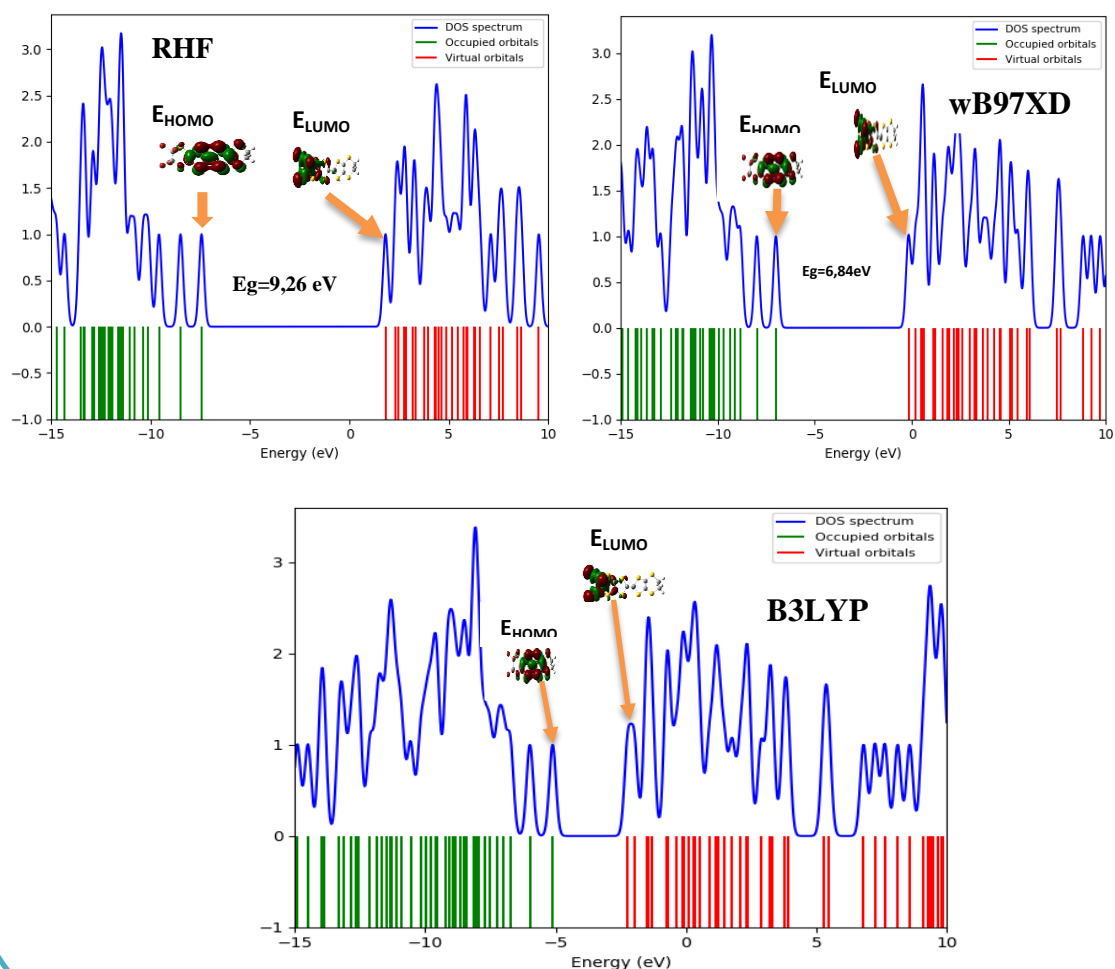
D'après ces figures la couleur rouge représente les zones où l'acceptation des électrophiles est la plus favorable) tandis que, la couleur verte représente les zones de surface chargées positivement (c'est-à-dire les zones où l'acceptation des nucléophiles est plus favorable). Les observations faites ici nous montrent que nos molécules dopées ont un bon transfert d'électrons ce qui améliore considérablement sa conductivité contrairement à la molécule de base qui est non dopée.

Le spectre de densité totale des molécules de BEDT-TTF (en phase gazeuse) et ses dérivées dopées (en phase gazeuse) a été déterminé en utilisant les niveaux RHF/cc-pVDZ, wB97XD/ cc-pVDZ et B3LYP/ cc-pVDZ. Les figures **3.13**, **3.14** et **3.15** nous donnent les courbes de densité d'état des différentes molécules. Ces figures ont été obtenues à partir du programme Gauss-Sum 3.0 [146]. D'après ces figures, la contribution des différents groupes d'orbitales moléculaires (HOMO-LUMO) est représentée : en vert pour l'orbitale HOMO (orbitale moléculaire la plus occupée) et en rouge pour l'orbitale LUMO (orbitale moléculaire inoccupée la plus basse). Nous observons sur ces figures que l'introduction des corrélations électroniques influence fortement le gap électronique de la molécule. Ce dernier diminue fortement lorsque nous passons de la RHF à la wB97XD puis de la wB97XD à la B3LYP.

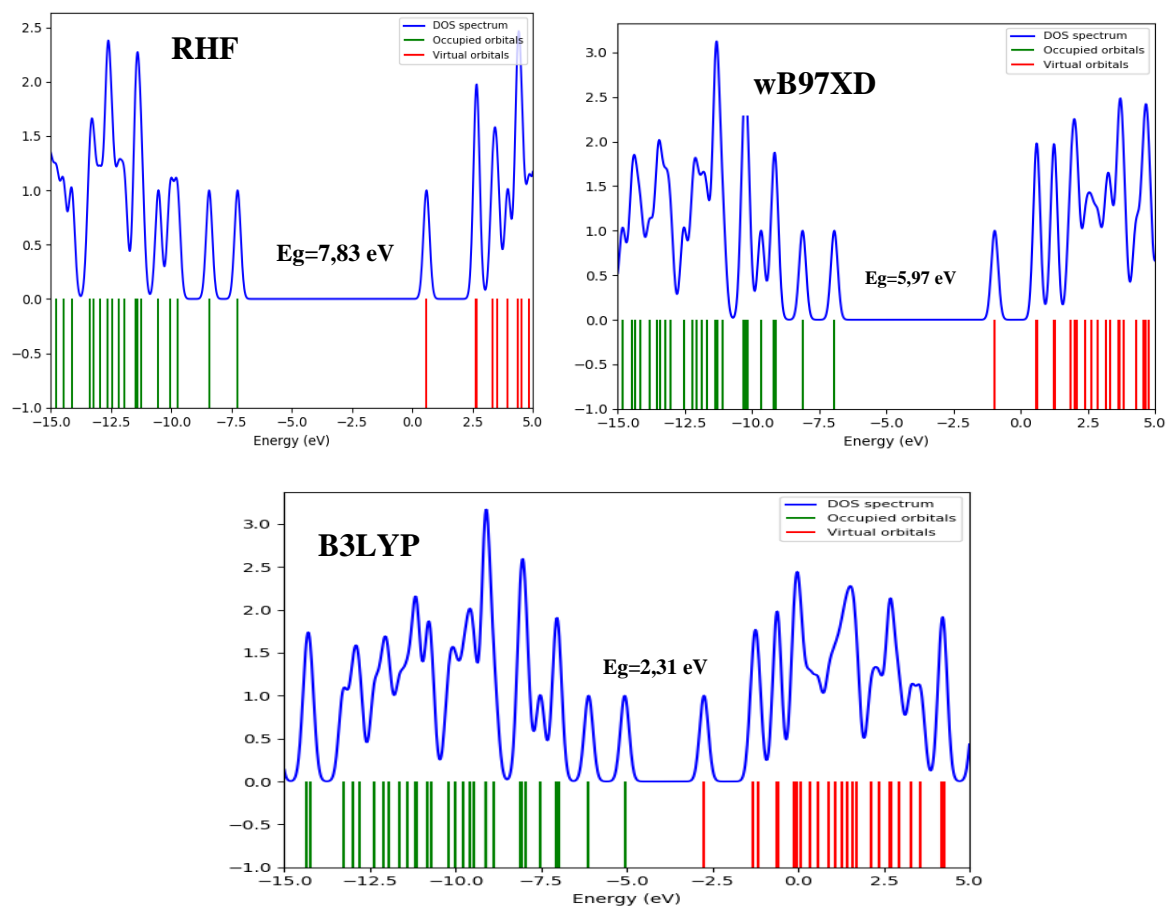




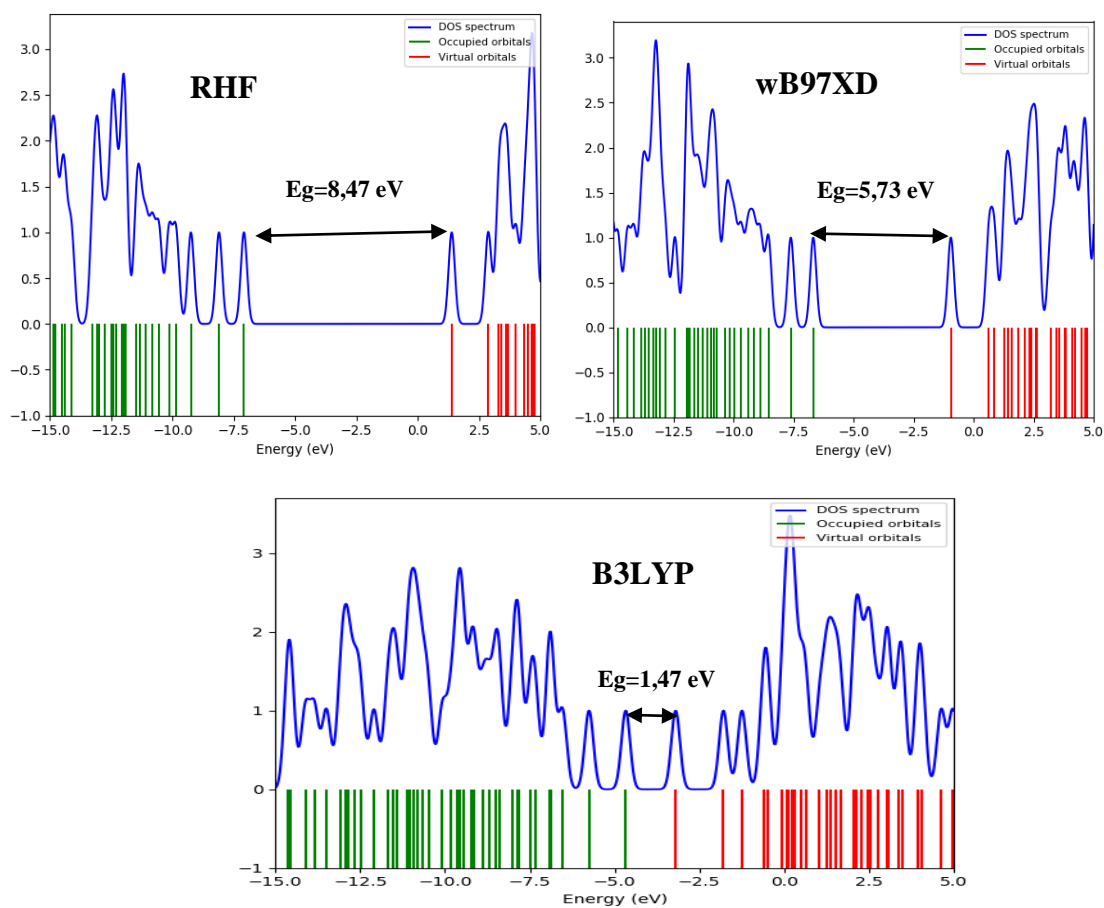
**Figure 3.9 :** Spectre de densité totale d'état de la molécule de BEDT-TTF obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.



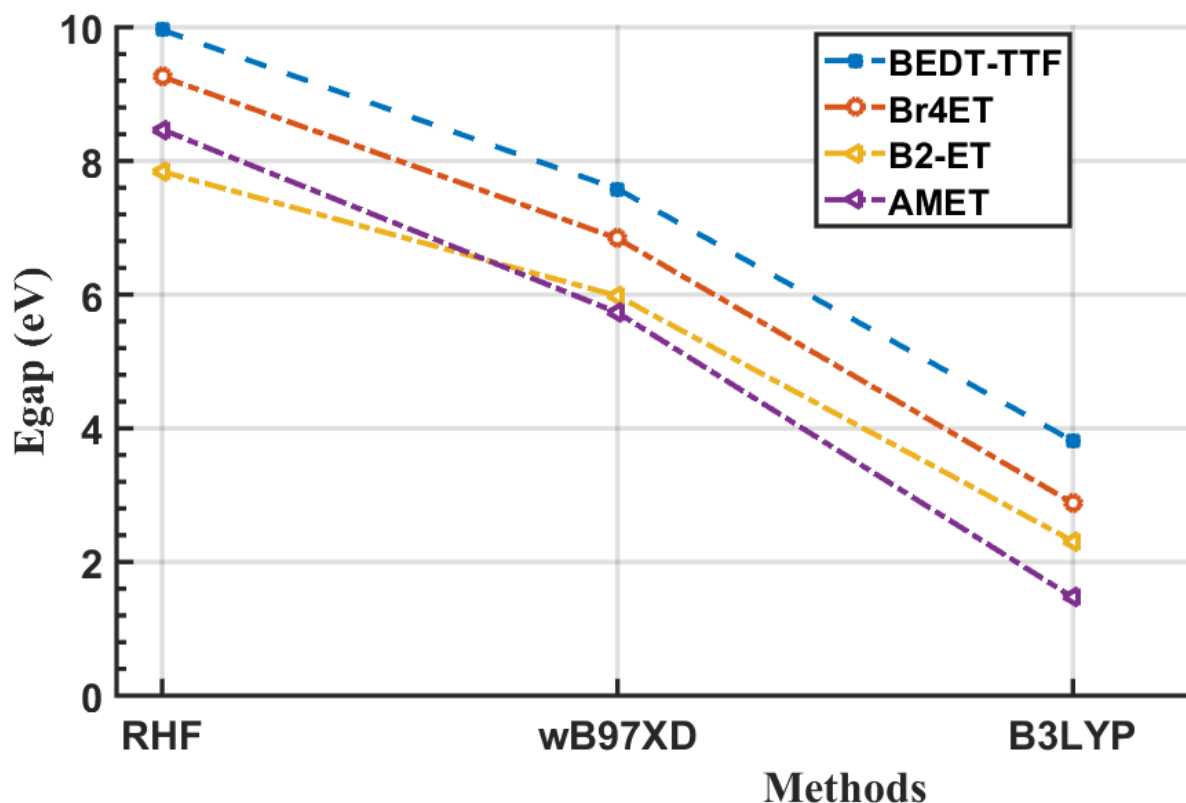
**Figure 3.10** : Spectre de densité totale d'état de la molécule de Br4ET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.



