

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN SCIENCES,
TECHNOLOGIES ET GEOSCIENCES

UNITE DE RECHERCHE ET DE FORMATION
DOCTORALE PHYSIQUE ET
APPLICATIONS

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

B.P. 812 Yaoundé



REPUBLIC OF CAMEROON

Peace – Work – Fatherland

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCES

POSTGRADUATED SCHOOL OF
SCIENCES, TECHNOLOGIES AND
GEOSCIENCES

RESEARCH AND POSTGRADUATE
TRAINING UNIT FOR PHYSICS AND
APPLICATIONS

DEPARTMENT OF PHYSICS

P.O. Box 812 Yaoundé

LABORATOIRE DE MECANIQUE, MATERIAUX ET STRUCTURES

MECHANICAL, MATERIALS AND STRUCTURES LABORATORY

**ETUDE DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE, DES
PROPRIETES OPTIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES
CHROMOPHORES ORGANIQUES ET DES OLIGOACENES**

**Thèse présentée et soutenue en vue de l'obtention du Doctorat/PhD en
Physique**

Option : Sciences des Matériaux

Par :

FOMEKONG TSAGUE Ludovic

Matricule : 13A2183

Master en Physique

Sous la direction de :

GEH Wilson Ejuh

Maître de Conférences

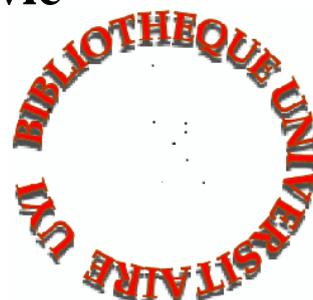
Université de Dschang

NDJAKA Jean-Marie Bienvenu

Professeur

Université de Yaoundé I

Année 2024





DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DEPARTMENT OF PHYSICS

ATTESTATION DE CORRECTION DE LA THÈSE DE
DOCTORAT/PhD

Nous soussignés, Professeur **OWONO OWONO Luc Calvin** et Professeurs **ZEKENG Serge Sylvain**, **HONA Jacques**, respectivement Président et Examineurs du jury de la Thèse de Doctorat/PhD de Monsieur **FOMEKONG Tsague Ludovic**, Matricule **13A2183**, préparée sous la supervision des Professeurs **NDJAKA Jean-Marie Bienvenu** et **GEH Wilson EJUH** intitulée : « **Etude de la structure électronique, des propriétés optiques et thermodynamiques des chromophores organiques et des oligoacènes** », soutenue le **lundi, 08 Janvier 2024**, 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 **29 JAN 2024**

Examineur(s)

Pr ZEKENG Serge Sylvain

Pr HONA Jacques

Président du jury

Pr OWONO OWONO Luc Calvin

Visa du Chef de Département de Physique

Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu

DEDICACE

Je dédie cette thèse :

À mon père chéri Mr. MAFOUO Martin.

*À mes deux tendres mamans : Mme MBOUNA
MAFOUO Jeannine et Mme MANKAM Henriette.*

REMERCIEMENTS

Avant tout propos, je tiens à rendre grâce à Dieu qui m'a guidé sur la bonne voie et m'a donné la sagesse et l'intelligence nécessaires pour mieux aborder ce travail de thèse.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'intervention d'un grand nombre de personnes, j'aimerais à travers ces quelques lignes, adresser mes remerciements à des personnes qui ont participé de près ou de loin à sa réalisation. Je pense plus particulièrement :

Au **Pr Maurice Aurélien Sosso**, Recteur de l'Université de Yaoundé I pour m'avoir autorisé à faire tout mon cursus au sein de l'institution dont il a la charge.

Au **Pr PEGNYEMB Emmanuel**, Coordonnateur de l'Ecole Doctorale et au **Pr OWONO OWONO Luc Calvin**, Coordonnateur de L'URFD Physique et Applications, pour leur implication dans l'évaluation de mon dossier en Master puis en thèse, au sein de cette unité de formation doctorale.

Au **Pr GEH Wilson Ejuh**, mon directeur de thèse. Vous avez initié et dirigé ce présent travail avec la rigueur scientifique, l'amour du travail bien fait, l'enthousiasme et la persévérance qui sont les vôtres. Soyez assuré que j'ai bénéficié de vous, l'éducation qui doit animer un chercheur : l'ingéniosité et la persévérance. Aux tribulations diverses qui auraient pu compromettre la réalisation de ce travail, vous avez toujours trouvé les solutions qui s'imposaient. Aussi grande que puisse être ma gratitude, soyez assuré qu'elle ne sera jamais à la hauteur de tous les efforts que vous avez déployés. Je vous dis encore merci professeur, pour vos nombreuses critiques constructives, votre rigueur, votre sens de la compréhension et d'écoute. Puisse Dieu me permettre de vous imiter.

Au **Pr NDJAKA Jean-Marie Bienvenu**, Chef de Département de Physique, Chef du Laboratoire de Sciences des Matériaux de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé 1 et principalement, Co-directeur de ces travaux de thèse, je vous remercie particulièrement de m'avoir conseillé depuis mon cycle de Master recherche de travailler avec le **Pr GEH Wilson Ejuh**. Professeur, je vous serai toujours reconnaissant pour vos enseignements, votre encadrement, vos conseils, votre immense compréhension, votre paternité et votre grande disponibilité.

Au **Pr ZEKENG Serge Sylvain**, pour ses enseignements depuis le cycle de Licence jusqu'au cycle de Doctorat. Je vous remercie également pour vos conseils, vos encouragements.

Je remercie tous les autres enseignants du Laboratoire de Sciences des Matériaux du Département de Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé 1, notamment le **Pr WAKATA Annie, Pr NDOP Joseph, Pr SIMO Elie, Dr TCHOFFO Fidèle, Dr EDONGUE Hervais, Dr TEYOU Ariel, Dr OTTOU ABE Martin Thierry** et le **Dr FOUEDJO David**, pour toutes les formations, enseignements pratiques et théoriques, échange et conseils reçus.

Je remercie tous les autres professeurs du Département de Physique à savoir, le **Pr BEN-BOLIE Germain, Pr NJANDJOCK NOUCK Philippe, Pr DJUIDJE Germaine, Pr ENYEGUE ANYAM Françoise, Pr KOFANE TIMOLEON Crépin, Pr HONA Jacques, Pr PEMHA Elkana, Pr TCHAWOUA Clément, Pr WOAFUO Paul, Pr SAIDOU, Pr FEWO Serge, Pr ESSIMBI ZOBO Bernard, Pr VONDOU Derbetini Appolinaire, Pr SAIDOU, Pr BODO Bertrand, Pr BIYA MOTTO Frédéric**, pour la formation tant morale qu'intellectuelle qu'ils m'ont donnée.

Je remercie les membres du jury qui ont accepté d'examiner ce travail de thèse.

Bien que la thèse soit fondamentalement un travail individuel, elle n'aurait pu être menée à bien sans une équipe de chercheurs qui contribuent au bon fonctionnement du Laboratoire, avec lesquels il est possible d'échanger conseils et suggestions, et qui assurent une atmosphère de travail donnant envie de se lever chaque matin. Je remercie pour cela : **Dr YOSSA Kamsi Richard, Dr TADJOUTEU Assatse, Dr NOUEMO Samuel, Dr FONKEN Charly Claude, Dr KEYAMPI WATIO Martial, Dr TCHOUANK, Dr NJEUMEN Christian Aimé, Dr ABOMO Xavier**, pour leur accueil, leurs conseils, leur sympathie et pour l'esprit de convivialité qui règne au laboratoire.

Je tiens également à remercier :

Mes grands-parents maman **TSANGU Régine** et maman **NGOUMENE Marie** pour leurs conseils et tendre affection qu'ils portent pour moi.

Mon papa **M. MAFOUO Martin**, qui m'a bien accueilli et me soutenir durant toutes mes études supérieures, je lui suis reconnaissant pour son amour, son affection, les conseils qu'il a pu me transmettre jusqu'aujourd'hui et surtout pour le financement qu'il a apporté à mes études. Merci une fois de plus encore papa, que Dieu t'accorde longue vie et te protège.

Mon grand-père **M. MBA'A Thomas**, qui m'a toujours encouragé et soutenu tout au long de mes études.

Mes très chères mamans bien aimées **Mme MANKAM Henriette et Mme MBOUNA MAFOUO Jeannine** qui par leurs conseils et leurs soutiens sans relâche, leurs dévouements, n'ont jamais cessé de m'inculquer de bonnes valeurs morales, le culte de l'effort et du travail pour mon évolution digne.

Mon oncle **M. TADJIFFO Jean Claude**, qui m'a toujours encouragé et soutenu tout au long de mes études. 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 mes études. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Mon oncle **Dr FOPA Armand**, qui m'a toujours encouragé et soutenu tout au long de mes études. Un grand merci pour son soutien inconditionnel, ses précieux conseils et son encouragement permanent.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à tous les membres de ma famille, pour le soutien moral et les encouragements. Que toute la famille **MAFOUO, MBA'A** et la famille **TADIFFO** reçoivent ici ma reconnaissance pour tous les sacrifices consentis pendant mes études et mes travaux.

Mon papa **NANMENE TSAGUE Loïc**, qui m'a toujours encouragé et soutenu. Un grand merci pour son soutien inconditionnel et son encouragement permanent.

Tous mes frères et sœurs, pour tous les encouragements et les motivations qu'ils m'apportent, pour tous les efforts dont ils ont toujours fait preuve envers moi afin de me pousser incessamment vers l'avant dans mes projets et pour ce travail, plus particulièrement **DOUNTIO TSAGUE Elionor, KUIETE TSAGUE Willy, NGOUMENE TSAGUE Tatiana, FOKOUMENE TSAGUE Wilfrid et KENGNI TSAGUE Armel**.

A mon épouse **AZAPKENG SONTSA Mariane** et mon fils **TSAGUE FOMEKONG Michael Archange**, dont les encouragements, la sollicitude, l'écoute, le soutien, les conseils et l'affection m'ont permis de surmonter bon nombre d'épreuves qui auraient pu affecter l'aboutissement de ce travail.

Mon ami **DEUTOU JAPHET**, qui m'a toujours encouragé et soutenu tout au long de mes études. Un grand merci pour son soutien inconditionnel, ses précieux conseils et son encouragement permanent.

Tous mes cousins et cousines pour leur affection, leur soutien et surtout la solidarité qui règne entre nous.

Je tiens également à remercier mes camarades de promotion, pour toutes les discussions scientifiques et leur esprit de partage du matériel scientifique.

Je remercie tous les membres de ma famille et tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail, daignez considérer ici l'expression de ma profonde considération.

TABLE DES MATIERES

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIERES	iv
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	ix
LISTE DES FIGURES	x
LISTE DES TABLEAUX	xv
RESUME	xviii
ABSTRACT	xix
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTERATURE	6
1.1 Semiconducteurs organiques	6
1.1.1 Conductivité d'un semiconducteur organique	7
1.1.2 Avantages et inconvénients des semiconducteurs	8
1.2 Généralités sur les oligoacènes (ou les acènes)	8
1.2.1 Tetracène	9
1.2.1.1 Transistors organiques à effet de champ émettant de la lumière	10
1.2.1.2 Transistors organiques à effet de champ émettant de la lumière à base de tetracène.....	10
1.2.1.3 Croissance des films minces de tetracène	11
1.2.2 Pentacène	11
1.2.2.1 État du cristal de pentacène	12
1.2.2.2 Performance et morphologie du pentacène	13
1.2.2.3 Phases cristallines du pentacène.....	13
1.2.2.4 Analyses par microscope à force atomique et diffraction par rayons X	14
1.2.2.5 Synthèse de la molécule de pentacène	15

1.2.2.6	Quelques dérivés du pentacène	15
1.3	Propriétés électroniques des semiconducteurs organiques	16
1.4	Applications et utilisation des acènes	17
1.4.1	Le photovoltaïque souple.....	17
1.4.2	Les écrans et éclairages souples	18
1.4.3	Transistors à effet de champ (FET)	18
1.5	Généralités sur les chromophores organiques.....	19
1.5.1	Historique et description des phénacènes	20
1.5.2	Synthèses des (6) phénacènes	22
1.6	Méthodes de détermination des systèmes moléculaires.....	22
1.6.1	Détermination de la structure par diffraction des rayons X.....	22
1.6.2	Spectroscopie infrarouge (IR)	23
1.6.2.1	Principe général.....	24
1.6.2.2	Les modes normaux de vibration	25
1.6.3	Spectroscopie raman.....	26
1.6.3.1	Principe général.....	26
1.6.4	La spectroscopie UV-vis	27
1.6.5	La spectroscopie RMN	28
1.7	Propriétés électroniques et concepts chimiques de la réactivité	28
1.7.1	Propriétés électroniques.....	28
1.7.2	Concepts chimiques et indices de réactivité	29
1.7.2.1	Concepts et indices globaux de réactivité	29
1.7.2.2	Electronégativité et potentiel chimique.....	30
1.7.2.3	Dureté et mollesse chimiques.....	30
1.7.2.4	Électrophilie globale	30
1.8	Propriétés d'optique non linéaire des matériaux moléculaires	32
2	CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE NUMERIQUE.....	36
2.1	Modélisation et résolution de l'équation de Schrödinger	37

2.1.1	Approximation de Born-Oppenheimer (BO).....	38
2.1.2	Approximation de Hartree	39
2.1.3	Approximation de Hartree-Fock.....	40
2.1.4	Formulation de la méthode de Hartree-Fock	42
2.1.5	La Corrélacion électronique, le déficit de la méthode Hartree-Fock	43
2.2	Théorie de la Fonctionnelle de la densité	44
2.2.1	Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité	44
2.2.2	Le premier théorème de Hohenberg et Kohn	45
2.2.3	Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	45
2.2.4	Les équations de Kohn-Sham	46
2.2.5	La Fonctionnelle d'échange-corrélation	48
2.2.5.1	Approximation de la densité locale (LDA)	49
2.2.5.2	Approximation du gradient généralisé (GGA).....	50
2.2.5.3	Les fonctionnelles hybrides.....	51
2.2.6	Les fonctions, de base, de polarisation et de diffusion.....	53
2.2.6.1	Choix d'une base	53
2.2.6.2	Les fonctions de bases	54
2.2.6.3	Les fonctions de polarisation et de diffusion	56
2.2.7	Le cycle auto-cohérent.....	57
2.2.8	Principaux avantages de la mécanique quantique	58
2.3	Méthodologie de détermination des propriétés thermodynamiques	59
2.3.1	Contributions translationnelles	60
2.3.2	Contributions électroniques	60
2.3.3	Contributions rotationnelles	61
2.3.4	Contributions vibrationnelles	62
2.4	Analyses de population	63
2.4.1	Méthode de Mulliken.....	65
2.4.2	Méthode CHELPG	66

2.4.3	Les méthodes basées sur le potentiel électrostatique.....	66
2.5	Méthode de calcul de l'énergie d'excitation.....	67
2.5.1	TD-HF.....	67
2.5.2	TD-DFT.....	67
2.6	Les fréquences de vibration.....	68
2.7	Présentation des logiciels utilisés.....	68
2.7.1	La visualisation des molécules.....	68
2.7.2	GaussView 05.....	68
2.7.3	Gaussian 09.....	69
2.8	Détail des calculs.....	70
3	CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	72
3.1	Etude ab-initio et DFT de la structure électronique des molécules de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$), de pentacène et de tetracène dopées ($C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$).....	72
3.1.1	Etude des propriétés structurales.....	72
3.1.1.1	Structures optimisées des molécules de $C_{22}H_{14}$, $C_{18}H_{12}$, $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$	72
3.1.1.2	Paramètres géométriques de la molécule de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de pentacène dopée ($C_{22}H_7Cl_7$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et de tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$).....	75
3.1.2	Analyse de fréquence vibrationnelle.....	86
3.1.3	Propriétés optiques non linéaires.....	92
3.1.4	Propriétés optoélectroniques.....	96
3.1.5	Propriétés électroniques.....	97
3.1.5.1	Orbitale moléculaire de frontière (FMO).....	97
3.1.5.2	Densité totale d'états électroniques (DOS).....	101
3.1.5.3	Potentiel électrostatique moléculaire.....	104
3.1.6	Descripteurs chimiques quantiques de la réactivité d'une molécule.....	106
3.1.7	Propriétés thermodynamiques.....	108
3.1.8	Propriétés optiques.....	115

3.2	Analyse spectroscopique, étude théorique des propriétés optoélectroniques, optiques et optiques non linéaires de la molécule de fulminène ((6) phenacène).....	119
3.2.1	Structure moléculaire et propriétés géométriques	119
3.2.2	Fréquences vibratoires et affectations	124
3.2.3	Propriétés optiques : analyse des spectres UV-vis	129
3.2.4	Analyse de population de Mulliken (MPA) et charge potentielle électrostatique (ESP).....	132
3.2.5	Propriétés électroniques.....	134
3.2.5.1	Analyse de la carte du potentiel électrostatique (MEP)	134
3.2.5.2	Analyse des orbitales moléculaires aux frontières, valeurs adiabatiques et verticales des affinités électroniques et des énergies potentielles d'ionisation, bande interdite corrigée des quasi-particules, bande interdite de Kohn-Sham HOMO-LUMO, énergie d'excitation de transition HOMO-LUMO et l'énergie de liaison d'excitation..	136
3.2.5.3	Densité totale d'états électroniques (DOS)	140
3.2.6	Descripteurs de réactivité chimique globale.....	141
3.2.7	Propriétés optiques non linéaires (ONL)	142
3.2.8	Propriétés optoélectroniques.....	144
3.2.9	Spectre de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	145
3.2.10	Propriétés thermodynamiques	148
3.3	Étude computationnelle ab-initio et par la théorie de la fonction de la densité (DFT) de l'effet du fluor sur les propriétés électroniques, optiques, thermodynamiques, de transport de trous et d'électrons de la molécule de circumanthracène (C ₄₀ H ₁₆)	151
3.3.1	Structure moléculaire et propriétés géométriques	151
3.3.2	Energies de réorganisation des trous et des électrons.....	155
3.3.3	Analyse NBO.....	156
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	160
	Références.....	164
	LISTE DES PUBLICATIONS	176

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

B386	Becke-(3 Parameter-) Perdew 86
B3LYP	Becke, 3-parameter, Lee-Yan-Parr
B3PW91	Becke, 3-parameter, Perdew Wang 91
BC	Conduction Band
BO	Born and Oppenheimer
BV	Valence Band
CDCI3	Chloroform
CHELPG	Charges from Electrostatic Potentials using a Grid-based method
CI	Configuration Interaction
CPCM	Conductor-Polarizable Continuum Model
DFT	Density Functionnal Theory
EA	Electron Affinity
Eg	Energy Gap
FET	Field Effet Transistor
FF	Fukui Function
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FT-Raman	Fourier Transform Raman Spectroscopy
GGA	Generalized Gradient Approximation
GIAO	Gauge Including Atomic Orbital
GTO	Gaussian Type Orbital
HAP	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons
HK	Hohenberg et Kohn
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSAB	Hard and Soft Acids and Bases
IP	Ionization Potential
IR	Infrared
LCD	Liquid Crystal Display
LDA	Local Density Approximation
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MCSCF	Multi-Configuration Self Consistent Field
MEP	Molecular Electrostatic Potential
MHP	Maximum Hardness Principle
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MPn	Mollet Plesset d'ordre n
MRCI	Multireference configuration Interaction
NAO	Natural Atomic Orbital
NBO	Natural Bond Orbital
NLO	Non Linear Optical
OA	Atomic Orbital
OFET	Organic Field Effect Transistor
OLED	Organic Light Emitting Diode
OLEFET	Organic Light Emitting Field Effect Transistor
OM	Molecular Orbital
OMF	Molecular Orbital Borders
OPV	Organic Photovoltaic
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
QPEg	Quasi-Particle Corrected Energy gap
RFID	Radio Frequency Identification
RHF	Restricted Hartree-Fock
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROHF	Restricted Open Hartree-Fock
SC	Semi-conductor
SCF	Self Consistent Field
SCO	Organic Semi-Conductor
SCRF	Self Consistent Reaction Field
STO	Slater Type Orbital
TD-DFT	Time Dependent Density Functional Theory
TD-HF	Time Dependent Hartree-Fock
UHF	Unrestricted Hartree-Fock
TMS	Tétraméthylsilane
UV-vis	Ultraviolet visible
ZPE	Zero Point Energy

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1 : Schéma simple de bandes électroniques dans un semi-conducteur organique [35].	7
Figure 1. 2 : Structure des acènes [44].	9
Figure 1. 3 : Structure chimique du tetracène.	10
Figure 1. 4 : Architecture et principe de fonctionnement d'un OLEFET à contact [46].	10
Figure 1. 5 : Structure de la molécule de tetracène. (Gris foncé) Atomes de carbone. (Gris clair) Les atomes d'hydrogène [51].	11
Figure 1. 6 : Structure chimique du pentacène.	12
Figure 1. 7 : Images AFM 2D ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) pour trois épaisseurs de films de pentacène (25 nm; 50nm et 100 nm).	14
Figure 1. 8 : Spectre de diffraction X pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) [67].	15
Figure 1. 9 : La synthèse et la détermination de la structure cristalline de pentacène-6,13-disubstitués, hautement solubles dans des solvants organiques [70].	16
Figure 1. 10 : La synthèse et la caractérisation du perfluoropentacène [39].	16
Figure 1. 11 : panneau solaire photovoltaïque souple (composé de silicium amorphe) [71].	18
Figure 1. 12 : Ecran flexible et schéma d'une vue de coupe d'une diode électroluminescente [73].	18
Figure 1. 13 : Exemple de transistor organique souple et schéma en coupe d'un transistor [74].	19
Figure 1. 14 : Diagrammes schématiques des phénacènes, avec leurs symétries de groupes ponctuels [76].	21
Figure 1. 15 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge [83].	24
Figure 1. 16 : Schéma de l'interféromètre de Michelson [84].	24
Figure 1. 17 : Quelques modes de vibration d'une molécule non linéaire.	26
Figure 1. 18 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse raman.	27
Figure 2. 1 : Configurations dans les méthodes RHF, UHF, ROHF.	42
Figure 2. 2 : Schéma général de la procédure auto-cohérente du calcul de la densité électronique de l'état fondamental.	58
Figure 3. 1 : Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$.	73

<i>Figure 3. 2 : Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de $C_{18}H_{12}$.</i>	74
Figure 3. 3 : <i>Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$.</i>	74
Figure 3. 4 : <i>Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$.</i>	74
Figure 3. 5 : <i>Représentation graphique des longueurs de liaison de la molécule de $C_{22}H_{14}$ et de $C_{18}H_{12}$ obtenues en utilisant la base cc-PVDZ.</i>	77
Figure 3. 6 : <i>Représentation graphique des longueurs de liaison C-C, C=C, C-Cl et C-H de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$, obtenues en utilisant la base cc-PVDZ.</i>	78
Figure 3. 7 : <i>Représentation graphique des longueurs de liaison de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$ obtenues en utilisant la base cc-PVDZ.</i>	79
Figure 3. 8 : <i>Représentation graphique des angles de valence des liaisons C-C-C et C-C-H de la molécule de $C_{22}H_{14}$ et $C_{18}H_{12}$ obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.</i>	80
Figure 3. 9 : <i>Représentation graphique des angles de valence des liaisons C-C-C, C-C-H et C-C-Cl de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$, obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.</i>	81
Figure 3. 10 : <i>Spectres vibrationnels IR et Raman de la molécule de $C_{18}H_{12}$ obtenus en utilisant les méthodes RHF, B3LYP et WB97XD avec la base cc-PVDZ.</i>	88
Figure 3. 11 : <i>Intensité IR et Activité Raman de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$ obtenues en utilisant les fonctionnelles B3LYP, WB97XD et RHF avec la base cc-PVDZ.</i>	89
Figure 3. 12 : <i>Spectres vibrationnels IR et Raman de la molécule de $C_{22}H_{14}$ obtenus en utilisant les méthodes RHF, B3LYP et WB97XD avec la base cc-PVDZ.</i>	90
Figure 3. 13 : <i>Intensité IR et Activité Raman de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ obtenues en utilisant les fonctionnelles B3LYP, WB97XD et RHF avec la base cc-PVDZ.</i>	91
Figure 3. 14 : <i>Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de $C_{18}H_{12}$.</i>	99
<i>Figure 3. 15 : Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$.</i>	99
Figure 3. 16 : <i>Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de $C_{22}H_{14}$.</i>	100
Figure 3. 17 : <i>Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$.</i>	100
Figure 3. 18 : <i>Spectre de densité totale d'état de la molécule de $C_{18}H_{12}$ en utilisant la base cc-PVDZ.</i>	102
Figure 3. 19 : <i>Spectre de densité totale d'état de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$ en utilisant la base cc-PVDZ.</i>	102
Figure 3. 20 : <i>Spectre de densité totale d'état de la molécule de $C_{22}H_{14}$ en utilisant la base cc-PVDZ.</i>	103
Figure 3. 21 : <i>Spectre de densité totale d'état de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ en utilisant la base cc-PVDZ.</i>	104

Figure 3. 22 : Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule du Pentacène ($C_{22}H_{14}$)...	105
Figure 3. 23 : Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$	106
Figure 3. 24 : Courbes de corrélation de l'enthalpie(Hm_0), de l'énergie libre de Gibbs(Gm_0), de l'entropie(Sm_0) et de la capacité calorifique à pression constante(Cpm_0) à différentes températures.	114
Figure 3. 25 : Spectres d'absorption UV-vis des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{22}H_{14}$, $C_{18}H_6Cl_6$, et $C_{22}H_7Cl_7$, obtenus en utilisant la TD-RHF, TD-B3LYP, TD-WB97XD et TD-BPBE.	118
Figure 3. 26 : Structure optimisée de la molécule de fulminène ($C_{26}H_{16}$) obtenue en utilisant la méthode B3LYP/6-311+G (d, p).....	119
Figure 3. 27 : Représentation graphique des longueurs et angles de liaison de la molécule de fulminène obtenus en employant la base 6-311+G (d, p).....	124
Figure 3. 28 : Spectre IR et Raman de la molécule de fulminène obtenus avec les méthodes RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP en utilisant la base 6-311+G (d, p).....	128
Figure 3. 29 : Etude théorique des spectres d'absorption de la molécule de fulminène obtenus avec la base 6-311+G (d, p).....	131
Figure 3. 30 : Charge atomique de Mulliken et charge ESP de la molécule de fulminène obtenues en utilisant la base 6-311 + G (d, p).	134
Figure 3. 31 : Potentiel électrostatique de la molécule de fulminène obtenu en utilisant la base 6-311G (d, p).....	135
Figure 3. 32 : Carte de contour de la surface du potentiel électrostatique de la molécule de fulminène obtenue en utilisant la méthode B3LYP/6-311G (d, p).	136
Figure 3. 33 : Représentation 3D de la molécule de fulminène obtenue en utilisant la base 6-311G (d, p).....	138
Figure 3. 34 : Spectre de densité totale d'état de la molécule de fulminène en utilisant la base 6-311 +G (d, p).	140
Figure 3. 35 : Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du proton 1H de la molécule de fulminène avec la base 6-311+G (d, p).	148
Figure 3. 36 : Graphique de corrélation entre capacité thermique, entropie, enthalpie et enfin énergie libre de Gibbs, pour la molécule de fulminène en utilisant la méthode B3LYP.....	150
Figure 3. 37 : Structure géométrique optimisée des molécules de Circumanthracène ($C_{40}H_{16}$), Circumanthracène-F ($C_{40}F_{16}$) et $C_{40}H_{10}F_6$, obtenue en utilisant la méthode B3LYP/cc-PVDZ.	153
Figure 3. 38 : Représentation graphique des longueurs de liaison et Angles de valence des molécules de $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$ et $C_{40}H_{10}F_6$, obtenues en utilisant la base cc-pVDZ.	154

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3. 1 : Longueurs de liaison de la molécule de pentacène ($C_{22}H_{14}$) et de pentacène dopée ($C_{22}H_7Cl_7$), obtenues avec les méthodes ab-initio et DFT, en utilisant la base cc-PVDZ.....	82
Tableau 3. 2 : Angles de valence de la molécule de $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$, obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.....	83
Tableau 3. 3 : Longueurs de liaison de la molécule de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et de tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$), obtenues avec les méthodes ab-initio et DFT, en utilisant la base cc-PVDZ.....	84
Tableau 3. 4 : Angles de valence de la molécule de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$), obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.	85
Tableau 3. 5 : Propriétés optiques non linéaires des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$ obtenues en utilisant la RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE, avec la base cc-PVDZ. ..	94
Tableau 3. 6 : Propriétés optoélectroniques des molécules $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$ en employant la base cc-PVDZ.	96
Tableau 3. 7 : Propriétés électroniques (énergie HOMO (E_{HOMO}), énergie LUMO (E_{LUMO}) et le gap énergétique (E_{gap})) des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$, obtenues en employant la base cc-PVDZ.	100
Tableau 3. 8 : Descripteurs de réactivité globale : IP, EA, μ , η , σ , ω , ν , ΔN , ΔE_n et ΔE_e de la molécule de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$, $C_{22}H_7Cl_7$ obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.	107
Tableau 3. 9 : Valeurs des propriétés thermodynamiques de nos composés, obtenues en utilisant la base cc-PVDZ à température 298.15°K et pression 1 atm.	110
Tableau 3. 10 : Etudes théoriques des spectres d'absorption : longueur d'onde (λ), énergie d'excitation (E), force d'oscillation (f) et contributions majeures de nos molécules obtenues en employant la base cc-PVDZ.	115
Tableau 3. 11 : Paramètres géométriques optimisés de la molécule de fulminène obtenus en utilisant la base 6-311+G (d, p). Les longueurs de liaison sont données en Armstrong (Å)....	120
Tableau 3. 12 : Paramètres géométriques optimisés de la molécule de fulminène obtenus en utilisant la base 6-311+G (d, p). Les angles de liaison sont donnés en degré ($^\circ$).....	121
Tableau 3. 13 : Certaines intensités IR vibrationnelles et leurs affectations de la molécule de fulminène, obtenues en utilisant la méthode B3LYP avec la base 6-311+G (d, p).....	126
Tableau 3. 14 : Etude théorique des spectres d'absorption de la molécule du fulminène (longueur d'absorption λ , énergie d'excitation (E), force d'oscillation (f), l'efficacité de récolte de la lumière	

(<i>LHE</i>) et les contributions des transitions majeures obtenues en utilisant la base 6-311+G (d, p).....	131
Tableau 3. 15 : Charges atomiques de Mulliken et charges dérivées du potentiel électrostatique sur différentes positions atomiques de la molécule de fulminène en employant la base 6-311+G (d, p).....	132
Tableau 3. 16 : Energie HOMO (E_{HOMO}), énergie LUMO (E_{LUMO}), énergie de bande interdite (E_{gap}), valeurs des énergies adiabatiques et verticales (EA_{V} , EA_{a}) et potentiel d'ionisation adiabatique et verticale (IP_{V} , IP_{a}), bande interdite corrigé des quasi-particules (<i>Qgap1</i>), bande interdite HOMO-LUMO de Kohn-Sham (<i>Egapks</i>), énergie d'excitation de la transition HOMO-LUMO (<i>EgapTD – DFT</i>) et l'énergie de liaison d'excitation (<i>Ebin</i>) de la molécule de fulminène en utilisant les méthodes RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP avec la base 6-311+G (d, p). Toutes les données sont en (eV).	137
Tableau 3. 17 : Descripteurs de réactivités chimiques globales de la molécule de fulminène Toutes les données sont en eV.....	141
Tableau 3. 18 : Le moment dipolaire (μ), la polarisabilité moyenne (α_{tot}), l'anisotropie ($\Delta\alpha$), l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_{tot}) et la réfractivité molaire (MR) de la molécule de fulminène.	143
Tableau 3. 19 : Le volume (V), le champs électrique moyen (E), la densité de polarisation (P), susceptibilité électrique (χ), la constante diélectrique relative (ϵ_r), la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (n), le vecteur déplacement (D), la vitesse de phase (V_{PH}) et le champ magnétique (B) de la molécule de fulminène.	145
Tableau 3. 20 : Déplacements chimiques isotropes expérimentaux et théoriques probables ^1H et ^{13}C RMN de la molécule de fulminène.	147
Tableau 3. 21 : Les paramètres thermodynamiques calculés de la molécule de fulminène dans l'état fondamental à 298,15K.	150
Tableau 3. 22 : Energie de réorganisation des trous (λ_{h}) et électrons (λ_{e}) en eV pour la molécule de $\text{C}_{40}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{40}\text{F}_{16}$ et $\text{C}_{40}\text{H}_{10}\text{F}_6$ obtenue en utilisant les méthodes RHF, B3LYP, wB97XD et BPBE avec la base cc-pVDZ.....	156
Tableau 3. 23 : Analyse du second ordre de la théorie de perturbation de la Matrice de Fock dans la base NBO de la molécule de $\text{C}_{40}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{40}\text{F}_{16}$ et $\text{C}_{40}\text{H}_{10}\text{F}_6$ en utilisant la méthode B3LYP/cc-pVDZ.	158

RESUME

Dans cette thèse, le logiciel Gaussian 09 W qui implémente la DFT a été utilisé pour étudier la structure électronique, les propriétés optiques et thermodynamiques des oligoacènes et des chromophores organiques à savoir : des molécules de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et leurs dérivés suite au dopage avec les atomes de chlore ($C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$), la molécule de fulminène ($C_{26}H_{16}$) et enfin la molécule de circumanthracène ($C_{40}H_{16}$) dopée avec l'atome de fluor. Nous avons utilisé la base cc-PVDZ pour les molécules de pentacène et de tetracène et la base 6-311+ G (d, p) pour la molécule de fulminène. Pour la molécule de fulminène, l'analyse spectroscopie RMN (1H et ^{13}C), UV-vis, IR et Raman a montré une bonne corrélation, entre nos valeurs et celles expérimentales, ce qui a permis de confirmer la structure moléculaire et le modèle de calcul de cette molécule. Les énergies HOMO-LUMO calculées montrent que le transfert de charge se produit à l'intérieur de cette molécule. L'écart énergétique obtenu s'est avéré être en bon accord avec les résultats expérimentaux rapportés dans la littérature et ceci nous a permis de conclure que cette molécule est un isolant puisque son écart énergétique est supérieur à 4 eV. Ces résultats suggèrent qu'elle a des applications potentielles en optoélectronique, en optique linéaire et non linéaire, elle peut donc être utilisée comme isolant dans de nombreux dispositifs électroniques. Pour les molécules de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et leurs dérivés suite au dopage avec les atomes de chlore, les résultats obtenus aux niveaux B3LYP et BPBE montrent que ces molécules sont des semiconducteurs. Les valeurs de β_{mol} et μ calculées pour les molécules de $C_{18}H_6Cl_6$ et $C_{22}H_7Cl_7$ sont plus élevées que celle de l'urée, ceci montre que ces matériaux ont de bonnes propriétés optiques non linéaires et par conséquent sont de très bons candidats pour la conception de dispositifs optoélectroniques et photoniques. Pour la molécule de circumanthracène, nos résultats montrent que l'effet de perfluoruration sur la molécule de circumanthracène augmente les énergies de réorganisation des trous et des électrons, les propriétés optoélectroniques et optiques non linéaires et l'énergie d'excitation de transition. Les valeurs des énergies de réorganisation suggèrent que ces matériaux ont des propriétés de transport prometteuses. L'analyse de l'orbitale de liaison naturelle (NBO) de cette molécule a également été réalisée pour déterminer l'énergie de stabilité et la délocalisation de la charge dans les molécules. Les résultats théoriques des composés étudiés dans notre travail sont en accord avec les résultats expérimentaux. Cela confirme leurs structures moléculaires.

Mots clés : Spectroscopie, chromophores organiques, réactivité, optoélectronique, DFT, oligoacènes.

ABSTRACT

In this thesis, we use Gaussian 09W, a package that implement DFT method, to study the electronic structure, optical and thermodynamic properties of oligoacenes and organic chromophores, namely: pentacene ($C_{22}H_{14}$), tetracene ($C_{18}H_{12}$) and their derivatives following doping with chlorine atoms ($C_{22}H_7Cl_7$ and $C_{18}H_6Cl_6$), the fulminene molecule ($C_{26}H_{16}$). and finally, the circumanthracene molecule ($C_{40}H_{16}$) doped with the fluorine atom. We used the cc-PVDZ base for pentacene and tetracene molecules and the 6-311+ G (d, p) base for the fulminene molecule. For the fulminene molecule, NMR (1H and ^{13}C), UV-vis, IR and Raman spectroscopy analysis showed a good agreement between our values and the experimental ones, which allowed to confirm the molecular structure and the computational model of this molecule. The calculated HOMO-LUMO energies show that charge transfer occurs within this molecule. The energy gap obtained was found to be in good agreement with the experimental results reported in the literature and this allowed us to conclude that this molecule is a good insulator, since its energy gap is higher than 4 eV. Our results with this molecule also show that it has potential applications in optoelectronics, linear and nonlinear optics, it can be used as an insulator in many electronic devices. For the molecules of pentacene ($C_{22}H_{14}$), tetracene ($C_{18}H_{12}$) and their derivatives following with chlorine atoms ($C_{22}H_7Cl_7$ and $C_{18}H_6Cl_6$), using the cc-PVDZ base, the results obtained at B3LYP and BPBE show that these molecules are good semiconductors. The β_{mol} and μ values calculated for $C_{22}H_7Cl_7$ and $C_{18}H_6Cl_6$ molecules are higher than that of urea, this shows that these materials have good nonlinear optical properties and are therefore very good candidates for optoelectronic and photonic device design. For the circumanthracene molecule, our results show that the perfluorination effect on the circumanthracene molecule increases hole and electron reorganization energies, optoelectronic and nonlinear optical properties and transition excitation energy. The reorganization energy values suggest that these materials have promising transport properties. Analysis of the natural binding orbital (NBO) of this molecule was also carried out to determine the stability energy and charge delocalization in the molecules. The theoretical results of the compounds studied in our work are in agreement with the experimental results. This confirms their molecular structures.