**Figure 3.11** : Spectre de densité totale d'état de la molécule de B2-ET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.



**Figure 3.12:** Spectre de densité totale d'état de la molécule de AMET obtenue en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.



**Figure 3.13:** Variation de l'énergie HOMO-LUMO des molécules calculées en fonctions des méthodes avec la base cc-pVDZ

### Potentiel électrostatique moléculaire

Le potentiel électrostatique moléculaire généré par la densité électronique est un descripteur très utile dans la détection des sites pour des réactions d'attaques électrophile et nucléophile, ainsi que des interactions de liaison hydrogène [147]. Différentes couleurs sont utilisées pour représenter les valeurs de la carte de potentiel électrostatique d'une molécule (rouge, jaune, vert, bleu clair et bleu). Le potentiel électrostatique moléculaire de chaque molécule a été évalué en phase gazeuse en utilisant les méthodes RHF/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ et wB97XD/cc-pVDZ. Les zones en rouge et jaune sont des zones ayant une forte densité électronique, tandis que les zones en bleu et bleu clair sont des zones de faible densité.

On peut observer sur la *figure 3.16* que, la densité électronique est plus élevée autour des atomes d'hydrogènes (H), et autour des carbones latéraux ; la liaison simple C-C. Une faible densité électronique est quant à elle répartie autour de la double liaison C=C centrale.

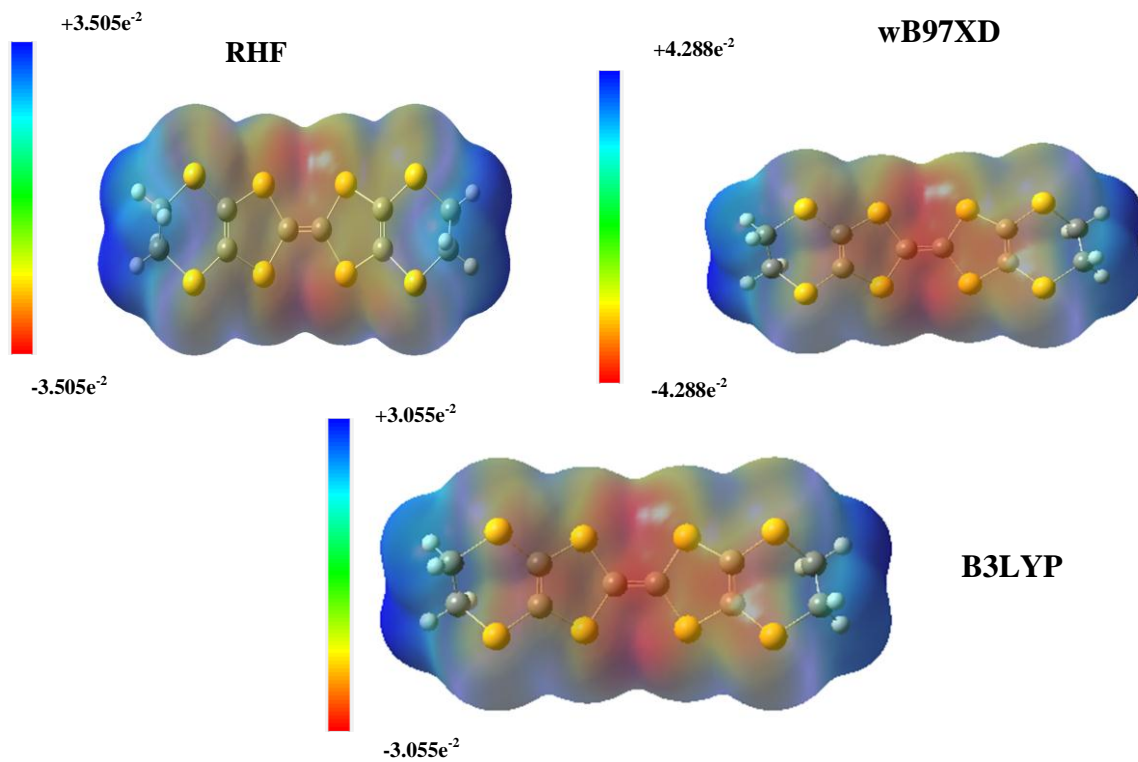


Figure 3.16 : Potentiel électrostatique moléculaire du BEDT-TTF

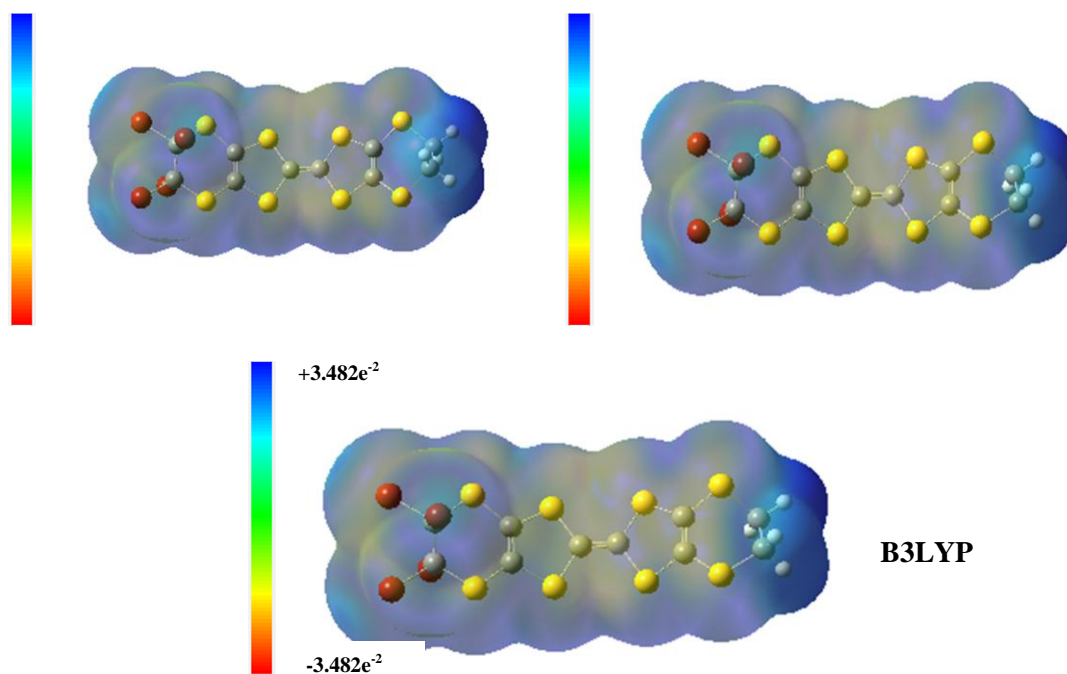


Figure 3.17 : Potentiel électrostatique moléculaire du Br4ET

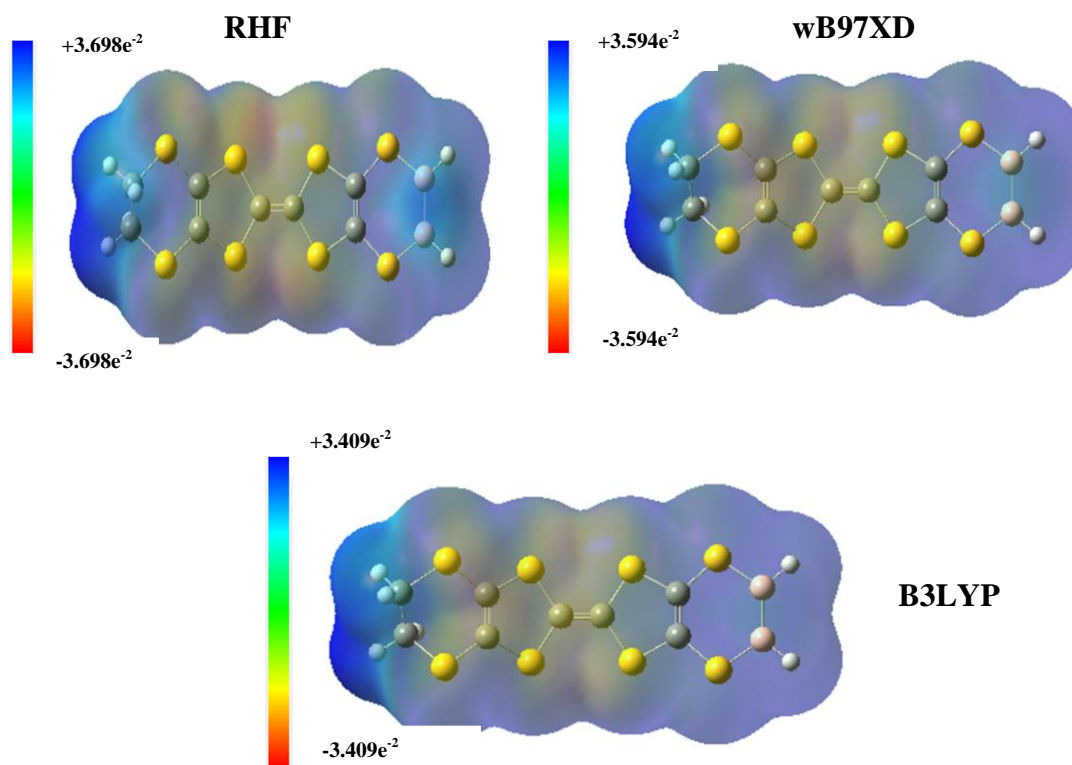


Figure 3.18 : Potentiel électrostatique moléculaire du B2-ET

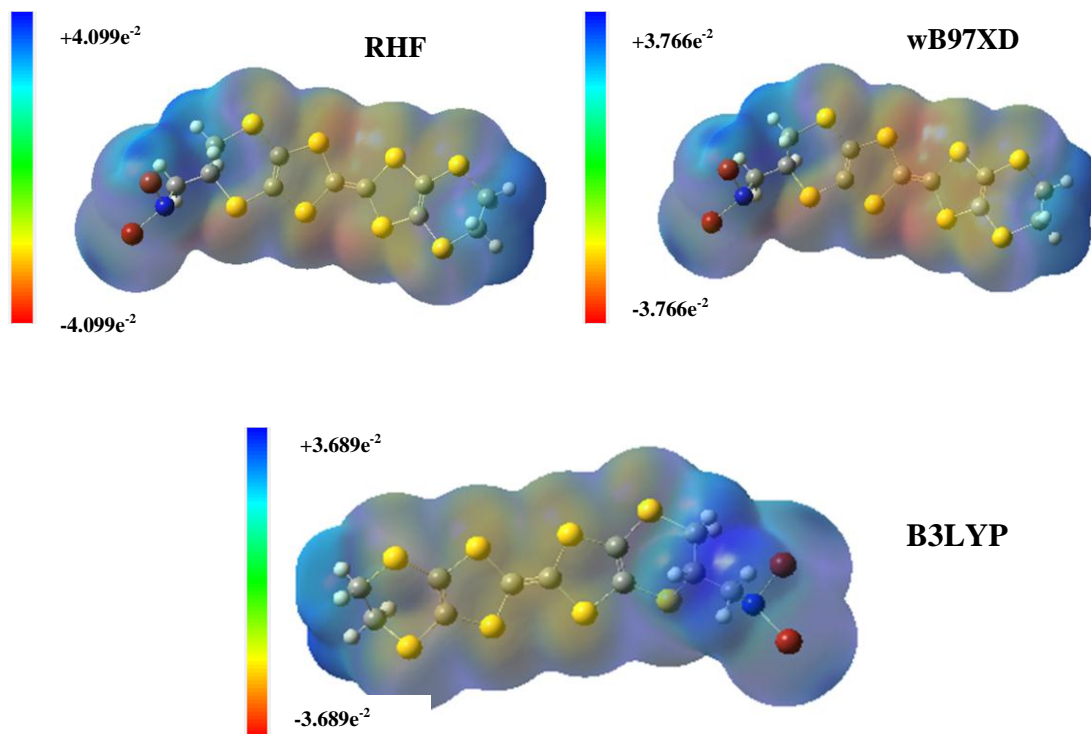


Figure 3.19 : Potentiel électrostatique moléculaire de AMET

### 3.2.3. Propriétés d'optiques non linéaires

Dans cette section nous présentons les propriétés d'optiques non linéaires du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène et ses dérivés dopées au brome et au bore. Dans le cadre de l'étude de ces paramètres : le moment dipolaire ( $\mu_{DM}$ ), la polarisabilité moyenne ( $\langle\alpha\rangle$ ), l'hyper-polarisabilité de premier ordre ( $\beta$ ), l'anisotropie de la polarisabilité ( $\Delta\alpha$ ), en phase gazeuse ont été évaluées en utilisant les méthodes *ab-initio* : HF et DFT (wB97XD et B3LYP) avec la base cc-pVDZ. Les équations données dans la littérature au **chapitre I** ont été utilisées pour déterminer ces différents paramètres. D'après les résultats répertoriés dans les *tableaux 3.18 ; 3.19 ; 3.20 et 3.21*, les valeurs de  $\Delta\alpha$ ,  $\langle\alpha\rangle$  et  $\beta$  augmentent lorsqu'on se déplace de la RHF à la B3LYP. Le fait que le gap électronique varie en sens inverse, nous permet de conclure que, l'augmentation de ces paramètres conduit à l'augmentation de la réactivité de notre molécule. L'analyse des valeurs  $\beta_x$ ,  $\beta_y$  et  $\beta_z$ , calculées à partir des composantes tensorielles de l'hyper-polarisabilité révèle que,  $\beta_x$ , en valeur absolue, est pratiquement le double de  $\beta_y$  et est très largement supérieur à  $\beta_z$ . Les valeurs de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité obtenues du fichier de sortie du calcul de fréquence Gaussian 09W, ont été converties en unité électrostatique (*esu*) à des fins de comparaison (pour  $\alpha$ :  $1 \text{ u.a} = 0,1482 \times 10^{-24} \text{ esu}$  et pour  $\beta$ :  $1 \text{ u.a} = 8,6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$ ) [78, 83]. Pour une molécule donnée, lorsque les valeurs de  $\mu_{DM}$  et  $\beta$  sont supérieures à celles de l'urée ( $\mu_{DM} = 3,8851D$  et  $\beta = 928 \times 10^{-33} \text{ esu}$ ) [78, 83, 143, 148], on dit de cette molécule qu'elle possède de bonnes propriétés d'optique non linéaire (NLO) [148]. D'après les *tableaux 3.19 ; 3.20 et 3.21*, les valeurs de  $\mu_{DM}$  et  $\beta$  pour les molécules dopées sont très supérieures à celles de l'urée qui est une molécule de référence bien connue pour la validation des applications NLO des molécules organiques semi-conducteur. A partir des valeurs théoriques obtenues au cours de ce travail nous pouvons affirmer que nos molécules possèdent de bonnes propriétés d'optique non linéaire.

En phase aqueuse, l'hyperpolarisabilité statique de premier ordre, la polarisabilité, le moment dipolaire et l'anisotropie du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène (BEDT-TTF) et ses dérivés dopés : à l'atome de brome ( $\beta_0 = 27\,029 \times 10^{-33} \text{ esu}$ ) est environ 30 fois supérieur à celle du BEDT-TTF neutre, molécule non dopée ( $\beta_0 = 989.013 \times 10^{-33} \text{ esu}$ ) et par ailleurs 2 fois supérieur à la valeur de l'hyperpolarisabilité du BEDT-TTF dopé au brome en phase gazeuse. La même observation est faite avec la molécule dopée au bore c'est-à-dire : ( $\beta_0 = 93030 \times 10^{-33} \text{ esu}$ ) est environ 100 fois supérieur à celle du BEDT-TTF neutre, molécule non dopée ( $\beta_0 = 989.013 \times 10^{-33} \text{ esu}$ ) et par ailleurs 3 fois supérieur à la valeur de l'hyperpolarisabilité du



BEDT-TTF dopé au bore en phase gazeuse. Le même constat est fait avec la troisième molécule dopée. De ces résultats on voit que la polarisabilité moyenne et l'hyperpolarisabilité statique du premier ordre du BEDT-TTF dopé en phase aqueuse sont les plus grandes que les valeurs obtenues en phase gazeuse et largement supérieur que celle de l'urée prise comme référence en phase gazeuse. Ces matériaux moléculaires pourraient être utilisés comme des matériaux très prometteurs d'optiques non linéaires, avec d'excellentes applications dans les technologies modernes de communication, le stockage de données tel que confirmés par beaucoup de travaux dans la littérature [1-2, 148-149]. Le moment dipolaire, la polarisabilité moyenne, l'hyperpolarisabilité de premier ordre ainsi que l'anisotropie de polarisabilité de la molécule de la molécule vierge de BEDT-TTF, sont donnés dans le **tableau 3.18** obtenues en phase gazeuse et dans l'eau en utilisant les méthodes RHF/cc-pVDZ, wB97XD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ.

De plus, le moment dipolaire, la polarisabilité moyenne, l'hyperpolarisabilité de premier ordre ainsi que l'anisotropie de polarisabilité des dérivés dopés du BEDT-TTF, sont donnés dans les **tableaux 3.19 ; 3.20 et 3.21** obtenues en phase gazeuse et dans l'eau en utilisant les mêmes méthodes RHF/cc-pVDZ, wB97XD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ. Nous observons que quel que soit la méthode utilisée, les valeurs  $\mu_{DM}$ ,  $\langle\alpha\rangle$  et  $\beta$  obtenues en phase gazeuse sont inférieures à celles obtenues dans une solution aqueuse. Cette augmentation est de l'ordre de 52.57%, 19.35% et 16.31% pour le moment dipolaire ; de 34.79%, 36.84% et 38.11% pour la polarisabilité moyenne ; et de -36.22%, 153.68% et 164.89% pour l'hyperpolarisabilité de premier ordre obtenues respectivement à la RHF, wB97XD et B3LYP pour la molécule de BEDT-TTF vierge. Ce taux d'accroissement est de l'ordre de 26.34%, 30.43% et 31.71% pour le moment dipolaire ; de 34.67%, 83.68% et 37.91% pour la polarisabilité moyenne ; et de 47.46%, 214.89% et 157.56% pour l'hyperpolarisabilité de premier ordre obtenues respectivement à la RHF, wB97XD et B3LYP pour la molécule dopée au bore de BEDT-TTF (Br4ET). La molécule dopée au bore (B2-ET) suit la même logique, Cette augmentation est de l'ordre de 14.91%, 21.02% et 24.34% pour le moment dipolaire ; de 34.36%, 37.16% et 38.99% pour la polarisabilité moyenne ; et de 90.47%, 122.05% et 201.20% pour l'hyperpolarisabilité de premier ordre obtenues respectivement à la RHF, wB97XD et B3LYP.

Il en ressort donc de cette étude que la solvation améliore les propriétés d'optique non linéaire d'une molécule.

**Tableau 3.18 :** Valeurs de  $\mu_{DM}$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\Delta\alpha$ ,  $\beta$ , de la molécule de BEDT-TTF obtenues en phases gazeuse et aqueuse en utilisant la base cc-pVDZ.

Paramètres	RHF		B3LYP		wB97XD	
	Gas	Water	Gas	Water	Gas	Water
$\mu$ (Debye)	<b>0,97</b>	<b>1,48</b>	<b>1,41</b>	<b>1,64</b>	<b>1,55</b>	<b>1,85</b>
$\alpha_{xx}$	223,01	468,025035	231,32	572,224	413,60	529,286873
$\alpha_{xy}$	1,33	-1,2213125	2,80	-2,3567	-1,43	-2,0919699
$\alpha_{yy}$	335,46	338,766256	393,01	359,4438	226,12	348,480912
$\alpha_{xz}$	-0,11	0,01634529	-1,09	0,021787	-0,004	0,02169661
$\alpha_{yz}$	-93,01	-0,007778	-113,7	-0,01063	-0,005	-0,0116682
$\alpha_{zz}$	156,21	156,582277	172,17	168,5368	122,22	165,758889
$\langle\alpha\rangle \times 10^{-24}$ (esu)	<b>35,305</b>	<b>47,591</b>	<b>39,35</b>	<b>54,35</b>	<b>37,67</b>	<b>51,55</b>
$\Delta\alpha \times 10^{-24}$ (esu)	<b>33,344</b>	<b>28,401</b>	<b>41,39</b>	<b>36,656</b>	<b>26,81</b>	<b>32,994</b>
$\beta_{xxx}$	0,116	-0,0191253	0,05	-0,04578	-0,0015	-0,07634204
$\beta_{xxy}$	-3,892	-0,0039405	-9,34	-0,0083448	-0,0007	-0,0120189698
$\beta_{xyy}$	-9,435	-0,0033714	-24,49	0,022294	0,0004	0,0452907693
$\beta_{yyy}$	45,937	-0,0100546	-61,54	-0,011992	-0,0009	-0,0143790820
$\beta_{zxx}$	-9,385	50,4627695	-22,04	-179,4746	-31,31	-89,3778884
$\beta_{xyz}$	-8,903	28,3903641	-23,83	80,38069	35,21	84,4110623
$\beta_{zyy}$	26,344	-59,505692	-34,33	-72,354331	-18,75	-55,911404
$\beta_{yzz}$	79,041	0,00143259	24,47	-0,0257587	-0,0007	-0,0156920653
$\beta_{xzz}$	-16,52	0,00765087	27,68	0,0103773	-0,0006	0,00440760440
$\beta_{zzz}$	42,98	61,9059125	-46,25	-46,661724	-28,94	-55,1251508
$\beta \times 10^{-33}$ (esu)	<b>716,07</b>	<b>456,7</b>	<b>973,45</b>	<b>2578,8</b>	<b>682,51</b>	<b>1731,4</b>

**Tableau 3.19:** Valeurs de  $\mu_{DM}$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\Delta\alpha$ ,  $\beta$ , de la molécule de Br4ET obtenues en phase gazeuse et aqueuse en utilisant la base cc-pVDZ.

Paramètres	RHF		B3LYP		wB97XD	
	Gas	Water	Gas	Water	Gas	Water
$\mu$ (Debye)	<b>4,29</b>	<b>5,42</b>	<b>4,13</b>	<b>5,44</b>	<b>3,91</b>	<b>5,10</b>
$\alpha_{xx}$	460,877	566,87824	545,94	696,50314	505,88	636,778

$\alpha_{xy}$	3,51329	4,3234024	0,92	1,2429812	1,38	1,7024806
$\alpha_{yy}$	249,898	371,62789	265,03	405,90247	258,07	392,71826
$\alpha_{xz}$	15,3466	23,0758726	9,92	16,807810	11,28	17,744230
$\alpha_{yz}$	-26,612	-52,515302	-25,53	-52,08930	-26,11	-52,31496
$\alpha_{zz}$	202,954	292,084804	213,044	309,94564	207,464	298,66533
$\langle \alpha \rangle \times 10^{-24}(\text{esu})$	<b>45.138</b>	<b>60,791</b>	<b>50,59</b>	<b>69,77</b>	<b>35,72</b>	<b>65,611</b>
$\Delta\alpha \times 10^{-24}(\text{esu})$	<b>36.15</b>	<b>26,016</b>	<b>46,51</b>	<b>36,662</b>	<b>29,34</b>	<b>31,84</b>
$\beta_{xxx}$	39,1667	-27,16856	-1157,5	-3065,552	-305,23	-869,60676
$\beta_{xxy}$	21,5204	36,967786	35,895	99,752559	17,980	27,895217
$\beta_{xyy}$	6,30721	-29,653454	1,265	-107,2915	28,176	-6,421971
$\beta_{yyy}$	-7,9761	-52,758857	-11,025	-40,21704	-12,698	-46,48189
$\beta_{zxx}$	35,2471	39,975042	10,23	-30,31571	-4,463	-56,01076
$\beta_{xyz}$	20,1045	55,241896	13,78	48,595597	27,168	80,531634
$\beta_{zyy}$	-4,7097	-32,240289	-14,6	-50,4886	-15,009	-56,45958
$\beta_{yzz}$	-5,0038	-30,601815	-57,76	-210,4035	-29,208	-107,7067
$\beta_{xzz}$	15,2254	57,386367	8,958	47,860203	10,521	45,669271
$\beta_{zzz}$	29,1375	53,357025	26,098	73,77842	20,849	44,377254
$\beta \times 10^{-33}(\text{esu})$	<b>670.68</b>	<b>989.013</b>	<b>10 494,2</b>	<b>27 029</b>	<b>2 311,9</b>	<b>7 280</b>

**Tableau 3.20:** Valeurs de  $\mu_{DM}$ ,  $\langle \alpha \rangle$ ,  $\Delta\alpha$ ,  $\beta$ , de la molécule de B2-ET obtenues en phases gazeuse et aqueuse en utilisant la base cc-pVDZ.

Paramètres	RHF		B3LYP		wB97XD	
	Gas	Water	Gas	Water	Gas	Water
$\mu$ (Debye)	<b>2,48</b>	<b>2.85</b>	<b>3,82</b>	<b>4.75</b>	<b>3,33</b>	<b>4.03</b>
$\alpha_{xx}$	395,17	493,03847	474,67	622,890935	438,62	562,1441
$\alpha_{xy}$	-0,10	-0,3444701	-0,20	-0,2503891	-17	-0,22254
$\alpha_{yy}$	226,49	341,98065	238,64	370,09674	233,33	359,993
$\alpha_{xz}$	8,67	11,483376	16,82	25,269164	14,83	20,6972
$\alpha_{yz}$	-1,94	-4,2343750	-1,42	-3,242254	-1,47	-3,70946