Keywords: Spectroscopy, reactivity, optoelectronics, DFT, oligoacene, organic chromophores

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de ces dernières décennies, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont fait l'objet d'intenses recherches à l'aide des méthodes théoriques et expérimentales, en raison de leur importance dans plusieurs domaines à savoir, la chimie quantique, la science de l'environnement, la science des matériaux, l'astrophysique et même la biologie. Ces hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont en effet considérés comme des chromophores organiques. Un chromophore est une partie d'une molécule qui absorbe la lumière et peut donc contribuer à sa couleur. Les HAP sont caractérisés par leur structure contenant plusieurs cycles aromatiques liés les uns aux autres. Les cycles aromatiques comprennent des électrons π délocalisés, ce qui leur confère des propriétés d'absorption de lumière. Lorsque de la lumière visible ou ultraviolette frappe un HAP, les électrons π peuvent absorber cette énergie, ce qui conduit à une excitation électronique. L'énergie absorbée est alors convertie en énergie thermique ou lumineuse. La présence de ces cycles aromatiques et leur capacité à absorber la lumière font des HAP des chromophores organiques importants, utilisés par exemple dans les colorants, les pigments et les matériaux d'impression. Cependant, il est également important de noter que tous les HAP ne sont pas nécessairement des chromophores et que leur capacité d'absorption de la lumière peut varier en fonction de leur structure chimique spécifique.

Les HAP sont de petites molécules organiques qui, à l'état cristallin sont largement utilisées comme éléments actifs dans divers dispositifs optoélectroniques tels que les transistors à effet de champ organiques à couches minces, les cellules photovoltaïques, les diodes électroluminescentes et les cristaux liquides [1-4]. La particularité de ces petites molécules par rapport aux polymères, est que la modification chimique ou l'ajout des groupes fonctionnels au noyau conjugué peuvent facilement améliorer leurs propriétés électroniques, optoélectroniques, optiques et optiques non linéaires [5]. De plus, la modification avec les substituants fortement électronégatifs est une approche efficace pour convertir un semiconducteur de type p en type n [6, 7]. En effet, les matériaux de type n basés sur les HAP sont généralement obtenus par fixation des groupes fortement attracteurs d'électrons tel que le groupe cyané (CN) rattaché au noyau conjugué, ou par substitution périphérique des atomes d'hydrogène par les halogènes (F, Cl, etc.) [8-10]. Le fait de remplacer des substituants attracteurs d'électrons tels que CN, F et Cl au cycle π -conjugué ou fonctionnaliser les noyaux conjugués abaisse le niveau d'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse, la plus haute, ainsi que le gap électronique et fournit les affinités électroniques très élevées, ce qui facilite l'injection des électrons.

Les HAP sont divisés en quatre grandes catégories structurales (familles) à savoir, les oligoacènes, les phenacène, les circumacènes et les oligoryènes. La famille des oligoacènes qui comprend l'anthracène, le naphthalène, le tetracène et le pentacène dont les cycles benzéniques sont fusionnés linéairement. Dans cette famille, le pentacène et le tetracène sont les molécules organiques les plus étudiées en raison de leurs applications possibles dans les dispositifs optoélectroniques [11, 12]. La famille des phenacène comporte des molécules telles que, le phénanthrène, le chrysène, le picène et le fulminène dont les cycles benzéniques sont alignés en zigzag, sont des isomères des oligoacènes de même nombre de cycles benzéniques. Les phenacène sont similaires aux oligoacènes en ce sens qu'ils ont tous des cycles benzéniques fusionnés, mais différents l'un de l'autre de la manière dont les cycles sont disposés. Les oligoacènes sont des molécules qui possèdent une symétrie D_{2h} car ils ont des cycles fusionnés en ligne droite, alors que dans les phenacène, ils sont disposés en zigzag, ce qui leur confère un groupe ponctuel C_{2h} pour un nombre de cycles pairs et C_{2v} pour un nombre de cycles impairs [13, 14]. Ces molécules de phenacène ont été très utilisées, en particulier pour la fabrication des transistors à effet de champ organiques (OFETs). Nous avons également la famille des circumacènes constituée de coronène, ovalène, circumanthracène, circumtetracène et du circumpentacène qui sont obtenus par addition d'unité benzénique autour de la circonférence de leurs homologues oligoacènes. Il faut noter que parmi les molécules étudiées, à l'exception du circumtetracène et du circumpentacène, toutes les molécules considérées ont été synthétisées [13]. Les molécules organiques pi-conjuguées telles que les oligoacènes et les polymères sont des molécules largement utilisés dans la conception et la fabrication des matériaux essentiels pour les applications pratiques en électronique moléculaire et en photonique, en raison de leurs propriétés électroniques et optiques intéressantes [15]. La combinaison de la haute efficacité de luminescence et des propriétés semi-conductrices a fait de ces molécules pi-conjuguées des candidats prometteurs pour le développement des dispositifs utiles en optoélectronique et en photonique.

Plusieurs systèmes moléculaires organiques tels que les chromophores organiques et organométalliques ont été étudiés, dans le but de prévoir leur non-linéarité optique. Cette non-linéarité optique, s'est avérée accrue pour les systèmes organiques pi-conjugués et cela a ouvert une voie dans le domaine de l'optique non-linéaire, avec de nombreuses applications dans les technologies de l'information et des télécommunications [16, 17]. Les composés organiques avec un groupe donneur d'électrons d'un côté de la molécule et un groupe accepteur d'électrons de l'autre côté ont été étudiés par des expérimentateurs et des théoriciens, pour leurs propriétés optiques non linéaires (ONL) [18]. Des études récentes ont montré que les systèmes moléculaires basés sur des

unités donneurs et accepteurs d'électrons, connectées par un système pi-conjugué, présentent de nombreuses caractéristiques d'optique non linéaire intéressantes et ont une valeur plus élevée des propriétés ONL du second ordre [19]. L'avantage majeur des molécules pi-conjuguées réside dans leur flexibilité, leur stabilité chimique, leur capacité de traitement et leur diversité synthétique. En outre, ces molécules sont relativement peu coûteuses en temps de calculs numérique, ce qui est un critère important pour favoriser leur utilisation dans divers domaines. Ainsi, grâce aux nombreuses applications pratiques réalisables avec les systèmes polymères, de nombreux chercheurs et nous en particulier dans cette thèse, avons concentré nos efforts de recherche sur la détermination des propriétés électroniques, thermodynamiques, optiques linéaires et optiques non linéaires des molécules, de pentacène, de tetracène et de fulminène, ainsi que sur la compréhension des facteurs qui affectent la conductivité et les non linéarités optiques de ces molécules [20-22]. Dans ces systèmes, les liaisons pi-conjuguées constituent la voie de distribution des charges électroniques, en créant un écart énergétique très étroit entre la bande de valence et la bande de conduction. L'architecture et la longueur de ces molécules jouent un rôle important, voire décisif dans la détermination des propriétés électroniques de ces systèmes pi-conjugués.

Les semiconducteurs organiques peuvent potentiellement remplacer leurs homologues inorganiques conventionnels, grâce à un faible coût de fabrication et à une plus grande flexibilité sur une large gamme de substrats. Ils ont été largement utilisés dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les transistors à effet de champ organiques (OFETs) et les cellules photovoltaïques organiques (OPVs). Les oligoacènes et leurs dérivés sont des matériaux semiconducteurs organiques typiques, qui font l'objet d'études intensives car, les oligoacènes sont des molécules organiques très recherchées en électronique moléculaire et à l'échelle nanométrique. De plus, les oligoacènes et les chromophores organiques présentent une évolution rapide de leur structure électronique et de leurs propriétés moléculaires, ce qui nécessite un grand intérêt pour la communauté scientifique, en raison de l'augmentation de la longueur des oligomères [23-25]. Les plus petits des acènes, le naphthalène et l'anthracène, sont des espèces stables qui peuvent être isolées à partir de ressources naturelles telles que le charbon ou le pétrole. Ils sont largement utilisés comme blocs synthétiques de base. Les plus grands, le tetracène et le pentacène, sont des semi-conducteurs organiques prometteurs de type p et ont été appliqués dans les OFETs grâce à une faible énergie de réorganisation vibratoire et donc une grande mobilité des trous [26]. De nombreux dérivés du tetracène et du pentacène sont de bons candidats pour les OLEDs [27-29]. Récemment, avec l'intérêt croissant pour l'énergie solaire et les cellules photovoltaïques, le tetracène et le pentacène ont également été transformés dans l'optique d'être utilisés comme dispositifs organiques photovoltaïques (OPV) [30-32].

Plusieurs chercheurs ont proposé une méthode permettant d'optimiser les propriétés électroniques et optiques des oligoacènes et des chromophores organiques, ceci en altérant la nature des liaisons π -conjuguées [33, 34]. Pour les acènes, la méthode couramment utilisée consiste à augmenter le nombre de cycles benzéniques et le dopage. Pour les circumacènes, la méthode couramment utilisée consiste à effectuer une substitution partielle ou totale des atomes d'hydrogène par les atomes d'halogènes, soit également en remplaçant le groupe (C-C) par le groupe (B-N ou C-N), ceci dans le but d'améliorer la longueur des liaisons carbone-carbone, afin de rechercher les nouveaux matériaux ayant des applications en électronique, en optique non linéaire et en optoélectronique. Pour les phénacènes, la méthode utilisée consiste à faire un dopage avec les métaux alcalins comme le potassium par exemple. Des recherches sont de plus en plus effectuées pour étudier différents types de polymères et molécules organiques, afin de concevoir d'excellents matériaux non-linéaires qui pourraient être utilisés dans les technologies de communication moderne, de stockage de données et de traitement optique des signaux. En effet, les matériaux optiques non linéaires organiques se sont révélés très prometteurs dans le domaine de la photonique, en raison de leurs excellentes propriétés de réponse électrique, telles que la susceptibilité électrique au niveau macroscopique et l'hyperpolarisabilité au niveau microscopique.

L'objectif principal de cette thèse est la recherche de nouveaux matériaux pour des applications en électronique, en optique non linéaire et en optoélectronique. Spécifiquement pour les molécules étudiées dans ces travaux de thèse, nous nous sommes fixés les objectifs suivants : étudier l'influence du dopage des molécules de pentacène et tetracène sur les propriétés électroniques, thermodynamiques, optoélectroniques et optiques non linéaires. Enfin, nous avons effectué une analyse spectroscopique, une étude des propriétés optoélectroniques, thermodynamiques et optiques non linéaires de la molécule de fulminène ((6) Phenacène) ($C_{26}H_{16}$) en utilisant les méthodes ab initio et DFT.

En plus de l'introduction et la conclusion générales, ce manuscrit se subdivise en trois chapitres :

❖ **Le chapitre 1** porte sur la **revue bibliographique** de nos molécules de référence. Ici, nous présentons les généralités sur les oligoacènes et chromophores organiques (pentacène, tetracène, fulminène). Nous présentons également une revue de la littérature sur les semiconducteurs, la conductivité des molécules organiques. La présentation de techniques expérimentales qui permettent de faire une étude comparative avec nos résultats. Les notions de bases et la détermination des propriétés électroniques, optoélectroniques et optiques non linéaires seront également explicitées.

❖ **Le chapitre 2** est consacré aux fondements théoriques des techniques de simulations numériques et de calculs des structures électroniques utilisées pour l'obtention de nos résultats. Ici, nous présentons les méthodes de modélisations moléculaires basées sur la mécanique quantique, la mécanique classique, leurs approximations et leurs limites. Par la suite, nous présentons le code de simulation numérique Gaussian 09W, ainsi que le logiciel de modélisation et de visualisation GaussView 0.5.

❖ **Le chapitre 3** portera essentiellement sur la présentation et l'interprétation des résultats obtenus par simulations numériques en utilisant le code Gaussian 09 qui implémente la DFT. Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTERATURE

Notre époque est marquée par une explosion de la création de nouveaux matériaux, de plus en plus conçus pour répondre à un besoin très précis. Ces matériaux moléculaires sont d'origine naturelle ou industrielle et peuvent provenir, des plantes médicinales, des gisements pétroliers ou même des aliments calcinés. Ils présentent en même temps des propriétés inédites, voire des propriétés multiples au niveau macroscopique (grand ensemble de molécules). Ces dernières années, cet axe a été concentré non seulement à la chimie des fullerènes, mais également aux édifices moléculaires aromatiques à socle naphthalène, acène, pérylène, fulminène, etc..., ou leurs dérivés en exploitant soit la planarité de ces systèmes π -conjugués. Ils sont de nos jours très sollicités dans de nombreux domaines parmi lesquels, la médecine, l'électronique, l'optoélectronique, la biologie et le photovoltaïque.

Dans ce chapitre, nous proposons dans un premier temps, de faire un bref rappel sur les semiconducteurs organiques car, deux de nos molécules ont des applications dans les semiconducteurs. Faire un rappel sur les molécules de pentacène, de tetracène et du fulminène. Par la suite, nous présentons les méthodes de caractérisations les plus utilisées, parler des concepts chimiques de la réactivité des matériaux moléculaires. Pour terminer, nous décrirons certains paramètres clés utilisés en optique non linéaire et en pharmacologie, pour la description des relations quantitatives structures activités et structures propriétés.

1.1 Semiconducteurs organiques

Les polycycliques hydrocarbonés conjugués ont un potentiel intéressant dans l'élaboration de dispositifs optoélectroniques. Généralement, les systèmes π -conjugués qui absorbent à plus de 600 nm sont peu stables sous l'action conjuguée de l'oxygène et de la lumière.

Les semiconducteurs organiques (SCO) sont des polymères à base de carbone et de petites molécules où les atomes de carbone adjacents sont reliés entre eux par des liaisons simples σ et doubles alternées π . Par contre, un semiconducteur est un matériau dont les propriétés électriques sont proches de l'isolant, mais sa résistivité varie en fonction du champ électrique et sa température. Lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à deux orbitales moléculaires dont les fonctions d'onde sont des complexes conjugués l'une de l'autre. Qu'il s'agisse d'électrons σ ou d'électrons π , on obtient une énergie (*Figure 1.1*) :

- Positive, correspondant à l'orbitale anti-liante. Elle forme l'équivalent de la bande de conduction, la bande LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) : E_L .
- Négative, correspondant à l'orbitale liante. Elle forme l'équivalent de la bande de valence, la bande HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) : E_H . L'écart entre ces deux niveaux définit l'équivalent d'une bande interdite (bande gap) : E_g .

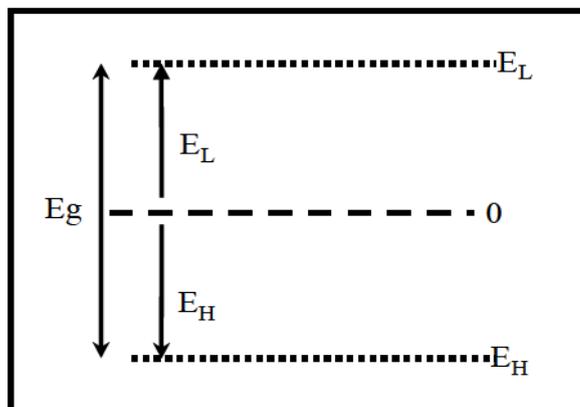


Figure 1. 1 : Schéma simple de bandes électroniques dans un semi-conducteur organique [35].

La structure électronique de tous les SCO est caractérisée par la présence d'un écart énergétique relativement important (généralement 2-3 eV) entre les énergies de deux orbitales moléculaires, l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) [36]. Ceux-ci sont analogues aux bords de la bande de valence et de conduction respectivement des semiconducteurs inorganiques classiques [36].

1.1.1 Conductivité d'un semiconducteur organique

Dans un semi-conducteur, la conductivité est assurée par les porteurs de charge, les électrons et les trous. Généralement, un semi-conducteur est un composé chimique solide, qui peut conduire de l'électricité dans certaines conditions, mais pas dans d'autres, ce qui en fait un bon moyen de contrôler un courant électrique. Le semi-conducteur possède une petite bande interdite que les électrons peuvent franchir si on leur donne une énergie nécessaire. Plus cette bande est faible, plus l'énergie nécessaire est petite. Ainsi, d'un point de vue technique, ceci est intéressant pour la consommation électrique de nos appareils. En effet, ses propriétés électriques lui permettent d'être conducteur (comme les métaux) et isolant. Cependant, les molécules organiques pi-conjuguées ou encore des polymères contenant des liaisons π -conjuguées peuvent faire circuler les électrons librement, ce qui permet la conduction d'électricité. Le dopage des matériaux organiques améliore leur conductivité.

1.1.2 Avantages et inconvénients des semiconducteurs

Les semiconducteurs organiques offrent plusieurs avantages à savoir :

- ❖ Légèreté : pratique pour la portabilité.
- ❖ Flexibilité : c'est-à-dire moins fragile que le semi-conducteur inorganique.
- ❖ 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.

Cette technologie présente aussi certaines limites :

- ❖ Durée de vie : le temps de vie des dispositifs d'affichage organique est plus court que celui des LCD traditionnels ;
- ❖ Jetable : l'industrie voit dans les semi-conducteurs organiques, grâce à leur faible coût et à leur facilité de fabrication, la possibilité de faire des dispositifs électroniques jetables.

1.2 Généralités sur les oligoacènes (ou les acènes)

Les classes homologues des hydrocarbures aromatiques polycycliques, à l'état cristallin sont parmi les matériaux les plus prometteurs pour l'électronique organique [37]. L'électronique organique basée sur des acènes et des hétéroacènes fonctionnalisés est actuellement un domaine de recherche très actif. En effet, les acènes présentent une évolution rapide de la structure électronique et des propriétés moléculaires, avec l'augmentation du nombre de cycles benzéniques, ce qui attire énormément la communauté scientifique. Le naphthalène est le plus petit des acènes, suivi de l'anthracène, le tetracène, le pentacène, l'hexacène, et l'heptacène. Les acènes et leurs dérivés (*Figure 1.2*) sont des semiconducteurs organiques typiques, qui font l'objet d'études approfondies [38, 39] grâce à leur structure moléculaire. Il a été prouvé dans la littérature que, le pentacène est un chromophore de longueur d'onde d'absorption 578 nm et de rendement quantique de 8%. Les acènes les plus grands tels que l'hexacène et l'heptacène ne se trouvent pas dans les gisements de pétrole (comme le naphthalène et l'anthracène), ni dans les gaz d'échappement des moteurs diesels et dans les aliments calcinés (comme le tetracène et le pentacène), il existe des preuves d'existence de ces substances dans les centres volcaniques et dans la poussière interstellaire [40-42]. Les acènes plus gros que le pentacène sont très prometteuses pour une utilisation dans les appareils électroniques. Des études à différents niveaux de la théorie ont prédit que les énergies de bande interdite diminueront avec la longueur croissante de l'acène, alors que

la densité d'état augmentera, ce qui promet une amélioration de la mobilité des porteurs [43]. Dans ce travail, nous nous intéressons uniquement à l'étude des acènes supérieures, à savoir le tetracène et le pentacène.

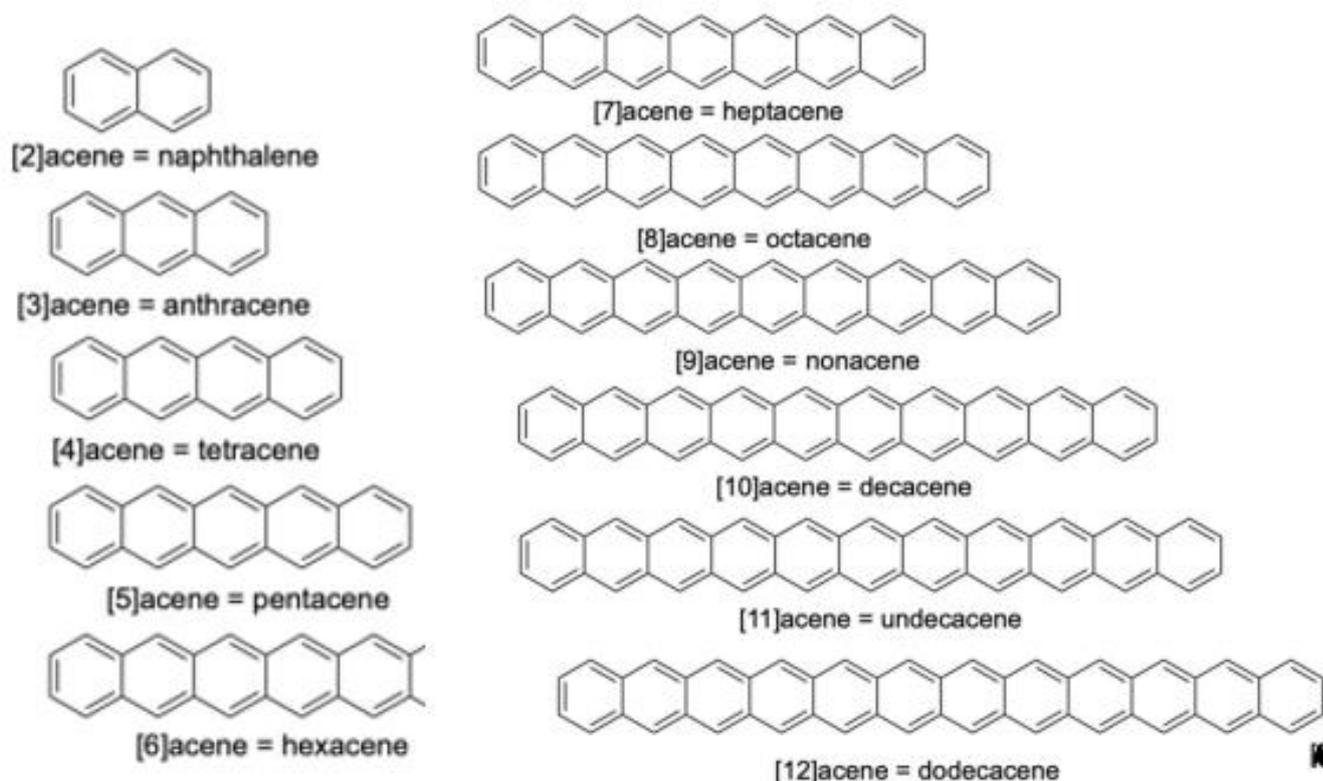


Figure 1. 2 : Structure des acènes [44].

1.2.1 Tetracène

Le tetracène aussi nommé naphtacène, est un composé chimique de formule $C_{18}H_{12}$. Cet hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) est constitué de quatre noyaux benzéniques fusionnés linéairement. Il a une structure triclinique de paramètre de maille, $a=7.90\text{\AA}$, $b=6.03\text{\AA}$, $c=13.53\text{\AA}$, $\alpha = 100.3^\circ C$, $\beta = 113.6^\circ C$ et $\gamma = 86.3^\circ C$, son groupe d'espace est PI . C'est un matériau cristallin qui se présente sous forme orange vif, sa température de fusion est $357^\circ C$ [45]. Cette molécule possède un potentiel d'oxydation de 720 mV avec une longueur d'onde maximale d'absorption de 474 nm [46]. Bien qu'il ne soit pas isolé des distillats de pétrole naturel ou du goudron de houille, il peut être produit par la combustion de produits biologiques. Il a été trouvé dans des gaz d'échappement de diesel et sur la viande de bœuf grillée au charbon [47, 48]. C'est également un semi-conducteur de type « p » (donneur d'électrons) servant à réaliser des transistors à effet de champ organiques et des diodes électroluminescentes organiques.

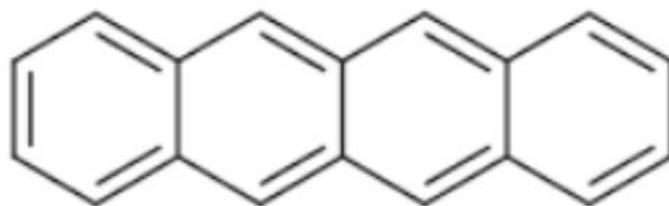


Figure 1. 3 : Structure chimique du tetracène.

1.2.1.1 Transistors organiques à effet de champ émettant de la lumière

Les transistors organiques à effet de champ émettant de la lumière (OLEFET), dont la structure et le principe de fonctionnement sont représentés sur la [Figure 1.4](#), intégrant la fonction de commutation du transistor avec émission de la lumière sont attrayants à la fois pour les études fondamentales et les applications technologiques. Différemment des OLEDs, où le semiconducteur organique est pris entre les électrodes d'anode et de cathode, la géométrie planaire de l'OLEFET offre un accès direct aux sondes optiques et permet une imagerie directe de l'électroluminescence générée par le semiconducteur organique (SCO). Par conséquent, les OLEFET peuvent être commodément utilisés comme systèmes de test pour étudier les processus physiques fondamentaux dans les systèmes d'exploitation.

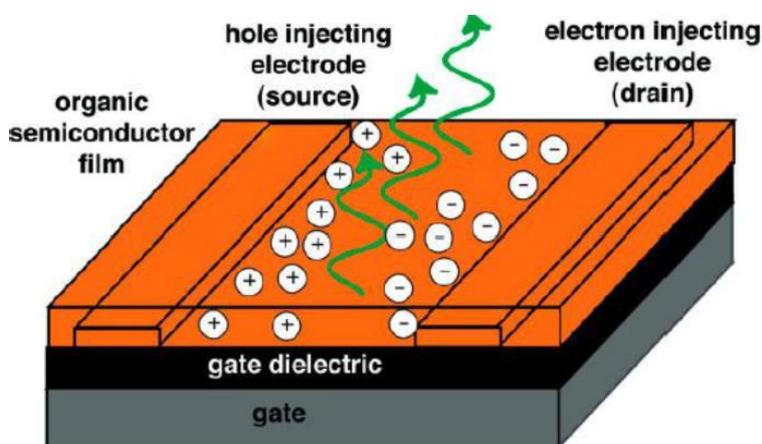


Figure 1. 4 : Architecture et principe de fonctionnement d'un OLEFET à contact [\[46\]](#).

1.2.1.2 Transistors organiques à effet de champ émettant de la lumière à base de tetracène

Le premier prototype d'OLEFET était basé sur des films polycristallins de tetracène. La molécule de tetracène, un semiconducteur organique (SCO) de type p disponible dans le commerce, est caractérisée à la fois par de bonnes propriétés de transport de charge et un rendement quantique de

fluorescence relativement élevé [49]. La mobilité des trous peut être aussi élevée que 2,4 et 0,1 cm^2/Vs dans les monocristaux et les films polycristallins, respectivement [50].

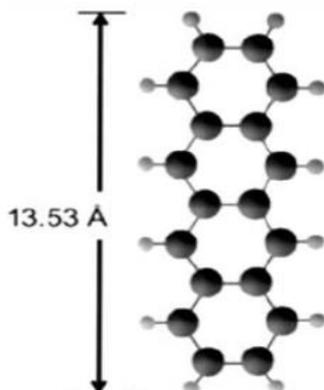


Figure 1. 5 : Structure de la molécule de tétracène. (Gris foncé) Atomes de carbone. (Gris clair) Les atomes d'hydrogène [51].

1.2.1.3 Croissance des films minces de tétracène

Le nombre d'études axées sur la croissance de la molécule de tétracène sont limitées par rapport à celles dédiées à d'autres systèmes moléculaires plus populaires. A titre d'exemple, pour le pentacène, une croissance "couche par couche" a été observée sur plusieurs surfaces diélectriques. Les rapports de littérature indiquent que les films minces de tétracène présentent habituellement un mode de croissance insulaire, caractérisé par des « structures de croissance granulaires ». Pour la première fois, en 2008, Qin et al., ont rapporté une "morphologie en couches" pour les films minces de tétracène cultivés sur SiO_2 [52]. Ils ont atteint ce résultat en utilisant une faible vitesse de dépôt ($0.5 \text{ \AA}/\text{s}$) et une pression à l'intérieur de la chambre d'évaporation inférieure à 3×10^{-9} Torr ; le substrat a été conservé à température ambiante.

1.2.2 Pentacène

Le pentacène est un semi-conducteur organique qui a suscité un grand intérêt dès l'avènement de l'électronique organique. En 1961, Campbell et ses collègues de l'Université de Glasgow ont rapporté pour la première fois, la détermination de la structure cristalline de pentacène [53]. Cette étude expérimentale a permis pour la première fois aux chercheurs, de déterminer avec précision les dimensions moléculaires de la molécule de pentacène. Ainsi, sa longueur est de 14 \AA et les longueurs de liaisons C-C varient de 1.361 \AA à 1.464 \AA . Dès 1991, Horowitz et ses collaborateurs réalisent le premier transistor à base de pentacène [54]. Ainsi, plusieurs progrès ont été réalisés. Ces progrès ont été rendus possibles principalement grâce à une meilleure

compréhension des mécanismes de croissance du pentacène ainsi, que des relations liant la morphologie et le transport des charges dans ce type de matériaux. Plus généralement, le développement de ses transistors a permis une meilleure compréhension des mécanismes régissant le transport des charges dans un transistor organique (injection, piégeage des charges). Ceci, ajouté à ses performances, ont fait que le pentacène est devenu au cours du temps, le semiconducteur organique le plus étudié. Il sert notamment de base de comparaison pour d'autres semi-conducteurs organiques. Il est aussi le principal semi-conducteur utilisé pour étudier de nouveaux matériaux de diélectrique de grille et l'influence sur le transport de charges, mais aussi pour l'étude des phénomènes régissant l'injection de charges. La molécule de tetracène peut aussi être utilisée comme milieu amplificateur dans les lasers à pigments et comme sensibilisateur en chimiluminescence.

1.2.2.1 État du cristal de pentacène

La molécule de pentacène est un composé chimique de formule brute $C_{22}H_{14}$, qui appartient à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Il est formé de cinq noyaux benzéniques disposés linéairement (*Figure 1.6*). C'est un matériau cristallin de couleur bleu foncé, qui n'est que peu soluble dans les solvants organiques, produisant des solutions rose vif, en raison de sa fluorescence rouge intense [53].

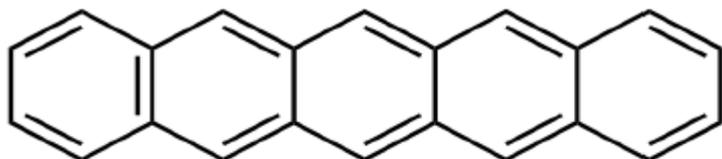


Figure 1. 6 : Structure chimique du pentacène.

Le pentacène est un semi-conducteur organique le plus couramment utilisé dans les transistors à couches minces, parmi tous les acènes où il sert de référence. Sa mobilité est un paramètre clé pour la performance des transistors. Elle détermine la vitesse de déplacement des charges à l'intérieur de la couche active sous l'influence d'un champ électrique donné. Le pentacène est un cristal qui a un réseau triclinique de paramètre de maille, $a = 7.93\text{Å}$, $b = 6.14\text{Å}$ et $c = 16.03\text{Å}$, $\alpha = 101^\circ C$, $\beta = 112.6^\circ C$ et $\gamma = 85.8^\circ C$, son groupe d'espace est PI [55]. La cellule unité contient deux molécules non équivalentes et les axes longitudinaux font entre eux des orientations différentes par rapport à la surface normale. Les axes longitudinaux des deux molécules sont inclinés de $22.1^\circ C$ et $20.3^\circ C$ par rapport à la surface normale [56].

1.2.2.2 Performance et morphologie du pentacène

Le pentacène est le plus connu des semi-conducteurs organiques, qui a suscité un grand intérêt dès l'apparition de l'électronique organique. Ainsi, en 1991, Horowitz et ses collaborateurs réalisent le tout premier transistor à base de pentacène [57]. Depuis cette période, d'importants progrès ont été réalisés sur l'électronique organique. Ainsi, en 1997, des mobilités de l'ordre de $1,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, rivalisant avec celles du silicium amorphe ont été atteintes [58]. Actuellement, ces transistors atteignent des mobilités approchant $5\text{-}6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ en film mince et jusqu'à $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pour des monocristaux à température ambiante et même $58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ à 225 K [59]. Ces progrès ont été rendus possibles principalement grâce à une meilleure compréhension des mécanismes de croissance du pentacène, ainsi que des relations liant la morphologie et le transport des charges dans ce type de matériaux. Plus généralement, le développement de ces transistors a permis une meilleure compréhension des mécanismes régissant le transport de charges dans un transistor organique (injection et piégeage des charges). Ceci, ajouté à ses excellentes performances, a fait que le pentacène est devenu au cours du temps, le semiconducteur organique le plus étudié.

1.2.2.3 Phases cristallines du pentacène

Le pentacène peut se présenter sous deux phases cristallines, la phase film mince et la phase volumique. La morphologie de ces deux phases est encore un sujet à discussion. Ainsi, certains chercheurs pensent que si la phase film mince se caractérise par une croissance des grains dendritiques et en terrasses, alors la phase volumique aura plutôt tendance à être caractérisée par une forme des grains cubique ou par des structures lamellaires [60]. Toutefois, ces phases sont toutes les deux cristallines et fortement orientées. Ces deux phases se distinguent principalement par la distance entre deux monocouches successives de pentacène. Dans la phase film mince, ces couches sont séparées de $15,5 \text{ \AA}$ et les molécules font un angle de 17° avec la normale à la surface. Dans la phase volumique, cette distance est légèrement inférieure et est de $14,5 \text{ \AA}$, tandis que l'angle entre les molécules avec la normale à la surface augmente jusqu'à $25,7^\circ$ [61]. Mais, des mesures par diffraction des rayons X en incidence rasante montrent que quelle que soit la phase cristalline dans laquelle se trouve le pentacène, la densité moléculaire et l'assemblage des molécules entre elles sont les mêmes [62]. Ainsi, les charges peuvent facilement se déplacer dans les deux phases du pentacène. Par contre, lorsque les deux phases sont présentes dans la couche de pentacène, le transport est perturbé, les charges se déplaçant difficilement d'une phase à une autre. Les mobilités dans ce cas sont donc inférieures à celles mesurées lorsqu'une seule des deux phases est présente [63]. La prédominance d'une phase par rapport à l'autre dépend de l'épaisseur de la couche de pentacène. Les couches de faible épaisseur sont uniquement constituées de la phase

film mince. Au-delà d'une certaine épaisseur, les deux phases coexistent. Cette épaisseur critique dépend de la vitesse de dépôt du pentacène. Plus le dépôt est rapide, plus cette épaisseur sera faible.

1.2.2.4 Analyses par microscope à force atomique et diffraction par rayons X

Des couches de pentacène d'une épaisseur de 25nm à 100nm ont été analysées à l'aide du microscope à force atomique (AFM) et par diffraction des rayons X. Les images AFM (*Figure 1.7*) montrent la croissance et la morphologie de surface de films de pentacène d'épaisseur 25nm à 100nm. De manière générale, on observe des amas de grains de plus en plus gros en fonction de l'épaisseur du film, avec une rugosité de surface qui varie de 4nm à 7.5 nm pour l'épaisseur la plus élevée. Par ailleurs, les zones inter-grains sont d'autant plus fines que la couche de pentacène est importante, avec des amas de grains qui ont une forme dendritique à partir d'une épaisseur de 50nm ; cela favorise le transport des charges [64, 65].

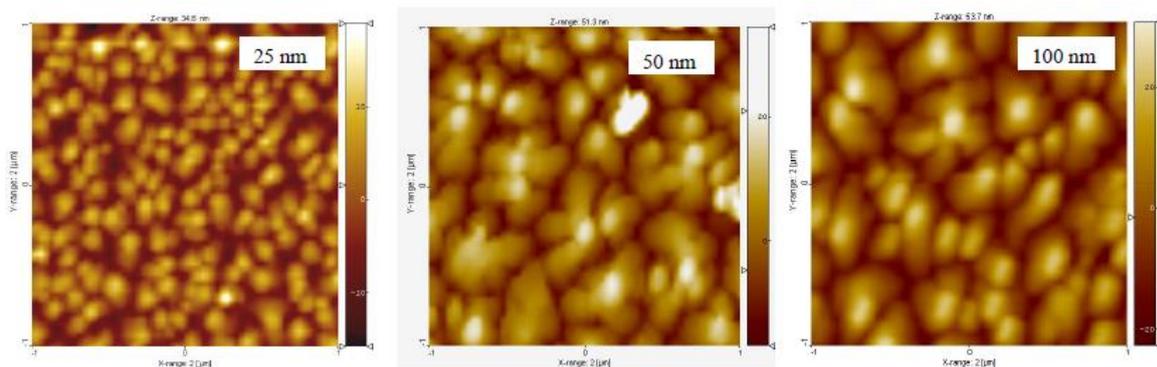


Figure 1. 7 : Images AFM 2D ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) pour trois épaisseurs de films de pentacène (25 nm; 50nm et 100 nm).

L'analyse par RX (*Figure 1.8*) a permis de voir que pour l'ensemble des épaisseurs des films, les couches sont bien organisées avec des plans diffractant connus dans la littérature pour le pentacène [66], (001) à $2\theta = 5:8^\circ$, (002) à $2\theta = 11:5^\circ$, (003) à $2\theta = 17:4^\circ$ et (004) à $2\theta = 23:2^\circ$. De plus, les mesures de diffraction de rayons X montrent que plus les films sont épais, plus la taille des grains est importante, ce qui est en parfait accord avec l'analyse AFM [67].

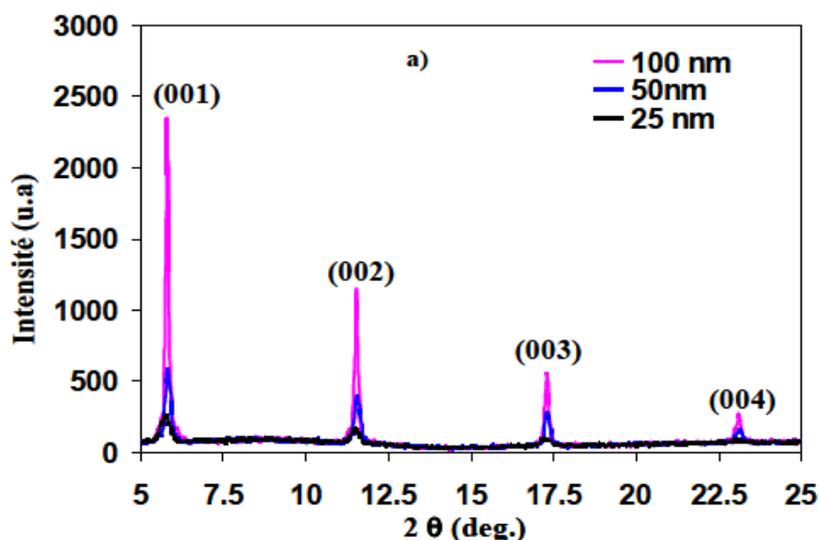


Figure 1. 8 : Spectre de diffraction X pour trois épaisseurs de films de pentacène (25nm, 50nm et 100nm) [67].

1.2.2.5 Synthèse de la molécule de pentacène

Le pentacène est un semiconducteur organique utilisé dans une variété de couches organiques minces d'appareils électroniques. Bien que quelques synthèses distinctes du pentacène soient connues, aucune n'est idéale et plusieurs d'elles utilisent des températures élevées, qui peuvent faciliter l'oxydation du pentacène, tel qu'il est produit. Le pentacène est un matériau cristallin de haute réactivité et qui possède seulement une solubilité très élevée dans les solvants organiques. Contrairement à l'anthracène ou le tetracène, le pentacène ne peut pas être isolé du pétrole, par conséquent, il doit être synthétisé. La première synthèse de pentacène a été réalisée par Clar en 1929, via un transfert de déshydrogénation du 6,13-dihydropentacène, en utilisant la phenanthraquinone [68, 69]. Ainsi, des réactions de synthèse de Friedel-Craft utilisant du chlorure de benzoyl ont produit du 1,3 dibenzoyl 1-4,6-diméthylbenzène. Avec un chauffage (température de 190°C) supplémentaire en présence de cuivre, le dicétone est transformé en 6,13-dihydropentacène. La déshydrogénation par transfert en présence de la phenanthraquinone et du nitrobenzène a donné du pentacène.

1.2.2.6 Quelques dérivés du pentacène

Une autre stratégie importante qui augmente la solubilité du pentacène dans les solvants organiques, concerne la synthèse des dérivés du pentacène. Un certain nombre de dérivés de pentacène intéressants ont été synthétisés et structurellement caractérisés par cristallographie aux

rayons X. Par exemple, des dérivés de pentacène -6,13-disubstitués qui sont hautement solubles dans des solvants organiques ont été préparés par Anthony et ses collaborateurs.

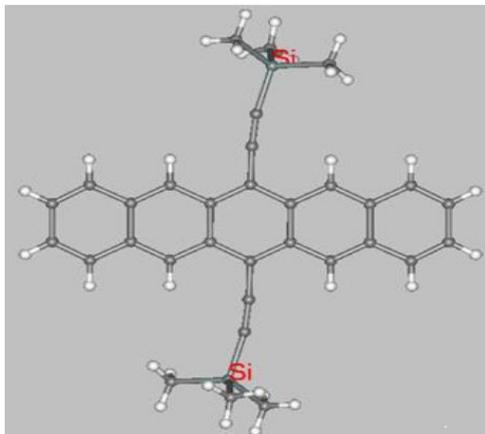


Figure 1. 9 : La synthèse et la détermination de la structure cristalline de pentacène-6,13-disubstitués, hautement solubles dans des solvants organiques [70].

Un autre dérivé intéressant est le perfluoropentacène qui contient des atomes de fluor à la place de l'hydrogène. Cette molécule se comporte comme un semiconducteur de type « n », tout en conservant presque la même taille moléculaire que celle du pentacène. Des calculs théoriques indiquent que le remplacement complet de H par des atomes F a pour effet de réduire l'écart énergétique HOMO-LUMO de 2.21 eV (pentacène) à 2.02 eV (perfluoropentacène) [25].

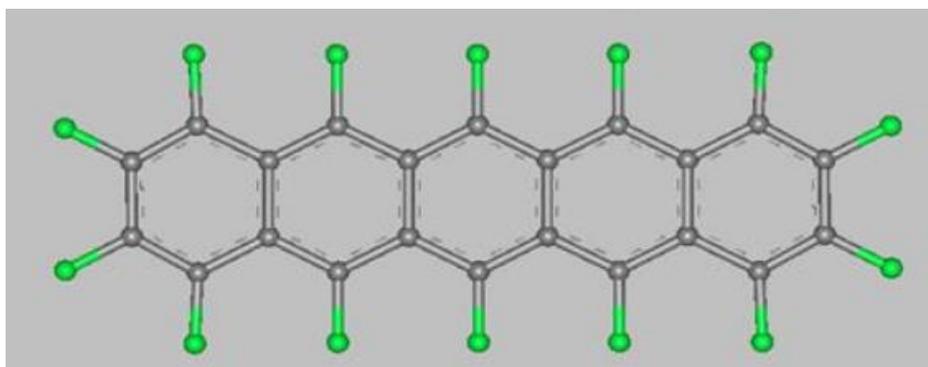


Figure 1. 10 : La synthèse et la caractérisation du perfluoropentacène [39].

1.3 Propriétés électroniques des semiconducteurs organiques

Les semiconducteurs organiques sont des matériaux essentiellement constitués d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre. Ils sont regroupés en deux catégories : les petites molécules et les polymères. Le polymère est une macromolécule dont les motifs

(monomères) se répètent identiquement sur une très longue chaîne. Par contre, les petites molécules possèdent un poids moléculaire fini et ne sont constituées que d'un ou de quelques monomères. Le caractère semiconducteur des oligoacènes en général, et du pentacène en particulier est dû à la présence d'un système pi-conjugué, présentant une alternance de simple et double liaison. Concernant les polymères, oligomères ou petites molécules conjuguées, la conjugaison s'étend sur un nombre plus important d'atomes ou d'unités monomères. Lorsque l'on passe de la molécule de benzène aux acènes, le nombre d'orbitales atomiques impliquées dans la formation des orbitales moléculaires est de plus en plus grand et conduit à une diminution de l'écart énergétique (E_{gap}).

1.4 Applications et utilisation des acènes

Tout comme les matériaux « classiques », les matériaux organiques sont électriquement actifs et peuvent être utilisés comme conducteurs, semi-conducteurs ou isolants. On retrouve ces trois propriétés dans tous composants électroniques. Un des avantages principaux par rapport aux matériaux inorganiques réside dans la possibilité, d'être fabriqué sur support flexible, sur leur diversité de synthèse, ainsi que dans leur capacité de traitement, ouvrant des perspectives de développement industriel. Un autre atout est leur stabilité thermique et chimique. L'amélioration des technologies de traitement leur permet de devenir des matières plastiques et peuvent finalement fournir des composés légers et flexibles présentant d'excellentes propriétés mécaniques

1.4.1 Le photovoltaïque souple

Le photovoltaïque souple est un vecteur de développement tant dans le domaine de la recherche, important en électronique organique. De plus, son développement s'inscrit dans la recherche de production d'énergie renouvelable. Un exemple de panneau solaire photovoltaïque souple ainsi qu'un schéma de principe de fonctionnement d'une cellule sont présentés sur la [Figure 1.11](#).

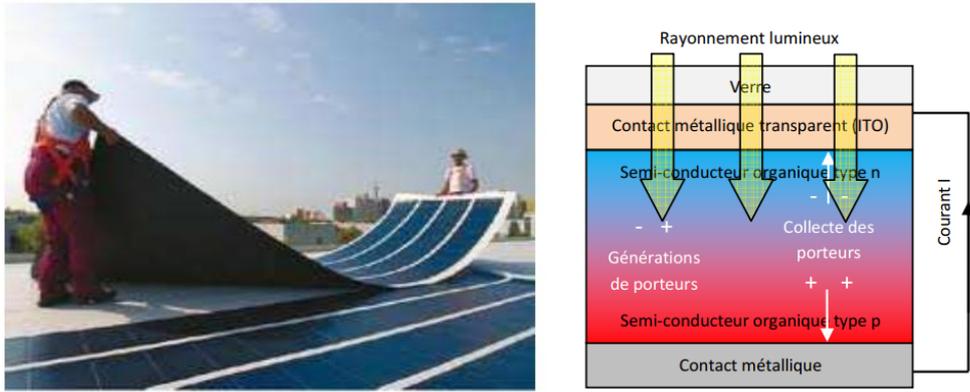


Figure 1. 11 : panneau solaire photovoltaïque souple (composé de silicium amorphe) [71].

1.4.2 Les écrans et éclairages souples

Les écrans et éclairages à base d’OLEDs profitent des mêmes avantages que les panneaux photovoltaïques souples. Ils peuvent être fabriqués sur de grandes surfaces, à moindre coût et leur flexibilité offre toute une gamme de nouvelles applications [72]. Cette technologie permet la fabrication des systèmes d’affichage concurrents des LCD (Liquid Crystal Display) actuels. Un exemple d’écran flexible et le principe de fonctionnement de cette technologie sont présentés sur la Figure 1.12. Une tension appliquée aux électrodes injecte des charges dans les émetteurs (semiconducteur) organiques. Les charges injectées se combinent et créent un photon lumineux. La longueur d’onde du photon (couleur de la lumière) est modulée par la tension et la nature du matériau.

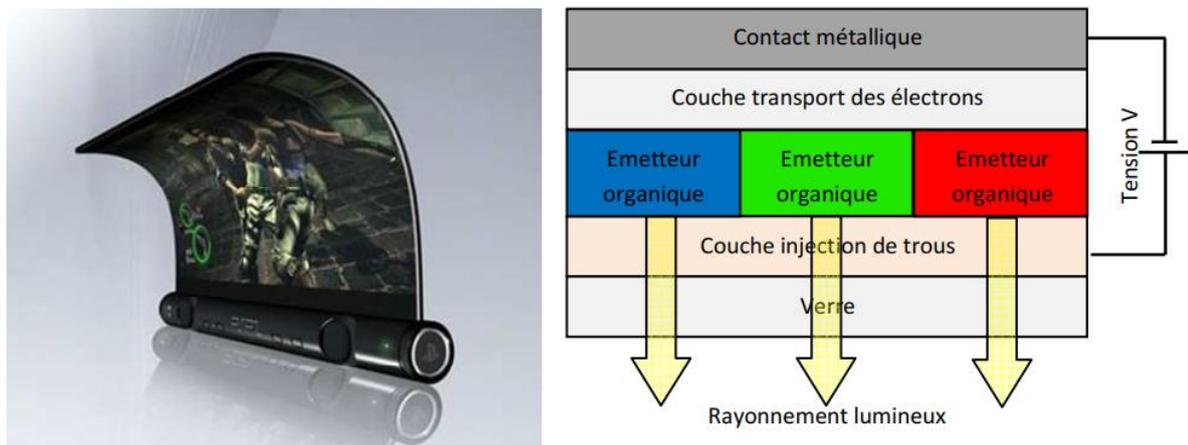


Figure 1. 12 : Ecran flexible et schéma d’une vue de coupe d’une diode électroluminescente [73].

1.4.3 Transistors à effet de champ (FET)

Les transistors sont la base de toute fonction logique, et par conséquent au cœur de l’intelligence artificielle. Ils peuvent aussi être utilisés comme capteurs chimiques, gazeux et

mécaniques. Cette principale technologie utilisant les semi-conducteurs organiques est développée pour fabriquer des appareils électroniques à faible coût, flexible et biodégradable. Ces composants permettent d'étudier les problématiques liées aux interactions entre les trois matériaux essentiels, l'isolant, le conducteur et le semi-conducteur. Un exemple de transistor souple et transparent ainsi qu'un schéma en vue de coupe sont présentés sur la *Figure 1.13*.

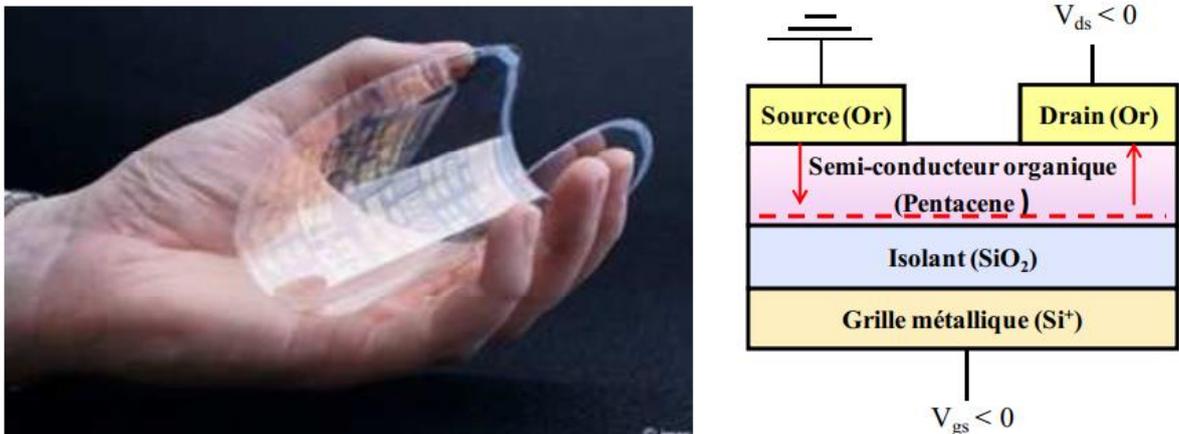


Figure 1. 13 : Exemple de transistor organique souple et schéma en coupe d'un transistor [74].

1.5 Généralités sur les chromophores organiques

Un chromophore organique est un groupe de liaisons chimiques dans une molécule organique responsable de l'absorption de la lumière du visible. Ils sont souvent composés de chaînes conjuguées d'atomes, telles que celles présentes dans les alcènes, les cétones, les acides carboxyliques et les amines aromatiques. L'absorption de lumière par les chromophores organiques est due à la transition des électrons dans ces chaînes conjuguées. Lorsqu'ils sont exposés à la lumière, les électrons peuvent être excités à un niveau d'énergie supérieur, passant d'un état de base à un état excité. Cette transition d'énergie correspond à l'absorption d'une certaine longueur d'onde de lumière visible. La présence de chromophores dans une molécule organique peut influencer ses propriétés chimiques et physiques, telles que sa couleur, sa stabilité et sa réactivité. En modifiant la structure du chromophore ou en introduisant différents groupes fonctionnels, il est possible de modifier les propriétés de la molécule et de créer de nouveaux composés avec des applications potentielles dans divers domaines, tels que les colorants, les matériaux optiques et les médicaments. Ces chromophores organiques sont largement utilisés dans plusieurs domaines, notamment la chimie des colorants, la chimie analytique et la biologie. Les chromophores organiques peuvent avoir divers applications, telles que la coloration de

textiles, la détection chimique, le photovoltaïque, la photochimie et la pharmaceutique. Les chromophores organiques peuvent servir de semiconducteur dans les dispositifs optoélectroniques.

1.5.1 Historique et description des phénacènes

Les composés aromatiques polycycliques fusionnés ont suscité un grand intérêt en vue de l'application de matériaux organiques pour les dispositifs électroniques tels que les transistors à effet de champ organiques (OFET) et les diodes électroluminescentes (OLED) [75]. Parmi eux, les phénacènes, des composés benzénoid en forme de zigzag qui possèdent des liaisons π -conjuguées étendues, ont attiré beaucoup d'attention en tant que couches actives dans les transistors à effet de champ organiques (OFETs), en raison de leurs avantages par rapport au FET inorganiques conventionnels [76]. Les phénacènes sont les composés aromatiques polycycliques qui peuvent présenter les propriétés de conjugaison électronique, ce qui leur confère la capacité d'absorber la lumière et de présenter une couleur. Ils sont souvent utilisés en tant que matériaux pour des applications optoélectroniques en raison de leurs propriétés de chromophores. Récemment, les phénacènes sont devenus une classe importante de composés dans le domaine de l'électronique organique. Les phénacènes sont des molécules très stables comparés aux molécules d'acènes. Par conséquent, la structure du phénacène a été élargie à un squelette du [11] phénacène, qui a été rapporté comme étant une molécule stable [77]. En outre, il a été signalé que l'un des oligomères du phénacène, le picène, présente un comportement supraconducteur ($T_c = 18$ K) à haute température lorsqu'il est dopé par des métaux alcalins. Le picène dopé au potassium a été le premier supraconducteur dérivé d'un hydrocarbure aromatique [78]. En 2011, le phénanthrène a également montré une supraconductivité ($T_c = 5$ K) après dopage au potassium [79]. Ces résultats indiquent clairement que les phénacènes et leurs dérivés constituent une nouvelle classe de composés prometteurs pour l'électronique organique. Un oligomère de phénacène avec n cycles fusionnés est appelé $[n]$ phénacène, la valeur minimale possible est $n=3$. Pour $3 \leq n \leq 6$, les oligomères de phénacène sont nommés phénanthrène ($n = 3$), chrysène ($n = 4$), picène ($n = 5$), et fulminène ($n = 6$), tandis que pour $n > 6$, ils sont appelés $[n]$ phénacènes. La *Figure 1.14* présente les diagrammes schématiques de quelques $[n]$ phénacènes avec leurs groupes de symétries. Nous allons nous intéresser uniquement dans le cadre de cette thèse sur la molécule de Fulminene, de groupe de symétrie C_{2h} .

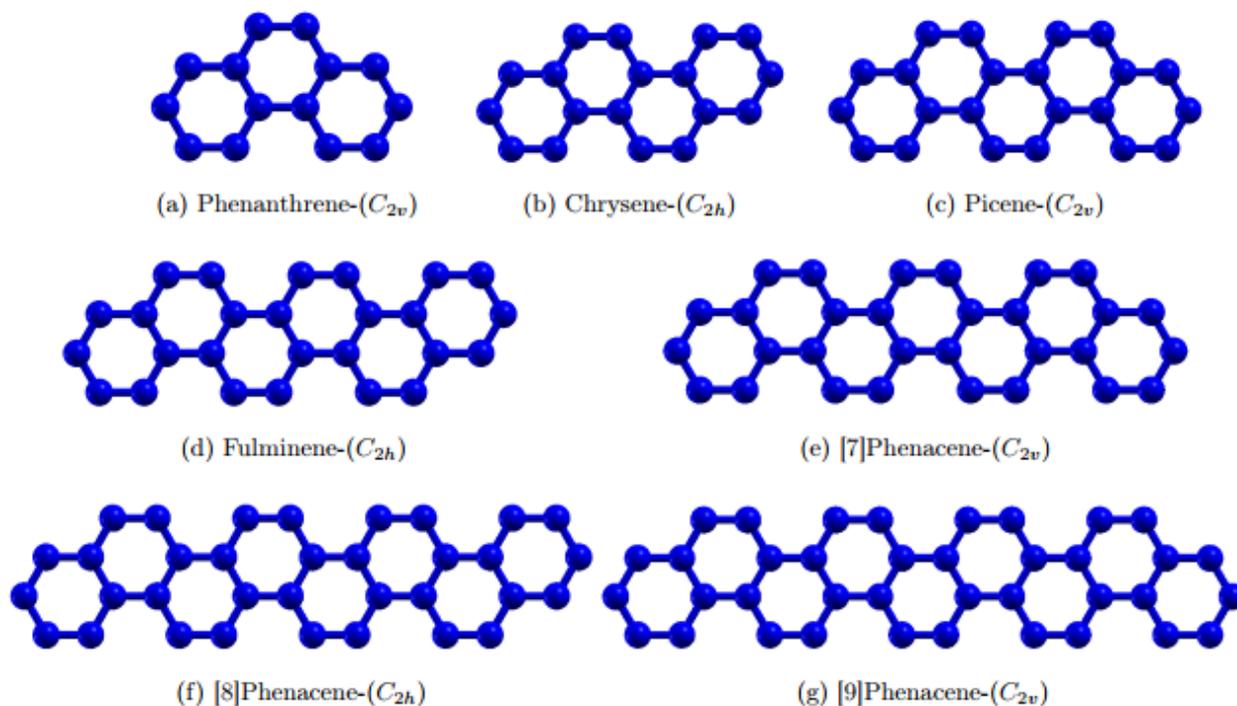


Figure 1. 14 : Diagrammes schématiques des phénacènes, avec leurs symétries de groupes ponctuels [76].

Les phénacènes ont été découverts il y a plusieurs décennies, ainsi, le picène et le fulminène ont été isolés du goudron de houille dans les années 1950 [80]. Cependant, par rapport aux acènes, beaucoup moins d'efforts ont été faits pour synthétiser ces phénacènes supérieurs et fabriquer un dispositif électronique en les utilisant. Par conséquent, les stratégies insuffisantes pour la synthèse systématique des squelettes de phénacènes supérieurs et les informations limitées sur leurs caractéristiques électroniques, telle que les spectres d'absorption, sont actuellement disponibles [81]. De plus, il serait hautement souhaitable d'établir une voie de synthèse efficace pour une série de phénacènes supérieurs et d'élucider systématiquement leurs propriétés.

Récemment, les transistors organiques à couches minces à base du [5] phénacène (picène) ont été fabriqués et la mobilité μ_{FET} des transistors à effet de champ (FET), s'est améliorée jusqu'à atteindre $3,2\text{cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ sous le dioxygène (O_2) de l'air. Les études sur les OFETs avec le [6] phénacène (fulminène) expansé ont montré la valeur de mobilité μ_{FET} plus élevée de $3,7\text{cm}^2/\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ces résultats impliquent que l'augmentation du nombre de cycles benzéniques dans le [n] phénacène aurait le potentiel d'améliorer les caractéristiques des FET. Cependant, les solubilités des [n]phénacènes non substitués diminuent considérablement avec l'augmentation de n. Etant donné que les OFETs idéaux sont censés être traités en solution et présenter une grande mobilité

des porteurs, une solubilité élevée des molécules dans les solvants organiques courants est très importante.

1.5.2 Synthèses des (6) phénacènes

Une attention particulière est portée sur les [n] phénacènes car le [5] phénacène (picène) et le [6] phénacène (fulminène) sont des matériaux connus pour avoir des meilleures caractéristiques FET supérieures. En général, les solubilités des [n]phénacènes non substitués diminuent fortement avec l'augmentation de n. Par exemple, le [5] phénacène est peu soluble dans le CHCl_3 , alors que le spectre ^{13}C RMN du [6] phénacène ne peut être obtenu en raison de son extrême insolubilité. Ce problème de solubilité a été résolu en incorporant des substituants alkyles. Ainsi, une série de [6] phénacènes substitués a été synthétisée par couplage Suzuki-Miyaura et double cyclisation intramoléculaire, en utilisant un polyhalobenzène et deux alcénylboronates différents par Ning-hui Chang et ses collaborateurs [82]. Cependant, l'introduction de groupes méthoxy et alkyle dans le [6] phénacène a augmenté sa solubilité. Cette méthodologie offre une voie directe vers les [6] phénacènes non symétriques, qui constituent des matériaux prometteurs pour les transistors organiques à effet de champ (OFETs) à haute performance.

1.6 Méthodes de détermination des systèmes moléculaires

Une des manières d'analyser un matériau, autrement dit de sonder la matière, nécessite l'emploi d'un rayonnement qui, par interaction avec cette dernière, provoque différents phénomènes mesurables. Parmi ces rayonnements, nous avons, la diffraction des rayons X, les constantes de couplages, les spectroscopies infrarouges, Raman, UV-vis et RMN. Ces techniques de caractérisation des systèmes moléculaires sont complémentaires et permettent de déterminer avec précision les nouveaux systèmes moléculaires.

1.6.1 Détermination de la structure par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations structurales sur des matériaux moléculaires via la détermination de leur distribution électronique. Elle peut être utilisée pour différents types d'études, les minéraux et sels inorganiques, les molécules organiques, organométalliques, protéines dont la taille peut aller de quelques atomes à plusieurs milliers. Comme toute méthode expérimentale, la diffraction des rayons X repose sur des propriétés physiques de la matière, ce qui induit des conditions requises et par là même des limites d'applications.

La diffraction des rayons X par un monocristal, est un phénomène d'interaction particule matière. L'échantillon est en effet exposé à un faisceau de rayons X qui va interagir avec la distribution électronique du matériau. Les rayons X peuvent, comme toute onde électromagnétique, interagir avec la matière selon deux phénomènes, la diffusion et l'absorption. Le phénomène de diffusion est la clé des expériences des rayons X. Dans les expériences de diffractions des rayons X, la diffusion est essentiellement élastique.

1.6.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est généralement utilisée suivant deux modes, la réflexion totale atténuée, pour l'analyse de l'ensemble des matériaux des corps et la réflexion spéculaire pour l'étude des films de vernis. En spectroscopie infrarouge, il est possible de déterminer la partie du rayonnement que l'échantillon absorbe en mesurant ce qui a été transmis, ou indirectement, ce qui a été réfléchi. La spectroscopie infrarouge est considérée comme la meilleure parmi toutes les méthodes de caractérisation moléculaire. Celle-ci qui est un moyen de diagnostic très utilisé en chimie organique, permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence des groupements fonctionnels dans les molécules organiques et les structures de certaines molécules simples. Ce mode de caractérisation découle de la modification du moment dipolaire électrique des atomes induisant des modes de vibration caractéristiques des groupements moléculaires du réseau.

Le domaine infrarouge (IR) du spectre électromagnétique peut être divisé en trois régions selon les longueurs d'onde, le lointain IR entre 25 et 1000 μm ($4000\text{-}13000\text{ cm}^{-1}$), le moyen IR entre 2,5 et 25 μm ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) et le proche IR entre 0,75 et 2,5 μm ($10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Suivant ces régions, des phénomènes différents sont observés en spectroscopie IR. La *Figure 1.15* montre un diagramme représentant les différents niveaux énergétiques quantifiés d'une molécule. En lointain IR, ce sont les rotations moléculaires qui sont étudiées, dans le moyen IR, ce sont les rotations-vibratoires et dans le proche IR, ce sont des vibrations plus complexes comme des harmoniques ou des combinaisons.

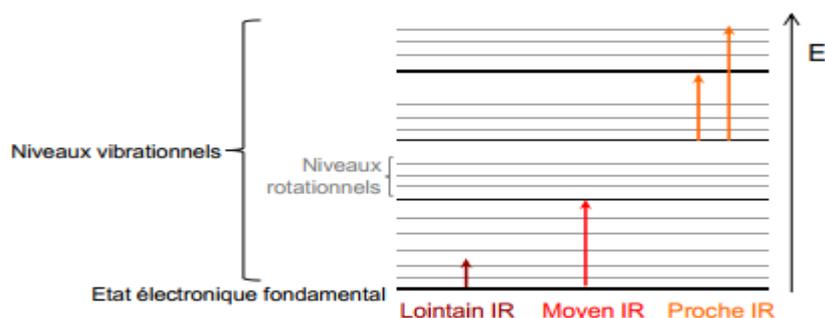


Figure 1. 15 : Diagramme d'énergie d'une molécule avec les différentes transitions possibles dans le domaine de l'infrarouge [83].

1.6.2.1 Principe général

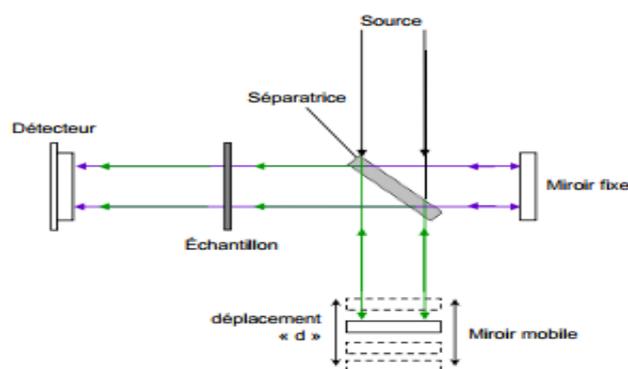


Figure 1. 16 : Schéma de l'interféromètre de Michelson [84].

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR (dont le sigle signifie en anglais Fourier Transform Infrared Spectroscopy), est basée sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. La *Figure 1.16* présente le schéma d'un tel dispositif. Il est composé de deux miroirs, l'un fixe, l'autre mobile et d'une lame semi-réfléchissante appelée « séparatrice »

Pour déterminer expérimentalement le spectre infrarouge d'un système moléculaire, on utilise très souvent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Le principe ici consiste à envoyer un rayonnement issu d'une source infrarouge en direction d'une lame semi-réfléchissante appelée séparatrice. Cette lame sépare le faisceau incident en deux parties d'intensité égale, une partie va vers un miroir fixe et la seconde partie vers un miroir mobile pouvant se déplacer à vitesse constante sur une distance « d ». Les deux faisceaux sont réfléchis et en émergeant, ils interfèrent. Ces interférences sont dites en phase si la distance parcourue par les deux faisceaux est identique. Si le miroir mobile a été déplacé de « d », le chemin optique de ce faisceau émergeant est augmenté de 2d, et les deux faisceaux sont déphasés. Le signal

résultant est donc fonction du déplacement « d » et prend le nom d'interférogramme. Par transformée de Fourier, nous obtenons un spectre dont l'intensité varie en fonction du nombre d'onde. L'échantillon est placé entre l'interféromètre et le détecteur. Ainsi, l'information sur l'absorption des nombres d'onde par le matériau est contenue dans le signal [83].

1.6.2.2 Les modes normaux de vibration

De manière générale, une molécule quelconque constituée de n atomes, possèdent $3n$ degrés de liberté. L'espace étant à 3 dimensions, pour une molécule non linéaire, il y en a 3 qui définissent la rotation de la molécule et 3 autres pour le mouvement de translation, le reste correspond aux mouvements de vibration interne de la molécule soit $3n-6$. Dans le cas d'une molécule linéaire, on aura $3n-5$ car elle possède 3 modes de translations et 2 modes de rotations. La spectroscopie infrarouge étant une technique analytique qui permet d'observer les vibrations moléculaires, on pourra donc déterminer ainsi facilement le nombre de modes de vibration. Ce nombre de modes de vibration correspond au nombre maximum de bandes que l'on devrait pouvoir observer dans le spectre infrarouge d'une molécule. En effet, tout mode de vibration n'est pas systématiquement observé.

Il existe plusieurs modes de vibrations et les plus connus sont :

- Les vibrations d'élongation (stretching), elles ont lieu lorsque deux atomes s'éloignent ou se rapprochent périodiquement le long de leur axe commun. Ces variations peuvent être symétriques, (ν_s) si la vibration a lieu dans le même sens ou antisymétrique (ν_{as}) si la vibration a lieu dans le sens contraire.
- Les vibrations de déformation angulaire dans le plan : ici, il y a variation des angles entre trois (δ) ou quatre atomes (β). Les cas particuliers dans le cas de trois atomes sont, le cisaillement (scissoring, noté « rock »).
- Les vibrations de déformation angulaire hors du plan : la variation des angles entre trois atomes (δ) et entre quatre atomes (τ) a lieu hors du plan. Les cas particuliers ici sont: la torsion (twisting, noté « wagg »).

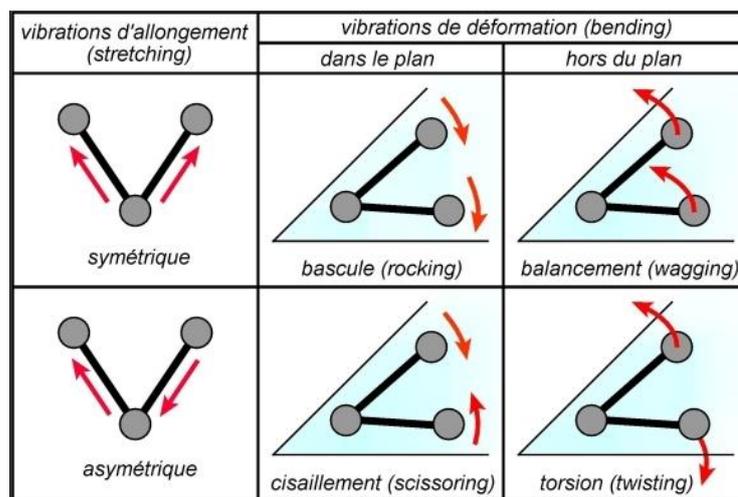


Figure 1. 17 : Quelques modes de vibration d'une molécule non linéaire.

1.6.3 Spectroscopie raman

Ce type de spectroscopie vibrationnelle, complémentaire de la spectroscopie infrarouge (IR), permet de mesurer la diffusion photonique dans un échantillon. Généralement, suite à la diffusion photonique dans un matériau, il existe une absorption énergétique des photons par les électrons qui sont donc excités. En spectroscopie raman, le phénomène étudié est la diffusion inélastique de la lumière qui est très faible en intensité et peut être masquée par la fluorescence. Cette méthode permet lors du mouvement des atomes d'analyser la déformation du nuage électronique. Ce phénomène fut montré expérimentalement en 1928 par le chercheur indien C. V. Raman [85]. En 1930, grâce à ses travaux sur « la spectrométrie infrarouge et sur les techniques d'analyse de la matière », il obtient le prix Nobel.

1.6.3.1 Principe général

La spectroscopie raman utilise le principe de la diffusion inélastique de la lumière par la matière. Ce phénomène de diffusion correspond à la création, par l'onde électromagnétique excitatrice, d'un dipôle induit qui rayonne. Ce dipôle induit est lié à la polarisabilité de la molécule et correspond à une déformation de son nuage électronique. Pour qu'il y ait diffusion raman, il faut qu'il y ait une variation de la polarisabilité de la molécule (en quelque sorte, que le nuage électronique de l'édifice moléculaire se déforme) lors de la vibration.

En spectroscopie raman, l'excitation est monochromatique et possède donc une énergie fixe supérieure en ordre de grandeur à celle des vibrations moléculaires. Lors de l'interaction, la molécule est portée dans un état énergétique élevé et de courte durée de vie : il est appelé « état virtuel ». Lors de la désexcitation de la molécule, trois cas peuvent être envisagés [86] :

- La désexcitation se fait à la même fréquence que l'excitation : c'est la diffusion Rayleigh élastique.
- La désexcitation se fait à une fréquence inférieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion raman inélastique stokes.
- La désexcitation se fait à une fréquence supérieure à celle de l'excitation : c'est la diffusion raman inélastique anti-stokes.

Pour les deux derniers cas, la différence énergétique correspond à un écart d'énergie vibrationnelle. La *Figure 1.18* présente les différentes transitions énergétiques lors d'une analyse raman. Sur cette figure, V_0 correspond à la fréquence d'excitation du laser, V_{vib} correspond à la fréquence de vibration de la molécule analysée.

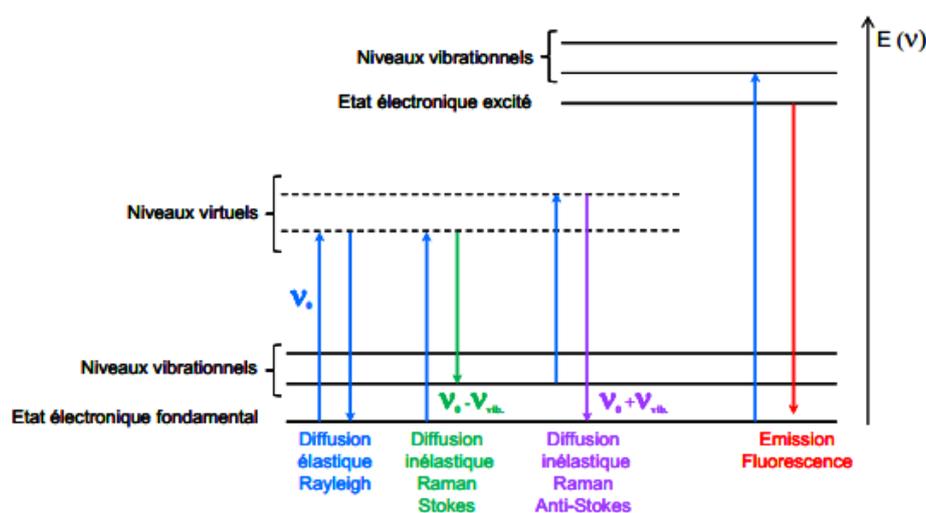


Figure 1. 18 : Différentes transitions énergétiques pouvant avoir lieu lors d'une analyse raman.

1.6.4 La spectroscopie UV-vis

La spectroscopie UV-visible, est une technique d'analyse fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm [87]. Pour les molécules organiques, la spectroscopie UV-vis repose uniquement sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et les électrons des orbitales moléculaires. Les spectres UV-vis sont des spectres continus et constitués en majeure partie des bandes larges (exception faite des spectres de lanthanides et actinides) qui correspondent à la superposition de transitions électroniques (fortement énergétique), de transition vibrationnelles (faiblement énergétique) et de transitions rotationnelles (très faiblement énergétique). Ces spectres présentent un ou plusieurs maximum(s) d'absorbance, auquel

correspond une longueur d'onde notée (λ_{\max}) qui pour les molécules organiques représentent un certain motif de délocalisation des électrons.

Cette spectroscopie, fournit généralement moins de renseignements sur la structure moléculaire que les autres méthodes spectrométriques comme la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la spectroscopie infrarouge (IR). Néanmoins on l'utilise pour une confirmation de structure, soit par une identification grâce à des règles empiriques performantes, soit en procédant à des comparaisons avec des spectres de référence.

1.6.5 La spectroscopie RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) peut être décrite de manière succincte. Si un échantillon est placé dans un champ magnétique et soumis à un rayonnement d'une fréquence appropriée, les noyaux de l'échantillon peuvent absorber de l'énergie. La fréquence du rayonnement nécessaire à l'absorption d'énergie dépend de trois facteurs.

- Il est caractéristique du type de noyau (par exemple, ^1H ou ^{13}C).
- Il dépend de l'environnement chimique.
- La fréquence de RMN dépend également de la localisation spatiale dans le champ magnétique si celui-ci n'est pas uniforme partout. Cette dernière variable constitue la base de l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

De toutes les méthodes spectroscopiques usuelles, la résonance magnétique nucléaire est celle qui fournit le plus d'informations précieuses à la détermination de la structure moléculaire. Pour prédire la valeur de la RMN expérimentale, on effectue un calcul de RMN sur ladite molécule et aussi sur la molécule prise comme référence pour le calcul de RMN en l'occurrence le TMS (Tétraméthylsilane) de formule $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Ceci est fait en utilisant les mêmes paramètres de calculs que celui de la molécule de base. Une fois le calcul fait, la différence entre les deux nous donne les valeurs du déplacement chimique en *ppm* qui pourra être comparé avec les valeurs expérimentales.

1.7 Propriétés électroniques et concepts chimiques de la réactivité

1.7.1 Propriétés électroniques

La conductivité électrique des matériaux organiques peut être modifiée largement 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. Du fait que la conductivité électrique varie sous plusieurs formes de grandeurs dans les semiconducteurs, ceci offre des applications particulières de ces matériaux dans différents dispositifs optoélectroniques tels que les transistors, et divers dispositifs optoélectroniques pour la génération et la détection d'un rayonnement électromagnétique. Une propriété importante et distinctive d'un semiconducteur est la dépendance en température de sa conductivité, c'est à dire, le fait que la conductivité des semiconducteurs augmente lorsque la température augmente, alors que la conductivité dans les métaux diminue lorsque la température augmente. Le paramètre important qui caractérise un semiconducteur est le gap d'énergie (E_{gap}).