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

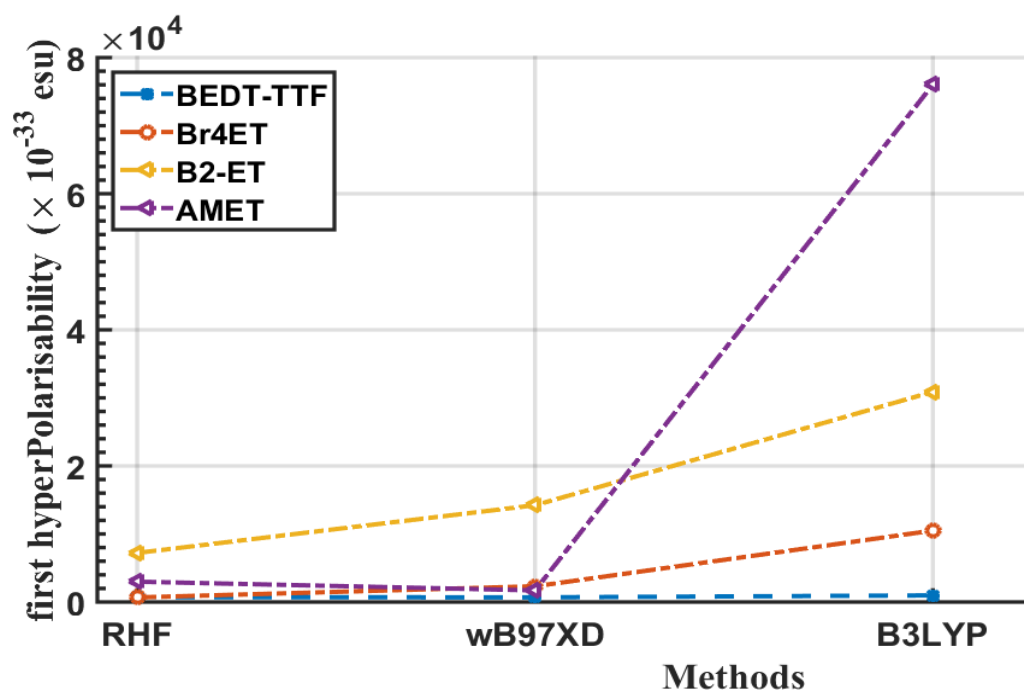
$\alpha_{zz}$	114,41	153,94269	121,51	167,33675	120,10	164,383
$\langle \alpha \rangle \times 10^{-24}(\text{esu})$	<b>36,36</b>	<b>48,855</b>	<b>41,24</b>	<b>57,32</b>	<b>39,13</b>	<b>53,674</b>
$\Delta\alpha \times 10^{-24}(\text{esu})$	<b>25,70</b>	<b>30,906</b>	<b>32,79</b>	<b>41,679</b>	<b>29,43</b>	<b>36,295</b>
$\beta_{xxx}$	65,33	1274,0335	3182,32	7169,98874	1382,15	3047,43227
$\beta_{xxy}$	1,03	4,10900729	24,71	66,3770905	-1,43	15,5388457
$\beta_{xyy}$	96,74	238,911682	180,55	578,514569	152,85	480,07499
$\beta_{yyy}$	1,19	0,12446331	5,9	73,683749	1,008	-9,8534501
$\beta_{zxx}$	202,33	382,417876	651,22	447,654182	319,15	769,322927
$\beta_{xyz}$	6,14	12,6745932	19,56	4,21901401	17,38	39,1150459
$\beta_{zyy}$	11,18	-3,0861091	21,61	176,105446	19,57	38,383161
$\beta_{yzz}$	42,29	106,310491	137,32	7169,98874	67,32	236,87517
$\beta_{xzz}$	-2,09	-4,6440555	4,49	66,3770905	1,61	-7,0218777
$\beta_{zzz}$	50,64	114,422724	53,78	578,514569	39,63	147,74054
$\beta \times 10^{-33}(\text{esu})$	<b>7 215,52</b>	<b>13 744</b>	<b>30 885,46</b>	<b>93 030</b>	<b>14 223,54</b>	<b>31 584</b>

**Tableau 3.21:** Valeurs de  $\mu_{DM}$ ,  $\langle \alpha \rangle$ ,  $\Delta\alpha$ ,  $\beta$ , de la molécule de AMET obtenues en phase gazeuse en utilisant la base cc-pVDZ.

Paramètres	RHF		B3LYP		wB97XD	
	Gas	Water	Gas	Water	Gas	Water
$\mu$ (Debye)	<b>0.67</b>	<b>1.15</b>	<b>1,35</b>	<b>3.31</b>	<b>1.55</b>	<b>1.77</b>
$\alpha_{xx}$	441,83	529,211109	544,69	660,741882	488,55	596,233195
$\alpha_{xy}$	-8,87	-6,8046316	11,56	-13,598918	-11,75	-11,221964
$\alpha_{yy}$	269,81	399,286457	287,74	441,83212	279,27	416,276257
$\alpha_{xz}$	24,53	38,196091	5,69	19,8755818	19,74	36,8922207
$\alpha_{yz}$	11,88	30,3395684	8,49	4,32582792	6,21	24,7142689
$\alpha_{zz}$	164,69	232,04334	160,48	235,079795	167,31	241,642348
$\langle \alpha \rangle \times 10^{-24}(\text{esu})$	<b>43,29</b>	<b>57,331</b>	<b>49,05</b>	<b>66,08</b>	<b>46,19</b>	<b>61,955</b>
$\Delta\alpha \times 10^{-24}(\text{esu})$	<b>25,83</b>	<b>27,942</b>	<b>35,63</b>	<b>38,88</b>	<b>29,889</b>	<b>32,93</b>
$\beta_{xxx}$	17,77	31,035591	8541,82	-2391,4317	70,7126	-70,712608
$\beta_{xxy}$	-30,42	-34,579475	-1083,45	-493,62460	14,2957	14,2957684

$\beta_{xyy}$	-44,78	-82,057195	191,24	-205,75966	-49,748	-49,74585
$\beta_{yyy}$	7,55	67,48595	-4410	-24,036580	112,9	112,908144
$\beta_{zxx}$	4,93	-28,346117	30,23	33,569827	-107,94	-107,94127
$\beta_{xyz}$	-39,65	-74,653435	-13,02	74,3421715	7,759	7,75906994
$\beta_{zyy}$	-36,64	-120,32246	27,73	-164,7470	-168,28	-168,2830
$\beta_{yzz}$	-5,23	-31,24030	-0,03	-99,9886	-44,695	-44,46952
$\beta_{xzz}$	30,21	46,1086382	36,61	83,3522046	27,7625	27,7625045
$\beta_{zzz}$	38,53	140,960195	46,10	-76,098388	103,38	103,384191
$\beta \times 10^{-33}$ (esu)	<b>291,66</b>	<b>987,644</b>	<b>76 038,97</b>	<b>22 435</b>	<b>1707,3</b>	<b>1839</b>

La *figure 3.20* ci-dessous, nous présente la courbe évolutive de l'hyperpolarisabilité de premier ordre, de la molécule vierge du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène et ses dérivés dopés obtenue avec les différentes méthodes : RHF/cc-pVDZ, wB97XD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ en phase gazeuse et à l'état fondamental. Cette figure montre bien que l'hyperpolarisabilité de premier ordre augmente avec le dopage. Ce paramètre déterminant dans l'étude des propriétés d'optique non linéaires comparé aux molécules organiques de référence à savoir l'urée et la para-nitroaniline (pNA) est largement supérieur dans le Br4ET, le B2-ET et AMET comparativement à la molécule de départ non dopée.



**Figure 3.20:** Courbe de l'évolution de l'hyperpolarisabilité des molécules étudiées obtenue en utilisant les méthodes RHF, wB97XD et B3LYP avec la base cc-pVDZ.

### 3.2.1. Propriétés optoélectroniques

Pour reconnaître le caractère optoélectronique des molécules dopées, les paramètres tels que le champ électrique moyen ( $E$ ), la densité de polarisation électrique ( $P$ ), la susceptibilité électrique ( $\chi_e$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ), l'indice de réfraction ( $\eta_r$ ) et le déplacement électrique ( $D$ ) ont été calculés à l'aide des équations données dans la littérature [150-153].

Les paramètres optoélectroniques calculés dans les *tableaux 3.22 ; 3.23 et 3.24* sont légèrement différents quand on passe d'un niveau à l'autre et aussi quand on change de milieu. D'après les résultats listés dans les *tableaux 3.22 ; 3.23 et 3.24* ci-dessous, les valeurs de  $E$ ,  $P$ ,  $D$ ,  $\eta$ ,  $\epsilon$  et  $\chi$  sont plus grandes en utilisant la méthode B3LYP qu'avec le niveau wB97XD ou qu'au niveau RHF. Nous observons également que les solvants (eau et chloroforme) utilisés dans le cadre de ce travail augmentent ces paramètres considérablement. Nous observons également que les valeurs de l'indice de réfraction des molécules dopées sont voisines de 2. Ces matériaux peuvent être utilisés en télécommunication pour la fabrication des fibres optiques, voire en médecine pour l'examen et la chirurgie de nombreux organes (endoscopie et fibroscopie). En remplacement du verre dont les indices sont compris entre 1.28-1.95. Ces matériaux sont d'excellents candidats en optique-photonique.

**Tableau 3.22:** Le champ moyen ( $E$ ), la densité de polarisation ( $P$ ), la susceptibilité électrique ( $\chi_e$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ), l'indice de réfraction ( $\eta_r$ ) et le déplacement électrique ( $D$ ) de la molécule TBET obtenue en utilisant la base cc-pVDZ.

Paramètres	RHF			wB97XD			B3LYP		
	Gas	Water	chloroform	Gas	Water	chloroform	Gas	Water	chloroform
$E(\text{V. m}^{-1}) \times 10^9$	2,85	2,68	2,77	2,44	2,33	2,40	2,45	2,34	2,41
$P(\text{C. m}^{-2}) \times 10^{-3}$	72,21	113,02	81,92	0,62	77,96	80,55	67,44	102,29	103,33
$\chi_e$	2,86	4,77	3,34	2,86	3,78	3,79	3,11	4,94	4,85
$\epsilon \times 10^{-12}$	34,18	51,1	38,4	34,2	42,3	42,4	36,39	52,6	51,8
$\eta_r$	1,96	2,40	2,08	1,96	2,18	2,19	2,03	2,44	2,42
$D \times 10^{-3}$	97,41	137,0	106,0	83,44	98,6	102,0	89,15	123,0	125,0

**Tableau 3.23:** Le champ moyen ( $E$ ), la densité de polarisation ( $P$ ), la susceptibilité électrique ( $\chi_e$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ), l'indice de réfraction ( $\eta_r$ ) et le déplacement électrique ( $D$ ) de la molécule B2-ET obtenue en utilisant la base cc-pVDZ.

Paramètres	RHF			wB97XD			B3LYP		
	Gas	Water	chloroform	Gas	Water	chloroform	Gas	Water	chloroform
$E(\text{V. m}^{-1}) \times 10^9$	2,04	1,75	1,83	2,54	2,25	2,38	2,77	2,48	2,61
$P(\text{C. m}^{-2}) \times 10^{-3}$	52,51	57,52	48,40	72,08	93,32	91,94	74,55	100,04	80,15
$\chi_e$	2,9	3,71	2,99	3,2	4,69	4,36	3,04	4,55	3,47
$\epsilon \times 10^{-12}$	34,53	41,7	35,3	37,18	50,4	47,5	35,77	49,1	39,6
$\eta_r$	1,70	2,17	1,99	2,05	2,38	2,32	2,01	2,36	2,11
$D \times 10^{-3}$	70,44	1000,0	64,6	94,43	1000,0	113,0	99,08	1000,0	103,0

**Tableau 3.24:** Le champ moyen ( $E$ ), la densité de polarisation ( $P$ ), la susceptibilité électrique ( $\chi_e$ ), la constante diélectrique ( $\epsilon$ ), l'indice de réfraction ( $\eta_r$ ) et le déplacement électrique ( $D$ ) de la molécule AMET obtenue en utilisant la base cc-pVDZ.

Paramètres	RHF			wB97XD			B3LYP		
	Gas	Water	chloroform	Gas	Water	chloroform	Gas	Water	chloroform
$E(\text{V. m}^{-1}) \times 10^9$	46,4	0,60	1,94	1,01	0,86	0,78	0,825	1,50	0,89
$P(\text{C. m}^{-2}) \times 10^{-3}$	15,2	15,69	64,10	31,5	24,35	26,73	22,1	65,94	31,88
$\chi_e$	3,7	2,94	3,73	3,53	3,20	3,88	3	4,96	4,03
$\epsilon \times 10^{-12}$	0,416	34,9	41,9	40,1	37,2	43,2	35,4	52,8	44,5
$\eta_r$	2,16	1,98	2,18	2,12	2,05	2,21	2	2,44	2,24
$D \times 10^{-3}$	19,3	21,0	81,3	40,5	32,0	33,6	29,21	79,2	39,8

### 3.3. Etude de la réactivité et de la solubilité des molécules dopées et non dopée

#### 3.3.1. Descripteurs de la réactivité globale

Les paramètres descripteurs de la réactivité globale tels que le potentiel d'ionisation ( $IP$ ), l'affinité électronique ( $EA$ ), le potentiel chimique ( $\mu$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), la dureté ( $\eta$ ), la souplesse ( $S$ ), l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) des molécules dopées et non dopées ont été évalués en utilisant les méthodes RHF, wB97XD et B3LYP avec la base cc-pVDZ en phase gazeuse et dans l'eau. Les résultats de ces paramètres sont donnés dans le **tableau 3.18**.

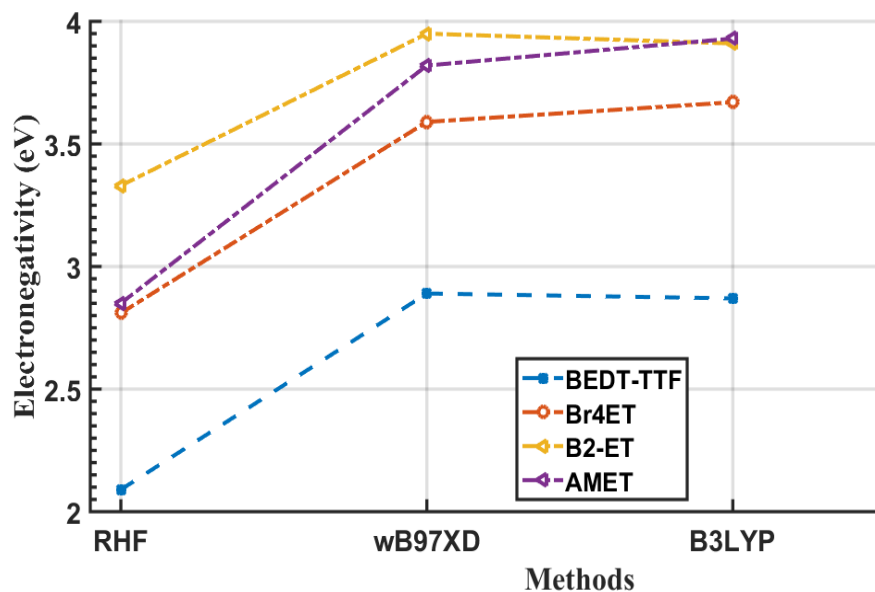


Figure 3.21: Courbe de l'électronégativité des molécules en fonction des méthodes

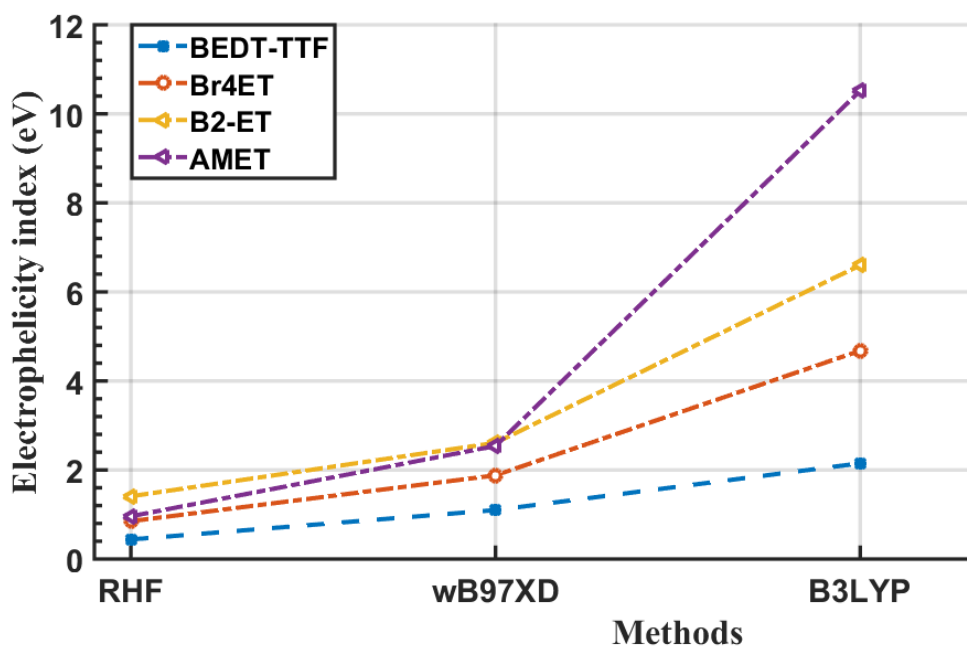


Figure 3.22: Courbe de l'indice d'électrophilicité des molécules en fonction des méthodes

Les *figure 3.21 et 3.22* ci-dessous, nous présente les courbes évolutives de l'électronégativité et l'indice d'électrophilicité des molécules étudiées en fonction des méthodes : RHF/cc-pVDZ, wB97XD/cc-pVDZ et B3LYP/cc-pVDZ en phase gazeuse. Il ressort que non seulement ces paramètres augmentent avec le dopage, également les meilleurs résultats sont obtenus avec la fonctionnelle hybride B3LYP qui prend en considération tous les effets de corrélation des électrons dans les structures.



CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

**Tableau 3.25:** Paramètres de descripteurs de réactivités globale tels que IP, EA,  $\mu$ ,  $\chi$ ,  $\eta$ ,  $\omega$ , des molécules dopées et non en phase gazeuse et aqueuse obtenues en utilisant la RHF, wB97XD et B3LYP avec la base cc-pVDZ.

Paramètres	Phase gazeuse				Phase aqueuse			
	RHF							
	BEDT-TTF	Br4ET	B2-ET	AMET	BEDT-TTF	Br4ET	B2-ET	AMET
IP (eV)	7,07	7,44	7,25	7,09	7,34	7,56	7,42	7,37
EA (eV)	-2,89	-1,82	-0,59	-1,39	-2,65	-1,71	-0,76	-1,53
Egap (eV)	<b>9,96</b>	<b>9,26</b>	<b>7,84</b>	<b>8,47</b>	<b>9,99</b>	<b>9,27</b>	<b>8,18</b>	<b>8,90</b>
$\mu$ (eV)	-2,09	-2,81	-3,33	-2,85	-2,35	-2,93	-3,33	-2,92
$\chi$ (eV)	<b>2,09</b>	<b>2,81</b>	<b>3,33</b>	<b>2,85</b>	<b>2,35</b>	<b>2,93</b>	<b>3,33</b>	<b>2,92</b>
$\eta$ (eV)	4,98	<b>4,63</b>	3,92	<b>4,24</b>	4,99	4,64	4,09	4,45
$\omega$ (eV)	0,44	0,85	1,41	0,96	0,55	0,92	1,35	0,96
<b>wB97XD</b>								
IP (eV)	6,68	7,01	6,94	6,68	6,93	7,13	7,06	6,94
EA (eV)	-0,9	0,17	0,96	0,95	-0,67	0,28	0,93	0,82
Egap (eV)	<b>7,58</b>	<b>6,84</b>	<b>5,98</b>	<b>5,73</b>	<b>7,60</b>	<b>6,85</b>	<b>6,13</b>	<b>3,88</b>
$\mu$ (eV)	-2,89	-3,59	-3,95	-3,82	-3,13	-3,71	-3,99	-3,88
$\chi$ (eV)	<b>2,89</b>	<b>3,59</b>	<b>3,95</b>	<b>3,82</b>	<b>3,13</b>	<b>3,71</b>	<b>3,99</b>	<b>3,88</b>
$\eta$ (eV)	3,79	<b>3,42</b>	2,99	<b>2,87</b>	3,80	3,43	3,06	3,06
$\omega$ (eV)	1,1	1,88	2,61	2,54	1,29	2,004	2,60	2,46
<b>B3LYP</b>								

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

IP (eV)	4,77	5,11	-5,06	4,67	5,004	5,21	5,15	5,03
EA (eV)	0,96	2,23	-2,75	3,2	1,18	2,35	2,75	3,09
Egap (eV)	<b>3,81</b>	<b>2,88</b>	<b>2,31</b>	<b>1,47</b>	<b>3,83</b>	<b>2,86</b>	<b>2,40</b>	<b>1,94</b>
$\mu$ (eV)	-2,865	-3,67	-3,91	-3,93	-3,09	-3,78	-3,95	-4,06
$\chi$ (eV)	<b>2,865</b>	<b>3,67</b>	<b>3,91</b>	<b>3,93</b>	<b>3,09</b>	<b>3,78</b>	<b>3,95</b>	<b>4,06</b>
$\eta$ (eV)	1,905	<b>1,44</b>	1,16	<b>0,74</b>	1,91	1,43	1,20	0,97
$\omega$ (eV)	2,15	4,68	6,60	10,52	2,49	5,004	6,49	8,49

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.3.1.2.Potentiel chimique ( $\mu$ )

Le potentiel chimique électronique ( $\mu$ ) d'un système moléculaire est défini comme la tendance à la fuite des électrons d'un système moléculaire stable [154]. Ce paramètre a été calculé à l'aide de l'équation 1.14, en phases gazeuse et aqueuse afin d'étudier la réactivité des nouvelles molécules. Les études théoriques montrent à suffire que la réactivité d'une molécule augmente lorsque  $\mu$  diminue [155-157]. De l'observation du *tableau 3.25* on constate que la réactivité de nos composés augmente lorsque nous passons de RHF à wB97XD et à B3LYP.

A partir de ce tableau, on peut également observer que la réactivité des molécules augmente dans l'ordre suivant : eau < gaz.

### 3.3.1.3.Dureté chimique ( $\eta$ )

La dureté chimique ( $\eta$ ) est un paramètre très utile qui est généralement utilisé pour décrire la stabilité chimique et la réactivité d'un composé [158]. Ce paramètre a été calculé à l'aide de l'équation 1.18 Plus la dureté chimique est grande, plus le système moléculaire est stable. Les molécules de faible dureté chimique sont plus réactives. Dans le *tableau 3.25*, nous avons observé que la dureté chimique diminue dans l'ordre suivant : eau > gaz. La plus petite valeur de  $\eta$  a été obtenue dans le gaz et la plus grande valeur obtenue en phase aqueuse.

### 3.3.1.4.Indice d'électrophilicité ( $\omega$ )

L'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) a été calculé dans ce travail avec le potentiel chimique, la dureté chimique afin d'étudier la réactivité globale des molécules. Calculé en utilisant l'équation 1.20, l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ) mesure la capacité d'un système moléculaire à accepter des électrons [158]. Ainsi, une molécule à indice d'électrophilicité élevé suggère que la molécule peut être considérée comme un bon électrophile, alors qu'une molécule à faible valeur de  $\omega$  suggère que la molécule est un bon nucléophile.

Les résultats des descripteurs de réactivité globale présentés dans le *tableau 3.25* montrent que l'indice d'électrophilicité ( $\omega$ ), l'électronégativité ( $\chi$ ), suivent les relations inverses avec le gap d'énergie ( $\Delta E$ ); tandis que le potentiel chimique ( $\mu$ ), la dureté chimique ( $\eta$ ), l'indice de nucléophilie ( $\nu$ ) varient de la même manière que le gap d'énergie ( $\Delta E$ ). Le *tableau 3.25* montre que les plus petites valeurs de  $\mu$ ,  $\eta$ , et les plus grandes valeurs de  $\chi$ ,

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.2.5. Propriétés thermodynamiques

Dans cette section les fonctions thermodynamiques standards (enthalpie, entropie et capacité thermique molaire à pression constante) des nouvelles molécules proposées ont été calculées à partir de l'analyse vibrationnelle et de la thermodynamique statistique.

Ces propriétés thermodynamiques sont présentées dans le **tableau 3.26** et les représentations graphiques des propriétés thermodynamiques  $H_m^0$ ,  $G_m^0$ ,  $S_m^0$  et  $C_p^0$  en fonction des températures T sont illustrées aux **figures 3.23, 3.24 et 3.25**.

**Tableau 3.26 :** Enthalpie standard  $H_m^0$  (Hartree), énergie libre de Gibbs standard  $G_m^0$  (Hartree), entropie standard  $S_m^0$  (J/mol.K) et capacité thermique molaire à pression constante  $C_p^0$  (J/mol.K) des molécules dopées à des températures comprises entre 100 et 1000K.

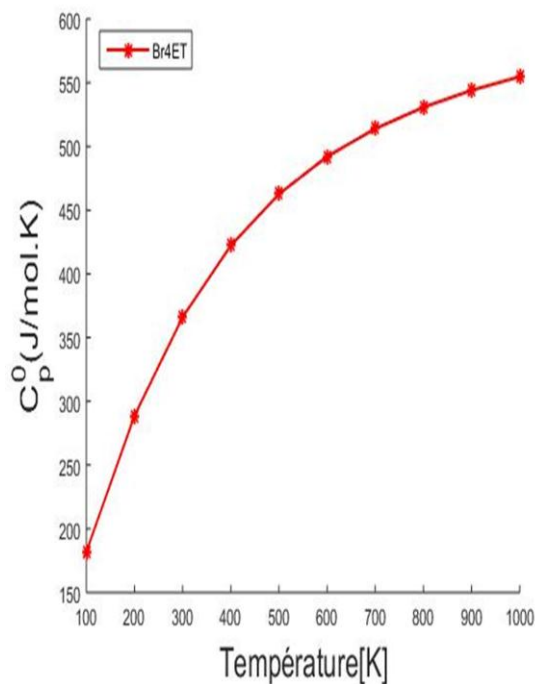
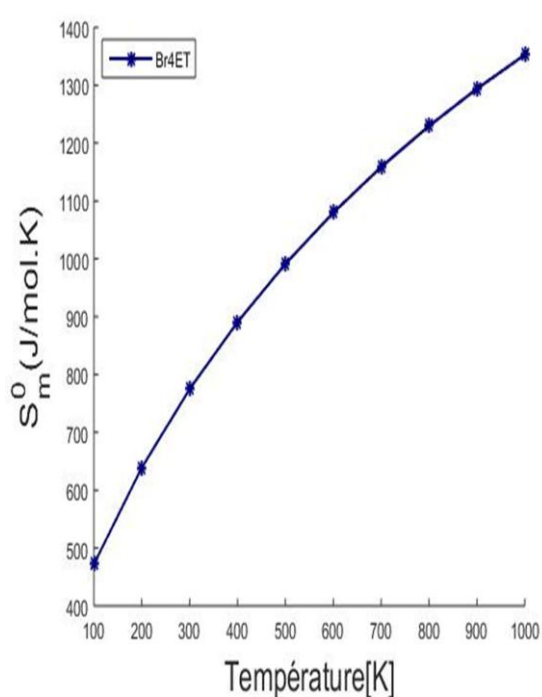
Br4ET										
Température (K)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$H_m^0$	-13865,54	-13865,53	-13865,52	-13865,50	-13865,49	-13865,47	-13865,45	-13865,43	-13865,41	-13865,39
$G_m^0$	-13865,56	-13865,58	-13865,61	-13865,64	-13865,68	-13865,72	-13865,76	-13865,80	-13865,85	-13865,90
$S_m^0$	472,1	638,9	774,9	890,6	991,3	1079,8	1158,7	1229,6	1293,9	1352,6
$C_p^0$	181,9	288,7	366,1	422,2	462,6	492,0	513,9	530,7	544,0	554,7

B2-ET										
Température (K)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$H_m^0$	-3543,69	-3543,69	-3543,68	-3543,66	-3543,65	-3543,63	-3543,62	-3543,60	-3543,58	-3543,56
$G_m^0$	-3543,71	-3543,72	-3543,75	-3543,77	-3543,80	-3543,83	-3543,87	-3543,90	-3543,94	-3543,98
$S_m^0$	389,5	511,0	616,6	710,8	795,0	870,5	938,6	1000,4	1057,0	1109,0
$C_p^0$	125,7	216,1	290,5	347,6	389,8	421,3	445,3	464,1	479,2	491,5