Pour des matériaux organiques en général, Le concept d'HOMO et LUMO est d'une importance capitale pour comprendre le comportement électronique d'une molécule qui est la stabilité chimique et la réactivité chimique. La dureté chimique des matériaux permet de classer les molécules en deux catégories à savoir, les molécules dures et molles. L'énergie de gap comme mentionnée ci-dessus est donnée par la relation :

$$E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1.1)$$

Nous notons qu'une molécule qui a une faible valeur de l'énergie de gap, possède une grande conductivité électrique σ . Ces deux paramètres sont liés par la relation suivante :

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_{\text{gap}}}{k_B T}\right) \quad (1.2)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann.

1.7.2 Concepts chimiques et indices de réactivité

1.7.2.1 Concepts et indices globaux de réactivité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est utilisée pour la détermination des propriétés électroniques d'un système est appelée DFT fondamentale ou computationnelle, c'est une méthode de calcul qui s'est imposée comme une méthode crédible aux méthodes quantiques ab-initio. Plusieurs concepts chimiques de base (dureté, électronégativité) apparaissent naturellement. Ainsi la DFT est utile non seulement pour leur calcul mais aussi de mieux comprendre ces concepts chimiques. Cet aspect de la DFT est la cause d'une nouvelle branche qu'on a nommée DFT conceptuelle.

1.7.2.2 Electronégativité et potentiel chimique

Par analogie avec le potentiel chimique $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j(j \neq i)}$ défini en thermodynamique, la dérivée partielle de l'énergie par rapport au nombre d'électrons a été appelée potentiel chimique μ . D'autre part en 1961, Iczkowski et Margrave [88] définissent l'électronégativité (χ) comme :

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\bar{r})} \quad (1.3)$$

Parr qu'en a lui a donc défini le potentiel chimique par la relation :

$$\chi = -\mu = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(\bar{r})} = \frac{EI + EA}{2} \quad (1.4)$$

1.7.2.3 Dureté et mollesse chimiques

La dureté chimique peut être vue comme la résistance d'un système moléculaire au transfert d'électron, qu'il s'agisse d'un gain ou d'une perte. Il s'agit donc également d'une mesure de la stabilité d'une molécule au sens où plus la résistance à un transfert de charge n'est élevée, moins ce dernier a de chance de se produire. La dureté, notée η est donnée par :

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\bar{r})} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\bar{r})} = \frac{EI - EA}{2} \quad (1.5)$$

Compte-tenu du lien qui existe entre la dureté chimique et la 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 :

$$S = \frac{1}{\eta} \quad (1.6)$$

1.7.2.4 Électrophilie globale

L'indice d'électrophilie a été proposé dans le but de savoir combien un électrophile peut acquérir d'électrons, s'il est émergé dans une mer d'électrons libres. Ainsi, la valeur des électrons acquis et la stabilisation énergétique qui en découlerait vont nous permettre de comparer le pouvoir électrophile entre deux espèces.

L'énergie totale peut s'écrire sous forme d'un développement de Taylor :

$$E(N) = E(N_0) + \alpha (N - N_0) + \beta (N - N_0)^2 \dots \dots \dots \quad (1.7)$$

Ou α et β peuvent s'écrire sous la forme :

$$\alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(\bar{r})} = -\chi = \mu \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(\bar{r})} = \eta \quad (1.8)$$

Considérons un électrophile, alors la variation de son énergie lors d'un transfert de charges à un potentiel externe constant est :

$$\Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 \quad (1.9)$$

Donc la stabilisation énergétique aura lieu lorsque la dérivée par rapport au transfert de charges sera nulle.

$$\begin{cases} d \left(\mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 \right) = 0 \\ \mu + \eta \Delta N = 0 \\ \eta \Delta N = -\mu \end{cases} \quad (1.10)$$

Donc on aura un transfert maximale de charges ΔN_{\max} qui nous permettra de définir le pouvoir

$$\text{électrophile d'un système défini par : } \Delta N_{\max} = -\frac{\mu}{\eta} \quad (1.11)$$

Ce transfert de charge maximal se définit comme le maximum de charge électronique qu'un système électrophile peut accepter. En remplaçant l'équation (1.11) dans (1.9), la variation d'énergie devient donc :

$$\begin{cases} \Delta E = \mu \Delta N + \frac{1}{2} \eta \Delta N^2 \\ = \mu - \frac{\mu}{\eta} + \frac{1}{2} \frac{\mu^2}{\eta^2} \\ = -\frac{\mu^2}{\eta^2} + \frac{\mu^2}{2\eta} \\ \Delta E = -\frac{\mu^2}{2\eta} \end{cases} \quad (1.12)$$

Donc le pouvoir électrophile sera défini comme la stabilisation énergétique due au transfert de charge. L'indice d'électrophilicité exprime la capacité d'un électrophile d'acquérir une charge électronique. On le note ω :

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (1.13)$$

La comparaison entre deux pouvoirs électrophiles de deux molécules n'a pas de sens que si les deux molécules sont effectivement des électrophiles. En effet, si le potentiel chimique est positif, ce qui est fréquent pour les anions, la charge acquise est négative, i.e. que ces substances auront tendances à donner des électrons. Il serait donc logique pour généraliser ce concept, d'utiliser la charge acquise à la place de la stabilisation énergétique. Cette équation révèle que plus la valeur de ω est élevée, plus le système est électrophile.

Parallèlement au pouvoir électrophile d'un système moléculaire, il peut être intéressant de mesurer le plus ou moins bon caractère nucléofuge ou électrofuge d'un système moléculaire. Les indices suivants ont été proposés à cet effet [89] :

$$\Delta E_{\text{nucléofuge}} = \omega + \left(\mu + \frac{1}{2}\eta \right) = \frac{(\mu + \eta)^2}{2\eta} \quad (1.14)$$

$$\Delta E_{\text{électrofuge}} = \omega + \left(\mu - \frac{1}{2}\eta \right) = \frac{(\mu - \eta)^2}{2\eta} \quad (1.15)$$

$\Delta E_{\text{nucléofuge}}$ et $\Delta E_{\text{électrofuge}}$ sont respectivement l'énergie de dissociation d'un nucléofuge (atome ou groupe d'atomes qui, dans une réaction hétérolytique, part en emportant le doublet d'électrons de la liaison covalente) et l'énergie de dissociation d'un électrofuge (atome ou groupe d'atomes qui, dans une réaction hétérolytique, part en abandonnant le doublet de la liaison covalente) en présence d'un nucléophile parfait (dont l'énergie ne varie pas) [90].

1.8 Propriétés d'optique non linéaire des matériaux moléculaires

La polarisabilité et l'hyperpolarisabilité sont deux paramètres qui jouent un rôle important pour la compréhension de vastes phénomènes physiques. Parmi ces phénomènes, on peut citer l'optique non linéaire, la diffusion des rayons X, l'analyse spectroscopique et certaines interactions intermoléculaires. La polarisabilité et l'hyperpolarisabilité moléculaire contribuent dans la modélisation moléculaire, la modélisation de processus fondamentaux et la recherche de nouveaux

matériaux optiques. L'excitation rotationnelle d'une molécule polyatomique par la collision d'électrons est considérée comme causée par la polarisation d'interaction, aussi bien que par l'interaction électrostatique. La polarisabilité moléculaire fournit des informations sur la distribution des électrons dans la molécule joue donc un rôle fondamental dans la détermination de la structure orientationnelle, les propriétés dynamiques et thermodynamiques d'un système [91]. Suite à l'application d'un champ électrique extérieur, la polarisabilité qui représente la dérivée seconde de l'énergie fournit les informations sur la distribution des électrons dans la molécule.

Puisque la polarisabilité signifie la déformation du nuage électronique par l'effet d'un champ électrique externe, alors dans un atome ou une molécule, la plus faible réponse d'un nuage d'électrons est décrite par cette polarisabilité [92]. Cette polarisabilité est très petite pour les noyaux comparés à la polarisabilité électronique et peut être négligée en toute sécurité [93]. Puisque la réorganisation des charges est principalement donnée par la variation du moment dipolaire, l'hyperpolarisabilité électronique est une grandeur physique qu'il faut optimiser pour une application non linéaire. L'hyperpolarisabilité est très sensible à la structure moléculaire et dépend fortement du choix de la base utilisée. La détermination théorique de hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre est utile dans la compréhension du rapport entre la structure moléculaire et les propriétés d'optique non linéaire. Le phénomène d'optique non linéaire présente en effet d'importante potentialité dans le domaine des télécommunications optiques ainsi que pour le stockage optique de l'information. En 1998 Bishop [94], a montré que quand une molécule est placée en présence ou en absence d'un champ électrique externe, son énergie est altérée en accord avec les termes de l'équation :

$$\Delta E = -\mu_i E - \alpha_{ii} E^2 - \frac{1}{2!} \alpha_{ij} E_i E_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} E_i E_j E_k - \dots \quad (1.16)$$

Dans cette expression, μ_i , α_{ij} , α_{ii} et β_{ijk} représentent respectivement les composantes du moment dipolaire, de l'anisotropie, de la polarisabilité moyenne et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre. Ces paramètres sont très utilisés de nos jours pour décrire le caractère non linéaire des molécules organiques. Le moment dipolaire total d'une molécule est obtenu en utilisant l'équation :

$$\mu_0 = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (1.17)$$

La polarisabilité moyenne qui représente la trace de la matrice de polarisabilité est définie par :

$$\alpha_{\text{tot}} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (1.18)$$

La polarisabilité anisotropie est quant à elle donnée par l'expression :

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2} \left[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xz}^2 + \alpha_{xy}^2 + \alpha_{yz}^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.19)$$

Une autre propriété importante, à savoir la réfractivité molaire (MR), est liée à la polarisabilité moyenne par l'équation de Lorentz-Lorentz, comme suit :

$$MR = \frac{M}{\rho} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = 1.3333\pi N_A \alpha_{tot} \quad (1.20)$$

Où n , M , ρ , N_A , et α_{tot} sont respectivement l'indice de réfraction, la masse moléculaire du matériau, la densité, le nombre d'Avogadro et la polarisabilité moyenne de la molécule.

L'hyperpolarisabilité de premier ordre (β) est un tenseur de troisième rang qui peut être décrit par une matrice 3x3x3. En raison de la symétrie de *Kleinman* [95], les 27 composants de la matrice 3D peuvent être réduits à 10 composants. Elle est déterminée par :

$$\beta_0 = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2} \quad (1.21)$$

Avec

$$\begin{cases} \beta_x = \beta_{xxx} + \beta_{xxy} + \beta_{xyy} \\ \beta_y = \beta_{yyy} + \beta_{yyx} + \beta_{yyz} \\ \beta_z = \beta_{zzz} + \beta_{yzz} + \beta_{zzz} \end{cases} \quad (1.22)$$

Par conséquent, l'équation finale pour le calcul de l'hyperpolarisabilité de premier ordre à partir des données de sorties de Gaussian 09 est donnée par :

$$\beta_0 = \sqrt{\left[(\beta_{xxx} + \beta_{xxy} + \beta_{xyy})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yyx} + \beta_{yyz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{yzz} + \beta_{zzz})^2 \right]} \quad (1.23)$$

Tout au long de ce chapitre, nous avons d'abord présenté les généralités sur les semiconducteurs, le pentacène, le tetracène et le [6] phénacène. Nous avons vu dans cette étude que les oligoacènes et les chromophores organiques possèdent une large gamme de propriétés exceptionnelles (propriétés structurales, électroniques, optiques et physico-chimiques) qui leurs confèrent de nombreuses applications dans de vastes domaines. Il ressort de cette étude que les oligoacènes et les chromophores sont de bons semiconducteurs ayant des applications futures dans l'électronique organique comme les OLEDs et les transistors qui sont au cœur de l'intelligence

artificielle. Ceci montre que l'ampleur de l'intérêt que ces nouveaux matériaux ont suscité dans la recherche aussi bien théorique qu'expérimentale, depuis leur découverte. Ainsi, grâce à leur faible densité, leur grande flexibilité, leur réponse optique très rapide, leur solubilité et grâce à leur facilité de synthèse, ceux-ci ont vu leurs applications croître dans de nombreux domaines parmi lesquels l'électronique organique. Ces domaines étant très sensibles, il est nécessaire avant toute application, de connaître les différents contours (les méthodes de caractérisation et de synthèse, les propriétés structurales, électroniques, physico-chimiques, etc.) de ces molécules. Pour cette étude, la connaissance des techniques de simulation et des calculs numériques est d'un intérêt capital. Le chapitre suivant de cette thèse portera uniquement sur les méthodes de calculs numériques exploitées pour les calculs des propriétés électroniques et structurales.

2 CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE NUMERIQUE

Au début du $XX^{\text{ème}}$ siècle, la volonté de l'étude des systèmes à l'état microscopique a vu les lois de la mécanique classique insuffisantes pour la description du comportement de petites particules telles que les électrons, les noyaux ou les molécules. Celle-ci est régie par les lois de la mécanique quantique qui permettent de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés qui trouvent leurs origines dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes, peuvent être évaluées à l'aide des calculs de dynamique moléculaire, de mécanique statistique et de calculs de structures électroniques. Ainsi, la théorie de la fonctionnelle de la densité en anglais "Density Functional Theory" en abrégé DFT, est devenue l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides. La DFT est devenue rapidement très compétitive, comparée aux méthodes ab-initio plus traditionnelles de type Hartree-Fock et post-Hartree-Fock. Contrairement aux méthodes ab initio, les méthodes DFT permettent de traiter des systèmes de taille importante (plusieurs dizaines d'atomes). Grâce à son utilisation dans l'étude théorique de gros complexes inorganiques et organiques, la DFT est devenue l'outil principal des quanto-chimistes et des théoriciens en général [96].

Les molécules sont traditionnellement définies en chimie comme un assemblage d'atomes liés entre eux par des liaisons covalentes. En mécanique quantique, celles-ci sont décrites comme un assemblage de noyaux et d'électrons soumis à des lois spécifiques qui prennent en compte les effets quantiques et non plus seulement les effets classiques. Même en considérant les noyaux comme fixes, il reste tout de même très difficile de décrire de manière exacte le comportement des électrons présents dans la molécule. Dans le but de décrire le comportement de ces particules (électrons) présents dans un système, le physicien allemand *Erwin Schrödinger* propose en 1926 un principe qui passe par la résolution d'une équation qui porte son nom (équation de Schrödinger) [97]. Cette équation qui reste tout de même difficile à résoudre pour des systèmes à plusieurs particules (n électrons), nous permet de déterminer l'énergie fondamentale et donc, de décrire la structure électronique de notre système. Avec le développement des méthodes numériques et les ordinateurs de très haute performance, il est de plus en plus facile de nos jours, de faire l'étude de la structure électronique et de déterminer l'énergie fondamentale des systèmes à n particules ou électrons. En effet, pour la résolution de tels systèmes dit à « N corps », nous devons

inévitamment avoir recours aux approximations dont le but est d'avoir une bonne représentation des systèmes très compliqués et aussi, de simplifier les calculs.

2.1 Modélisation et résolution de l'équation de Schrödinger

La théorie des orbitales moléculaires ab-initio est intéressée par la prédiction des propriétés des systèmes atomiques et moléculaires. Elle est basée sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et emploie une variété de techniques mathématiques de transformation et d'approximation pour résoudre les équations fondamentales. Le système se compose d'un noyau atomique entouré par les électrons agissant fortement l'un sur l'autre. La théorie quantique explique comment les électrons ont deux entités caractéristiques, comme particule et comme onde, tandis que l'équation de Schrödinger décrit uniquement la fonction d'onde dans un système. L'énergie électronique et beaucoup d'autres propriétés des particules peuvent être obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger pour la fonction d'onde Ψ , sous réserve des conditions aux limites appropriées. L'état d'un système constitué de N noyaux et de n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde satisfaisant à l'équation de Schrödinger donnée par :

$$\overline{H}\psi = -i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (2.1)$$

L'opérateur Hamiltonien \overline{H} étant indépendant du temps pour les particules isolées, nous pouvons écrire la fonction d'onde, comme un produit de deux fonctions : l'une dépendant uniquement des coordonnées \overline{R}_i des noyaux, \overline{r}_i des électrons, et l'autre dépendant uniquement du temps.

$$\psi(\overline{r}_i, \overline{R}_i, t) = \psi(\overline{r}_1, \overline{r}_2, \dots, \overline{r}_n, \overline{R}_1, \overline{R}_2, \dots, \overline{R}_N) \Theta(t) \quad (2.2)$$

Il apparaît donc que pour une description quantique non relativiste d'un système moléculaire, on passe par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps donnée par :

$$H\psi(\overline{r}_i, \overline{R}_i) = E\psi(\overline{r}_i, \overline{R}_i) \quad (2.3)$$

Où $\psi(\overline{r}_i, \overline{R}_i)$ représente la fonction d'onde poly-électronique dépendant des variables d'espaces et de spin et E est l'énergie totale du système. Le Hamiltonien se décompose en termes d'énergies cinétiques et potentielles de la manière suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} \quad (2.4)$$

Où \hat{T}_e et \hat{T}_N sont des opérateurs de l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, \hat{V}_{e-N} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{N-N} sont des opérateurs de l'énergie potentiel provenant de l'attraction coulombienne entre électrons et noyaux, de la répulsion coulombienne entre électrons et de la répulsion coulombienne entre noyaux. En remplaçant chaque terme de l'équation (2.4) par son expression, nous obtenons :

$$H = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{I=1}^N -\frac{\nabla^2}{M_I} + \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n -\frac{\nabla^2}{m_e} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{A=1 \\ A \neq I}}^N \frac{Z_I Z_A e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_A|} \right) \quad (2.5)$$

Par substitution de l'équation (2.5) dans (2.3), nous obtenons de nombreuses (ou N) équations de Schrödinger pour un système moléculaire. La solution exacte à cette équation n'est pas possible. Cependant, un certain nombre de prétentions et de procédures de simplification rendent une solution approximative possible, à une gamme étendue des molécules. Les approximations les plus communément employées pour simplifier la solution de l'équation de Schrödinger sont décrites ci-dessous.

2.1.1 Approximation de Born-Oppenheimer (BO)

L'approximation de *Born et Oppenheimer* établie en 1927 est la première de plusieurs approximations employées pour simplifier la solution de l'équation de Schrödinger [98]. Elle stipule que les électrons se déplacent plus rapidement que les noyaux, de sorte que pour un ensemble donné des positions des noyaux, les positions électroniques sont instantanément ajustées aux positions nucléaires, avant que les noyaux ne se déplacent. Cette approximation prend en considération la grande différence de la masse entre le noyau et les électrons. En fait, la masse du proton est 1836 fois plus grande que celle de l'électron ainsi, la masse du noyau est presque infinie comparée à celle de l'électron dans l'approximation de *Born et Oppenheimer* qui simplifie le problème moléculaire général en séparant les mouvements nucléaires et électroniques. Les noyaux se déplacent très lentement par rapport aux électrons, et la distribution des électrons dans un système moléculaire dépend de la position des noyaux et non pas de leurs vitesses. De cette approximation de *Born et Oppenheimer* qui considèrent que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des noyaux fixes, découle le Hamiltonien électronique suivant :

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla^2}{m_e} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (2.6)$$

et la fonction d'onde est donnée par :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) = \chi(\vec{R}) \Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.7)$$

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. L'équation de Schrödinger devient donc :

$$H_{el} \Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E_{el}(\vec{R}) \Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.8)$$

et l'énergie totale du système prend donc la forme suivante :

$$E_{tot} = E_{el}(\vec{R}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{\substack{A=1 \\ A \neq I}}^N \frac{Z_I Z_A e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_A|} \right) \quad (2.9)$$

L'approximation ci-dessus décrite est donc un premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger, car elle permet de découpler le mouvement des électrons et celui des noyaux. Cependant, cette approximation n'est pas complète pour des systèmes de plus de deux électrons. Ceci est dû à la présence du terme de répulsion bi électronique de l'Hamiltonien \hat{V}_{e-e} qui n'a pas de solution analytique. D'autres approximations ont été combinées à celle de *Born-Oppenheimer* pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique.

2.1.2 Approximation de Hartree

La complexité à résoudre l'équation (2.6) est due aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en n équations électroniques. Dans l'approximation de *Hartree*, on considère les électrons comme indépendants ; chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Désignons par Ω_i l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme produit de fonction d'onde mono-électronique de sorte que :

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \Phi(\vec{r}_1) \Phi(\vec{r}_2) \dots \Phi(\vec{r}_n) = \prod_{i=1}^n \Phi(\vec{r}_i) \quad (2.10)$$

et le Hamiltonien électronique de l'équation (2.6) devient :

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^n H_i \quad (2.11)$$

Avec

$$\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^n \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \sum_{i=1}^n \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (2.12)$$

L'énergie potentielle $\Omega_i(\vec{r}_i)$ d'un électron i dépend non seulement des mouvements de tous les autres électrons, mais aussi indirectement de son propre mouvement. L'équation de Schrödinger pour un électron i s'écrit de la forme suivante :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \Phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} |\Phi_j(\vec{r}_j)|^2 \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Phi_i(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(-\sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right) \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \quad (2.13)$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de l'électron, le second terme représente le potentiel que subit l'électron (*interaction électron-électron*) et le troisième terme est l'interaction électron-noyau désigné par $V_N(\vec{r})$. Le potentiel de *Hartree* étant dépendant de l'orbital i , l'équation (2.13) doit être résolue de manière auto-cohérente. Cette méthode souffre cependant du fait que le Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation du champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions.

2.1.3 Approximation de Hartree-Fock

L'origine de la méthode de *Hartree-Fock* remonte à la fin des années 1930, peu après la dérivation de l'équation de Schrödinger en 1927 [99]. C'est une combinaison de la théorie de *Douglas Hartree* et celle de *Vladimir Fock*. En 1930, *Slater* et *Vladimir Fock* ont indépendamment précisé que la méthode de *Hartree* n'a pas respecté le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [100]. La méthode de *Hartree-Fock* emploie le principe d'exclusion de Pauli dans sa formulation plus ancienne et néglige la statistique quantique (c-à-dire interdit la présence des électrons dans le même état quantique). En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons appartenant au même système ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. La méthode de *Hartree-Fock* est devenue largement utilisée dans les années 1950, après l'arrivée des ordinateurs électroniques. Dans la physique et dans la chimie quantique, La méthode de *Hartree-Fock* est une méthode approximative pour la détermination de l'état fondamental de la fonction d'onde et de l'état fondamental de l'énergie d'un système quantique de plusieurs corps. Il suppose que la fonction d'onde exacte de N-corps du système peut être approchée par un simple *déterminant de Slater* (dans le cas où les particules sont des fermions). La méthode de *Hartree-Fock* permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux tout en respectant l'antisymétrie de la fonction d'onde [101]. La méthode de *Hartree-Fock* trouve son application dans la solution de l'équation de Schrödinger électronique

des atomes, des molécules, et des solides ; mais elle a également été trouvée très répandue et utilisée dans la physique nucléaire.

La méthode *Hartree-Fock* utilise également la méthode du champ auto-cohérent (SCF, Self Consistent Field). Les solutions aux équations non linéaires résultantes se comportent comme si chaque particule est soumise au champ moyen créé par d'autres particules. Dans notre travail de thèse, nous avons utilisé les méthodes suivantes :

- La méthode RHF (*Restricted Hartree-Fock*, *HF* avec contrainte de spin) ; ici la molécule ou l'atome est un système à coquille fermée avec toutes les orbitales atomiques ou moléculaires doublements occupés. Dans ce système à couche électronique complète (*closed-shell*), chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques, plus l'électron de spin opposé occupant la même orbitale moléculaire. Les électrons de spin opposés occupent la même orbitale moléculaire (OM). Les OM des électrons α et β sont donc deux à deux dans un environnement identique et on leur attribue à priori les mêmes coefficients.
- La méthode *UHF* (sans contrainte de spin, *Unrestricted HF*) ; est la méthode d'orbitale moléculaire la plus courante pour les molécules à coquille ouverte, où le nombre d'électrons de chaque spin n'est pas identique. Alors que la théorie de Hartree-Fock restreinte utilise une seule orbitale moléculaire deux fois, l'une multipliée par la fonction de spin α et l'autre multipliée par la fonction de spin β dans le déterminant de Slater, la théorie de Hartree-Fock non restreinte utilise des orbitales moléculaires différentes pour les électrons de spin α et β .
- La méthode ROHF (Hartree-Fock restreinte avec couche ouverte ; *Restricted open-Shell Hartree-Fock*) est une variante de la méthode Hartree-Fock pour les molécules à coquille ouverte. Elle utilise des orbitales moléculaires doublement occupées dans la mesure du possible, puis des orbitales occupées individuellement pour les électrons non appariés. Cette méthode est simple pour les molécules à coquille ouverte, mais elle est difficile à mettre en œuvre.

La [Figure 2.1](#) donne une représentation de la différence entre ces trois méthodes *HF*.

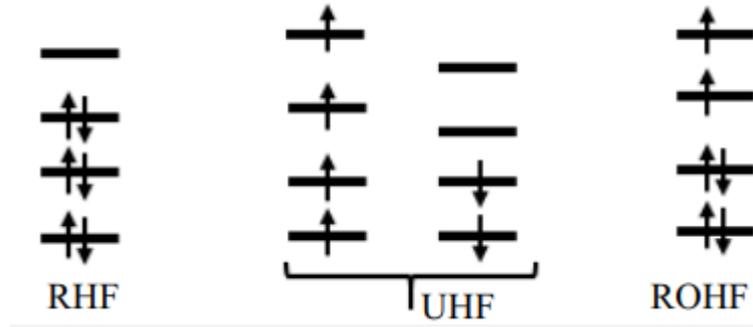


Figure 2. 1 : Configurations dans les méthodes RHF, UHF, ROHF.

2.1.4 Formulation de la méthode de Hartree-Fock

La méthode de *Hartree-Fock* est utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour un atome ou une molécule possédant plusieurs électrons comme décrit par l'approximation de *Born-Oppenheimer*. Dans la théorie de *Hartree-Fock*, aucune approximation n'est faite sur le Hamiltonien. En 1930, *Fock* montre que la fonction d'onde de *Hartree* (2.10) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il remplace donc cette fonction d'onde par un déterminant de Slater qui prend en compte toutes les parties antisymétriques ignorées par l'approximation de *Hartree*. Pour un système de n électrons, la fonction d'onde ψ est donnée par :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \phi_n(\vec{r}_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_2) & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_n) & \phi_2(\vec{r}_n) & \dots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Avec ϕ_i représentant une orbitale moléculaire et \vec{r}_i les coordonnées spatiales de l'électron i .

La fonction d'onde électronique écrite ainsi lui garantit d'être antisymétrique mais surtout, que les électrons soient distincts, 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. Ainsi, en utilisant ce déterminant, nous obtenons l'expression de l'énergie suivante :

$$E = \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + U_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n, \dots) \right] \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) dr \quad (2.15)$$

La première intégrale de cette équation est identique au terme correspondant à l'équation de *Hartree*, le second contient des intégrales d'échanges qui n'existent pas dans l'équation de *Hartree* et qui peuvent être développées de la manière suivante :

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int \phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) d\vec{r} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \sum_{k,l} (-1)^{k+l} \int \phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i) d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.16)$$

Pour $k = l$ on a :

$$E_H = \frac{e^2}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_i) \phi_l(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.17)$$

et pour $k \neq l$ on a :

$$E_X = \pm \frac{e^2}{2} \sum_{k,l} \int \frac{\phi_k^*(\vec{r}_i) \phi_l^*(\vec{r}_j) \phi_k(\vec{r}_j) \phi_l(\vec{r}_i)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad (2.18)$$

Il ressort de ceci que le Hamiltonien mono-électronique est un terme qui décrit l'interaction coulombienne classique entre les électrons (terme de *Hartree*, E_H) et un terme purement quantique (terme d'échange, E_X), qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme d'échange traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position. L'approximation de *Hartree-Fock* permet donc d'aborder un problème à N corps comme s'il s'agissait d'un problème à un seul corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire de résoudre de manière auto-cohérente le Hamiltonien mono-électronique.

2.1.5 La Corrélation électronique, le déficit de la méthode Hartree-Fock

Dans un système électronique, les électrons sont corrélés. En d'autres termes la probabilité de présence de n'importe quel électron en un point de l'espace avec un spin donné dépend de la position et du spin de tous les autres électrons. Quand la fonction d'onde est décrite par un déterminant de Slater, seule la corrélation entre les électrons de même spin est prise en compte. En effet, l'antisymétrie du déterminant de Slater empêche deux électrons de même spin d'occuper la même région de l'espace (trou de Fermi). Mais, cela n'empêche pas deux électrons antiparallèles de le faire. En mécanique quantique, on attribue à cette partie de corrélation qui correspond aux électrons de même spin le terme « d'échange », alors que celle correspondant aux électrons de spin antiparallèles est appelée « corrélation ». Dans la méthode *Hartree-Fock*, c'est l'échange seul qui est pris en compte. Ce qui fait que l'énergie de *Hartree-Fock* (E_{HF}) est toujours supérieure à l'énergie exacte et la différence entre les deux valeurs correspond à l'énergie de corrélation :

$$E_{corr} = E_{axacte} - E_{HF} \quad (2.19)$$

E_{corr} est une mesure de l'erreur introduite par l'approximation de *Hartree-Fock* et elle est principalement due à la répulsion quasi instantanée des électrons. Pour remédier à la déficience de la méthode *Hartree Fock*, plusieurs méthodes introduisant les effets de corrélation ont été développées, parmi lesquelles la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (*DFT*).

2.2 Théorie de la Fonctionnelle de la densité

2.2.1 Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes de *Hartree-Fock* et *post Hartree-Fock* conduisent à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ψ multiélectronique. Cette fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3n$ variables d'espace et de n variables de spin pour un système à n électrons est très lourd voire impossible à appliquer pour de grands systèmes. Avec la naissance de la DFT dans les années 60, ce problème a commencé à être résolu.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est une théorie de la mécanique quantique employée dans la physique et dans la chimie pour étudier la structure électronique (principalement l'état fondamental) de plusieurs systèmes, en particulier les atomes et les molécules. L'approche de la DFT est basée sur une stratégie de modélisation des électrons par l'intermédiaire d'une fonctionnelle générale de la densité d'électrons. La DFT est parmi les méthodes les plus populaires et les plus disponibles dans la physique de la matière condensée, la physique et la chimie quantique. La DFT a été très populaire pour des calculs de la physique du solide depuis les années 1970.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité a conçu ses origines dans le modèle de *Thomas-Fermi* et le travail fondamental de *Slater* en chimie quantique dans les années 1920. En 1960, la DFT a été mise sur pied sur forme théorique par les Théorème de *Hohenberg-Kohn* tandis que *Kohn-Sham* a établi la formulation de la DFT qui est basée dessus. Les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* ont été édités en 1964 [102]. L'idée fondamentale de la DFT est de remplacer le problème de l'interaction de plusieurs électrons par un simple problème de particule fictifs. Ce n'est pas nécessaire de calculer les fonctions d'ondes compliquées de n -électrons comme précisé par la méthode de *HF*, mais de remplacer la fonction d'onde de l'électron par la densité d'électron $\rho(r)$ beaucoup plus simple. Tandis que la fonction d'onde dépend de $3n$ variables (où n est le nombre d'électrons dans le système), la densité d'électrons dépend seulement de 3

variables qui peuvent facilement être traitées. Par conséquent le principe de la DFT consiste à reformuler le problème quantique à n variables qui est la densité d'électrons (ou à deux variables en cas de rotation). Le formalisme de la théorie de la densité est basé sur les deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn* [102].

2.2.2 Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

Directement extrait de leur article, le premier théorème stipule que : « le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est (à une constante additive près) une fonctionnelle unique de la densité $\rho(\vec{r})$; dès lors que, en retour, $V_{ext}(\vec{r})$ permet de déterminer le Hamiltonien \hat{H} , l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité $\rho(\vec{r})$ » [103]. Le potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel représentant l'interaction électrique entre les électrons, les noyaux et/ou un champ appliqué. Dans ce cas, la fonction d'onde se détermine de manière unique par la connaissance de la densité d'un électron ou encore la fonctionnelle de la densité, c'est-à-dire est une fonction de la densité. D'après ce théorème, une fois que ce théorème a défini le potentiel externe, on a en principe défini de manière unique la densité de charge du niveau fondamental de notre système. L'énergie totale du système à l'état fondamental s'écrit donc comme :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{e-N}[\rho(\vec{r})] \quad (2.20)$$

Avec

$$V_{e-N}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.21)$$

Ayant établi que la seule connaissance de la densité électronique est suffisante pour l'obtention de toutes les propriétés qui nous intéressent, comment être sûr que la densité donnée est la vraie densité de l'état fondamental dont on a besoin ? La réponse à cette question se trouve dans le second théorème de *HK*.

2.2.3 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Provenant directement du premier par application du principe variationnel, ce théorème stipule que : « la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ qui produit l'énergie de l'état fondamental du système, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité d'entrée est la densité réelle de l'état fondamental ρ_0 » [104]. Cette fonctionnelle universelle de la densité est indépendante du potentiel extérieur et peut être définie par :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (2.22)$$

Avec $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ qui est une Fonctionnelle universelle (indépendante de V_{ext} appelée fonctionnelle de *HK*), T est l'énergie cinétique des électrons et V_{e-e} qui est le terme de répulsion coulombienne électron-électron. La Fonctionnelle de *HK* est universelle dans le sens qu'elle reste la même pour l'un ou l'autre des atomes, des molécules et des solides. L'énergie totale est une fonctionnelle de la densité et s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.23)$$

Le terme $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ représente le potentiel dû à l'interaction électrons-noyaux. Lorsque $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental, la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ est minimale : c'est le principe variationnel de *HK*.

2.2.4 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham proposent en 1965, une méthode pratique qui permet de trouver l'énergie de l'état fondamental [103]. Leur méthode s'est avérée être plus adéquate car, le seul terme que cette méthode laisse indéterminé est la plus petite valeur de l'énergie totale : ici c'est le terme d'échange-corrélation. Soit :

$$T[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + (T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]) \quad (2.24)$$

$T_s[\rho(\vec{r})]$ étant une bonne approximation de $T[\rho(\vec{r})]$, est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction. On définit :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^n \int \phi_i^*(\vec{r}) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.25)$$

De même on a :

$$V_{e-e}[\rho(\vec{r})] = E_H[\rho(\vec{r})] + (V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})]) \quad (2.26)$$

$E_H[\rho(\vec{r})]$ étant l'énergie de *Hartree*, ou encore l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron qui s'écrit :

$$E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (2.27)$$

Finalement, la fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ se divise en trois parties :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.28)$$

Avec

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \left\{ V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - E_H[\rho(\vec{r})] \right\} + \left\{ T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] \right\} \quad (2.29)$$

$T_s[\rho(\vec{r})]$, $E_H[\rho(\vec{r})]$ et $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ représentent respectivement l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et ayant la même densité que le système réel, l'énergie d'interaction électron-électron (terme de *Hartree*) et l'énergie d'échange-corrélation. L'énergie totale du système réel en interaction a pour expression :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (2.30)$$

Par application du principe variationnel, cette équation devient :

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta T_s[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.31)$$

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

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.32)$$

La différence entre ce terme et celui de *Hartree* repose sur la présence du potentiel d'échange-corrélation défini par :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.33)$$

Ces équations de *KS* peuvent être réécrites sous la forme :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2.34)$$

Le potentiel effectif est défini par l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
V_{eff}(\vec{r}) &= V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r}) \\
V_{eff}(\vec{r}) &= \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r})
\end{aligned} \tag{2.35}$$

$V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction électron-électron (potentiel de Hartree) et $V_{ext}(\vec{r})$ est le potentiel externe, c'est-à-dire le potentiel qui doit imposer que la densité de l'état fondamental du système supposé sans interaction soit aussi celle du système physique.

La densité totale du système a pour expression :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \tag{2.36}$$

Les équations (2.34) peuvent être vues comme les équations de Schrödinger mono-électroniques où le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif défini par l'équation (2.35). 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 $V_{eff}(\vec{r})$. Dans la pratique, on part d'un potentiel effectif $V_{eff}(\vec{r})$, puis on calcule les fonctions $\varphi_i(\vec{r})$ en résolvant l'équation (2.34). Ensuite, on déduit la densité $\rho(\vec{r})$ à partir de (2.36), puis un nouveau potentiel effectif à partir de (2.35), qui est en général différent 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 $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$. C'est à ce niveau que beaucoup de tentatives se sont mises en place par la communauté croissante des théoriciens de la DFT, afin de trouver une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélation permettant à la méthode DFT d'être applicable.

2.2.5 La Fonctionnelle d'échange-corrélation

La détermination de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est indispensable à la connaissance de l'énergie totale. Cela implique qu'il est nécessaire de trouver une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte. Pour

cela, il existe plusieurs approximations. La plus simple est l'approche LDA (Local Density Approximation) qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogène, c'est-à-dire que la densité varie lentement en fonction de la position. Vient ensuite l'approche LSDA (Local Spin Density Approximation) qui est un modèle LDA prenant en compte le spin, puis les méthodes GGA (Generalised Gradient Approximation) où l'énergie d'échange-corrélation dépend non seulement de la densité mais aussi du gradient, puis les méthodes Meta-GGA et enfin les fonctionnelles hybrides.

2.2.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, *Kohn-Sham* proposent l'approximation de la densité locale (LDA), où ils supposaient que la variation de la densité électronique est suffisamment lente pour qu'elle soit celle d'un gaz localement homogène avec une énergie donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.37)$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule pour le gaz homogène d'électrons de densité locale $\rho(\vec{r})$. La fonctionnelle $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$ peut-être décomposée en une contribution d'échange $\varepsilon_X[\rho(\vec{r})]$ et de corrélation $\varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$.

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (2.38)$$

L'énergie d'échange-corrélation peut être décrite simplement par la relation :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_X[\rho(\vec{r})] + E_C[\rho(\vec{r})] \quad (2.39)$$

L'énergie d'échange est donnée par la fonctionnelle formulée par Dirac [105] et c'est encore la même qui a été appliquée dans le modèle de Thomas-Fermi-Dirac. Son expression est donc :

$$E_X[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (2.40)$$

En revanche, pour l'énergie de corrélation, il n'y avait pas de forme analytique connue, même pour le gaz homogène. Plusieurs fonctionnelles ont ainsi été proposées, parmi lesquelles celle développée par Vosko, Wilk et Nusair [106] en 1980, qui a été la plus utilisée. Cette fonctionnelle a été obtenue grâce à une interpolation analytique des simulations Monte Carlo quantiques sur un modèle de gaz homogène d'électrons, effectuée par Ceperly et Alder [107]. Elle resta la fonctionnelle la plus utilisée jusqu'à 1992, où une nouvelle fonctionnelle a été développée

par Perdew et Wang et donnait des résultats plus pertinents [108]. En étendant l'approximation LDA au cas « Unrestricted », on obtient ce qu'on appelle l'approximation de la densité locale de spin (Local Spin Density ou LSD). Cette fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités α et β sous la forme :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[\rho_{\alpha}(\vec{r}), \rho_{\beta}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.41)$$

α et β symbolise les spins d'électrons.

Malgré que l'approximation LDA soit basée sur un principe qui ne semble pas du tout adapté au système moléculaire réel, où la densité est loin d'être constante (à part entre les noyaux où la densité est à peu près constante), elle arrive à interpréter de nombreuses propriétés telles que les spectres des complexes des métaux de transition, et à fournir de bons résultats pour les géométries. Par contre, elle surestime les énergies d'interaction et d'ionisation. D'énormes efforts se sont réunis, afin de contribuer à améliorer l'approximation LDA. Grâce aux insuffisances de la LDA, une nouvelle génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité est apparue. En effet, dans l'expression de ces fonctionnelles, on tient compte de la densité ρ ainsi que de son gradient $\nabla\rho$.

2.2.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons homogène et supposait une densité électronique uniforme. Cependant, les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes. La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA consiste donc à tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique, en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation, des termes dépendant du gradient de la densité. L'approximation du gradient généralisée (GGA : Generalised gradient approximation) permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et les termes dépendant du gradient de la densité électronique. La contribution de l'énergie d'échange-corrélation devient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.42)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différentes. L'une est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer, comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus, la fonctionnelle d'échange notée B88

(Becke88) [109]. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique. Les fonctionnelles de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [110], de Perdew et Wang (PW91) sont construites de cette manière. L'approximation GGA présente des améliorations significatives par rapport à la LDA surtout dans l'estimation de l'énergie totale, les énergies de liaisons, les énergies d'atomisation, et les barrières énergétiques. Par contre, en ce qui concerne le calcul des potentiels d'ionisation et des affinités électroniques, les résultats des deux fonctionnelles paraissent identiques.

Plus récemment, une nouvelle classe de fonctionnelles dépendants de la densité, de son gradient et aussi du laplacien, ont été développées. Elles ont été désignées sous le nom de Méta-GGA (M-GGA). Ces fonctionnelles ont présenté d'importants progrès par rapport à celles précédentes, dans la détermination de nombreuses propriétés telles que les énergies d'atomisation. Cependant, elles sont plus coûteuses en termes de calcul et l'optimisation des paramètres pour son élaboration est plus délicate. Parmi les fonctionnelles M-GGA, on peut citer : *B9524*, *KCIS25*, *TPSS26* et *V SXC27*.

2.2.5.3 Les fonctionnelles hybrides

L'introduction des fonctionnelles hybrides visent à corriger l'erreur de *self-interaction* (interaction électron-électron) et la mauvaise représentation des phénomènes de corrélation non locale des approximations « classiques » de la DFT (LDA et GGA), dans lesquelles elles ne sont pas prises en compte. La construction des fonctionnelles hybrides est basée sur deux considérations. La première est que l'énergie d'échange (E_X) est plus importante que celle de corrélation (E_C). La seconde est que si la DFT conduit à une surestimation de grandeurs et la méthode *HF* à une sous-estimation (par exemple les longueurs des liaisons), alors la fonctionnelle exacte d'échange doit contenir une partie de l'échange *HF*. Dans cet esprit, Becke a argumenté que la fonctionnelle exacte d'échange doit inclure une fraction de l'échange *HF*. Au départ, Becke a proposé une fonctionnelle hybride notée *HH* (*half and half*), dont l'échange consistait de 50% échange *HF* et 50% échange-corrélation DFT.

Peu de temps après avoir proposé la fonctionnelle hybride, Becke [111] a proposé une fonctionnelle hybride à 3 paramètres combinant la fonctionnelle de Becke (B) et celle de Perdew et Wang (PW91). Cette fonctionnelle hybride d'échange-corrélation a pour sigle B3PW91 et est exprimé de la manière suivante :

$$E_{XC}^{B3PW91} = E_X^{LSDA} + a_0 (E_X^{HF} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + E_C^{PW91} + a_C \Delta E_C^{PW91} \quad (2.43)$$

Dans cette expression, E_x^{LSDA} est l'énergie d'échange de la LSDA, E_x^{HF} l'énergie d'échange exacte de *Hartree*, ΔE_x^{B88} la correction de gradient pour l'échange à la LSDA proposée par Becke, E_C^{PW91} est l'énergie de corrélation de Perdew et Wang et ΔE_C^{PW91} la correction de gradient pour la corrélation de *Perdew et Wang*. Les valeurs des paramètres a_0 , a_x et a_c sont respectivement de 0,20, 0,72 et 0,81.

L'une des fonctionnelles hybrides les plus utilisées qui est directement dérivée de la fonctionnelle hybride B3PW91 est la fonctionnelle hybride, à trois paramètres de Becke (B) combinée avec la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP), dont le sigle est B3LYP [111]. La fonctionnelle à trois paramètres de Becke est définie par l'expression suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_x^{LSDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LSDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + E_C^{VWN} + a_c (E_C^{LYP} - E_C^{VWN}) \quad (2.44)$$

Le paramètre a_0 permet d'utiliser tout mélange d'échange local *Hartree-Fock* et LDA. De plus, la correction de gradient de Becke à l'échange LDA est également incluse, dans la proportion a_x . De même, la fonction de corrélation locale VWN est utilisée et peut éventuellement être corrigée par l'énergie de corrélation E_C^{LYP} dans la proportion a_c . Les valeurs des paramètres a_0 , a_x et a_c sont respectivement de 0,20, 0,72 et 0,81. *Becke* a utilisé la fonctionnelle de corrélation de *Perdew-Wang* dans son travail original plutôt que VWN et LYP. Le fait que les mêmes coefficients fonctionnent bien avec des fonctions différentes reflète la justification physique sous-jacente à l'utilisation d'un tel mélange d'échange de *Hartree-Fock* et de DFT, évoquée pour la première fois par Becke. Cette fonctionnelle contient 20% d'échange HF car $a_0=0.2$ qui est multiplié au terme E_x^{HF} qui est celui de l'échange HF pure, 80% d'échange LSDA et 100% de corrélation LSDA et des pourcentages différents d'échange et de corrélation des termes B88 (Beck 88), LYP (Lee Young Perdew) et PW91 (Perdew/Wang 91).

Divers systèmes ont été conçus pour traiter de tels cas. Gaussian 09 [169] offre les fonctionnalités suivantes, qui incluent des corrections à longue portée. Il s'agit notamment de :

- La fonctionnelle CAM-B3LYP (Coulomb-attenuating method)

Ici la fonctionnelle hybride B3LYP prend en compte le potentiel de la Méthode d'Atténuation de Coulomb donnée par l'équation (2.45) [112] pour un mélange des énergies d'échanges de *Becke* 1988 et de *Hartree-Fock* :

$$\frac{1}{\vec{r}-\vec{r}'} = \frac{1 - \left[\alpha + \beta \cdot \text{erf} \left(\mu \left(\vec{r} - \vec{r}' \right) \right) \right]}{\vec{r} - \vec{r}'} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf} \left(\mu \left(\vec{r} - \vec{r}' \right) \right)}{\vec{r} - \vec{r}'} \quad (2.45)$$

Avec μ décrivant la conversion de l'un à l'autre à travers cette équation (2.45). Ce potentiel est bien défini pour les valeurs suivantes : $\alpha = 0.19$, $\alpha + \beta = 0.65$ et $\mu = 0.33$ [112]; $\text{erf}(x)$ qui est la fonction d'erreur de Gauss est définie comme suit :

$$\text{erf} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad (2.46)$$

➤ La fonctionnelle wB97XD

La fonctionnelle wB97XD est la dernière fonctionnelle de Head-Gordon et *al.* [113], qui inclut les fonctions de dispersion. La première fonctionnelle de *Head-Gordon* est définie par :

$$E_{xc}^{\omega B97} = E_x^{LR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad (2.47)$$

La seconde par :

$$E_{xc}^{\omega B97X} = E_x^{LR-HF} + a_0 E_x^{SR-HF} + E_x^{SR-B97} + E_C^{B97} \quad (2.48)$$

Où LR et SR sont des opérateurs de longue portée respectivement de courte portée utilisée pour partitionner l'opérateur de Coulomb, ω est un coefficient qui prend respectivement les valeurs de 0.4 bohr^{-1} pour la fonctionnelle wB97 et 0.3 bohr^{-1} pour la fonctionnelle wB97X.

Le choix d'une fonctionnelle dépend de sa performance en précision pour le système et des propriétés étudiées, ainsi que du temps de calcul. De nombreuses fonctionnelles sont implémentées dans le logiciel Gaussian 09. Notamment les fonctionnelles hybrides comme B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP, WB97XD, LSDA, HCTH, etc.

2.2.6 Les fonctions, de base, de polarisation et de diffusion

2.2.6.1 Choix d'une base

Une fonction inconnue peut être écrite comme la combinaison linéaire de fonctions connues si et seulement si le jeu de fonctions connues utilisées constitue une base complète de l'espace dans lequel est définie cette fonction. Dans le cas des fonctions d'onde, une base complète comporte une infinité d'éléments. Une telle base est inutilisable pour calculer une fonction d'onde actuellement. Il faut nous restreindre à une base *finie*. Dans ce cas, l'information contenue dans les dimensions manquantes est inaccessible. Seules les composantes de la fonction d'onde selon

les fonctions de base sont accessibles. Plus la base choisie est petite, plus la représentation de la fonction d'onde est pauvre. Les fonctions de base choisies influencent également la qualité de la représentation. Plus une seule de ces fonctions est capable de décrire la fonction d'onde, plus la base est précise. Autrement dit, un choix judicieux permet de réduire le nombre de fonctions nécessaires pour atteindre une précision donnée.

2.2.6.2 Les fonctions de bases

Comme il l'a été dit, le choix de la base de fonctions représentant les orbitales atomiques est important car, il peut influencer tant la précision des résultats obtenus que les temps de calculs. Une base en chimie quantique est un ensemble de fonctions mathématiques utilisées afin de modéliser des orbitales moléculaires au sein d'un système dans l'espace. L'idée la plus simple pour constituer des bases minimales est de partir des seules orbitales connues sans approximation, les orbitales atomiques (OA) de l'hydrogène et des hydrogénoïdes, en se limitant aux orbitales occupées et aux orbitales vides de la couche de valence : $1s$ pour H, $1s, 2s, 2p$ pour C, N, etc. Slater proposa des fonctions similaires aux orbitales atomiques nommées orbital de type Slater (en anglais Slater type orbital, abrégé STO). En coordonnées sphériques, leur expression analytique est :

$$S_{nlm}^{STO}(r, \theta, \varphi) = NY_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.49)$$

N est le coefficient de normalisation, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sont les harmoniques sphériques décrivant la partie angulaire de la fonction, n, l et m sont les nombres quantiques et ζ l'exposant de Slater déterminant la taille de l'orbitale. Les fonctions de types Slater (STOs) présentent une forme analytique simple mais elles ne sont pas utilisées à grande échelle dans les programmes moléculaires *ab initio*. Cela est dû à la complexité du calcul d'intégrales moléculaires sur la base STO. De même dans ce type de fonction, l'exponentielle pose de grandes difficultés dans le calcul des intégrales lorsque plus de deux atomes sont présents. On la remplace donc généralement par une gaussienne. Les orbitales de type gaussienne ont la forme générale :

$$G(\alpha, x, y, z) = Nx^a y^b z^c e^{-\alpha r^2} \quad (2.50)$$

Dans cette équation, α est une constante déterminant la taille de la fonction, le paramètre $L=a+b+c$ permet de classer les fonctions de bases en différentes symétries et permet aussi de définir le type d'orbitale atomique :

- $L=0$: une fonction de symétrie sphérique → elle décrit bien les *orbitales de type s*.

- $L=1$: trois fonctions antisymétriques selon les trois axes → elles correspondent aux fonctions de symétrie p .
- $L=2$: ici on a six fonctions en tout, avec cinq fonctions de type d .

Les fonctions Gaussiennes sont largement utilisées dans les calculs ab-initio. Cela peut être justifié par le fait que le produit de deux gaussiennes centrées en deux points A et B est équivalent à une gaussienne centrée au point C. Cette propriété mathématique permet de faciliter considérablement le calcul d'intégrales moléculaires multicentriques.

Les bases gaussiennes ont par contre une assez mauvaise représentation des orbitales atomiques, car elles n'ont pas un comportement exact à l'origine (dérivée devant être nulle), ni aux grandes distances (décroissance trop rapide avec r). Pour compenser la représentation incomplète des orbitales atomiques des fonctions gaussiennes, on utilise donc des combinaisons linéaires de gaussiennes comme fonctions de base. Ces fonctions sont appelées « fonctions gaussiennes contractées ». Il faut en général utiliser trois fonctions gaussiennes pour que l'ajustement des parties radiales soit satisfaisant. Les orbitales gaussiennes contractées sont sous la forme :

$$G^{CGTO} = \sum_{\lambda=1}^k d_{\lambda} g_{\lambda}^{PGTO} \quad (2.51)$$

d_k Étant le coefficient de contraction de la gaussienne primitive g_k

Il existe bon nombre de bases de gaussiennes possibles. Les plus communément utilisées sont celles qui ont été développées par Pople et collaborateurs [114]. La plus simple des bases gaussiennes est la base **STO-3G**, aussi appelée « base minimale ». Le sigle « 3G » signifie que les orbitales de type Slater (STO) sont représentées par trois fonctions gaussiennes. Par exemple la base **3-21G** est une *Split Valence Double Zeta (SV-DZ)*, où chaque orbitale atomique des couches internes est décrite par une contraction de 3 gaussiennes primitives. Ces bases sont caractérisées par les symboles suivants :

- $n - ijG$ Pour les bases *DZ* (double zêta), celles-ci sont obtenues en doublant le nombre de fonctions de bases.
- $n - ijkG$ Pour les bases *TZ* (triple zêta), obtenues en triplant le nombre de fonctions de bases.

Ici, n représente le nombre de gaussiennes de la couche interne (orbitale de cœur). i , j et k représentent le nombre de gaussiennes pour les orbitales de valence (externes). De la même façon, il existe les bases simple et quadruple zêta. Le niveau suivant développé par Pople

comprend les bases split-valence telles que 3-21G, 4-31G et 6-31G, où le premier chiffre représente le nombre de gaussiennes utilisées pour représenter les orbitales de cœur. Les orbitales de valence y sont représentées par deux fonctions qui sont composées du nombre de gaussiennes indiqué dans la seconde partie de la dénomination de la base. Ainsi, la base 6-31G du carbone, par exemple, utilisera six gaussiennes pour représenter l'orbitale $1s$, trois gaussiennes pour l'orbitale $2s$ et 1 gaussienne pour représenter les orbitales $2p$. Pour la base 6-311G qui est encore plus étendue (encore appelé une *Split Valence-Triple Zeta (SV-TZ)*), chaque orbitale atomique de cœur est constitué de 6 gaussiennes et les orbitales de valence sont représentées par 5 gaussiennes réparties en 3 groupes : le premier groupe étant constitué de trois gaussiennes internes et les deux autres étant constitués chacun d'une seule gaussienne. Pour cette base, les orbitales de la split couche de valence sont exprimées par des contractions de 3, 1 et 1 primitives respectivement.

Une autre famille de bases de bonne qualité est celle de Dunning. Elles sont codées sous la forme, cc-PVDZ, cc-PVTZ, cc-PVQZ, cc-PV5Z, cc-PV6Z :

- cc signifie *correlation consistent* ;
- PV pour *Polarisation Valence* ;
- XZ, pour Double, Triple, Quadruple ... Zêta.

Les bases DZ et TZ sont usuellement utilisées sur des systèmes de l'ordre de 10 à 20 atomes. A titre indicatif, la base cc-PVTZ de l'oxygène comporte 30 orbitales dont 2 ensembles d et 1 ensemble f de polarisation.

2.2.6.3 Les fonctions de polarisation et de diffusion

Pour une description plus précise de la liaison entre atomes, on peut rajouter les fonctions de polarisation car, la présence d'autres atomes déforme l'environnement des électrons et supprime sa symétrie sphérique. L'ajout d'une fonction de polarisation unique (indiquée par * dans l'ancienne dénomination et par d ou f dans la désignation plus récente) à 6-311G par exemple, (c'est-à-dire 6-311G* ou 6-311G(d)), donnera une fonction d pour les atomes de première et deuxième rangées et une fonction f pour les atomes de première rangée de transition, car les fonctions d sont déjà présentes pour les électrons de valence dans ce dernier cas. L'ajout d'un deuxième astérisque (**) signale une polarisation supplémentaire de type p pour l'hydrogène (6-311G** ou 6-311G(d, p)). Les fonctions de polarisation ajoutent de la flexibilité dans l'ensemble de base, permettant ainsi aux orbitales moléculaires d'être plus asymétriques par rapport au noyau. De même la base 6-31G* ou 6-31G(d) signifie ainsi qu'un jeu de fonctions d a été ajouté à tous les

atomes (sauf H) dans la molécule, alors que 6-31G** ou 6-31G (p, d) signifie qu'un jeu de fonctions p a été ajouté aux hydrogènes et que des fonctions d ont été ajoutées aux autres atomes.

Les bases de *Pople et ses collaborateurs* peuvent également être modifiées en laissant l'électron se déplacer loin du noyau, créant ainsi les orbitales diffuses. Cette modification est recommandée pour les anions ou les composés riches en électrons. Ainsi, l'ajout d'une fonction de diffusion (+) à la base de *Pople*, rajoute les fonctions de diffusion s et p aux atomes autres que l'hydrogène et l'ajout de (++) rajoute les fonctions p aux atomes d'hydrogène.

2.2.7 Le cycle auto-cohérent

Afin de définir le plus précisément possible l'énergie d'échange corrélation E_{xc} , un calcul de type itératif, appelé cycle auto-cohérent (*Self-Consistent Field, SCF*) est utilisé, (voir le schéma de la [Figure 2.2](#)). Il permet de résoudre les équations mono-électroniques du modèle de *Kohn-Sham*. Ce cycle se présente comme suit :

Tout d'abord, une densité électronique initiale, celle de la structure dont l'énergie totale est à déterminer, est considérée. L'énergie potentielle correspondante est générée. Cette énergie potentielle est sommée avec le terme d'échange - corrélation pour donner un potentiel effectif. Ce potentiel et la densité électronique sont alors utilisés pour la résolution des équations de *Kohn-Sham* permettant d'accéder à l'énergie et à la fonction d'onde du système considéré. Une nouvelle densité électronique est générée via cette nouvelle fonction d'onde puis, remplace la densité électronique initiale jusqu'à l'obtention d'une densité auto-cohérente et ainsi de suite. Plus on s'approche de la solution, plus l'énergie diminue, l'énergie « exacte » du système étant par définition la plus basse. La différence d'énergie entre deux cycles itératifs $i+1$ et i constitue le critère de convergence $\Delta E = E_{i+1} - E_i$, c'est-à-dire l'écart énergétique maximal autorisé entre deux itérations. Une fois celui-ci atteint, l'énergie obtenue est considérée comme étant l'énergie de *Kohn - Sham* utilisée par la suite pour calculer l'énergie totale du système à l'état fondamental.

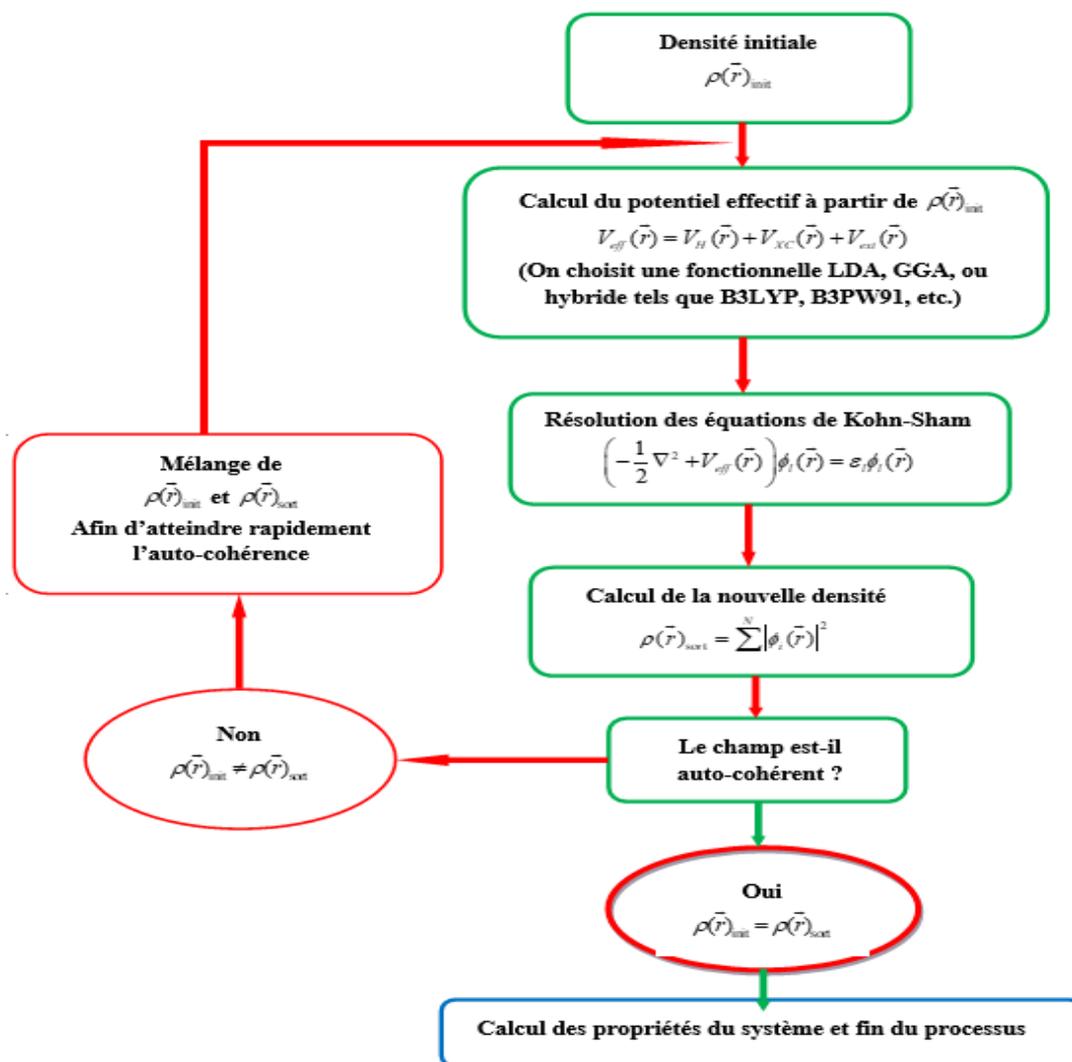


Figure 2. 2 : Schéma général de la procédure auto-cohérente du calcul de la densité électronique de l'état fondamental.

2.2.8 Principaux avantages de la mécanique quantique

Par rapport aux autres techniques de modélisation moléculaire, la mécanique quantique ne fait appel qu'à un nombre minimal d'approximations et considère de manière explicite les électrons de la molécule étudiée. Ceci permet le calcul de propriétés importantes telles que les charges atomiques, le potentiel électrostatique moléculaire et l'énergie des orbitales HOMO-LUMO. Son principal inconvénient est d'être particulièrement coûteux du point de vue du temps de calcul. Malgré ce problème, le traitement d'un système par la mécanique quantique reste la méthode de référence pour le calcul des propriétés moléculaires, comme le rappelle cette citation de Burkert et Allinger : « For calculating molecular properties, quantum chemistry seems to be the obvious tool to use. Calculations that do not use the Schrödinger equation are acceptable only to the extent that they reproduce the results of high-level quantum mechanical calculations » [115].

La chimie quantique tient compte de la structure électronique d'un système et repose sur l'équation de Schrödinger. Les méthodes de modélisation basées sur la mécanique quantique visent à décrire le système étudié par une fonction d'onde qui peut théoriquement être déterminée par résolution de l'équation de Schrödinger.

2.3 Méthodologie de détermination des propriétés thermodynamiques

Le code Gaussian implémente les équations qui calculent les propriétés thermodynamiques qui sont reportées dans la littérature [116]. Le point de départ est la détermination des contributions de la fonction de partition totale $Q(V, T)$ du système moléculaire. La fonction de partition totale peut être utilisée pour déterminer l'entropie en utilisant la relation :

$$S = Nk_B + Nk_B \ln \left(\frac{Q(V, T)}{N} \right) + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V, \quad (2.52)$$

où N est le nombre de moles et k_B est la constante de Boltzmann.

Dans le code Gaussian, les valeurs molaires sont données. Le membre de droite de l'équation (2.52) est divisé par $n = N/N_A$ où N_A est le nombre d'Avogadro. En remplaçant $N_A k_B$ par R (constant des gaz parfait) et en considérant $N = 1$, on obtient

$$S = R \left(\ln(Q_{trans} Q_{elec} Q_{rot} Q_{vib} e) + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right). \quad (2.53)$$

L'énergie thermique interne E peut être également obtenue de la fonction de partition comme suit :

$$E = Nk_B \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (2.54)$$

La dérivée de cette énergie permet d'obtenir la capacité calorifique à volume constante donnée par :

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2.55)$$

Ces trois équations sont utilisées pour calculer les différentes contributions translationnelles, électroniques, rotationnelles et vibrationnelles de certaines propriétés thermodynamiques.

2.3.1 Contributions translationnelles

La fonction de partition translationnelle est donnée par

$$Q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V. \quad (2.56)$$

Pour un gaz idéal $PV = NRT = \left(\frac{n}{N_A} \right) N_A k_B T$ et $V = \frac{k_B T}{P} = \frac{RT}{P}$

Ainsi, la contribution translationnelle qui est implémentée dans le programme Gaussian correspond à :

$$Q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P}. \quad (2.57)$$

La fonction de partition translationnelle est utilisée pour calculer l'entropie translationnelle suivant l'équation :

$$\begin{aligned} S_{trans} &= R \left(\ln(Q_t e) + T \left(\frac{3}{2T} \right) \right) \\ &= R \left(\ln Q_t + 1 + \frac{3}{2} \right) = R \left(\ln Q_t + \frac{5}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

La contribution de l'énergie thermique due à la translation est :

$$\begin{aligned} E_{trans} &= N_A k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{3}{2} RT \end{aligned} \quad (2.59)$$

Enfin la capacité calorifique à volume constant due à la translation est :

$$\begin{aligned} C_{V,trans} &= \left(\frac{\partial E_{trans}}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{3}{2} R \end{aligned} \quad (2.60)$$

2.3.2 Contributions électroniques

La fonction de partition électronique usuelle est donnée par

$$Q_{elec} = \omega_0 e^{-\epsilon_0/k_B T} + \omega_1 e^{-\epsilon_1/k_B T} + \omega_2 e^{-\epsilon_2/k_B T} + \dots \quad (2.61)$$

Où ϵ_n est l'énergie du n^{ième} niveau d'énergie et ω_n sa dégénérescence.

Gaussian suppose que la première énergie d'excitation électronique est beaucoup plus grande que $k_B T$. Par conséquent, le premier état excité et les états excités supérieurs sont supposés inaccessibles à toute température. De plus, l'énergie de l'état fondamental est considérée égale à zéro. Ces hypothèses simplifient la fonction de partition électronique, laquelle est réduite à l'expression :

$$Q_{elec} = \omega_0, \quad (2.62)$$

Qui est simplement la multiplicité de spin électronique de la molécule. L'entropie due au mouvement électronique est :

$$S_{elec} = R(\ln Q_{elec}). \quad (2.63)$$

Comme il n'y a pas de terme dépendant de la température dans la fonction de partition électronique, l'énergie thermique interne due au mouvement électronique est nulle.

2.3.3 Contributions rotationnelles

Dans le cas général d'une molécule polyatomique non linéaire, la fonction de partition due au mouvement de rotation est la suivante :

$$Q_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left(\frac{T^3}{(\theta_a \theta_b \theta_c)} \right)^{1/2} \quad (2.64)$$

Où $\theta_r = h^2 / 8\pi^2 I_x k_B$ est la température caractéristique de la rotation (θ_a , θ_b ou θ_c dans le plan a , b ou c) ; I_x est le moment d'inertie ; σ_r est le nombre de symétrie de la rotation.

L'entropie due au mouvement de rotation est

$$S_{rot} = R \left(\ln Q_{rot} + T \left(\frac{\partial \ln Q_{rot}}{\partial T} \right)_V \right) = R \left(\ln Q_{rot} + \frac{3}{2} \right) \quad (2.65)$$

La contribution à l'énergie thermique interne est

$$E_{rot} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_r}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} RT \quad (2.66)$$

Et la contribution à la capacité calorifique à volume constant est :

$$C_{V,rot} = \left(\frac{\partial E_{rot}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (2.67)$$

Ainsi, la contribution moyenne à l'énergie thermique interne de chaque degré de liberté rotationnel est $RT/2$, tandis que celle de $C_{V,rot}$ est $R/2$. Pour les molécules polyatomiques linéaires, la fonction de partition due au mouvement de rotation est :

$$Q_{rot} = \frac{T}{\sigma_r \theta_r} \quad (2.68)$$

Où $\theta_r = h^2/8\pi^2 I k_B$ est la température caractéristique de la rotation ; I_x est le moment d'inertie ; σ_r est le nombre de symétrie de la rotation. La contribution à l'énergie thermique interne est

$$E_{rot} = RT \quad (2.69)$$

Et la contribution à la capacité calorifique à volume constant est :

$$C_{V,rot} = R \quad (2.70)$$

2.3.4 Contributions vibrationnelles

Dans ce cas, les contributions à la fonction de partition sont composées d'un produit des contributions de chaque mode vibratoire i . Chaque mode a une température vibratoire caractéristique $\theta_{v,i} = h\nu_i/k_B$. La contribution à la fonction de partition d'un mode de vibration donné utilisé par le programme Gaussian pour déterminer les contributions vibrationnelles des quantités thermodynamiques est la suivante :

$$Q_{vib,i} = \frac{e^{-\theta_{v,i}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,i}/T}} \quad (2.71)$$

La fonction de partition vibrationnelle globale est

$$Q_{vib} = \prod_i \frac{e^{-\theta_{v,i}/2T}}{1 - e^{-\theta_{v,i}/T}} \approx \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\theta_{v,i}/T}} \quad (2.72)$$

La contribution d'entropie totale de la fonction de partition vibrationnelle est la suivante :

$$S_{vib} = R \left(\ln(Q_{vib}) + T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \right) = R \sum_i \left(\frac{\theta_{v,i}/T}{e^{\theta_{v,i}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{v,i}/T}) \right) \quad (2.73)$$

La contribution à l'énergie thermique interne résultant des vibrations moléculaires est

$$E_{vib} = R \sum_i \theta_{v,i} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_{v,i}/T} - 1} \right) \approx R \sum_i \frac{\theta_{v,i}}{e^{\theta_{v,i}/T} - 1} \quad (2.74)$$

Et la contribution de la capacité calorifique à volume constant est la suivante :

$$C_{V,vib} = R \sum_i \frac{(\theta_{v,i}/T)^2 e^{\theta_{v,i}/T}}{(e^{\theta_{v,i}/T} - 1)^2} \quad (2.75)$$

Finalement, l'entropie totale du système moléculaire est :

$$S_{tot} = S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} + S_{elec} \quad (2.76)$$

Et l'énergie thermique interne totale est :

$$E_{tot} = E_{trans} + E_{rot} + E_{vib} \quad (2.77)$$

L'enthalpie totale H_{tot} et l'énergie libre de Gibbs totale G_{tot} sont déterminées par les relations :

$$H_{tot} = \mathcal{E}_0 + H_m^0 \quad (2.78)$$

Et

$$G_{tot} = \mathcal{E}_0 + G_m^0 \quad (2.79)$$

Où \mathcal{E}_0 est l'énergie électronique totale du système moléculaire, $H_m^0 = E_{tot} + k_B T$ est l'enthalpie standard (correction thermique de l'enthalpie) et $G_m^0 = H_m^0 - TS_{tot}$ est l'énergie libre de Gibbs standard (correction thermique de l'énergie libre de Gibbs).

2.4 Analyses de population

La charge globale d'une molécule peut être fractionnée en diverses charges partielles reliées aux atomes et rendant compte de leurs électronégativités relatives. La charge atomique partielle n'est pas une grandeur observable, ce concept est très utile pour le chimiste dans la mesure où il permet d'élucider une vaste gamme de problèmes chimiques. D'un point de vue fondamental, la connaissance des charges atomiques va dans le sens d'une meilleure compréhension de la nature de la liaison chimique (évaluation du caractère iono/covalent). De manière plus pratique, elle

permet l'interprétation, la rationalisation des mécanismes réactionnels en chimie organique et inorganique.

Si la notion de charge atomique est très utile, elle est cependant délicate à définir, car non observable et impliquant toujours une partition plus ou moins arbitraire des électrons entre les atomes. Il n'existe donc pas de méthode universelle pour mesurer la distribution des électrons sur une molécule. Ainsi, de multiples approches ont été proposées par les chimistes théoriciens et il est parfois difficile de choisir la plus adaptée. Des études comparatives sont nombreuses [117, 118] et régulièrement actualisées, mais la série de molécules considérées reste trop restreinte pour dégager des tendances générales ; il est de plus délicat de comparer deux méthodes qui ne sont pas de la même « famille ». Si le critère qualité sur temps de calcul est déterminant, de nombreux cas « contre-indications » sont spécifiques à chaque méthode, rendant le choix délicat. La question de savoir quelle est la meilleure méthode de détermination des charges atomiques est donc assez « naïve » et n'admet pas une réponse unique. 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), les charges dérivées des potentielles (CHELPG, CHELP, MK) et les charges qui sont basées sur une séparation d'une grandeur physique observable dérivant des fonctions d'onde, comme la densité électronique. Cette partie a pour objectif de présenter de manière claire et concise, les fondements de principales méthodes et de souligner leurs forces et leurs faiblesses respectives. Pour appuyer cette discussion, nous nous référons à la liste des critères proposées par Wiberg et Rablen [117] d'une part, et par Cioslowski [119] d'autre part, pour établir la validité et mesurer la qualité d'une méthode d'analyse de population :

- Les charges atomiques doivent respecter l'invariance par rotation, par translation et la symétrie moléculaire. De plus, leur somme doit correspondre à la charge totale de la molécule.
- L'évolution des charges atomiques en fonction de la base utilisée pour le calcul est un point crucial : d'une part, la dépendance des charges atomiques doit être limitée (à partir d'une base de qualité raisonnable comme 6-31G**) et d'autre part, elles doivent tendre vers une limite bien définie lorsque la base devient complète.
- Leur calcul doit être possible à partir de fonctions d'onde SCF ou corrélées, c'est-à-dire les charges doivent être peu dépendantes de la corrélation électronique. La définition de charge atomique proposée pour les états fondamentaux doit d'ailleurs être également valable pour les états excités.

- Les charges doivent avoir une double signification : une signification physique intrinsèque d'une part, en reproduisant le moment dipolaire et le potentiel électrostatique de la molécule, et une signification chimique (comparative) d'autre part c'est-à-dire les charges atomiques doivent rester relativement proches pour des composés d'une même famille (alcanes par exemple) et elles doivent par exemple rendre compte de l'évolution de l'électronégativité d'un substituant.

Cioslowski ajoute un dernier critère qui n'en est pas véritablement un, mais est important d'un point de vue pratique : il est en effet souhaitable que la détermination des charges ne reste pas raisonnablement coûteuse en temps de calcul. Cependant, compte tenu des moyens de calculs computationnels croissants, ce critère est moins contraignant jusqu'à la parution de son article en 1989.

2.4.1 Méthode de Mulliken

La première méthode proposée pour évaluer les charges atomiques est l'approche de Mulliken [120] ; c'est la plus simple et elle reste très fréquemment utilisée. 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 [121]. 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 :

$$D_{ij} = 2 \sum_k C_{ik} C_{jk}^* \quad (2.80)$$

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. Pour un système fermé compact dans lequel chaque orbitale moléculaire est doublement occupée, la matrice de population des charges de Mulliken peut être obtenue par une simple multiplication de la matrice de densité D_{ij} et de la matrice de recouvrement des fonctions de bases notée S_{ij} .

$$P_{ij} = D_{ij} S_{ij} \quad (2.81)$$

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\nu = 2 \sum_{i=1}^{N/2} \int |\varphi_i(\vec{r})|^2 d\nu = \text{Tr}(P_{ij}) \quad (2.82)$$

$$\rho(\vec{r}) = 2 \left[|\varphi_1(\vec{r})|^2 + |\varphi_2(\vec{r})|^2 + \dots + \left| \varphi_{\frac{N}{2}}(\vec{r}) \right|^2 \right] \quad (2.83)$$

$$q_A = Z_A - \text{Tr}(P_{ij}) \quad (2.84)$$

Où N est le nombre total d'électrons, $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique, Z_A est la charge nucléaire de l'atome A et q_A est la charge de *Mulliken* de l'atome A . L'analyse de population de *Mulliken* vise tout d'abord à répartir les N électrons sur toutes les fonctions de base, les rendant ainsi dépendante. Le changement de la fonction de base pourrait donc entraîner une grande différence de charge sur un même atome [122].

2.4.2 Méthode CHELPG

La méthode CHELPG dont le sigle en anglais signifie « Charges from Electrostatic Potentials using a Grid-based method », est un système de calcul de charge atomique développé par *Breneman et Wiberg* en 1990 [123], dans lequel les charges atomiques sont ajustées pour reproduire le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) en un certain nombre de points autour de la molécule. Cette méthode utilise un ensemble de points équidistants : les dimensions du cube d'échantillonnage sont choisies de manière à ce que la molécule soit située au centre du cube, avec un espace de 2.8 Å sur tous les côtés. Les points d'échantillonnage sont espacés de 0.3 Å dans le cube.