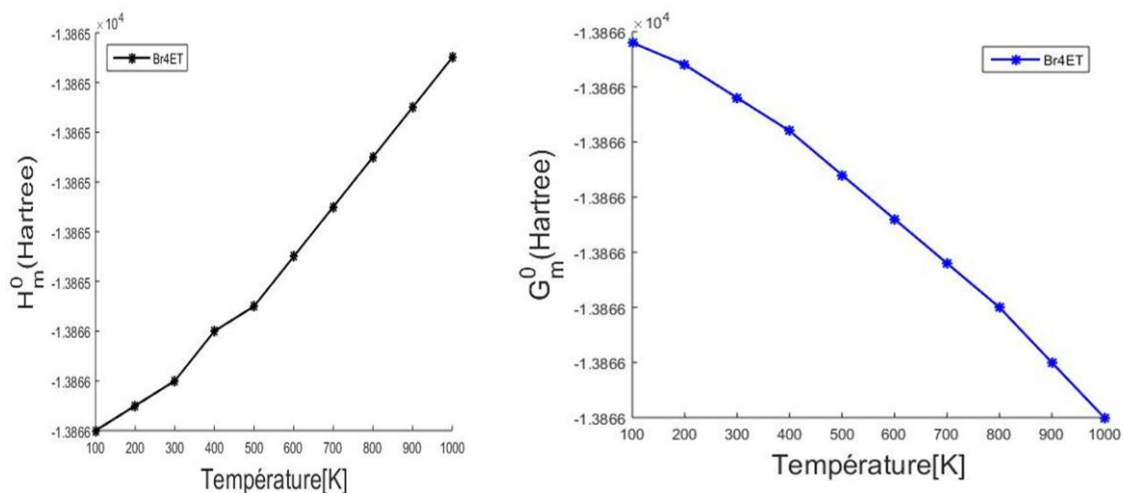
## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

AMET										
Température (K)	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$H_m^0$	-8813,01	-8813,00	-8812,99	-8812,97	-8812,95	-8812,93	-8812,91	-8812,89	-8812,87	-8812,84
$G_m^0$	-8813,03	-8813,05	-8813,07	-8813,11	-8813,14	-8813,18	-8813,23	-8813,27	-8813,32	-8813,37
$S_m^0$	475,7	634,3	777,8	895,0	1000,1	1094,6	1180,1	1258,1	1329,7	1395,7
$C_p^0$	170,7	277,4	364,8	434,7	489,0	530,5	562,7	588,4	609,3	626,6

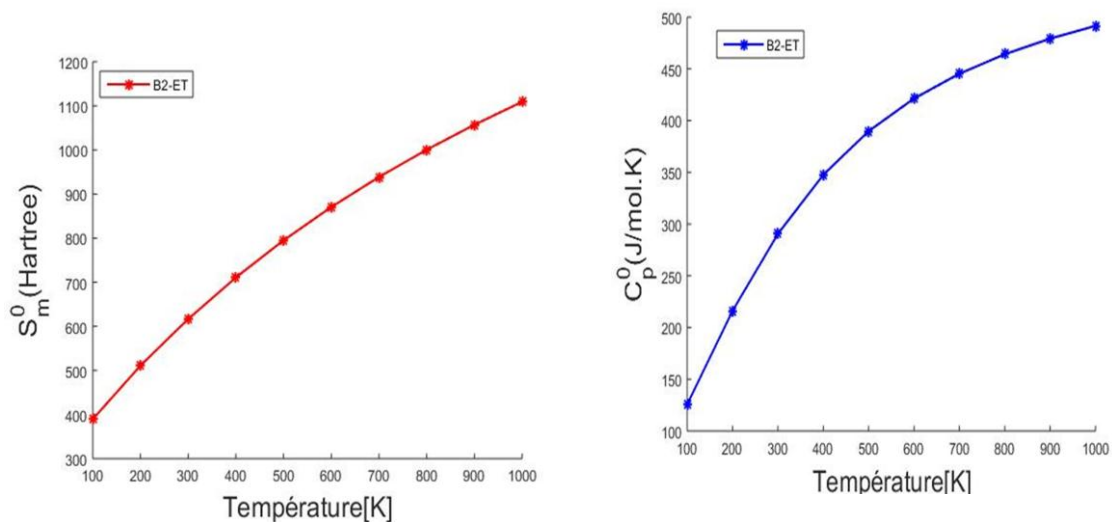
Le *tableau 3.26*, récapitule les paramètres thermodynamiques des trois molécules dopées obtenues en utilisant la méthode B3LYP avec la base cc-pVDZ, car contrairement la méthode de HF c'est elle qui avait l'énergie la plus basse. De plus, le processus de dopage est irréversible à cause des grandes valeurs négatives de  $H_m^0$  et  $G_m^0$ . L'influence de la température sur tous les paramètres thermodynamiques a été étudié et les résultats montrent clairement que  $H_m^0$ ,  $S_m^0$ ,  $C_p^0$  augmentent avec l'augmentation de la température tandis que  $G_m^0$  décroît avec celle-ci. Ce qui montre que la réactivité chimique de nos molécules est plus favorable dans les faibles températures.



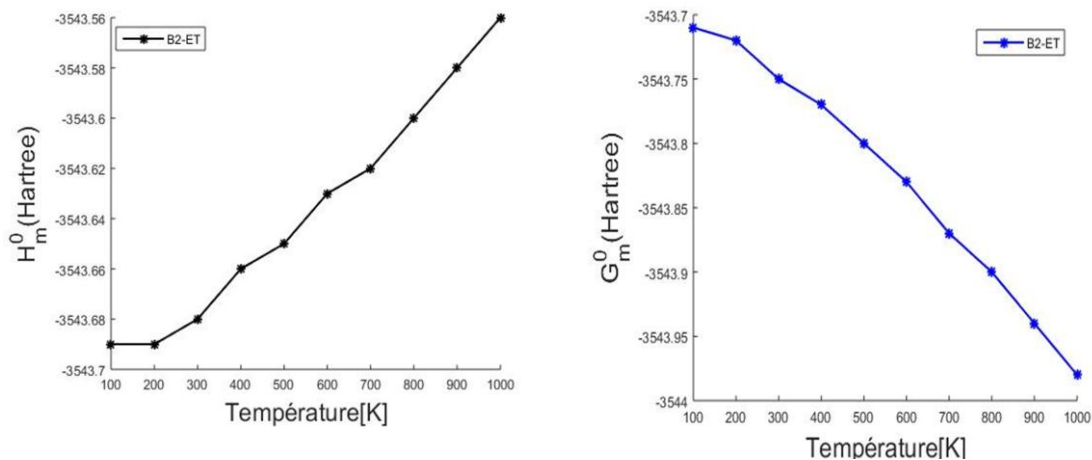
## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION



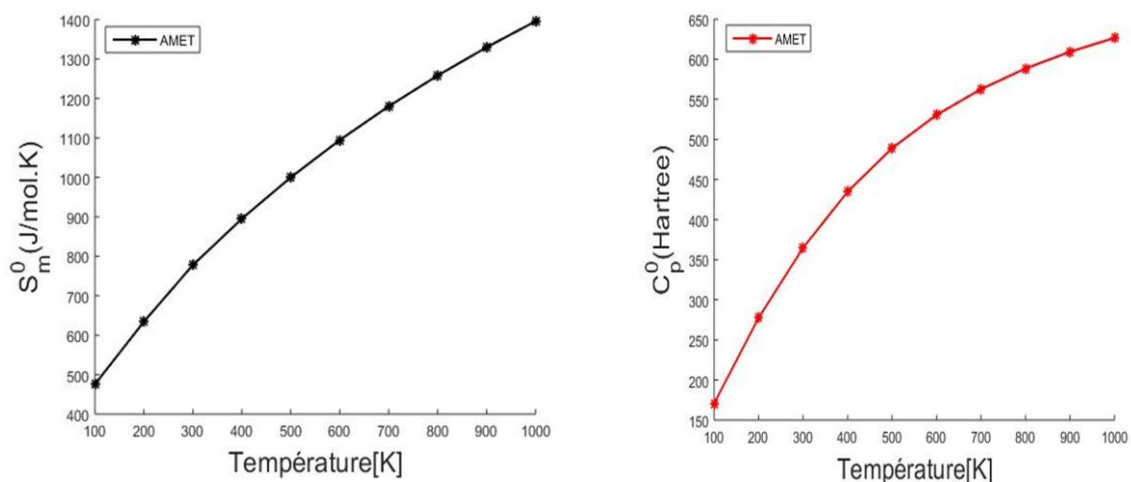
**Figure 3.23 :** Courbes de corrélation de l'enthalpie standard  $H_m^0$ , de l'énergie libre de Gibbs standard  $G_m^0$ , l'entropie standard  $S_m^0$  et la capacité thermique molaire à pression constante  $C_p^0$  avec les températures : molécule dopée au brome (100-1000K).



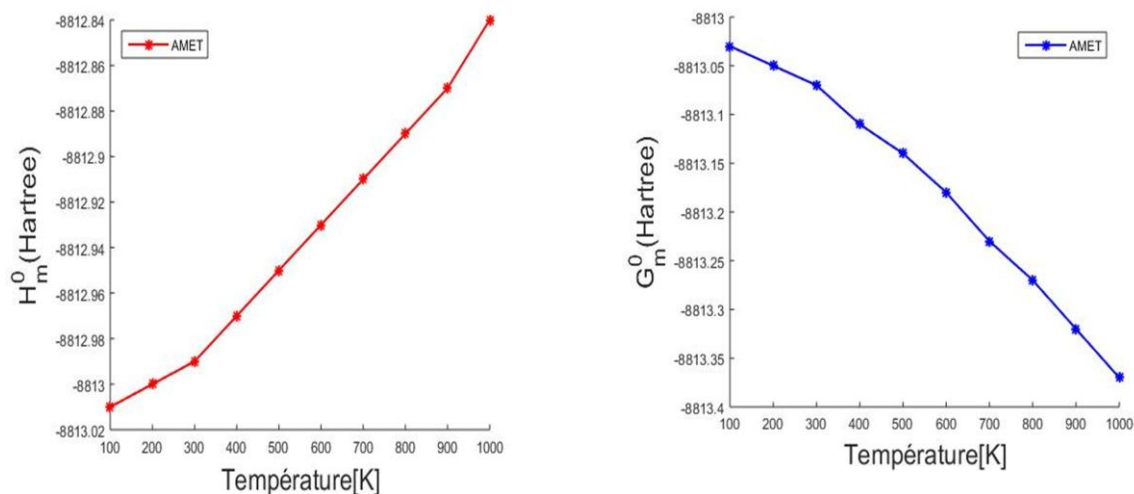
## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION



**Figure 3.24 :** Courbes de corrélation de l'enthalpie standard  $H_m^0$ , de l'énergie libre de Gibbs standard  $G_m^0$ , l'entropie standard  $S_m^0$  et la capacité thermique molaire à pression constante  $C_p^0$  avec les températures : molécule dopée au bore (100-1000K).



## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION



**Figure 3.25 :** Courbes de corrélation de l'enthalpie standard  $H_m^0$ , de l'énergie libre de Gibbs standard  $G_m^0$ , l'entropie standard  $S_m^0$  et la capacité thermique molaire à pression constante  $C_p^0$  avec les températures : molécule AMET (100-1000K).

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats théoriques des propriétés structurales, électroniques, optoélectroniques, optiques non linéaires et thermodynamiques de la molécule non dopée de BEDT-TTF et ses dérivés. Cela a été rendu possible, par les méthodes ab-initio (HF et DFT) avec la base cc-pVDZ. Concernant la molécule de base BEDT-TTF, les distances interatomiques C=C, C-C et C-S obtenues avec la méthode B3LYP/cc-pVDZ sont précises et en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus Guionneau et al. L'analyse vibrationnelle des fréquences infra-rouge et Raman de cette molécule de BEDT-TTF a permis également de valider notre modèle d'étude car nous n'avons pas de fréquences imaginaires et un accord a été trouvé avec les travaux expérimentaux et théoriques de Kozlov et al d'une part et R. Liu et al d'autre part respectivement. Ce qui nous a permis de conclure sur la stabilité de nos structures. Les effets de corrélation et de dopage ont été analysés. Aussi, nous avons montré que le dopage améliorerait la conductivité des matériaux moléculaires proposés et ouvrirait un champ d'application privilégié dans le domaine de l'optique non linéaire. Le plus intéressant ici est que nos molécules ont des énergies de gap inférieures à 3 eV, sont donc des semi-conducteurs organiques. Ce qui est considéré comme un nouveau résultat dans cette thèse.



**CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, la technique d'investigation utilisée pour déterminer les diverses propriétés structurales et électroniques est la simulation numérique qui joue un rôle important en physique des matériaux. Nous nous sommes intéressés à l'étude Ab-initio des propriétés électroniques, optoélectroniques, optiques non-linéaires et thermodynamiques du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène et ses dérivés par les fonctionnelles RHF, wB97XD et B3LYP en utilisant la base moyenne de Dunning cc-pVDZ.

Notre manuscrit procède à une revue des travaux théoriques sur les conducteurs moléculaires dérivés du BEDT-TTF compte tenu des propriétés physiques attrayantes de ces molécules proposées dans ces articles, y compris les plus récents, il apparaît que les propriétés électroniques, optoélectroniques et optiques non linéaires sont encore très mal connues. Notre thèse apporte sur ce point un éclairage nouveau et des précisions sur ces propriétés, et vient ainsi enrichir la base de données des semi-conducteurs organiques en vue de potentielles applications en électronique et optoélectronique organique.

Ces travaux ont donné lieu à deux publications dans des revues internationales.

Le travail théorique a été fait par une étude Ab-initio préliminaire des propriétés structurales et électroniques du BEDT-TTF (molécule non dopée) en utilisant les fonctionnelles hybrides (B3LYP et wB97XD) et l'approximation Hartree-Fock Restreint (RHF). Ceci a permis de valider les paramètres de calculs choisis et de confirmer la bonne description du système. Les distances interatomiques et les angles de valence obtenus ont une bonne corrélation avec les valeurs expérimentales et d'autres valeurs théoriques présentent dans la littérature. L'énergie la plus basse pour ces molécules dopées et non a été obtenue avec la méthode B3LYP/cc-pVDZ. L'analyse vibrationnelle effectuée en phase gazeuse, a également permis de confirmer la stabilité de nos molécules car aucune fréquence imaginaire ou négative n'a été observée.

Les valeurs du gap d'énergie HOMO-LUMO étaient toutes inférieures à **3 eV** justifiant ainsi le fait que nos molécules soient souples chimiquement et pouvant être utilisées comme semi-conducteurs organiques pour la conception de nombreux dispositifs électroniques. A partir de l'analyse 3D des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, il ressort que l'électron peut facilement être transféré au sein de nos différents systèmes. L'analyse des charges effectuée en utilisant les méthodes de population de Mulliken et NBO, montre que, tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement et que les atomes ayant de

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

fortes charges négatives sont directement liés aux atomes ayant de fortes charges positives et réciproquement. Les valeurs du moment dipolaire et de l'hyperpolarisabilité des molécules dérivés du BEDT-TTF sont très largement supérieures à celle de l'urée et du para-nitroaniline, preuve que nos molécules possèdent de très bonnes applications en optique non linéaire. Le calcul des paramètres optoélectroniques de ces molécules nous a donné des valeurs élevées de l'indice de réfraction, de la constante diélectrique et de la susceptibilité électrique, ce qui suggère qu'elles ont également de fortes applications en optique et en photonique.

Les études menées en utilisant les méthodes *Ab-initio* ont montré que le dopage augmente fortement les propriétés d'optique non linéaire, diminue le gap énergétique et augmente la conductivité électrique et thermique des molécules dopées.

Cependant, même si ces études sont satisfaisantes, nous remarquons que les solvants influencent les propriétés électronique et optiques non linéaires du bis (éthylènedithio) tétrathiafulvalène, nos travaux futurs porterons sur :

- L'étude thermodynamique de ces nouvelles molécules, afin de ressortir l'influence de la température et la pression sur leurs propriétés structurales et électroniques.
- L'étude des propriétés piézoélectriques, électroniques et optoélectroniques de nos molécules, en faisant ressortir l'influence des solvants.
  - Combiner le dopage N et le dopage P en de diminuer davantage le gap de nos nouvelles molécules modélisées.

## REFERENCES

## REFERENCES

- [1] Z. Essaidi, S.Abed, A.Migalska, B. Derkowska, N.Benali-Cherif, M.Mihaly, A.Meghea and K. Bouchouit, Experimental and theoretical studies of NLO properties of organic-inorganic materials base of p-nitroaniline, *Journal Of Physical Chemistry B* Volume: 108 Issue: 39 Pages: 14942-14947 (2004).
- [2] M.C .Spiridon, K. Iliopoulos, F.A. Jerca, V.V. Jerca, D.M. Vuluga, D.S Vasiles and B. Shraoui, Novel pendant azobenzene/polymer systems for second harmonic generation and optical data storage, *Dyes And Pigments* Volume: 114 Pages: 24-32 (2015).
- [3] B. Kulyk D. Guichaora, A. Ayadi, B.Sharaoui, Functionalizd azo-based iminopyridine rhenium complexes for nonlinear optical performance, *Dyes And Pigments* Volume: 145 Pages: 256-262 (2017) doi:<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.012>
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burn et A. B. Holmes, «Light-emitting diodes based on conjugated polymers,» *Nature*, vol. 347, p. 539–541, 1990.
- [5] Y. Kan, L. Wang, L. Duan, Y. Hu, G. Wu et Y. Qiu, «Highly-efficient blue electroluminescence,» *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 1513–1515, 2004.
- [6] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik et K. Wussow, «Fully patterned of all-organic thin films transistors,» *Applied Physics Letters*, vol. 81, p. 289–291, 2002.
- [7] S. Yoo, B. Domercq and B. Kippelen, «Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions,» *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 5427-5429, 2004.
- [8] S. R. Marder and J. W. Perry, «Nonlinear polymers: discovery to the market in 10 years,» *Science*, vol. 263, p. 1706–1707, 1994.
- [9] P. N. Prasad and D. J. WiUiams, «Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers,» *Wiley, New York*, vol. 64, pp. 95-96, 1991.
- [10] K. Ziemelis, «Putting it on plastics,» *Nature*, vol. 393, p. 619–620, 1998.
- [11] J. L. Bredas, C. Adant, P. Tackx, A. Persoons et B. M. Pierce, «Third-order nonunear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects,» *Chemical Reviews*, vol. 94, p. 243–278, 1994.

## REFERENCES

- [12] G. Mallocci, G. Mulas, G. Cappellini et C. Joblin, «Time-dependent density functional study of the electronic spectra of oligoacenes in the charge states -1, 0, +1, and +2,» *Chemical Physics*, vol. 340, pp. 43-58, 2007.
- [13] G. Cappellinia, G. Mallocci et G. Mulas, «Electronic excitations of oligoacenes: A time dependent density functional theory study,» *Superlattices and Microstructures*, vol. 46, pp. 14-18, 2009
- [14] C. Chiang, et al. Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene. *Physical Review Letters* **39**, 1098-1101 (1977).
- [15] S.R. Forrest, The Path to Ubiquitous and Low-cost Organic Electronic Appliances on Plastic. *Nature* **428**, 911-918 (2004).
- [16] R.S.Saji, J.C.Prasana, S.Muthu, J. George, *SpectrochimicaActa Part A : Molecular Spectroscopy* 226 (2020) 117614
- [17] C.C. Fonkem , G.W. Ejuh , F. TchangnwaNya , R.A. YossaKamsi , Y. TadjouteuAssatse J.M.B. Ndjaka , A densityfunctionaltheory (DFT) study of the doping effect on 2-cyano-3-[4 (diphenylamino) phenyl] acrylicacid, *Chinese Journal of Physics* (2019), doi:<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.11.010>
- [18] Kearn. D and M. Calvin, *J. Chem. Phys.* 29(1958) 950
- [19] Pople J.A and S.H Walmsley, *Molecular Phys.*, 5(1) (1962) 15
- [20] Berets D.J, D.S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968), 823.
- [21] Pope .M, C.E. Snenberg, *Electronic in Organic Crystals*, Clarendon Press, 1982.
- [22] C.K. Chiang et al., *Electrical Conductivity in doped Polyacetylene*, *PRL*, 39 (17) (1977) 153
- [23] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, « Solitons in polyacetylene », *Phys. Rev .LeH.*, 42, (1979), 1698.
- [24] J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, « Comparative theoretical study of the doping of conjugated polymers: polarons in polyacetylene and polyparaphenylene », *Phys. Rev. B*, 26(10) (1982), 5843
- [25] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, W.P. Su, « Solitons in conducting polymers », *Reviews of Modern Physics*, 60 (1988), 781
- [26] C.W. Tang and S.A. VanSlyke, « Organic electroluminescent diode », *Appl. Phys. Lett.*, 61 (1987), 913

## REFERENCES

- [27] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K.D. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, « Light-emitting diodes based on conjugated polymers », *Nature*, 347 (1990), 539-541
- [28] H. Antoniadis et al., *Synth. Met.* 62 (1994) 265
- [29] S. Sariciftci et al. *Science*, 258 (1992) 1474
- [30] G. Yu, A.J. Heeger, « Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions », *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 4510
- [31] J.J. Hall et al., *Nature* 376 (1995) 498
- [32] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, s-T Tsai, Y. Wu, G. LI, C. Ray et L. Yu, *Adv. Mater.*, 22 (2010) 1
- [33] G.W.Ejuh, F. Tchangnwa, M.T.Ottou Abe, F.F. Jean-Baptiste, J.M.B. Ndjaka, Electronic structure, physico-chemical, linear and non linear optical properties analysis of corene, 6B-, 6N-, 3B3N- substituted C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> using RHF, B3LYP and wB97XD methods, *opt Quant Electron* (2017)49:382
- [34] C.D.D. Mveme, F. Tchangnwa Nya, G.W Ejuh, R. A Y. Kamsi, J. M.B. Ndjaka, Density functional theory study of optoelectronic, nonlinear optical, piezoelectric and thermodynamic properties of poly (3,4 - ethylenedioxythiophene), poly(3,4 - ethylenedioxythiophene) and their derivative, *Optical and Quantum Electronics* (2020) 52:373
- [35] C.D.D. Mveme, F. Tchangnwa.Nya, G. W. Ejuh, J. M.B.Ndjaka, A density functional theory (DFT) study of the doping effect on 4-[2-(2-N,N-dihydroxy amino thiophene) vinyl]benzenamine, *SN applied Sciences* (2021) 3: 317
- [36] W. Gaynor, S. Hofmann, M.G. Christoforo, C. Sachse, S. Mehra, A. Salleo, et al., Color in the corners: ITO-free white OLEDs with angular color stability., *Adv. Mater.* 25 (2013) 4006–13
- [37] C. Tang, X. Liu, F. Liu, X. Wang, H. Xu, W. Huang, Recent Progress in Polymer White Light-Emitting Materials and Devices, *Macromol. Chem. Phys.* 214 (2013) 314–342
- [38] K.T. Kamtekar, A.P. Monkman, M.R. Bryce, Recent advances in white organic lightemitting materials and devices (WOLEDs), *Adv. Mater.* 22 (2010) 572–82.

## REFERENCES

- [39] C.J. Bettinger, Z. Bao, Organic thin-film transistors fabricated on resorbable biomaterial substrates. *Adv. Mater.* 22 (2010) 651–5.
- [40] J. Ferraris, D.O. Cowan, V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 948
- [41] D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **1980**, 41, L95
- [42] Y. Belhocine, Thèse de Doctorat, Université de Constantine I, 2013.
- [43] E. Demiralp, S. Dasgupta, A. William, and Goddard III, Electron-Transfer boat-vibration mechanism for superconductivity in organic molecules based on BEDT-TTF, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 8154-8158
- [44] Y. Imamura, S. Ten-no, K. Yonemitsu, Y. Tanimura, structures and electronic phases of the bis(ethylenedithio) tetrathiafulvalene (BEDT-TTF) salts : A theoretical study based on *ab initio* molecular orbital methods. *The Journal of chemical physics* 111(1999) 5986.
- [45] A.M. Flakina, A.N. Chekhlov and R.N. Luybovskaya, New organic conductors based on TTF derivatives with polymeric isocyanuric acid anion, *J. Phys. IV France* **114** (2004) 501-503
- [46] J. D. Wallis and J.P. Griffiths, Substituted BEDT-TTF derivatives: synthesis, chirality, properties and potential applications, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 347–365 DOI: 10.1039/b412561b
- [47] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *Organic superconductors (including fullerenes)*, **1992**, Prentice Hall, Englewood Cliffs
- [48] T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic superconductors*, **1998**, Springer, Heidelberg
- [49] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 2011
- [50] T. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1998**, 71, 2509
- [51] T. Mori, H. Mori, S. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 179
- [52] Y.N. Xu, W.Y. Ching, Y.C. Jean, and Y. Lou, *Phys. Rev. B* 52.12946 (1995)
- [53] E. Demiralp and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 98,9781 (1994)
- [54] E. Demiralp, S. Dasgupta, and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* 101, 1975 (1997)
- [55] E. Demiralp and W.A. Goddard III, *Phys. Rev. B* 56,11907 (1997)
- [56] E. Demiralp and W.A. Goddard III, *J. Phys. Chem. A* 102, 2466 (1998)
- [57] H. Kino and H. Fukuyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* 64,1877 (1995)

## REFERENCES

- [58] H. Kino and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn.64,2726 (1995)
- [59] H. Kino and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn.64,4523 (1995)
- [60] A. Fortunelli and A. Painelli, J. Chem. Phys. 106.8041 (1997)
- [61] A. Fortunelli and A. Painelli, J. Chem. Phys. 106.8051 (1997)
- [62] A. Fortunelli and A. Painelli, Phys. Rev. B 55, 16088 (1997)
- [63] G. Visentini, A. Painelli, A. Girlando, and A. Fortunelli, Europhys. Lett.42, 467 (1998).
- [64] Y. Okuno and H. Fukutome, Solid state Commun. 101, 355 (1997).
- [65] C. E. Campos, P.S. Sandhu, J.S. Brooks, and T. Ziman, Phys. Rev. B 53, 12725(1996).
- [66] M. Gusmao and T. Ziman, Phys. Rev. B **54**, 16663 (1996).
- [67] H. Seo and H. Fukuyama, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1249 (1997).
- [68] N. Kobayashi, M. Ogata, and K. Yonemitsu, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 1098 (1998).
- [69] P. Guionneau, Thèse de Doctorat. Université de Bordeaux I,1996
- [70] E.B. Yagubskii, *Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics*, edited by L. Ouahab and E. Yagubskii (Kluwer Acad. Publ., Dordrecht/Boston/London), **2003**, p.45
- [71] K. Bender, I. Hennig, D. Schweitzer, K. Dietz, H. Endress, H.J. Keller, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 108, 359
- [72] M. Kurmoo, communication privée, à publier, 1995.
- [73] H. Urayama, G. Saito, A. Kawamoto, J.Tanaka, Chem .Lett, 1753-1756, 1987
- [74] R.P. Shibaeva, R.M.Lobkovskaya, L.P. Rozenberg, L.I . Buravov, A.A Ignatiev, N.D. Kushch, E.E .Laukhina, M.K. Makova, E.B. Yazubskire, A.V. Zvarykina, *Synth. Met*, 27,189-195,1988.
- [75] J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thom, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.H. Whangbo, *organic superconductors, synthesis, structure, properties and theory*, Grimes, R.N, Ed:Prentice hall: Englewood Cliffs, 1992.
- [76] J.M. Williams, A.M. Kini, H.H. Wang, K.D. Carlson, U. Geiser, L.K. Montgomery,G.L.Pyrka, D.M. Watkim, J.M. Kommers, S.J. Boryschuk, A.V. Strieby, W.K. Kwok, J.E. Schirber, D.L. Overmeyer, D. Jung, M.H. Whangboo, *Inorg.Chem* 29, 3272,1990.