2.4.3 Les méthodes basées sur le potentiel électrostatique

Le principe général de cette méthode, qui date du milieu des années 1980, consiste à ajuster les charges atomiques de manière à reproduire le plus fidèlement possible, le potentiel électrostatique moléculaire (MEP pour molecular potential ou ESP pour electrostatic surface potential) préalablement calculé. La seule contrainte imposée est que la somme des charges atomiques corresponde à la charge globale de la molécule. Le potentiel électrostatique moléculaire est également une méthode qui fournit des informations sur le comportement d'une molécule lorsqu'elle est introduite dans un système électrophile ou nucléophile et permet de localiser la région dans laquelle elle peut avoir des interactions intermoléculaires et des liaisons covalentes avec d'autres systèmes moléculaires. Ainsi, Le potentiel électrostatique moléculaire aide à localiser les différentes régions et sites d'une molécule liée aux réactivités électrophiles ou nucléophiles. Un bon moyen d'illustrer les sites électrophiles et nucléophiles d'une molécule est de cartographier les densités électroniques totales. Les densités électroniques totales sont

cartographiées avec le potentiel électrostatique moléculaire. Mathématiquement, le potentiel électrostatique moléculaire $V(r)$ créé en un point quelconque $r(x, y, z)$ au voisinage d'une molécule par ses électrons et ses noyaux est déterminé à l'aide de l'équation (2.85) :

$$V(r) = \sum_A \frac{z_A}{|R_A - r|} - \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} dr', \quad (2.85)$$

où z_A est la charge du noyau A situé en R_A et $\rho(r')$ est la fonction de densité électronique de la molécule.

2.5 Méthode de calcul de l'énergie d'excitation

Comme pour la détermination de l'énergie de l'état fondamental qui utilise l'équation de Schrödinger indépendante du temps, l'énergie d'excitation est obtenue en utilisant l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Plusieurs méthodes peuvent de nos jours être utilisées pour calculer les énergies d'excitation électroniques. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer les méthodes TD-DFT (Time-Dependent Density Functional Theory) et TD-HF (Time Dependent Hartree Fock) qui sont celles utilisées dans nos travaux.

2.5.1 TD-HF

Les équations de Hartree-Fock indépendantes du temps sont une approximation de l'équation de Schrödinger dépendante (TD-HF) du temps [124]. Elles ont été écrites pour la première fois par *Dirac* avec l'hypothèse que le système peut être décrit par un seul déterminant de *Slater* composé de fonctions d'onde à particule unique dépendantes du temps. De nos jours, les équations de Hartree-Fock dépendantes du temps se réfèrent à celles obtenues dans la théorie de perturbation dépendante du temps du premier ordre à partir de l'équation de *Dirac*, c'est-à-dire la réponse linéaire.

2.5.2 TD-DFT

L'approche TD - DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps) est la méthode la plus répandue pour le calcul de l'énergie d'excitation des grandes et moyennes molécules. Cette approche fonctionne très bien pour de nombreux systèmes et est nécessaire pour les études concernant les configurations excitées (énergie d'excitation, polarisabilité et propriétés optiques).

2.6 Les fréquences de vibration

Les fréquences de vibration sont généralement bien reproduites en DFT, tout particulièrement pour les complexes organométalliques et les composés organiques. Une revue de Wong, montre que les calculs DFT sont de meilleure qualité que les calculs HF ou post-HF [125]. Une statistique réalisée sur 122 systèmes moléculaires établit que les déviations moyennes à l'expérience sont de 64 cm^{-1} pour les résultats post-HF (MP2), mais seulement de 34 à 38 cm^{-1} pour les calculs DFT de type local. En termes de pourcentage, les fonctionnelles locales commettent une erreur de l'ordre de 2% qui est ramenée à 1% par l'utilisation de corrections de gradient. L'erreur HF est généralement supérieure à 10%.

2.7 Présentation des logiciels utilisés

2.7.1 La visualisation des molécules

La visualisation tridimensionnelle des molécules sur un écran d'ordinateur ou infographie moléculaire permet de représenter l'image dans l'espace d'un modèle moléculaire. Pour cela, chaque atome constituant la molécule est identifié par ses coordonnées spatiales. Ces dernières sont obtenues par cristallographie, par analyse RMN, ou par modélisation moléculaire. La modélisation moléculaire constitue aujourd'hui un outil pédagogique utilisé dès l'enseignement du premier cycle universitaire chez les chimistes, les biologistes et dans beaucoup d'autres domaines. Elle permet d'obtenir différents modes de représentation des molécules et d'identifier certaines de leurs caractéristiques. Il est possible d'élaborer des images fixes, des animations vidéo, des scripts avec menus intégrés, etc. Depuis maintenant près de deux siècles, les chimistes à la suite des cristallographes, ont rivalisé d'imagination afin de représenter les molécules et les cristaux pour les besoins de l'enseignement et de la recherche.

2.7.2 GaussView 05

GaussView 05 est l'interface graphique la plus avancée et puissante disponible pour Gaussian 09. Avec GaussView, vous pouvez importer ou construire les structures moléculaires qui vous intéressent, mettre en place, lancer, surveiller et contrôler les calculs de Gaussian 09, récupérer et afficher les résultats, le tout sans jamais quitter l'application. GaussView 05 comprend de nombreuses nouvelles fonctionnalités conçues pour rendre le travail avec les grands systèmes d'intérêt chimique pratique et simple. Il fournit également un soutien complet pour toutes les

nouvelles méthodes et fonctions de modélisation de Gaussian 09. Il offre trois avantages principaux 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 tels 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.

2.7.3 Gaussian 09

De nombreux chimistes, biochimistes ou physiciens de sciences des matériaux, et bien d'autres, ont opté pour Gaussian 09 la dernière version disponible de ce programme mondialement reconnu pour ses capacités de premier plan pour la modélisation électronique de structure chimique. Disponible pour la majorité des systèmes d'exploitation du marché (Windows, Macintosh, Linux...), Gaussian 09 vous permet de repousser les limites sans autres frontières que vos ressources informatiques. Basé sur les lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian 09, généralement considéré comme le meilleur logiciel de chimie numérique, permet de pronostiquer des énergies, les structures moléculaires et les fréquences de vibration de systèmes moléculaires complexes, et d'anticiper leurs autres propriétés chimiques.

Avant toute détermination des propriétés d'un système moléculaire, il est important de commencer par trouver la forme optimale la plus simple du système qui donne l'énergie minimale 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). 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).

2.8 Détail des calculs

Les structures moléculaires et géométriques des molécules, de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$), de pentacène dopées ($C_{22}H_7Cl_7$), de tetracène dopées ($C_{18}H_6Cl_6$) et de fulminène (C_26H_{16}) ont été complètement optimisées en utilisant les méthodes ab-initio Hartree-Fock et DFT telles qu'implémentées dans le code de simulation numérique Gaussian O9W, et le programme de visualisation moléculaire GaussView 0.5. Aucune contrainte de symétrie n'a été utilisée au cours de cette optimisation. Pendant les calculs de fréquence, aucune fréquence imaginaire n'a été observée, ce qui indique le succès de l'optimisation de la géométrie réelle et indique également que la structure de la molécule correspond au moins à un minimum local sur la surface d'énergie potentielle. En ce qui concerne la molécule de pentacène et de tetracène dopées, nous avons utilisé comme fonctionnelles DFT (B3LYP, BPBE et WB97XD). Pour l'optimisation et le calcul des différentes propriétés de ces dernières molécules, nous avons utilisé comme ensemble de base, la cc-PVDZ. En ce qui concerne la molécule de fulminène, nous avons utilisé comme fonctionnelle DFT (B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP) et la base 6-311 + G (d, p) pour déterminer les différentes propriétés de cette molécule. Pour la molécule de fulminène, nous avons fait une étude particulière sur le calcul du déplacement chimique 1H et ^{13}C et cette étude a été comparée à celle obtenue expérimentalement.

Les développements théoriques basés sur la résolution des systèmes à plusieurs corps ont permis de faire de la physique quantique appliquée à la chimie, un outil indispensable associé à la chimie expérimentale. La résolution de tels systèmes étant assez complexe, cela a progressivement conduit à la mise sur pied des méthodes et logiciels de calculs numériques de plus en plus performants. Dans ce chapitre, nous avons constaté qu'au cours des années de développement de

la chimie quantique, deux méthodes permettant la résolution des systèmes à plusieurs corps se sont dégagées notamment : les méthodes dite ab initio qui abordent les problèmes en décrivant les systèmes par la fonction d'onde et l'autre DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) qui est de nos jours la plus utilisée dans de nombreux logiciels de calcul numérique et de simulation, elle aborde le problème par le biais de la densité électronique. Cette dernière est basée sur la résolution des équations de Kohn – Sham. Ces deux méthodes ont été décrites dans ce chapitre, ainsi que les quelques fonctionnelles et bases car, elles sont implémentées dans le code de simulation numérique Gaussian 09W, que nous avons utilisé tout au long de cette thèse. Ce code Gaussian 09W ainsi que GaussView 05, ont été présentés dans la dernière partie de ce chapitre. La partie suivante nous permettra de présenter les résultats obtenus en utilisant ces méthodes.

3 CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de simulation des propriétés électroniques, thermodynamiques et optiques de certains oligoacènes à savoir, le pentacène et le tetracène dopés avec l'atome de chlore ($C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$), et des chromophores organiques tels que le fulminène ($C_{26}H_{16}$) et le circumanthracène dopé avec l'atome de fluor ($C_{40}F_{16}$ et $C_{40}H_{10}F_6$). Pour y parvenir, nous avons subdivisé ce chapitre en trois parties. Dans la première partie, nous avons présenté les résultats de calcul de structure électronique, des propriétés thermodynamiques, optiques non linéaires, optoélectroniques, optiques et une étude vibrationnelle des molécules de pentacène et tetracène dopées avec les atomes de chlore (Cl). Dans la deuxième partie, nous avons effectué une analyse spectroscopique (IR, Raman, UV-vis et RMN), une étude théorique des propriétés électroniques, thermodynamiques, optiques et optoélectroniques de la molécule de fulminène. Et enfin, dans la troisième partie, nous avons réalisé une étude computationnelle ab-initio et par la théorie de la fonction de la densité (DFT) de l'effet du fluor sur les propriétés électroniques, optiques, thermodynamiques, de transport de trous et d'électrons de la molécule de circumanthracène ($C_{40}H_{16}$).

3.1 Etude ab-initio et DFT de la structure électronique des molécules de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$), de pentacène et de tetracène dopées ($C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$)

3.1.1 Etude des propriétés structurales

3.1.1.1 Structures optimisées des molécules de $C_{22}H_{14}$, $C_{18}H_{12}$, $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$

La géométrie d'une molécule ou d'un solide permet de calculer de nombreuses propriétés physiques et chimiques de ce matériau. Les *Figures 3.1, 3.2, 3.3 et 3.4* ci-dessous nous présentent les formes les plus stables de la molécule de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$), de pentacène dopée ($C_{22}H_7Cl_7$) et de tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$), obtenues en utilisant la fonctionnelle B3LYP respectivement avec la base cc-pVDZ. Sur ces figures, les atomes de carbone sont en gris foncé, les atomes d'hydrogène sont en gris clair et les atomes de chlore sont en vert. Ces figures ont été obtenues uniquement avec la fonctionnelle B3LYP, parce que nous avons obtenue

l'énergie minimale la plus faible possible avec cette dernière. L'énergie totale obtenue est de : -22894.435 , -23043.972 , -23032.479 , et -23035.949 eV respectivement, pour la molécule de $C_{22}H_{14}$; de -18740.222 , -18863.129 , -18853.645 , et -18856.568 eV pour la molécule de $C_{18}H_{12}$; de -110308.079 , -110591.218 , -110569.266 , et -110580.504 eV pour la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ et de -93666.739 , -93903.747 , -93885.287 , et -93894.852 eV pour la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$ respectivement en utilisant les méthodes RHF/cc-PVDZ, B3LYP/cc-PVDZ, BPBE/cc-PVDZ et WB97XD/cc-PVDZ. Les charges atomiques de Mulliken ont également été représentées sur ces différentes figures.

De façon générale, l'énergie totale de la molécule dopée avec l'atome de chlore diminue considérablement par rapport à celle de la molécule non dopée. Ceci est dû au fait que l'atome de chlore est un halogène très électronégatif, par conséquent possède une électronégativité très élevée. Ainsi, nous pouvons dire que le dopage améliore la stabilité de nos molécules. Cette stabilité est d'autant plus confirmée car, les fréquences obtenues sont toutes positives. De plus, nous savons également qu'une molécule est stable lorsqu'elle donne la plus petite valeur de l'énergie totale. Ainsi, nous pouvons dire que quelques soient les fonctionnelles utilisées et peu importe le type de dopage, les molécules sont plus stables avec la fonctionnelle B3LYP car avec cette fonctionnelle, nous avons obtenu des énergies totales très faibles, comparées aux autres méthodes.

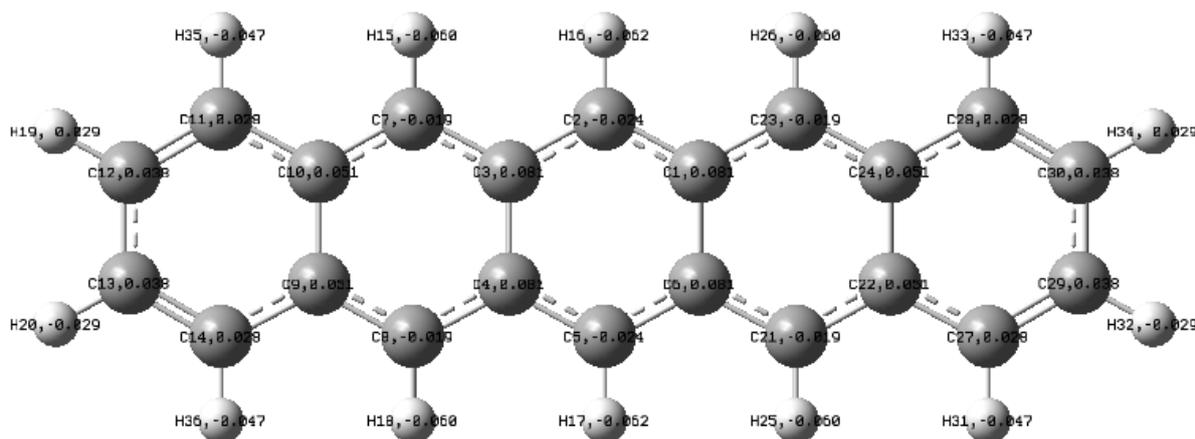


Figure 3. 1 : Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de $C_{22}H_{14}$.

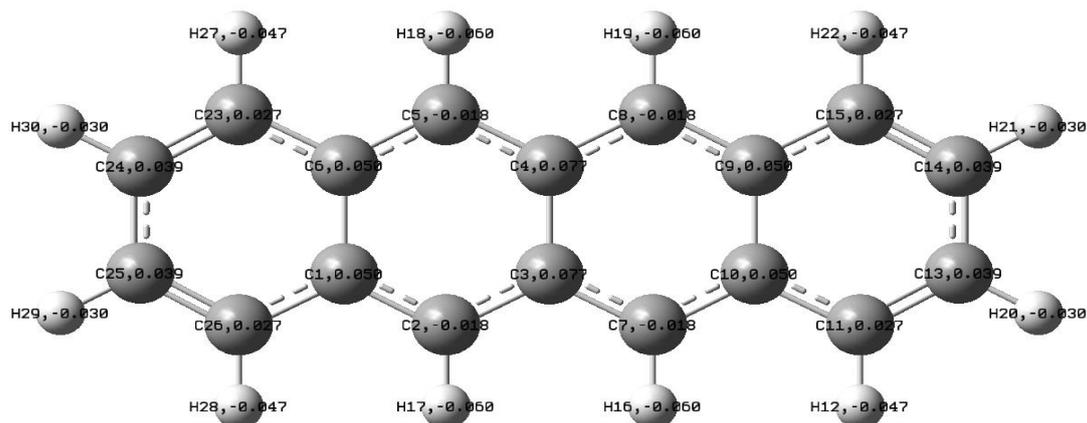


Figure 3. 2 : Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de $C_{18}H_{12}$.

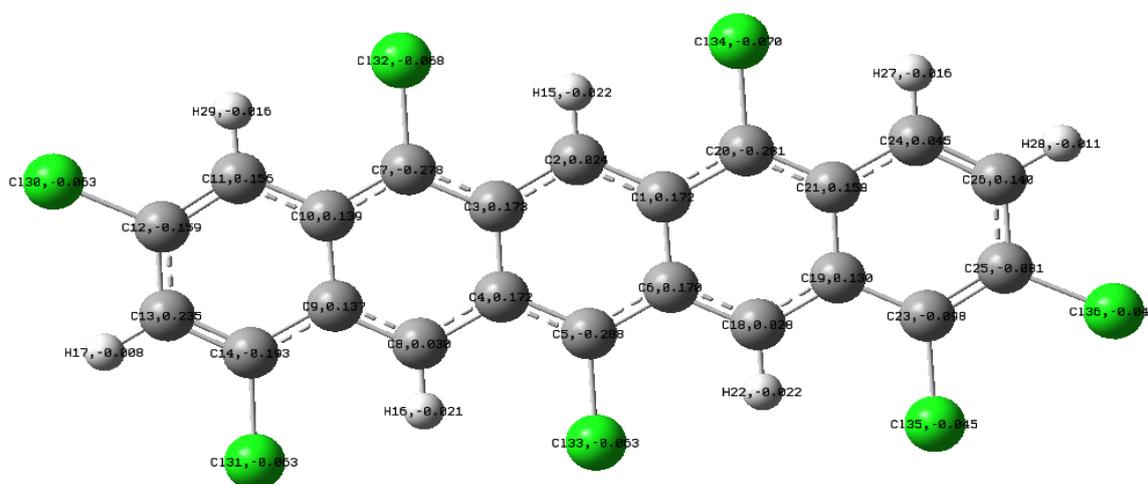


Figure 3. 3 : Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$.

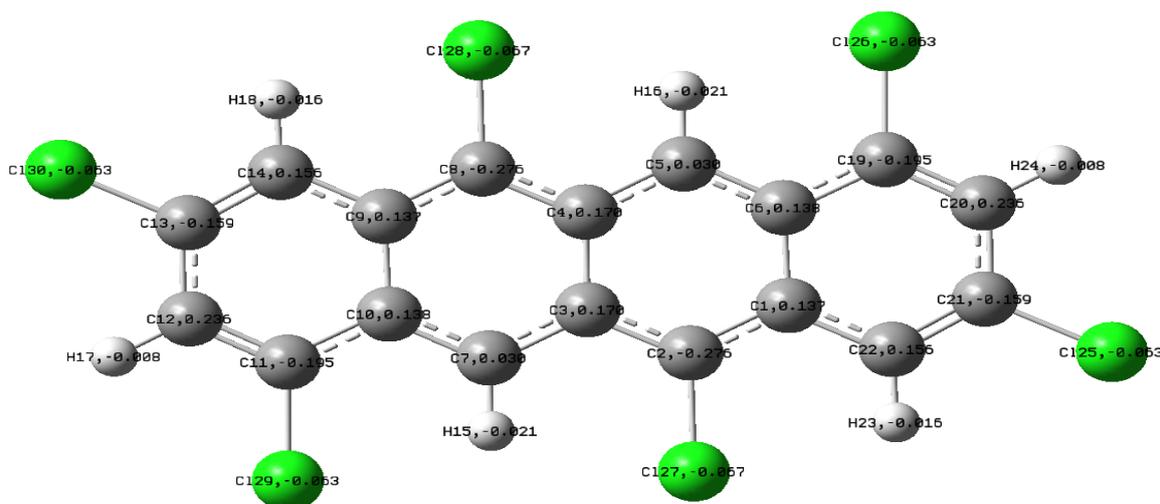


Figure 3. 4 : Représentation graphique de la forme optimisée de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$.

3.1.1.2 Paramètres géométriques de la molécule de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de pentacène dopée ($C_{22}H_7Cl_7$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et de tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$).

Les paramètres géométriques des longueurs de liaison et des angles de valence de la molécule de pentacène, de pentacène dopée ($C_{22}H_7Cl_7$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et de tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$) sont répertoriés dans les *Tableaux 3.1, 3.2, 3.3* et *3.4* avec certaines valeurs théoriques spécifiques des composés similaires trouvées dans la littérature [126]. Les *Tableaux 3.1* et *3.3* présentent les distances atomiques C-C, C=C, C-H et C-Cl de la molécule de $C_{22}H_{14}$, $C_{22}H_7Cl_7$, $C_{18}H_{12}$ et $C_{18}H_6Cl_6$ obtenues en phase gazeuse, en utilisant les méthodes ab-initio RHF et DFT (B3LYP, BPBE, WB97XD), avec la base cc-PVDZ.

Dans ce travail, les longueurs de liaison C-Cl de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$ calculées en utilisant les méthodes RHF et DFT avec la base cc-PVDZ, sont approximativement égales aux valeurs théoriques de la littérature [127]. Les valeurs des longueurs de liaison C=C et C-H rapportées dans ce travail en utilisant la RHF/cc-PVDZ sont légèrement plus petites que les valeurs obtenues avec les méthodes DFT/cc-PVDZ. Nous pouvons constater que la longueur de la liaison C-C calculée en utilisant les fonctionnelles B3LYP, WB97XD et BPBE est cohérente avec celle trouvée dans la littérature mais, avec une base différente [128]. Nous constatons également que la longueur de la liaison C=C de la molécule de $C_{18}H_{12}$ et $C_{22}H_{14}$ reste constante sur toute la molécule, pour toutes les distances entre atomes, et pour chaque fonctionnelle. Ces distances sont de 1.3454 Å pour la RHF/cc-PVDZ, de 1.3692 Å pour la B3LYP/cc-PVDZ, de 1,3612 Å pour la WB97XD/cc-PVDZ, et de 1,3793 Å pour la BPBE/cc-PVDZ. Par contre, ces distances varient pour la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$ et $C_{22}H_7Cl_7$. Ceci montre que le dopage améliore les propriétés électroniques de la molécule. On peut également observer que la valeur de la longueur de liaison C-H des molécules $C_{22}H_{14}$ et $C_{18}H_{12}$, donnée par la méthode RHF/cc-PVDZ est proche de celle obtenue dans la littérature, alors que pour les molécules $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$, la valeur de la longueur de liaison C-H obtenue avec les méthodes B3LYP et WB97XD employant cc-PVDZ, est très proche de la valeur trouvée dans la littérature pour les groupes spécifiques de composés présents dans nos molécules. Les longueurs de liaison des molécules de $C_{22}H_{14}$ et $C_{18}H_{12}$ diffèrent au maximum de 0,01 Å des études théoriques de Kadantsev et al. [129], Endres et al. [130], et de 0,02 Å de la valeur expérimentale [131].

Les *Tableau 3.2* et *3.4* nous donnent, les valeurs des angles de valence C-C-C, C-C-Cl, C-C-H de la molécule de $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$, de $C_{18}H_{12}$ et $C_{18}H_6Cl_6$, obtenues en utilisant les méthodes RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE avec la base cc-PVDZ. D'après ces tableaux, les angles de valence calculés pour RHF sont légèrement inférieurs à ceux obtenus avec les méthodes

DFT. On constate, que l'inclusion de la corrélation électronique élargit les angles de valence de la molécule. D'après nos résultats, on peut voir que pour la molécule de pentacène, les angles de liaison C-C-C varient de 118,20° à 122,15°, de 118,42° à 122,26°, de 118,41° à 122,10° et de 118,46° à 122,26° respectivement pour les méthodes RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE en utilisant la base cc-PVDZ. Pour la molécule de tetracène, les angles de valence varient de 118,38° à 122,14°, de 118,46° à 122,30°, de 118,50° à 122,13° et de 118,52° à 122,30° respectivement pour les mêmes méthodes et la base. Les angles de liaison C-C-Cl de la molécule de C₁₈H₆Cl₆ varient de 117,03° à 120,62°, de 117,58° à 120,26°, de 117,44° à 120,32° et de 117,69° à 120,18°, respectivement avec les méthodes RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE. L'angle de la liaison C-C-Cl calculé pour la molécule C₂₂H₇Cl₇ varie de 116,22° à 122,97°, de 117,22° à 122,26°, de 117,10° à 122,28° et de 117,58° à 121,99°, respectivement pour les mêmes méthodes et base.

De même, pour la molécule de C₂₂H₇Cl₇, les angles de liaison C-C-C varient de 117,54° à 122,15°, de 117,06° à 123,16°, de 117,12° à 122,96° et de 117,02° à 123,26° respectivement pour les méthodes RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE en utilisant la même base. L'angle de liaison C-C-H de la molécule de pentacène varie de 118,21° à 120,71°, de 118,33° à 120,60°, de 118,31° à 120,67° et de 118,43° à 120,53° respectivement pour les méthodes RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE. De même, pour la molécule de C₂₂H₇Cl₇, les angles de liaison C-C-H varient de 117,83° à 121,21°, de 118,18° à 120,95°, de 118,12° à 120,95° et de 118,27° à 120,96° respectivement pour les méthodes RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE en utilisant la base cc-PVDZ. L'angle de liaison C-C-H de la molécule de tetracène varie de 118,35° à 120,65°, de 118,39° à 120,58°, de 118,39° à 120,64° et de 118,47° à 120,52° respectivement aux niveaux RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE de la théorie. Ceci nous prouve que le dopage affecte considérablement les angles de valence et les longueurs de liaison des molécules et par conséquent, améliore les propriétés électroniques des nouvelles molécules obtenues par dopage, quelques soient les fonctionnelles utilisées et la même base. Ces angles de liaison comparés à certaines valeurs connues trouvées dans la littérature pour des composés spécifiques présents dans notre structure montrent de bonnes similarités [128].

La *Figure 3.5* représente les distances interatomiques entre les liaisons de la molécule de C₁₈H₁₂ et la molécule de C₂₂H₁₄, obtenues en utilisant les fonctionnelles citées plus haut, avec la même base. Il ressort de cette figure que les longueurs de liaison C-C et C-H évoluent de la même manière pour les deux molécules. Il ressort de cette figure que la longueur de liaison C=C ne varie presque pas avec la méthode utilisée. Ceci peut être caractérisé par le fait qu'ils sont tous des oligocènes de la même famille, mais diffère uniquement par la taille de la molécule.

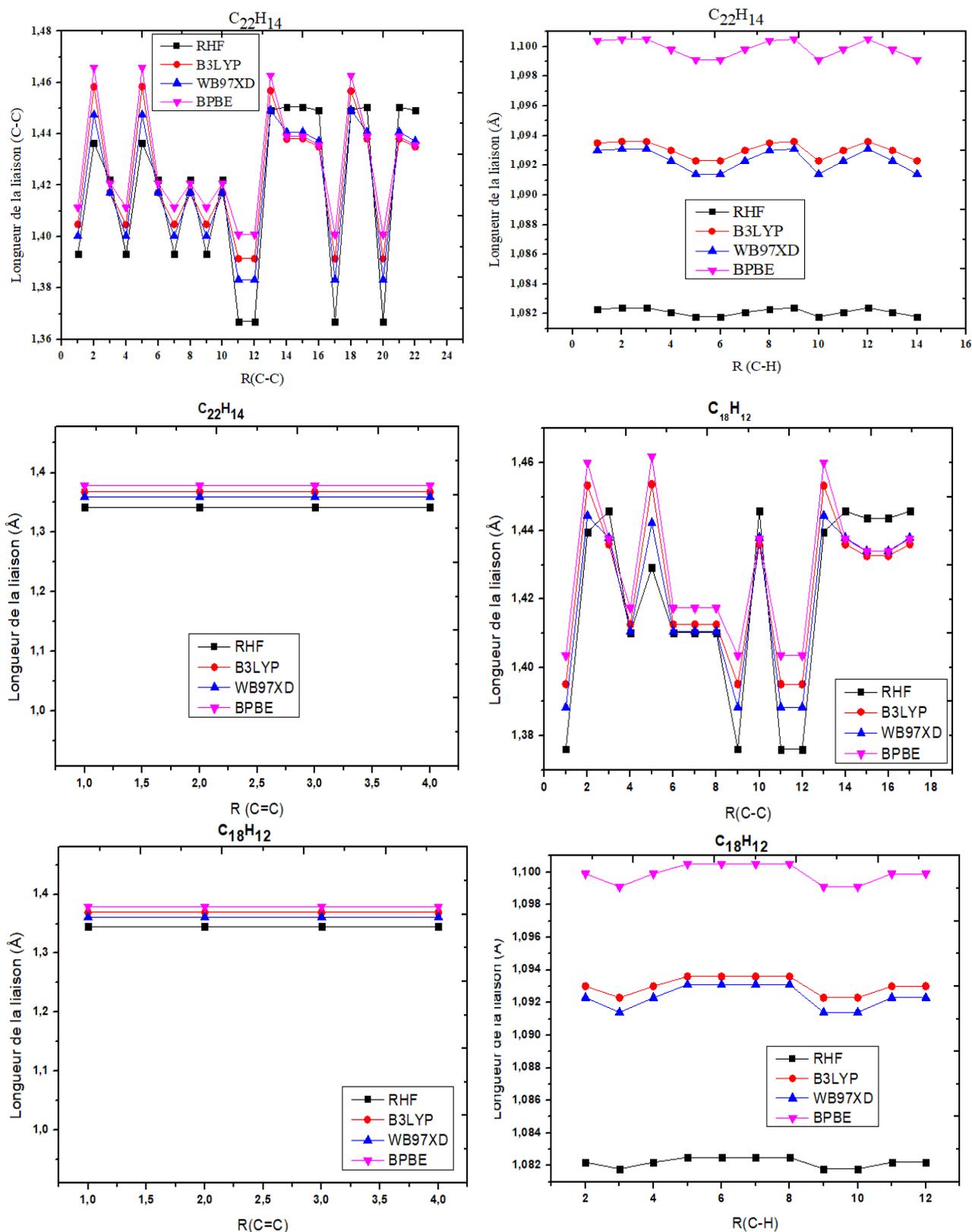


Figure 3. 5 : Représentation graphique des longueurs de liaison de la molécule de $C_{22}H_{14}$ et de $C_{18}H_{12}$ obtenues en utilisant la base cc-PVDZ.

La *Figure 3.6* présente les différences entre les longueurs de liaison de la molécule de pentacène dopée ($C_{22}H_7Cl_7$). Nous constatons que la longueur de la liaison (C-Cl) croît légèrement pour les méthodes RHF et WB97XD, et reste similaire pour les méthodes B3LYP et BPBE. On constate que le dopage augmente considérablement la longueur de la liaison C-H avec n'importe quelle fonctionnelle utilisée. Il ressort de cette figure que le dopage améliore considérablement la longueur de la liaison C=C et C-C, comparé à celle de la molécule non dopée, lorsqu'on se déplace de la méthode RHF aux méthodes DFT. Ceci est dû aux fonctions de corrélation des électrons que les méthodes DFT prennent en compte.

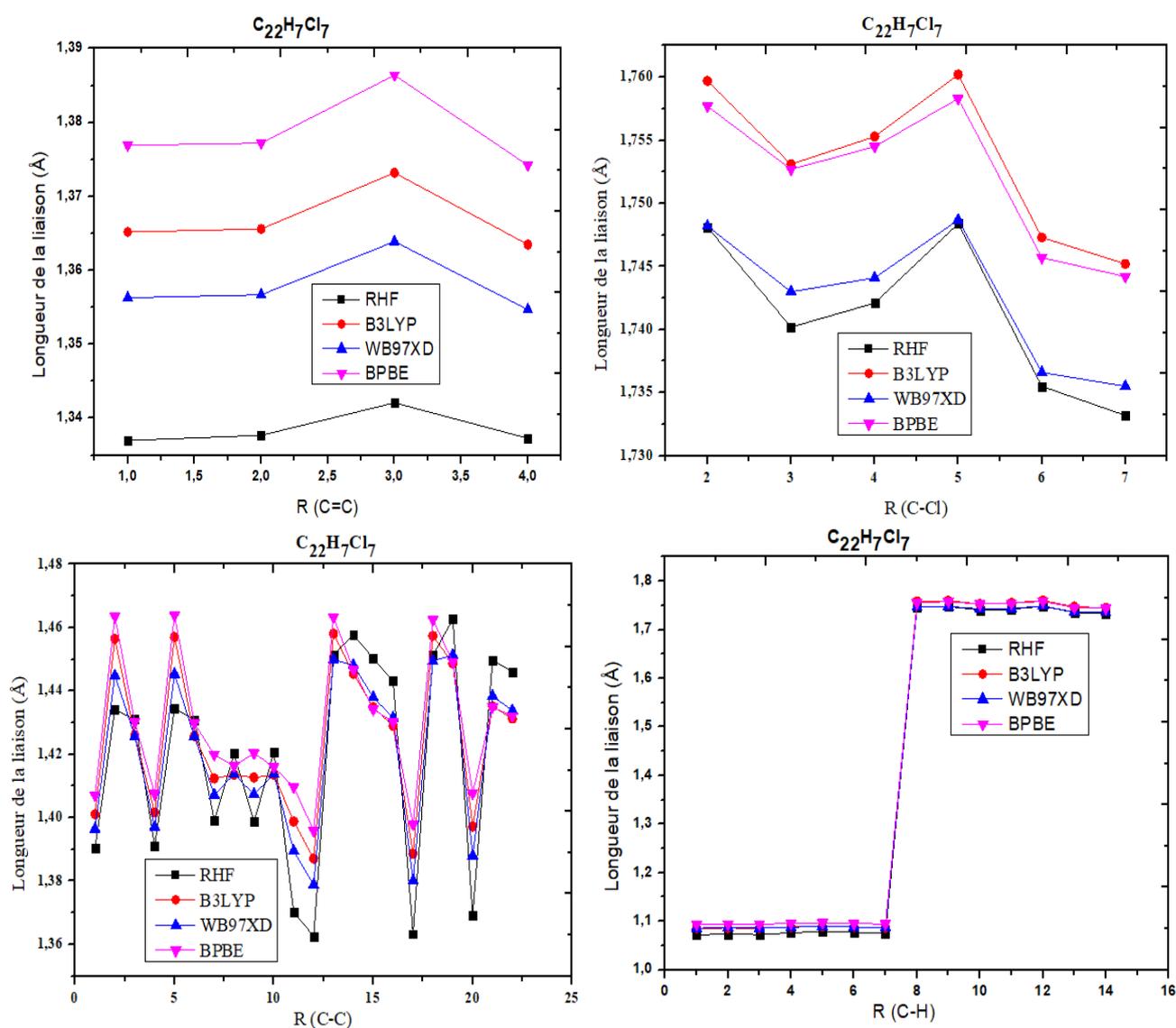


Figure 3. 6 : Représentation graphique des longueurs de liaison C-C, C=C, C-Cl et C-H de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$, obtenues en utilisant la base cc-PVDZ.

La *Figure 3.7* illustre les longueurs de liaison de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$ obtenue en utilisant les méthodes ab-initio et DFT, avec la base cc-PVDZ. D'après cette figure, la longueur

de la liaison C-Cl, varie de façon similaire, pour les méthodes RHF et WB97XD, de même pour les méthodes B3LYP et BPBE.

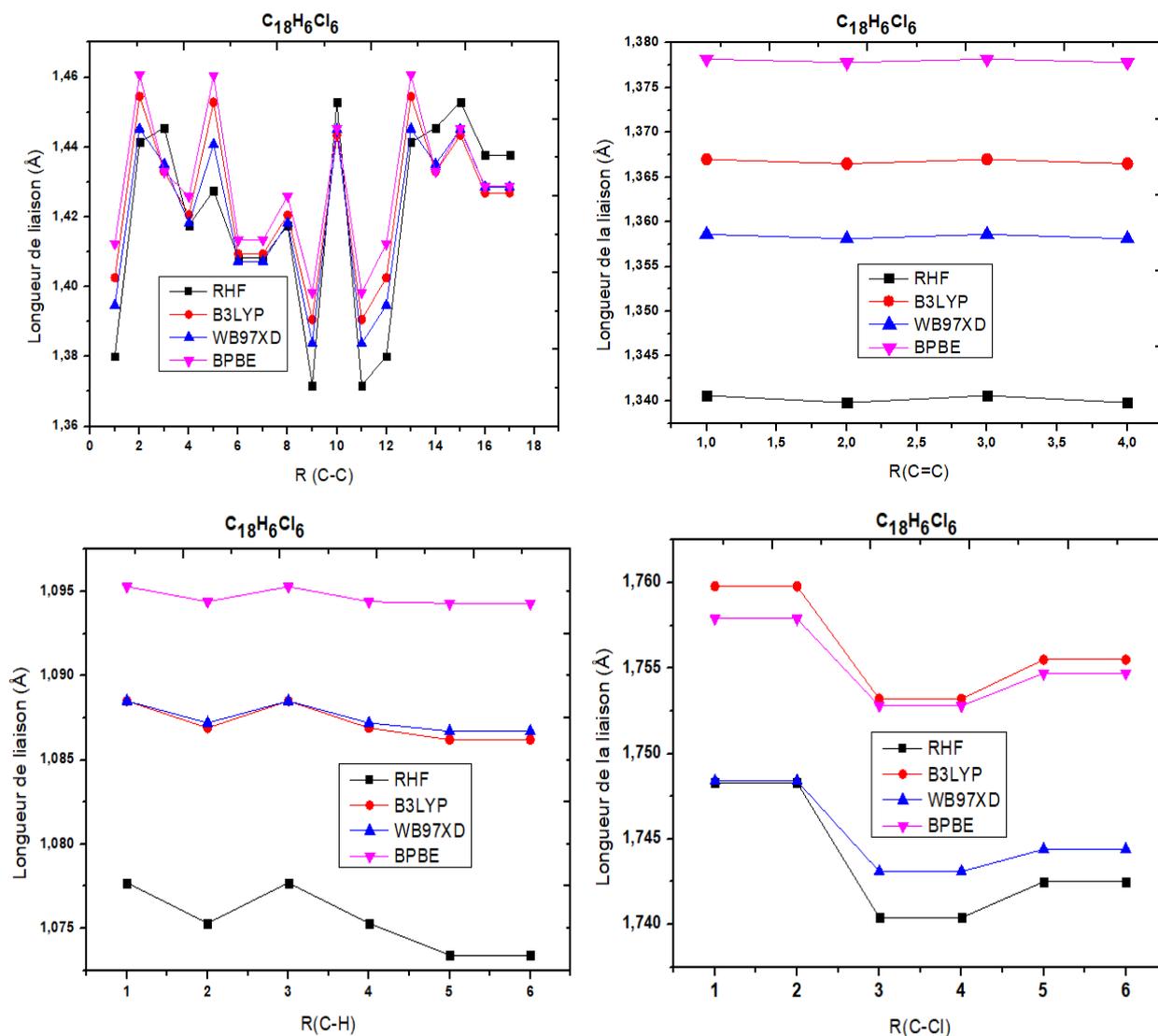


Figure 3. 7 : Représentation graphique des longueurs de liaison de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$ obtenues en utilisant la base cc-PVDZ.

La *Figure 3.8* quant à elle donne la représentation des angles de valence de la molécule de $C_{22}H_{14}$ et $C_{18}H_{12}$ obtenus en utilisant la base cc-PVDZ. Il résulte de cette figure que l'angle de valence (C-C-C) varie légèrement lorsqu'on passe de la méthode RHF aux méthodes DFT. De plus, l'angle de valence C-C-C est maximal sur la méthode B3LYP et minimal sur la RHF. L'angle de valence C-C-H augmente considérablement d'une méthode à l'autre. Il ressort également de cette figure que l'angle de valence C-C-H est maximal sur la méthode WB97XD et minimal sur la méthode RHF.

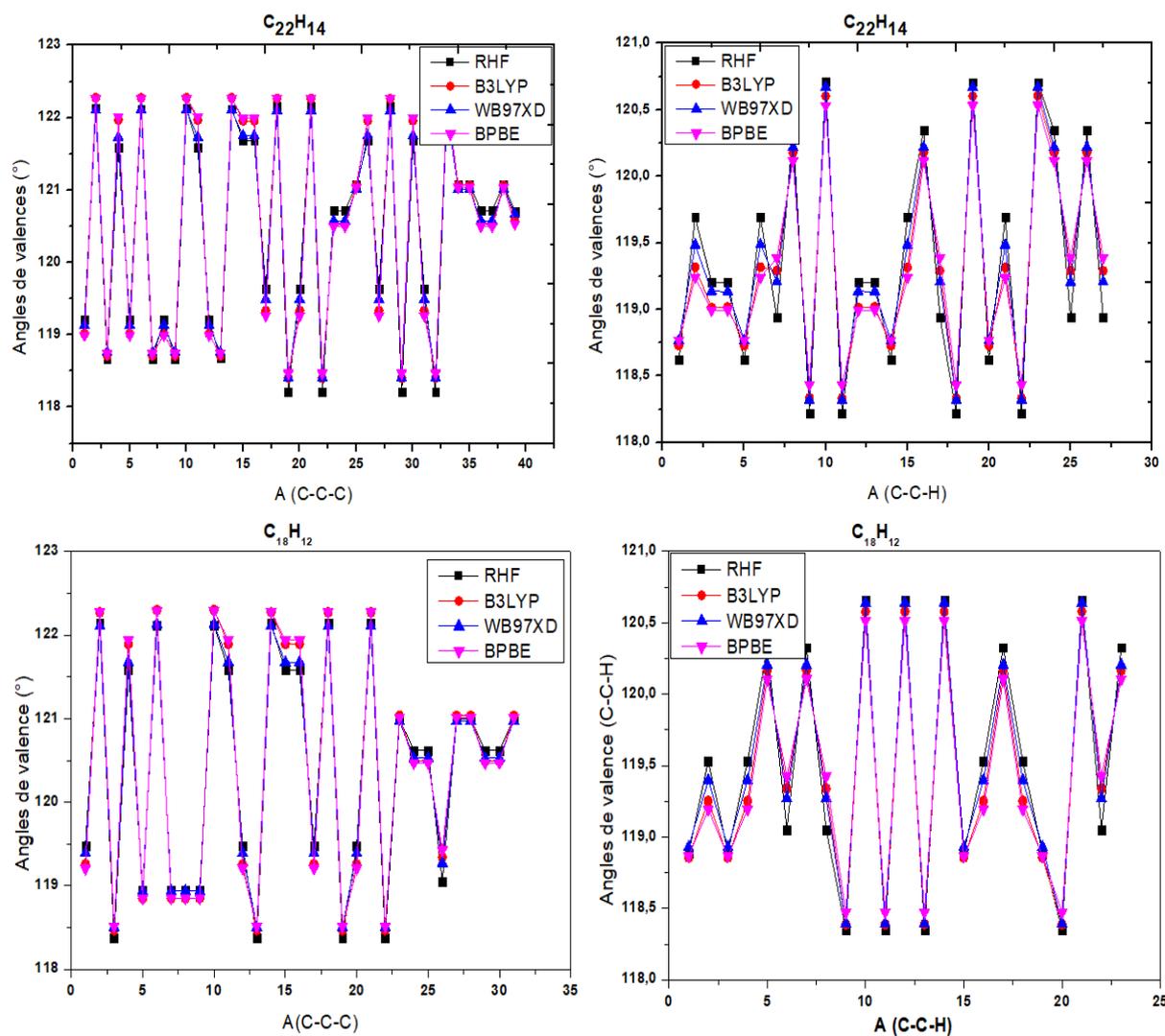


Figure 3. 8 : Représentation graphique des angles de valence des liaisons C-C-C et C-C-H de la molécule de $C_{22}H_{14}$ et $C_{18}H_{12}$ obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.

La [Figure 3.9](#) nous donne la représentation graphique des angles de valence des liaisons C-C-C, C-C-H et C-C-Cl de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ et de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$, obtenus en utilisant la RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE, avec la base cc-PVDZ. Les valeurs des angles de liaison obtenus en utilisant les fonctionnelles B3LYP, WB97XD et BPBE sont légèrement similaires et différentes des valeurs obtenues en utilisant la RHF. Cette différence est facilement observable aux niveaux des liaisons C-C-Cl et C-C-H, la coïncidence étant beaucoup plus forte pour les angles C-C-C. Ceci peut être dû au fait que la corrélation électronique a plus d'impact sur les atomes de chlore que les atomes de carbone.

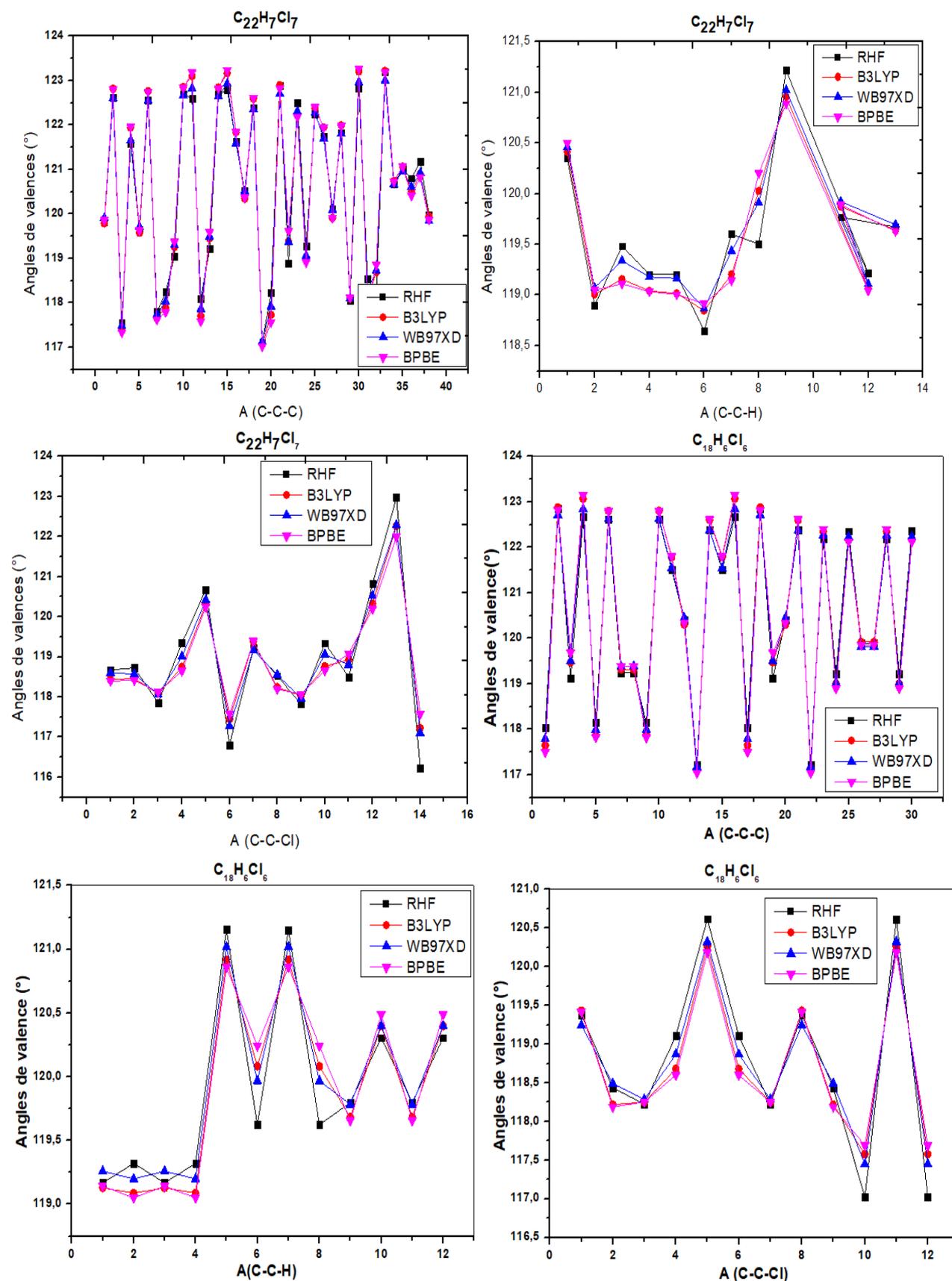


Figure 3. 9 : Représentation graphique des angles de valence des liaisons C-C-C, C-C-H et C-C-Cl de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$, obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.

Tableau 3. 1 : Longueurs de liaison de la molécule de pentacène ($C_{22}H_{14}$) et de pentacène dopée ($C_{22}H_7Cl_7$), obtenues avec les méthodes ab-initio et DFT, en utilisant la base cc-PVDZ.

Distance entre atomes $C_{22}H_{14}$	Théorie [132] ^b [133] ^a				Distance entre atomes $C_{22}H_7Cl_7$	Théorie [134] ^c					
	RHF	B3LYP	WB97XD	BPBE		RHF	B3LYP	WB97XD	BPBE		
R(C1-C2)	1.3933	1.4048	1.4002	1.4114	R(C1-C2)	1.3903	1.4011	1.3965	1.407		
R(C1-C6)	1.4364	1.4584	1.4474	1.4659	1.431 ^a	R(C1-C6)	1.4341	1.4565	1.4448	1.4635	
R(C1-C25)	1.4221	1.4172	1.4172	1.4208		R(C1-C20)	1.431	1.426	1.4257	1.4301	
R(C2-C3)	1.3933	1.4047	1.4002	1.4114		R(C2-C3)	1.391	1.4017	1.3971	1.4076	
R(C3-C4)	1.4364	1.4584	1.4474	1.4659		R(C3-C4)	1.4344	1.457	1.4453	1.4639	
R(C3-C7)	1.4221	1.4172	1.4172	1.4208		R(C3-C7)	1.4309	1.4258	1.4256	1.4298	1.4213
R(C4-C5)	1.3933	1.4048	1.4002	1.4114		R(C4-C5)	1.3992	1.4124	1.4072	1.4199	
R(C4-C8)	1.4221	1.4172	1.4172	1.4208		R(C4-C8)	1.4202	1.4136	1.4137	1.4163	
R(C5-C6)	1.3933	1.4048	1.4002	1.4114		R(C5-C6)	1.3988	1.4127	1.4074	1.4204	
R(C6-C23)	1.4221	1.4172	1.4172	1.4208		R(C6-C18)	1.4206	1.4135	1.4137	1.416	
R(C7-C10)	1.3669	1.3914	1.3832	1.4008		R(C7-C10)	1.3703	1.3988	1.3895	1.4097	
R(C8-C9)	1.3669	1.3914	1.3832	1.4008		R(C8-C9)	1.3626	1.3871	1.3788	1.3959	
R(C9-C10)	1.4493	1.4568	1.4492	1.4628		R(C9-C10)	1.4514	1.4581	1.4499	1.4632	
R(C9-C15)	1.4505	1.438	1.4408	1.439		R(C9-C14)	1.4578	1.4454	1.4481	1.4468	
R(C10-C11)	1.4505	1.4381	1.4408	1.439		R(C10-C11)	1.4502	1.4348	1.438	1.4342	
R(C11=C13)	1.3424	1.3678	1.3594	1.3782		R(C11=C12)	1.337	1.3652	1.3563	1.3769	
R(C13-C14)	1.4491	1.435	1.4372	1.4357	1.353 ^a	R(C12-C13)	1.4431	1.429	1.4315	1.4302	1.362 ^c
R(C14=C15)	1.3424	1.3678	1.3594	1.3782		R(C13=C14)	1.3377	1.3656	1.3567	1.3772	
R(C23-C24)	1.3669	1.3914	1.3832	1.4008		R(C18-C19)	1.3633	1.3886	1.3801	1.3979	
R(C24-C26)	1.4493	1.4567	1.4492	1.4628		R(C19-C21)	1.4512	1.4574	1.4495	1.4625	
R(C24-C29)	1.4505	1.4381	1.4408	1.439	1.445 ^d	R(C19-C23)	1.4627	1.4487	1.4513	1.4492	
R(C25-C26)	1.3669	1.3914	1.3832	1.4008		R(C20-C21)	1.3693	1.3972	1.388	1.4077	
R(C26-C30)	1.4505	1.438	1.4408	1.439		R(C21-C24)	1.4496	1.4351	1.4384	1.4349	
R(C29=C31)	1.3424	1.3678	1.3594	1.3782		R(C23=C25)	1.3421	1.3732	1.3639	1.3864	
R(C30=C32)	1.3424	1.3678	1.3594	1.3782	1.355 ^{a,c}	R(C24=C26)	1.3373	1.3635	1.3547	1.3742	1.363
R(C31-C32)	1.4491	1.435	1.4372	1.4357		R(C25-C26)	1.4461	1.4313	1.4338	1.4321	
R(C2-H17)	1.0823	1.0935	1.093	1.1004	1.082 ^{a,b}	R(C2-H15)	1.0724	1.0855	1.086	1.0939	
R(C8-H19)	1.0824	1.0936	1.0931	1.1005		R(C8-H16)	1.0734	1.0862	1.0868	1.0944	
R(C23,H27)	1.0824	1.0936	1.0931	1.1005		R(C18-H22)	1.0727	1.0857	1.0863	1.094	
R(C30-H35)	1.0821	1.093	1.0923	1.0998		R(C24-H27)	1.0764	1.0882	1.088	1.0957	
R(C32-H36)	1.0818	1.0923	1.0914	1.0991		R(C26-H28)	1.0791	1.0899	1.0895	1.0968	
R(C14-H21)	1.0818	1.0923	1.0914	1.0991		R(C13-H17)	1.0777	1.0884	1.0885	1.0952	
R(C11-H12)	1.0821	1.093	1.0923	1.0998		R(C11-H29)	1.0752	1.087	1.0873	1.0945	1.085 ^b
R(C5-H18)	1.0823	1.0935	1.093	1.1004		R(C5-C133)	1.747	1.7582	1.7468	1.7561	
R(C7-H16)	1.0824	1.0936	1.0931	1.1005		R(C7-C132)	1.7481	1.7597	1.7482	1.7577	1.759 ^b
R(C13-H20)	1.0818	1.0923	1.0914	1.0991	1.0992 ^d	R(C12-C130)	1.7402	1.7531	1.743	1.7527	
R(C15-H22)	1.0821	1.093	1.0923	1.0998		R(C14-C131)	1.7421	1.7553	1.7441	1.7545	
R(C25-H28)	1.0824	1.0936	1.0931	1.1005		R(C20-C134)	1.7484	1.7602	1.7487	1.7583	
R(C29-H33)	1.0821	1.093	1.0923	1.0998		R(C23C-C135)	1.7355	1.7473	1.7366	1.7457	1.745 ^b
R(C31-H34)	1.0818	1.0923	1.0914	1.0991		R(C25-C136)	1.7332	1.7452	1.7355	1.7442	

Tableau 3. 2 : Angles de valence de la molécule de C₂₂H₁₄ et C₂₂H₇Cl₇, obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.

Angles de valence de C ₂₂ H ₁₄					Théorie [132] ^b , [133] ^a	Angles de valence de C ₂₂ H ₇ Cl ₇				
	RHF	B3LYP	WB97XD	BPBE		RHF	B3LYP	WB97XD	BPBE	
A(C2-C1-C6)	119.2029	119.0152	119.1346	118.9937	119.80 ^a	A(C2-C1-C6)	119.8241	119.7891	119.9132	119.8592
A(C2-C1-C25)	122.1221	122.2756	122.107	122.2645		A(C2-C1-C20)	122.6265	122.8194	122.6042	122.8081
A(C6-C1-C25)	118.6749	118.7092	118.7583	118.7418		A(C6-C1-C20)	117.5494	117.3915	117.4827	117.3327
A(C1-C2-C3)	121.5933	121.9692	121.7303	122.0126		A(C1-C2-C3)	121.5937	121.9436	121.6553	121.9599
A(C2-C3-C4)	119.2039	119.0159	119.1351	118.9938		A(C2-C3-C4)	119.6382	119.5768	119.7112	119.6286
A(C2-C3-C7)	122.1211	122.2751	122.1063	122.2644	122.672 ^b	A(C2-C3-C7)	122.5655	122.7616	122.5488	122.7503
A(C4-C3-C7)	118.675	118.709	118.7586	118.7418		A(C4-C3-C7)	117.7963	117.6616	117.74	117.6211
A(C3-C4-C5)	119.2029	119.0156	119.1345	118.9937		A(C3-C4-C5)	118.2443	117.8877	118.0303	117.7891
A(C3-C4-C8)	118.675	118.7097	118.7586	118.7419	119.378 ^a	A(C3-C4-C8)	119.0523	119.2591	119.3028	119.3726
A(C5-C4-C8)	122.1221	122.2746	122.1069	122.2644		A(C5-C4-C8)	122.7034	122.8532	122.667	122.8384
A(C4-C5-C6)	121.5934	121.9674	121.7303	122.0124		A(C4-C5-C6)	122.5999	123.1	122.8279	123.1826
A(C1-C6-C5)	119.2036	119.0167	119.1352	118.9938		A(C1-C6-C5)	118.0998	117.7028	117.8622	117.5806
A(C1-C6-C23)	118.6753	118.7101	118.7592	118.742		A(C1-C6-C18)	119.2129	119.453	119.493	119.5909
A(C5-C6-C23)	122.1211	122.2732	122.1056	122.2642		A(C5-C6-C18)	122.6873	122.8442	122.6448	122.8285
A(C3-C7-C10)	121.6876	121.9575	121.7504	121.9938		A(C3-C7-C10)	122.7956	123.1677	122.9347	123.2331
A(C4-C8-C9)	121.6876	121.9574	121.7505	121.9938		A(C4-C8-C9)	121.6189	121.8369	121.5883	121.8411
A(C8-C9-C10)	119.6374	119.3329	119.4909	119.2643		A(C8-C9-C10)	120.5159	120.3466	120.5169	120.367
A(C8-C9-C15)	122.1539	122.2649	122.098	122.2679		A(C8-C9-C14)	122.3825	122.5905	122.3561	122.6118
A(C10-C9-C15)	118.2088	118.4022	118.4112	118.4678		A(C10-C9-C14)	117.1015	117.0629	117.127	117.0212
A(C7-C10-C9)	119.6373	119.3335	119.491	119.2644		A(C7-C10-C9)	118.2209	117.728	117.9173	117.5651
A(C7-C10-C11)	122.1539	122.2646	122.0979	122.2678		A(C7-C10-C11)	122.8972	122.8991	122.7084	122.8219
A(C9-C10-C11)	118.2088	118.402	118.4111	118.4678		A(C9-C10-C11)	118.8819	119.3729	119.3743	119.613
A(C11-C13-C14)	120.7175	120.5326	120.5772	120.4973		A(C11-C12-C13)	122.5095	122.2258	122.3106	122.1774
A(C13-C14-C15)	120.7176	120.5326	120.5771	120.4973		A(C12-C13-C14)	119.2782	119.0157	119.0631	118.9096
A(C6-C23-C24)	121.688	121.956	121.7502	121.9937	121.956 ^b	A(C6-C18-C19)	121.7505	121.9483	121.698	121.9429
A(C23-C24-C26)	119.6366	119.3347	119.4908	119.2644		A(C18-C19-C21)	120.1131	119.9088	120.095	119.9055
A(C23-C24-C29)	122.1546	122.2632	122.0981	122.2678		A(C18-C19-C23)	121.8316	121.996	121.8081	121.9756
A(C26-C24-C29)	118.2089	118.4021	118.4111	118.4678		A(C21-C19-C23)	118.0553	118.0952	118.0968	118.119
A(C1-C25-C26)	121.6876	121.9582	121.7502	121.9939		A(C1-C20-C21)	122.8368	123.2044	122.9677	123.2693
A(C24-C26-C25)	119.6377	119.3318	119.4912	119.2642		A(C19-C21-C20)	118.5373	118.094	118.2636	117.9588
A(C24-C26-C30)	118.2087	118.4031	118.4112	118.4679		A(C19-C21-C24)	118.2711	118.6895	118.7305	118.855
A(C25-C26-C30)	122.1536	122.2651	122.0976	122.2679		A(C20-C21-C24)	123.1917	123.2164	123.0058	123.1863
A(C24-C29-C31)	121.0741	121.0643	121.0119	121.0349		A(C19-C23-C25)	120.6797	120.7437	120.6721	120.7246
A(C26-C30-C32)	121.0736	121.0649	121.0117	121.0348		A(C21-C24-C26)	121.0114	121.068	120.9676	121.0667
A(C29-C31-C32)	120.7174	120.533	120.577	120.4972		A(C23-C25-C26)	120.8016	120.5113	120.6104	120.4108
A(C30-C32-C31)	120.7173	120.5326	120.5772	120.4974	120.851 ^a	A(C24-C26-C25)	121.1809	120.8923	120.9224	120.8239
A(C10-C11-C13)	121.0737	121.0653	121.0117	121.0349		A(C10-C11-C12)	119.9763	119.9475	119.8457	119.8712
A(H12-C11-C13)	120.7073	120.6031	120.6706	120.5317	120.186 ^b	A(C12-C11-H29)	120.3515	120.4122	120.4589	120.4996
A(C4-C8-H19)	118.621	118.7271	118.7644	118.768		A(C4-C8-H16)	118.8976	119.0061	119.0716	119.0488
A(C9-C8-H19)	119.6914	119.3155	119.4851	119.2382		A(C9-C8-H16)	119.4834	119.157	119.3401	119.1101
A(C1-C2-H15)	119.204	119.0137	119.1352	118.9937		A(C1-C2-H15)	119.2037	119.0406	119.1788	119.0341
A(C3-C2-H15)	119.2027	119.0171	119.1345	118.9938		A(C3-C2-H15)	119.2025	119.0158	119.1659	119.006
A(C6-C23-H27)	118.6203	118.7276	118.7645	118.7681		A(C6-C18-H22)	118.6477	118.847	118.866	118.9145

A(C24-C23-H27)	119.6918	119.3164	119.4853	119.2383		A(C19-C18-H22)	119.6018	119.2047	119.436	119.1426
A(C13-C14-H21)	118.9372	119.2897	119.2056	119.3881		A(C12-C13-H17)	119.5037	120.028	119.9135	120.202
A(C15-C14-H21)	120.3452	120.1778	120.2173	120.1146		A(C14-C13-H17)	121.2181	120.9563	121.0234	120.8885
A(C26-C30-H35)	118.2188	118.3333	118.3179	118.4339		A(C21-C24-H27)	119.2193	119.0581	119.11	119.0419
A(C32-C30-H35)	120.7076	120.6018	120.6704	120.5313		A(C26-C24-H27)	119.7693	119.8739	119.9223	119.8913
A(C10-C11-H12)	118.219	118.3317	118.3177	118.4334		A(C10-C11-H29)	119.6721	119.6403	119.6955	119.6292
A(C4-C5-H18)	119.2043	119.0142	119.1357	118.9937		A(C4-C5-Cl33)	118.6733	118.4359	118.5993	118.4001
A(C6-C5-H18)	119.2023	119.0184	119.1341	118.9939		A(C6-C5-Cl33)	118.7268	118.4641	118.5729	118.4173
A(C3-C7-H16)	118.6212	118.7266	118.7647	118.7679		A(C3-C7-Cl32)	117.8586	118.0801	118.0609	118.1192
A(C10-C7-H16)	119.6912	119.316	119.4849	119.2383		A(C10-C7-Cl32)	119.3457	118.7522	119.0043	118.6477
A(C11-C13-H20)	120.3453	120.1778	120.2172	120.1146		A(C11-C12-Cl30)	120.6828	120.3217	120.4193	120.2434
A(C14-C13-H20)	118.9372	119.2896	119.2056	119.3881		A(C13-C12-Cl30)	116.8077	117.4525	117.2701	117.5792
A(C9-C15-H22)	118.219	118.3317	118.3176	118.4334	119.493 ^b	A(C9-C14-Cl31)	119.2214	119.3843	119.1635	119.3953
A(C14-C15-H22)	120.7073	120.6029	120.6707	120.5317	120.851 ^a	A(C13-C14-Cl31)	118.5261	118.2404	118.5572	118.1971
A(C1-C25-H28)	118.6219	118.7264	118.7645	118.768		A(C1-C20-Cl34)	117.8221	118.0311	117.9678	118.0689
A(C26-C25-H28)	119.6905	119.3154	119.4852	119.2381		A(C21-C20-Cl34)	119.341	118.7646	119.0646	118.6618
A(C24-C29-H33)	118.2191	118.3304	118.3172	118.4333		A(C19-C23-Cl35)	118.501	118.931	118.8032	119.0839
A(C31-C29-H33)	120.7068	120.6053	120.6709	120.5318		A(C25-C23-Cl35)	120.8193	120.3253	120.5247	120.1915
A(C29-C31-H34)	120.3449	120.1792	120.2178	120.1148		A(C23-C25-Cl36)	122.9735	122.2641	122.2851	121.9951
A(C32-C31-H34)	118.9377	119.2879	119.2052	119.388		A(C26-C25-Cl36)	116.2249	117.2246	117.1044	117.5941
A(C30-C32-H36)	120.3455	120.1784	120.2173	120.1145		A(C24-C26-H28)	120.9857	120.9265	120.9523	120.901
A(C31-C32-H36)	118.9372	119.2889	119.2055	119.3881		A(C25-C26-H28)	117.8334	118.1813	118.1253	118.2751

Tableau 3. 3 : Longueurs de liaison de la molécule de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et de tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$), obtenues avec les méthodes ab-initio et DFT, en utilisant la base cc-PVDZ.

Distance entre atomes $C_{18}H_{12}$	RHF	B3LYP	WB97X D	BPBE	Théorie [132] ^b [133] ^a	Distance entre atomes $C_{18}H_6Cl_6$	BPBE			Théorie [134] ^c
							RHF	B3LYP	WB97 XD	
R(C1-C2)	1.3761	1.3951	1.3883	1.4035	1.383 ^b	R(C1-C2)	1.3801	1.4026	1.3947	1.4123
R(C1-C6)	1.4397	1.4533	1.4445	1.4601		R(C1-C6)	1.4414	1.4545	1.4452	1.4607
R(C1-C26)	1.4458	1.4361	1.438	1.4377		R(C1-C22)	1.4455	1.4329	1.4351	1.4329
R(C2-C3)	1.4102	1.4126	1.4105	1.4174		R(C2-C3)	1.4176	1.4206	1.4182	1.4259
R(C3-C4)	1.4292	1.4537	1.4423	1.4618	1.452 ^d	R(C3-C4)	1.4276	1.4528	1.4408	1.4605
R(C3-C7)	1.4102	1.4126	1.4105	1.4174		R(C3-C7)	1.4083	1.4094	1.4073	1.4134
R(C4-C5)	1.4102	1.4126	1.4105	1.4174		R(C4-C5)	1.4083	1.4094	1.4073	1.4134
R(C4-C8)	1.4102	1.4126	1.4105	1.4174	1.413 ^b	R(C4-C8)	1.4176	1.4205	1.4182	1.4259
R(C5-C6)	1.3761	1.3951	1.3883	1.4035		R(C5-C6)	1.3718	1.3906	1.3838	1.3984
R(C6-C23)	1.4458	1.4361	1.438	1.4377	1.430 ^a	R(C6-C19)	1.4529	1.4434	1.4451	1.4453
R(C7-C10)	1.376	1.3951	1.3883	1.4035		R(C7-C10)	1.3718	1.3906	1.3838	1.3984
R(C8-C9)	1.376	1.3951	1.3883	1.4035		R(C8-C9)	1.3801	1.4026	1.3947	1.4123
R(C9-C10)	1.4397	1.4533	1.4445	1.4601		R(C9-C10)	1.4414	1.4545	1.4452	1.4607
R(C9-C15)	1.4458	1.4361	1.438	1.4377		R(C9-C14)	1.4455	1.4329	1.4351	1.4329
R(C13-C14)	1.4437	1.4327	1.4341	1.434		R(C10-C11)	1.4529	1.4434	1.4451	1.4453

R(C24-C25)	1.4437	1.4327	1.4341	1.434		R(C20-C21)	1.4377	1.4269	1.4286	1.4287	1.424 ^c
R(C10-C11)	1.4458	1.4361	1.438	1.4377		R(C12-C13)	1.4377	1.4269	1.4286	1.4287	
R(C23=C24)	1.3454	1.3692	1.3612	1.3793		R(C19=C20)	1.3406	1.367	1.3586	1.3782	
R(C25=C26)	1.3454	1.3692	1.3612	1.3793		R(C21=C22)	1.3398	1.3665	1.3581	1.3778	
R(C11=C13)	1.3454	1.3692	1.3612	1.3793	1.358 ^c	R(C11=C12)	1.3406	1.367	1.3586	1.3782	
R(C14=C15)	1.3454	1.3692	1.3612	1.3793		R(C13=C14)	1.3398	1.3665	1.3581	1.3778	1.358 ^b
R(C13-H20)	1.0818	1.0923	1.0914	1.0991	1.082 ^a	R(C12-H17)	1.0777	1.0885	1.0885	1.0953	1.0776 ^c
R(C15-H22)	1.0822	1.093	1.0923	1.0999		R(C14-H18)	1.0753	1.0869	1.0872	1.0944	
R(C24-H30)	1.0818	1.0923	1.0914	1.0991		R(C20-H24)	1.0777	1.0885	1.0885	1.0953	
R(C26-H28)	1.0822	1.093	1.0923	1.0999		R(C22-H23)	1.0753	1.0869	1.0872	1.0944	
R(C7-H16)	1.0825	1.0936	1.0931	1.1005	1.093 ^b	R(C7-H15)	1.0734	1.0862	1.0867	1.0943	
R(C5-H18)	1.0825	1.0936	1.0931	1.1005		R(C5-H16)	1.0734	1.0862	1.0867	1.0943	
R(C2-H17)	1.0825	1.0936	1.0931	1.1005		R(C2-Cl27)	1.7483	1.7598	1.7484	1.7579	
R(C8-H19)	1.0825	1.0936	1.0931	1.1005		R(C8-Cl28)	1.7483	1.7598	1.7484	1.7579	1.7593 ^b
R(C14-H21)	1.0818	1.0923	1.0914	1.0991	1.0910 ^a	R(C13-Cl30)	1.7404	1.7532	1.7431	1.7528	
R(C25-H29)	1.0818	1.0923	1.0914	1.0991		R(C21-Cl25)	1.7404	1.7532	1.7431	1.7528	
R(C11-H12)	1.0822	1.093	1.0923	1.0999		R(C11-Cl29)	1.7425	1.7555	1.7444	1.7547	1.745 ^b
R(C23-H27)	1.0822	1.093	1.0923	1.0999	1.092 ^d	R(C19-Cl26)	1.7425	1.7555	1.7444	1.7547	

Tableau 3. 4 : Angles de valence de la molécule de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$), obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.

Angles de valence de $C_{18}H_{12}$	Théorie				Angles de valence de $C_{18}H_6Cl_6$	Théorie				
	RHF	B3LYP	WB97XD	BPBE		[128] ^b , [126] ^{ad}	RHF	B3LYP	WB97XD	BPBE
A(C2-C1C6)	119.26	119.39	119.20			A(C2-C1-C6)	118.03	117.65	117.79	117.50
A(C2-C1-C26)	122.14	122.27	122.10	122.28	122.30 ^a	A(C2-C1-C22)	122.85	122.88	122.71	122.81
A(C6-C1-C26)	118.38	118.47	118.50	118.52		A(C6-C1-C22)	119.13	119.47	119.50	119.68
A(C1-C2-C3)	121.58	121.89	121.67	121.94		A(C1-C2-C3)	122.67	123.07	122.84	123.15
A(C2-C3-C4)	118.94	118.85	118.93	118.85		A(C2-C3-C4)	118.15	117.88	117.99	117.82
A(C2-C3-C7)	122.12	122.30	122.13	122.29	123.30 ^a	A(C2-C3-C7)	122.61	122.80	122.62	122.79
A(C4-C3-C7)	118.94	118.85	118.93	118.85		A(C4-C3-C7)	119.24	119.31	119.38	119.38
A(C3-C4-C5)	118.94	118.85	118.93	118.85		A(C3-C4C5)	119.24	119.31	119.38	119.38
A(C3-C4-C8)	118.94	118.85	118.93	118.85		A(C3-C4-C8)	118.15	117.88	117.99	117.82
A(C5-C4-C8)	122.12	122.30	122.13	122.29		A(C5-C4-C8)	122.61	122.80	122.62	122.79
A(C4-C5-C6)	121.58	121.89	121.67	121.94		A(C4-C5-C6)	121.51	121.78	121.54	121.81
A(C1-C6-C5)	119.48	119.26	119.39	119.21	119.53 ^a	A(C1-C6-C5)	120.40	120.30	120.45	120.34
A(C1-C6-C23)	118.38	118.47	118.50	118.52		A(C1-C6-C19)	117.22	117.09	117.18	117.04
A(C5-C6-C23)	122.14	122.27	122.11	122.28	122.67 ^b	A(C5-C6-C19)	122.38	122.60	122.37	122.62
A(C3-C7-C10)	121.58	121.89	121.67	121.94		A(C3-C7-C10)	121.51	121.78	121.54	121.81
A(C4-C8-C9)	121.58	121.89	121.67	121.94		A(C4-C8-C9)	122.67	123.071	122.84	123.15
A(C8-C9-C10)	119.48	119.26	119.39	119.21		A(C8-C9-C10)	118.03	117.65	117.79	117.50
A(C8-C9-C15)	122.14	122.27	122.11	122.28		A(C8-C9-C14)	122.85	122.88	122.71	122.81
A(C10-C9-C15)	118.38	118.47	118.50	118.52		A(C10-C9-C14)	119.12	119.47	119.50	119.69
A(C7-C10-C9)	119.48	119.26	119.39	119.21	119.83 ^b	A(C7-C10-C9)	120.40	120.30	120.45	120.34

A(C7-C10-C11)	122.14	122.27	122.11	122.28		A(C7-C10-C11)	122.39	122.60	122.37	122.62
A(C9-C10-C11)	118.38	118.47	118.50	118.51		A(C9-C10-C11)	117.21	117.09	117.18	117.04
A(C10-C11-C13)	120.99	121.03	120.97	121.01		A(C10-C11-C12)	122.18	122.35	122.27	122.39
A(C11-C13-C14)	120.62	120.49	120.53	120.47		A(C11-C12-C13)	119.22	118.99	119.01	118.89
A(C13-C14-C15)	120.62	120.50	120.53	120.47		A(C12-C13-C14)	122.35	122.16	122.23	122.13
A(C13-C14-H21)	119.05	119.34	119.27	119.42	119.18 ^d	A(C12-C13-C130)	117.02	117.57	117.45	117.69
A(C9-C15-C14)	120.99	121.03	120.97	121.01		A(C9-C14-C13)	119.89	119.91	119.81	119.85
A(C6-C23-C24)	120.99	121.03	120.97	121.01		A(C6-C19-C20)	122.18	122.35	122.27	122.39
A(C23-C24-C25)	120.62	120.49	120.53	120.47	120.61 ^d	A(C19-C20-C21)	119.22	119.00	119.01	118.89
A(C24-C25-C26)	120.62	120.49	120.52	120.47		A(C20-C21-C22)	122.35	122.15	122.22	122.12
A(C1-C26-C25)	120.99	121.03	120.97	121.01		A(C1-C22-C21)	119.89	119.91	119.82	119.85
A(C4-C5-H18)	118.88	118.85	118.92	118.86		A(C4-C5-H16)	119.17	119.13	119.25	119.14
A(C6-C5-H18)	119.53	119.25	119.39	119.19		A(C6-C5-H16)	119.32	119.08	119.20	119.05
A(C3-C7-H16)	118.88	118.85	118.93	118.86		A(C3-C7-H15)	119.17	119.12	119.25	119.14
A(C10-C7-H16)	119.53	119.25	119.39	119.19	119.22 ^d	A(C10-C7-H15)	119.32	119.08	119.21	119.05
A(C1-C26-H28)	118.34	118.38	118.39	118.47		A(C19-C20-H24)	121.15	120.92	121.02	120.86
A(C25-C26-H28)	120.65	120.58	120.63	120.51		A(C21-C20-H24)	119.62	120.08	119.96	120.24
A(C11-C13-H20)	120.32	120.16	120.20	120.11		A(C11-C12-H17)	121.15	120.91	121.01	120.86
A(C14-C13-H20)	119.05	119.33	119.26	119.42		A(C13-C12-H17)	119.62	120.08	119.96	120.24
A(C9-C15-H22)	118.35	118.38	118.39	118.47		A(C9-C14-H18)	119.79	119.63	119.78	119.65
A(C23-C24-H30)	120.32	120.16	120.21	120.11		A(C1-C22-H23)	119.79	119.68	119.78	119.65
A(C25-C24-H30)	119.05	119.34	119.26	119.42	119.49 ^b	A(C21-C22-H23)	120.31	120.39	120.39	120.48
A(C6-C23-H27)	118.34	118.38	118.39	118.47	119.49 ^b	A(C6-C19-C126)	119.37	119.43	119.24	119.41
A(C24-C23-H27)	120.65	120.57	120.64	120.51		A(C20-C19-C126)	118.43	118.21	118.49	118.18
A(C4-C8-H19)	118.88	118.85	118.92	118.86		A(C4-C8-C128)	118.22	118.25	118.28	118.25
A(C9-C8-H19)	119.53	118.92	119.39	119.19	119.49 ^b	A(C9-C8-C128)	119.11	118.67	118.86	118.59
A(C15-C14-H21)	120.32	120.16	120.20	120.105		A(C14-C13-C130)	120.61	120.26	120.32	120.18
A(C1-C2-H17)	119.53	119.25	119.39	119.19		A(C1-C2-C127)	119.11	118.68	118.87	118.59
A(C3-C2-H17)	118.88	118.85	118.92	118.86		A(C3-C2-C127)	118.23	118.24	118.28	118.25
A(C10-C11-H12)	118.34	118.38	118.39	118.47	119.43 ^a	A(C10-C11-C129)	119.37	119.43	119.24	119.41
A(C13-C11-H12)	120.65	120.57	120.63	120.51		A(C12-C11-C129)	118.43	118.22	118.49	118.18
A(C24-C25-H29)	119.05	119.33	119.26	119.42		A(C20-C21-C125)	117.02	117.57	117.44	117.69
A(C26-C25-H29)	120.32	120.16	120.20	120.105		A(C22-C21-C125)	120.61	120.26	120.32	120.18

3.1.2 Analyse de fréquence vibrationnelle

Le spectre de fréquence vibratoire d'une molécule est considéré comme une propriété physique unique qui donne des informations sur les caractéristiques et la stabilité de la molécule, ainsi que sur le mouvement des atomes dans un système donné à une fréquence spécifique. Un système moléculaire sans fréquence imaginaire ou négative est considéré comme stable. Les calculs des fréquences vibrationnelles ont également été effectués pour confirmer que les structures géométriques de nos molécules correspondent à des minimas locaux sur la surface d'énergie potentielle. Dans l'optique de comprendre comment vibrent les atomes de nos systèmes, une analyse vibrationnelle de fréquence Infra-rouge (IR) et Raman a été effectuée en utilisant les

méthodes RHF, B3LYP, BPBE et WB97XD avec la base cc-PVDZ. Cette étude a permis, de confirmer la stabilité moléculaire de nos systèmes dopés et non dopés. Les calculs de fréquences vibrationnelles effectués avec la méthode Hartree-Fock contiennent des erreurs systématiques connues dues à la négligence de la corrélation électronique, ce qui entraîne des surestimations d'environ 10-12%. Par conséquent, il est habituel de mettre l'échelle des fréquences prédites au niveau HF par un facteur empirique de 0,8929. Il a été démontré que l'utilisation de ce facteur produit un très bon accord avec l'expérience pour une large gamme de systèmes. Ainsi, l'utilisation du facteur d'échelle pour toute fonctionnelle permet d'avoir les spectres vibrationnels proche des valeurs expérimentales. Les *Figures 3.10, 3.11, 3.12 et 3.13* illustrent les spectres IR et Raman de la molécule de pentacène, de tetracène, de pentacène dopée ($C_{22}H_7Cl_7$) et de tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$) avec les atomes de chlore. On observe qu'il n'apparaît aucune fréquence imaginaire sur nos spectres vibrationnels, donc les minimas trouvés sont effectivement des minimas locaux. On peut affirmer que nos systèmes dopés et non dopés ont une bonne stabilité. Nous constatons que les courbes des IR et Raman avec les méthodes HF et DFT, ainsi que la base cc-PVDZ sont légèrement décalées les unes des autres. Cet écart est majoritairement dû au fait que la méthode HF ne prend pas en compte les fonctions de corrélation électronique à la différence des méthodes DFT.