## REFERENCES

- [77] T. Mallah, C. Hollis, S. Bott, M. Kurmoo, P. Day, M. Allan, R.H. Friend, *J. Chem. Soc. Dalton, Trans*, 859, 1990
- [78] G.F. Olinga Mbala, C.C.D. Mveme, Z. Ntieche, G.W. Ejuh, J. M. B. Ndjaka, M.T. Ottou Abe. Effect of chlorine and bromine on the nonlinear optical, electronic, optoelectronic and thermodynamic properties on the BEDT-TTF: ab initio and DFT calculations. *Opt Quant Electron* **53**,576 (2021).
- [79] C. Andraud, T. Brotin, C. Garcia, F. Pelle, P. Goldner, B. Bigot, A. Collet, "Theoretical and experimental investigations of the nonlinear optical properties of vanillin, polyenovanillin, and bisvanillin derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 20942102.
- [80] V. M. Geskin, C. Lambert, J. L. Bredas, "Origin of high second- and third-order nonlinear optical response in ammonio/borato diphenylpolyene zwitterions: the remarkable role of polarized aromatic groups", *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 15651-15658.
- [81] M. Nakano, H. Fujita, M. Takahata, K. Yamaguchi, "Theoretical study on second hyperpolarizabilities of phenylacetylene dendrimer: toward an understanding of structure-property relation in nonlinear responses of fractal antenna dendrimers", *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9648-9655.
- [82] D. Sajan, H. Joe, V. S. Jayakumar, J. Zaleski, "Structural and electronic contributions to hyperpolarizability in methyl phydroxybenzoate", *J. Mol. Struct.*, 2006, 785, 43-53.
- [83] G.F. Olinga Mbala, M.T. Ottou Abe, Z. Ntieche, G.W. Ejuh, J.M.B. Ndjaka, Ab initio investigation of nonlinear optical, electronic, and thermodynamic properties of BEDT-TTF molecule: doping with boron, *Heliyon*, Volume 7, Issue 7, July 2021
- [84] D. A. Kleinman, «Nonlinear dielectric polarization in optical media,» *Physical Review*, vol. 126, pp. 1977-1979, 1962.
- [85] A. Moliton, *Electronique et Optoélectronique organique*, Collection Télécom, 2011
- [86] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy et W. E. Palke, «Electronegativity: The density functional viewpoint,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 68, pp. 3801-3807, 1978.
- [87] R. P. Iczkowski and J. L. Margrave, «Electronegativity,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, pp. 3547-3551, 1961.
- [88] R. G. Pearson, «Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases,» *Journal of Chemical Education*, vol. 64, pp. 561-567, 1987.
- [89] R. G. Parr, L. Szentpály and S. Liu, «Electrophilicity Index,» *Journal of the American*

## REFERENCES

*Chemical Society*, vol. 121, pp. 1922-1924, 1999.

- [90] M. Born and R. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie der molekeln,» *Annalen der physik*, vol. 84, pp. 457- 484, 1927.
- [91] D. R. Hartree, «The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods,» *Mathematical Proceedings of the cambridge phylosophical society*, vol. 24, pp. 89-110, 1928.
- [92] P. Hohenberg and W. Kohn, «Inhomogeneous Electron Gas,» *Physical Review*, vol. 136, pp. 864-871, 1964.
- [93] W. Kohn and L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,» *Physical review*, vol. 140, pp. 1133-1138, 1965.
- [94] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 385(13) :437–490, 1926.
- [95] P. Dirac, A. M., 1930, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom”, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 26, 376.
- [96] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24(1) :111–132, 1928.
- [97] W. Pauli. Concerning the influence of the equilibrium ability of the electron mass on the Zeeman effect. *Zeitschrift für Physik*, 31 :373–385, 1925.
- [98] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1) :126–148, Jan 1930.
- [99] J. C. Slater, «A simplification of the Hartree-Fock method,» *Physical Review*, vol. 81, pp. 385-390, 1950.
- [100] S. Høst, J. Olsen, B. Jansík, L. Thøgersen, P. Jørgensen et T. Helgaker, «The augmented Roothaan–Hall method for optimizing Hartree–Fock and Kohn–Sham density matrice,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 129, pp. 1-12, 2008.
- [101] J. P. Perdew, « Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy », *AIP Conference Proceedings*, vol. 577, n°1, p.1Y20,2001.
- [102] H. Chermette, « Density functional theory A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry,» *Coordination Chemistry Reviews* 178–180 (1998) , vol. 178–180, p.

## REFERENCES

- 699–721, 1998.
- [103] T. Körzdörfer and J.-L. Brédas, « Organic Electronic Materials : Recent Advances in the DFT Description of the Ground and Excited States Using Tuned Range-Separated Hybrid Functionals », *Acc. Chem. Res.*, vol.47, no 11, p.3284Y3291,2014.
- [104] A. D. Becke, «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,» *Physical review A*, vol. 38, pp. 3098-3100, 1988.
- [105] V. Sahni, «Physical interpretation of electron correlation in the local-density,» *New York. NATO ASI Series*, vol. 337, pp. 217-233, 1995.
- [106] P.K. Nair, M. Ocampo, A. Fernandez and M. T. S. Nair, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 1149 (1989) 88.
- [107] D.L. Mitchell, R.F. Wallis, *Phys. Rev.* 151 (1966) 581.
- [108] J. P. Perdew, «Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas,» *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8822-8824, 1986.
- [109] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*46 (1992) 6671.
- [110] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- [111] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M.. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*46 (1992) 6671.
- [112] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M.. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*48 (1993) 4978.
- [113] B. Hammer, K. W. Jacobson, J. K. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993) 3971.
- [114] J. P. Perdew et Y. Wang, «Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation,» *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [115] C. G. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 4886.
- [116] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, «Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force

## REFERENCES

- Fields,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 11623-11627, 1994.
- [117] V. Ozolins, M. Korling, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 18 304.
- [118] S. Kurth, J. P. Perdew, P. Blaha, *Int. J. Quant. Chem.* 75 (1999) 889.
- [119] C. Adamo, M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* 112 (2000) 2643.
- [120] A. D. Becke, «A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 1372-1377, 1993.
- [121] J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, «Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, pp. 9982-9985, 1996.
- [122] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski and M. J. Frisch, «Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 11623-11627, 1994.
- [123] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, «Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 128, p. 084106, 2008.
- [124] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, «Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections,» *Lawrence Berkeley National Laboratory*, pp. 1-8, 2008.
- [125] E. R. Davidson and D. Feller, «Basis Set Selection for Molecular Calculations,» *Chemical Reviews*, vol. 86, pp. 681-696, 1986.
- [126] J. S. Binkley, J. A. Pople and W. J. Hehre, «Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 102, p. 939–947, 1980.
- [127] K. A. Peterson, D. E. Woon, and T. H. Dunning. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the  $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$  reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 100(10) :7410–7415, 1994.
- [128] J. X. Mao, «Atomic Charges in Molecules: A Classical Concept in Modern Computational Chemistry,» *Journal of Postdoctoral Research*, vol. 2, pp. 15-18, 2014.
- [129] A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, «Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint,» *Chemical Review*, vol. 88, pp. 899-926, 1988.

## REFERENCES

- [130] A. E. Reed, R. B. Weinstock and F. Weinhold, «Natural population analysis,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 83, pp. 735-746, 1985.
- [131] A. E. Reed, L. A. Curtiss and F. Weinhold, «Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint,» *Chemical Review*, vol. 88, pp. 899-926, 1988.
- [132] R.S. Saji, J.C. Prasana, S.Muthu, J. George, *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy* 226 (2020) 117614.
- [133] W.J.Hehre, W.A.Lathan, R.Ditchfield, M.D. Newton and J.A.Pople. Gaussian 70, Quantum chemistry program Exchange, program N<sup>o</sup>237,1970
- [134] 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, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 Revision A.1. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [135] D. C. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems.*, New York,: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [136] Dennington R, Keith T, Millam J (2016) Gauss view, version 6.Semichem Inc, Shawnee Mission.
- [137] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7) :5648–5652, 1993.
- [138] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,» *Physical review B*, vol. 37, pp. 785-789, 1988.
- [139] P. Guionneau, D. Chasseau, A. K. Judith Howard and P. Dayc, Neutral bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene at 100 K, *ActaCryst.* (2000). C56, 453±454.

## REFERENCES

- [140] J.E.Eldridge, C.C.Homes and J.M.Williams, A.M.Kini and H.H.Wang, the assignment of the normal modes of the BEDT-TTF electron-donor molecule using the infrared and raman spectra of several isotopic analogs, *Spectrochimica Acta*. Vol. 51A, No. 6, pp. 947-960, 1995
- [141] M. E. Kozlov, K. I. Pokhodnia and A. A. Yurchenko, *Spectrochim. Acta* 43A, 323 (1987); *Spectrochim. Acta* 45A, 437 (1989)
- [142] R. Liu, X. Zhou, H. Kasmai, Toward understanding the vibrational spectra of BEDT-TTF, a scaled density functional force field approach, *Spectrochimica Acta Part A* 53 (1997) 1241-1256.
- [143] R.A. Yossa Kamsi, Thèse de Doctorat. Université de Yaoundé I, 2019
- [144] K.K. Irikura, THERMO. PL, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2002.
- [145] M. Govindarajan and M. Karabacak, «FT-IR Raman and UV spectra investigation; computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on 4-hydroxypteridine,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1038, pp. 114-125, 2013.
- [146] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt and K. M. Langner, «Software news and updates cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, p. 839–845, 2008.
- [147] F. Boukli-Hacene, Etude de l'interaction de quelques sels de métaux avec les sucres en solution aqueuse par modélisation moléculaire, Tlemcen: Université Abou- Bekr Belkaid-Tlemcen, 2016.
- [148] S. Muthu, J. Uma Maheswari / *Spectrochimica Acta Part A* 92 (2012) 154–163
- [149] Sharaoui. Y.B et al, *Journal Of Optics A-Pure And Applied Optics* Volume: 11 Issue: 2 N°: 024005 (2009) doi: <https://doi.org/10.1088/1464-4258/11/2/024005>.
- [150] Anu et al 2020, *Mater. Res. Express* 7 016311 <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6922>
- [151] J.B. Fankam Fankam, Ejuh G.W, Tchangnwa Nya .F and Ndjaka J.M.B, Theoretical investigation of the molecular structure, vibrational spectra, thermodynamic and nonlinear optical properties of 4, 5-dibromo-2, 7dinitro- fluorescein, *Optical and Quantum Electronics* (2020) 52:292 <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02396-4>
- [152] C. Kabé, F. Tchangnwa Nya, Ejuh.G.W and Ndjaka J.M.B, Comparative study of optoelectronic, thermodynamic, linear and nonlinear optical properties of methyl phenalenyl doped to zinc and copper and their applications, *Journal of Materials Science*:

## REFERENCES

- Materials in Electronics (2020) 31:7898–790 <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03328-4>
- [153] A. Veved, Ejuh .G.W, Djongyang .N, Study of the chemical softness, chemical hardness, chemical stability and interaction energy of the piezoelectric composite:  $(-\text{CH}_2 - \text{CF}_2-)_3/n\text{HfO}_2$ , Polymer Bulletin (2020) <https://doi.org/10.1007/s00289-020-03346-6>
- [154] G. Serdaroglu, «A computational study on relationship between quantum chemical parameters and reactivity of the zwitterionic GABA and its agonists: solvent effect,» *Indian Journal of Chemistry*, vol. 56A, pp. 1143-1153, 2017
- [155] R. A. Yossa Kamsi, G. W. Ejuh, F. Tchoffo and J.-M. B. Ndjaka, «Electronic structure, spectroscopic (IR, Raman, UV–Vis, NMR), optoelectronic, and NLO properties investigations of Rubescin E (C<sub>31</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>) molecule in gas phase and chloroform solution using Ab Initio and DFT methods,» *Advances in Condensed Matter Physics*, pp. 1-22, 2019
- [156] Ejuh .G.W, Tchangnwa Nya .F, Ottou Abe .M.T, Jean-Baptiste .F.F, Ndjaka .J.M.B, Electronic structure, physico-chemical, linear and nonlinear optical properties analysis of coronene, 6B-, 6N-, 3B3N-, substituted C<sub>24</sub>H<sub>12</sub> using RHF, B3LYP and wB97XD methods, *Opt. Quant. Electron.* 49 (2017) 382 <https://doi.org/10.1007/s11082-017-1221-2>.
- [157] Ejuh G.W, Ottou Abe M.T, Tchangnwa Nya .F and Ndjaka J.M.B, Prediction of electronic structure, dielectric and thermodynamical properties of flurbiprofen by density functional theory calculation. *Karbala J. Mod. Sci.* 4, 12–20 (2018)
- [158] A. Midoune and Messaoudi. A DFT/TD-DFT computational study of the tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole molecule to highlight its structural, electronic, vibrational and non-linear optical properties Volume 23, issue 2 (2020), p. 143-158.<https://doi.org/10.5802/crchim.12>

**PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES ISSUES DE LA  
THESE**



1. **G.F. Olinga Mbala**, M.T. Ottou Abe, Z. Ntieche, G.W. Ejuh, J.M.B. Ndjaka, Ab initio investigation of nonlinear optical, electronic, and thermodynamic properties of BEDT-TTF molecule: doping with boron, Volume 7, Issue 7, July 2021 <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07461>. Elsevier  
Impact Factor: **3.92**
2. **G.F. Olinga Mbala**, C.C.D. Mveme, Z. Ntieche, G.W. Ejuh, J. M. B. Ndjaka, M.T. Ottou Abe. Effect of chlorine and bromine on the nonlinear optical, electronic, optoelectronic and thermodynamic properties on the BEDT-TTF: ab initio and DFT calculations. Opt Quant Electron **53,576 (2021)**. <https://doi.org/10.1007/s11082-021-03211-4>. Springer, Impact Factor: **2.084**

## **ANNEXES**