Les composés aromatiques présentent généralement de multiples bandes faibles dans la région de $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ dues aux vibrations d'étirement C-H [135]. Dans le cadre de nos molécules, les vibrations d'étirement symétriques C-H sont observées dans le spectre FT-IR à $3199, 3239, 3364, 3254, 3270, 3430, 3200, 3246, 3364, 3249, 3282, 3446\text{ cm}^{-1}$. De même dans le spectre FT-Raman, $3200, 3225, 3363, 3244, 3269, 3425, 3184, 3246, 3363\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'étirement asymétrique C-H. Ainsi, en utilisant un facteur d'échelle convenablement choisi pour chaque fonctionnelle, les valeurs calculées des vibrations C-H coïncident également avec les valeurs expérimentales dans la région $3200-3000\text{ cm}^{-1}$ avec les méthodes DFT et HF. Les modes de flexion C-H dans le plan sont généralement observés dans la région $1300-1000\text{ cm}^{-1}$ [136]. Sur toutes nos figures, nous observons plusieurs vibrations de flexion dans le plan. Toutes les vibrations coïncident de manière satisfaisante avec les valeurs observées expérimentalement dans la littérature [137].

La vibration d'étirement C-C dans les composés aromatiques, donne lieu à des bandes caractéristiques dans les spectres IR et Raman, couvrant la plage spectrale de 1650 à 1400 cm^{-1} [138]. Dans nos molécules, nous observons un mouvement d'étirement C-C dans la plage de fréquences $1521-913\text{ cm}^{-1}$. Les vibrations de flexion dans le plan et hors du plan, sont

respectivement observées dans les gammes de fréquences $444\text{-}217\text{ cm}^{-1}$ et $841\text{-}86\text{ cm}^{-1}$ pour les spectres IR et Raman.

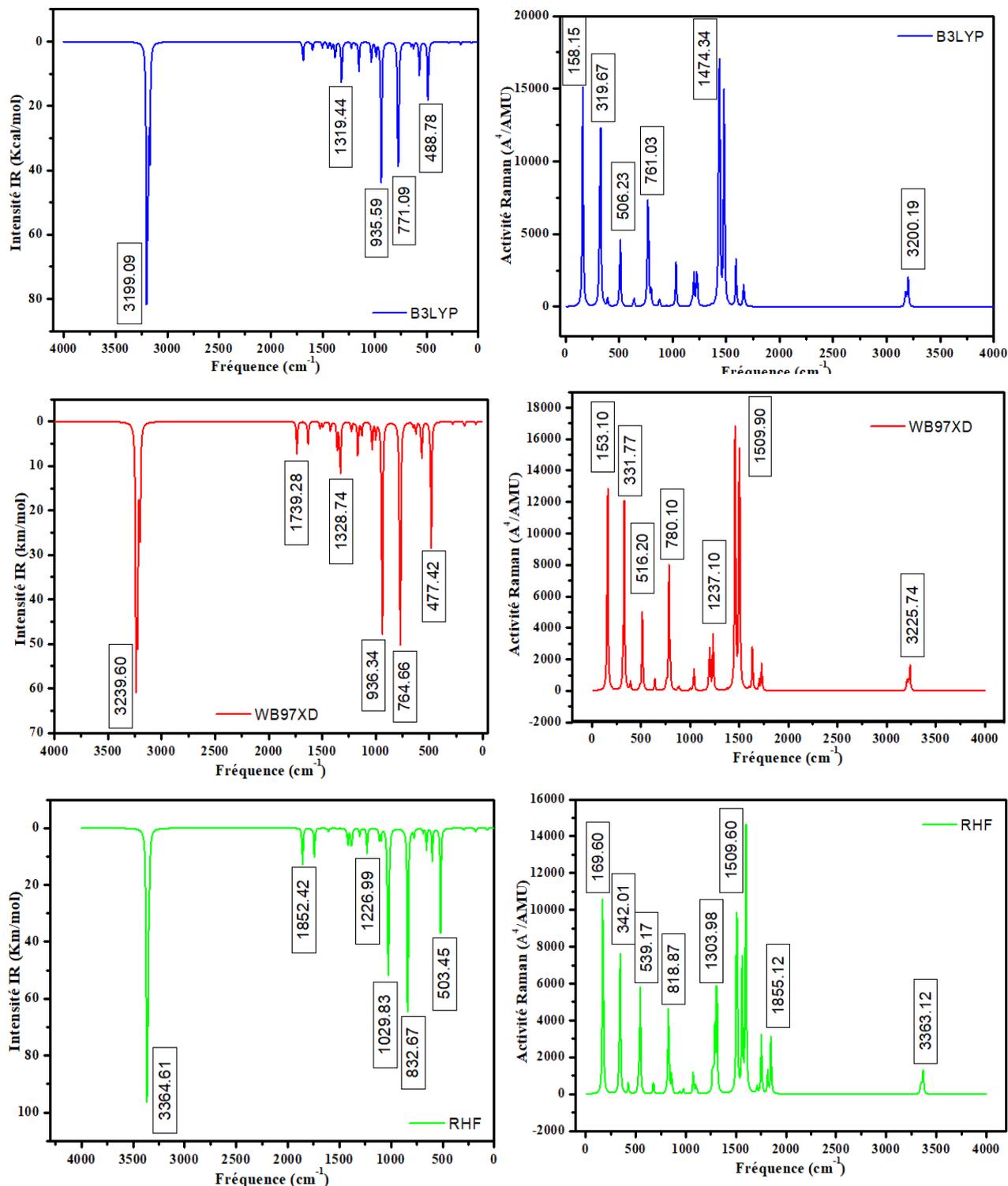


Figure 3. 10 : Spectres vibrationnels IR et Raman de la molécule de $C_{18}H_{12}$ obtenus en utilisant les méthodes RHF, B3LYP et WB97XD avec la base cc-PVDZ.

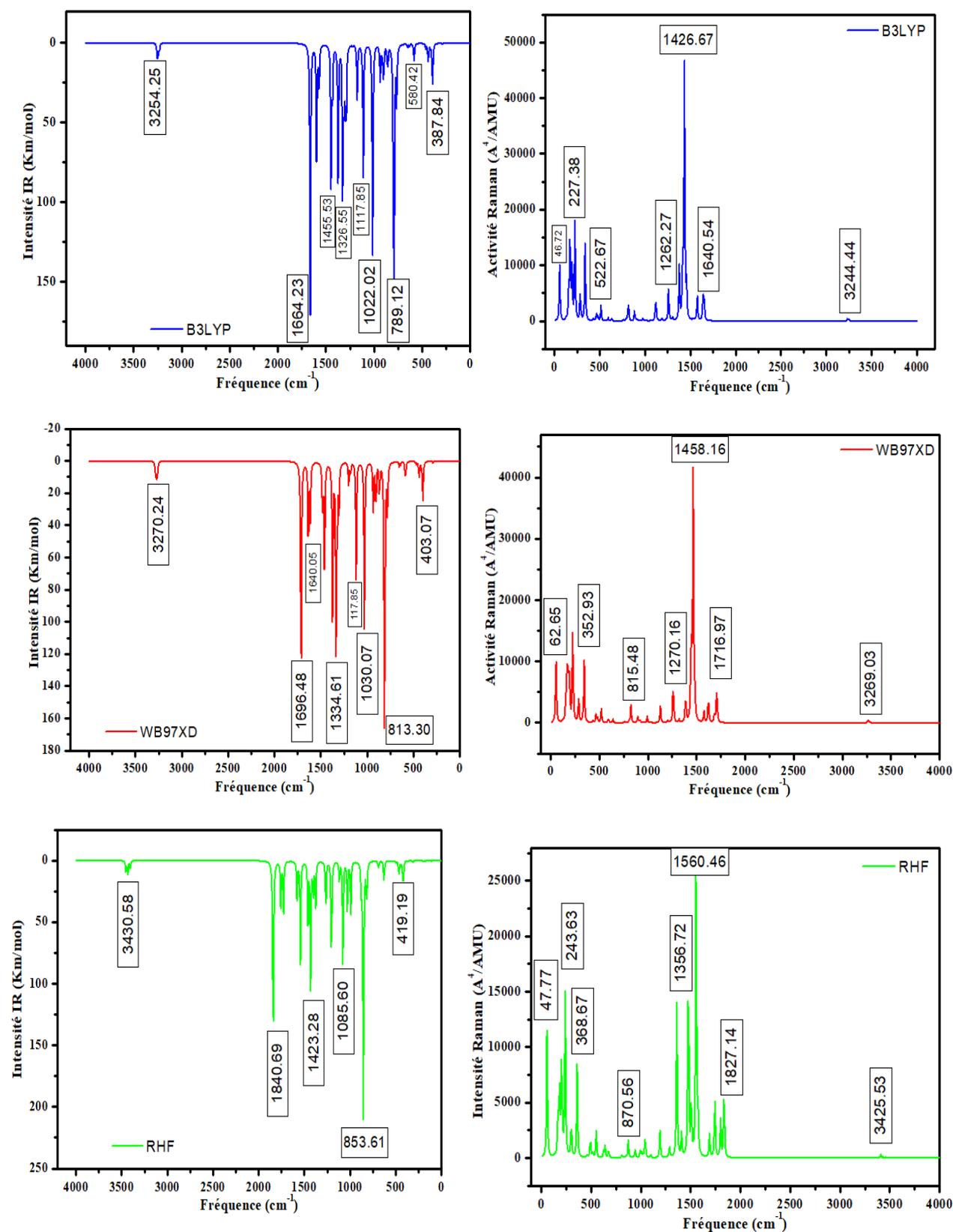


Figure 3. 11 : Intensité IR et Activité Raman de la molécule de C₁₈H₆Cl₆ obtenues en utilisant les fonctionnelles B3LYP, WB97XD et RHF avec la base cc-PVDZ.

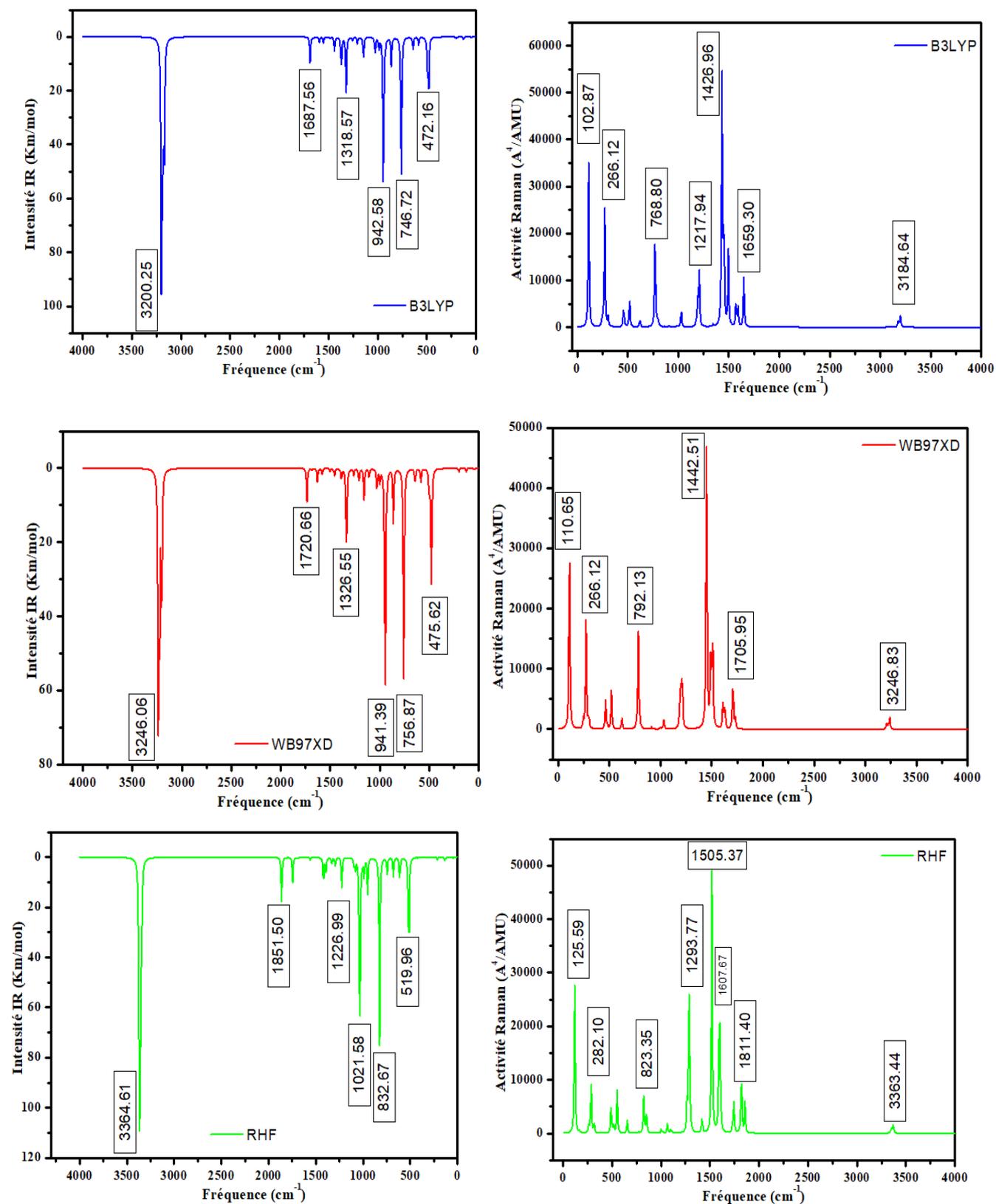


Figure 3. 12 : Spectres vibrationnels IR et Raman de la molécule de $C_{22}H_{14}$ obtenus en utilisant les méthodes RHF, B3LYP et WB97XD avec la base cc-PVDZ.

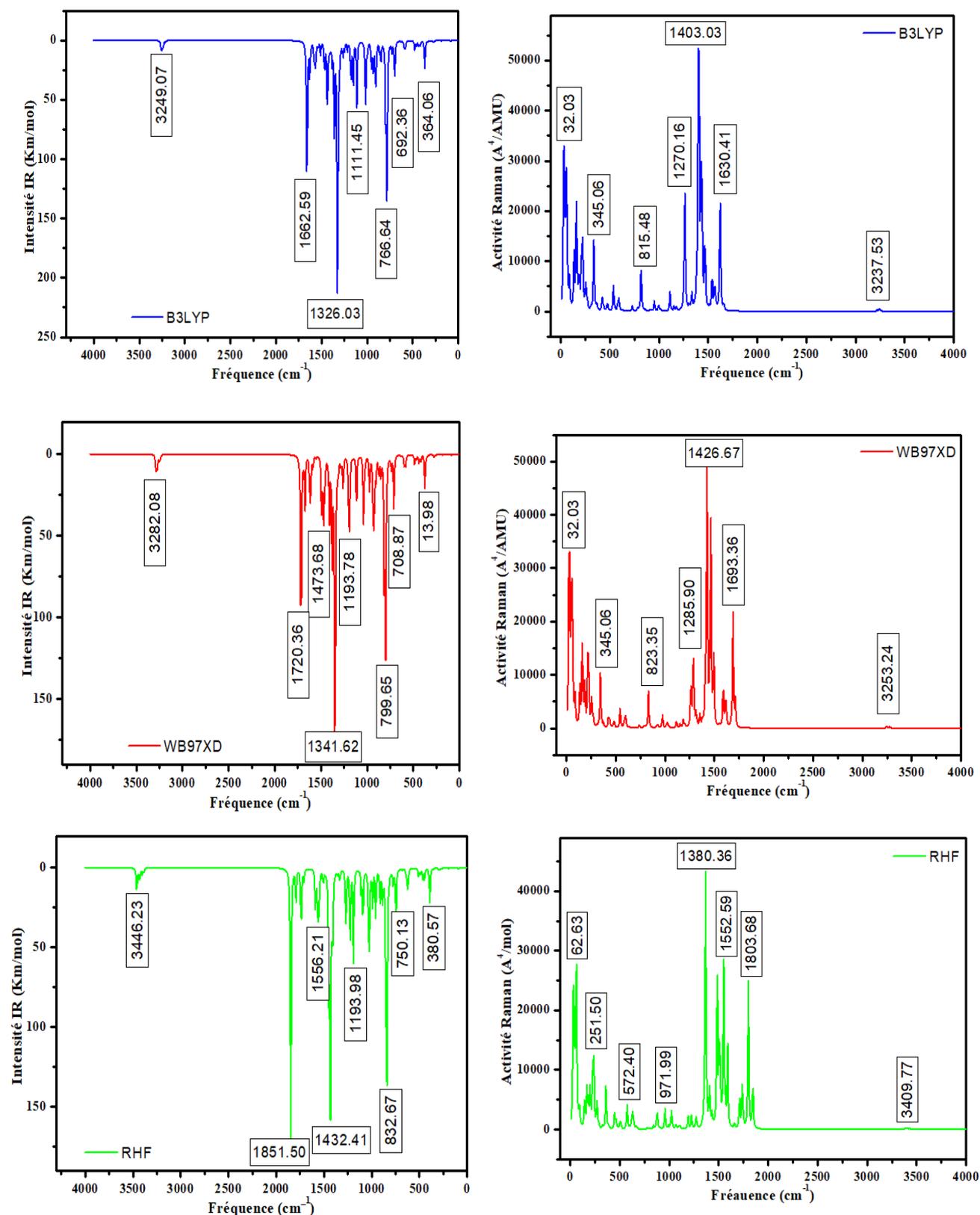


Figure 3.13 : Intensité IR et Activité Raman de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ obtenues en utilisant les fonctionnelles B3LYP, WB97XD et RHF avec la base cc-PVDZ.

Il ressort de ces courbes qu'en présence des atomes de chlore, les vibrations d'étirement présentent de faibles pics mais avec des fréquences légèrement différentes de celles en absence des atomes de chlore. Ceci est dû au fait que les atomes de chlore sont très lourds que les atomes d'hydrogène par conséquent empêche les étirements symétriques et antisymétriques entre la liaison C-Cl. Généralement l'absorption C-Cl est obtenue dans la large région entre 850-500 cm^{-1} [139]. Pour la molécule de $\text{C}_{22}\text{H}_7\text{Cl}_7$ et $\text{C}_{18}\text{H}_6\text{Cl}_6$, les bandes de vibrations trouvées à 791, 778, 692, 455, 420 cm^{-1} ont été désignés pour le mode d'étirement C-Cl.

3.1.3 Propriétés optiques non linéaires

L'hyperpolarisabilité moléculaire, la polarisabilité et le moment dipolaire, sont des paramètres importants pour l'étude des propriétés optiques non linéaires (NLO) des matériaux moléculaires. La polarisabilité fournit des informations sur la distribution des électrons dans la molécule et joue un rôle important sur la détermination de la structure orientationnelle et les propriétés thermodynamiques des systèmes [140]. Dans le système international, les polarisabilités sont exprimées en $\text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$ et $1\text{Ha} = 1.64877 \times 10^{-41} \text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$. Les calculs expérimentaux et les calculs théoriques de l'hyperpolarisabilité moléculaire sont devenus l'un des facteurs clés de la conception des matériaux optiques non linéaires de second ordre. Etant donné que la réorganisation des charges est principalement donnée par la variation du moment dipolaire, l'hyperpolarisabilité électronique est une grandeur physique qu'il faut optimiser pour une application non linéaire. L'hyperpolarisabilité est très sensible à la structure moléculaire et dépend fortement du choix de la base utilisée. La détermination théorique de l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre est utile dans la compréhension du rapport entre la structure moléculaire et les propriétés optiques non linéaires [127]. Le phénomène d'optique non linéaire présente en effet d'importante potentialité dans le domaine des télécommunications optiques, ainsi que pour le stockage optique de l'information. Afin d'avoir les propriétés calculées de la molécule ci-dessus rapportées dans ce travail, nous convertissons les a.u en unités SI, en utilisant les facteurs de conversion suivants : 1a.u de la polarisabilité moyenne $\alpha = 1.648778 \times 10^{-41} \text{C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1} = 0.1482 \times 10^{-12} \text{esu}$, 1a.u de la première hyperpolarisabilité moléculaire $\beta = 3.206361 \times 10^{-53} \text{C}^3\text{m}^3\text{J}^{-2} = 8.6393 \times 10^{-33} \text{esu}$, et 1a.u du moment dipolaire $\mu = 1 \text{Debye} = 3.333 \times 10^{-30} = 10^{-8} \text{esu} = 627.51 \text{kcal mol}^{-1}$ [141]. Ces valeurs peuvent être converties en esu à l'aide de ces facteurs. Ainsi, les propriétés optiques non linéaires à savoir, la polarisabilité moyenne (α), l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre (β_{mol}), l'anisotropie ($\Delta\alpha$), le moment dipolaire (μ_0), et la réfractivité molaire (MR) sont données dans le [Tableau 3.5](#), en utilisant la base cc-PVDZ. Il ressort de cette étude que les moments dipolaires obtenus par les méthodes B3LYP, WB97XD et BPBE, sont plus petits que les valeurs

correspondantes du moment dipolaire obtenues par la RHF en employant la base cc-PVDZ. Ceci est dû à l'effet de la corrélation électronique dans les méthodes B3LYP, WB97XD et BPBE. On peut voir que le moment dipolaire des molécules de tetracène ($C_{18}H_{12}$) et de pentacène ($C_{22}H_{14}$) augmente considérablement lorsque la molécule est dopée, à tous les niveaux d'étude. Ceci montre que les molécules $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$ sont très polaires et nous pouvons dire que le dopage augmente la polarité de la molécule et varie quelques soient la méthode et l'ensemble de base utilisées.

La réfractivité molaire (MR) est une mesure de la polarisabilité de la molécule. Il s'agit d'une propriété importante utilisée dans la relation quantitative structure-activité. L'équation de Lorentz-Lorentz définit un terme connu sous le nom de réfractivité molaire, MR :

$$MR = \frac{RT}{\rho} \times \frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} = \frac{M}{\rho} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N_A \langle \alpha \rangle \quad (3.1)$$

ρ = densité, η = indice de réfraction, N_A = constante d'Avogadro, $\langle \alpha \rangle$ = polarisabilité moyenne de la molécule, M = masse moléculaire du matériau, R = constante universelle des gaz, et T = température.

Il ressort du [Tableau 3.5](#) que les valeurs de α , $\Delta\alpha$, MR , β_{mol} et μ_0 augmentent lorsqu'on se déplace de la RHF à la BPBE, en passant respectivement par la WB97XD et 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 nos systèmes. Ceci nous permet également de conclure que le dopage augmente la réactivité des molécules et contribue à leur insertion dans de nombreux domaines de l'optique non linéaire. Les valeurs de α , $\Delta\alpha$, MR , β_{mol} et μ_0 des molécules dopées $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$ sont très grandes que celles des molécules non dopées ($C_{22}H_{14}$) et ($C_{18}H_{12}$). Pour une molécule donnée, lorsque les valeurs de μ_0 et β_{mol} sont supérieures à celle de l'urée ($\mu_0 = 3.8851D$ et $\beta_{mol} = 372.8 \times 10^{-33} esu$), on dit de cette molécule qu'elle possède de bonnes propriétés d'optique non linéaire [142]. D'après le tableau, les valeurs de μ_0 et β_{mol} pour la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$ sont très supérieures à celle de l'urée. La différence est évaluée à 28.76%, 463.03%, 284.83%, 811.25% pour l'hyperpolarisabilité moléculaire de premier ordre et de 67.70%, 72.94%, 71.26%, 74.54% pour le moment dipolaire en utilisant la RHF, B3LYP, WB97XD et la BPBE, avec la base cc-PVDZ pour la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$. Ce résultat nous permet d'affirmer que les molécules de $C_{22}H_7Cl_7$ et $C_{18}H_6Cl_6$ possèdent de bonnes propriétés optiques non linéaires. Les valeurs élevées de la réfractivité molaire, de la polarisabilité moyenne, de l'anisotropie et de la première hyperpolarisabilité des molécules dopées montrent que ces molécules sont favorables à l'analyse quantitative des relations structures-propriétés et peuvent

donc constitués la base d'une approche "d'ingénierie moléculaire" pour l'optoélectronique et la photonique. Nous pensons que ces molécules peuvent avoir des applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique, comme la communication optique, l'informatique optique et le traitement dynamique des images, en raison de leur grande hyperpolarisabilité.

Tableau 3. 5 : Propriétés optiques non linéaires des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$ obtenues en utilisant la RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE, avec la base cc-PVDZ.

Molécule	Propriétés moléculaires	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc-PVDZ	BPBE/cc-PVDZ
$C_{18}H_{12}$	$\alpha_{xx} \times 10^2$	3.762	4.311	4.047	4.535
	$\alpha_{xy} \times 10^{-6}$	98.239	-17.969	54.102	236.683
	$\alpha_{yy} \times 10^2$	1.908	2.003	1.978	2.051
	$\alpha_{xz} \times 10^{-6}$	-258.176	-56.288	-23.109	-57.055
	$\alpha_{yz} \times 10^{-6}$	8.391	-4.169	-3.211	-7.153
	$\alpha_{zz} \times 10^2$	6.347	63.365	63.556	64.335
	$\alpha (C^2m^2J^{-1})10^{-41}$	346.512	382.221	366.091	397.352
	$\Delta\alpha (C^2m^2J^{-1})10^{-41}$	317.55	375.27	347.08	397.91
	$MR \times 10^{-15}$	8.738	9.639	9.232	10.021
	$\beta_{xxx} \times 10^{-6}$	1554.654	6100.892	6833.349	15744.984
	$\beta_{xxy} \times 10^{-6}$	-3.203	-12.952	117.961	159.903
	$\beta_{xyy} \times 10^{-6}$	78.651	-194.245	-429.473	-1976.273
	$\beta_{yyy} \times 10^{-6}$	-64.177	-220.156	-301.288	-175.674
	$\beta_{xxx} \times 10^{-6}$	1703.284	750.684	420.353	2013.925
	$\beta_{xyz} \times 10^{-6}$	-138.845	-55.995	192.319	1446.830
	$\beta_{yyz} \times 10^{-6}$	485.372	136.915	60.248	-229.493
	$\beta_{xzz} \times 10^{-6}$	-60.787	10.069	-1.254	38.360
	$\beta_{yzz} \times 10^{-6}$	-11.289	4.163	-1.354	-88.802
	$\beta_{zzz} \times 10^{-6}$	-93.754	-38.258	-16.471	38.917
	$\beta_{mol}(esu) \times 10^{-35}$	2.245	5.151	5.548	5.554
	$\mu_x \times 10^{-6}$	4.272	-1.953	-2.079	-22.050
	$\mu_y \times 10^{-6}$	-3.403	-1.064	1.574	-12.660
	$\mu_z \times 10^{-6}$	14.249	2.991	1.733	36.2637
	$\mu_0 \times (Cm)10^{-35}$	12.928	2.481	2.297	4.781
	$\alpha_{xx} \times 10^2$	4.659	5.485	5.094	5.859
	α_{xy}	-5.507	-6.622	-6.488	-7.268
	$\alpha_{yy} \times 10^2$	2.917	3.138	3.060	3.248
	$\alpha_{xz} \times 10^{-6}$	19.134	-4.638	-10.688	1.156
	$\alpha_{yz} \times 10^{-6}$	3.094	-3.605	-11.799	-3.484
	$\alpha_{zz} \times 10^2$	84.892	85.331	85.298	8.644
	$\alpha (C^2m^2J^{-1})10^{-41}$	463.004	520.821	494.981	548.075
	$\Delta\alpha (C^2m^2J^{-1})10^{-41}$	385.305	467.823	428.426	504.737
	$MR \times 10^{-15}$	11.677	13.135	12.483	13.822
$\beta_{xxx} \times 10^{-6}$	1139.628	2219.802	7231.783	10476.327	
$\beta_{xxy} \times 10^{-6}$	4409.9701	1805.709	91.785	1782.367	
$\beta_{xyy} \times 10^{-6}$	1949.919	-2421.379	-2189.876	-2221.864	
$\beta_{yyy} \times 10^{-6}$	-50.328	-3271.872	-4139.922	-1930.827	
$\beta_{xxx} \times 10^{-6}$	1482.122	965.795	784.894	-1440.573	

C₁₈H₆Cl₆	$\beta_{xyz} \times 10^{-6}$	239.986	18.093	267.885	185.071	
	$\beta_{yyz} \times 10^{-6}$	-448.958	-386.672	-320.433	334.441	
	$\beta_{xzz} \times 10^{-6}$	45.514	19.371	11.774	23.353	
	$\beta_{yzz} \times 10^{-6}$	-36.804	46.232	25.436	46.565	
	$\beta_{zzz} \times 10^{-6}$	-6.246	-11.686	-13.443	6.221	
	$\beta_{\text{mol}}(\text{esu}) \times 10^{-35}$	4.818	6.231	5.594	7.215	
	$\mu_x \times 10^{-6}$	7.586	2.496	1.083	5.021	
	$\mu_y \times 10^{-6}$	-1.735	9.139	11.352	2.566	
	$\mu_z \times 10^{-6}$	4.797	7.969	1.121	1.498	
	$\mu_0 \times 10^{-35}$	16.044	8.054	9.664	4.779	
	$\alpha_{xx} \times 10^2$	5.211	6.137	5.668	6.511	
	$\alpha_{xy} \times 10^{-6}$	-150.968	-3.523	554.013	-3.656	
	$\alpha_{yy} \times 10^2$	2.367	2.460	2.428	2.504	
	$\alpha_{xz} \times 10^{-6}$	-45.729	-7.882	-15.348	8.398	
	$\alpha_{yz} \times 10^{-6}$	-42.488	-2.549	1.736	2.621	
	$\alpha_{zz} \times 10^2$	76.3703	76.219	76.447	77.385	
	$\alpha (C^2m^2J^{-1})10^{-41}$	458.450	514.412	487.001	538.002	
	$\Delta\alpha (C^2m^2J^{-1})10^{-41}$	454.751	554.805	503.634	594.283	
	C₂₂H₁₄	MR $\times 10^{-15}$	11.562	12.973	12.282	13.568
		$\beta_{xxx} \times 10^{-6}$	11910.048	7304.125	-11171.121	6294.853
$\beta_{xxy} \times 10^{-6}$		-1565.477	-277.966	2682.339	15.314	
$\beta_{xyy} \times 10^{-6}$		829.778	420.842	-343.384	29.734	
$\beta_{yyy} \times 10^{-6}$		-4691.244	132.249	-2022.051	-2.757	
$\beta_{xxz} \times 10^{-6}$		1194.124	1.879	543.219	1.291	
$\beta_{xyz} \times 10^{-6}$		-157.629	7.044	325.334	-5.458	
$\beta_{yyz} \times 10^{-6}$		477.025	1.454	-33.371	1.574	
$\beta_{xzz} \times 10^{-6}$		-232.756	-71.091	-10.106	4.934	
$\beta_{yzz} \times 10^{-6}$		45.538	-35.406	-4.217	-1.038	
$\beta_{zzz} \times 10^{-6}$		-135.215	-5.940	-13.195	-2.349	
$\beta_{\text{mol}}(\text{esu}) \times 10^{-35}$		12.136	6.614	10.022	5.506	
$\mu_x \times 10^{-6}$		5.685	6.126	5.182	-3.535	
$\mu_y \times 10^{-6}$		-3.429	-6.565	-9.051	-1.213	
$\mu_z \times 10^{-6}$		1.402	7.058	1.362	2.655	
$\mu_0 \times 10^{-35}$		13.141	0.76073	1.4532	2.9968	
$\alpha_{xx} \times 10^2$		6.232	7.521	6.882	8.097	
α_{xy}		-5.486	-8.379	-6.362	-9.101	
$\alpha_{yy} \times 10^2$		3.566	3.793	3.711	3.914	
$\alpha_{xz} \times 10^{-6}$		2.795	3.108	2.632	3.606	
$\alpha_{yz} \times 10^{-6}$	4.799	5.206	5.202	5.547		
$\alpha_{zz} \times 10^2$	1.011	1.015	1.015	1.028		
$\alpha (C^2m^2J^{-1})10^{-41}$	593.990	677.611	637.982	716.613		
$\Delta\alpha (C^2m^2J^{-1})10^{-41}$	527.341	659.442	593.261	717.982		
C₂₂H₇Cl₇	MR $\times 10^{-15}$	14.981	17.089	16.089	18.072	
	β_{xxx}	-2.641	-68.892	-9.006	-192.484	
	β_{xxy}	9.978	72.127	41.206	117.395	
	β_{xyy}	-18.448	-36.622	-26.266	-52.155	
	β_{yyy}	36.213	140.989	115.711	184.302	
	$\beta_{xxz} \times 10^{-7}$	7.019	10.404	104.432	11.865	
	$\beta_{xyz} \times 10^{-7}$	-6.534	-28.704	-25.216	-2.664	
	$\beta_{yyz} \times 10^{-7}$	-1.244	24.944	-3.489	3.878	
	$\beta_{xzz} \times 10^{-1}$	-4.984	-1.779	-1.494	-1.048	

β_{yzz}	5.008	5.651	5.324	6.075
$\beta_{zzz} \times 10^{-7}$	4.228	3.031	42.547	4.539
$\beta_{mol}(esu) \times 10^{-35}$	48002.297	209900.692	143466.375	339716.714
$\mu_x \times 10^{-6}$	42281.475	-84514.836	-78464.264	-86348.966
$\mu_y \times 10^{-6}$	488063.545	404314.741	432000.429	378784.134
$\mu_z \times 10^{-6}$	2.938	6.933	1.024	3.2708
$\mu_0 \times 10^{-35}$	417958.201	349931.672	371962.803	329133.752

3.1.4 Propriétés optoélectroniques

Pour prédire le caractère électronique et optoélectronique de nos composés, certains paramètres tels que le champ électrique moyen (E), la densité de polarisation électrique (P), la susceptibilité électrique (χ_e), la constante diélectrique relative (ϵ_r), l'indice de réfraction (η) et le déplacement électrique (D) ont été calculés à l'aide des équations données dans la littérature [143, 144]. Les propriétés optoélectroniques obtenues aux niveaux RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE en utilisant la base cc-PVDZ, pour les molécules $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$, sont présentées dans le *Tableau 3.6*. D'après ce *tableau*, les valeurs de E , P , D , η , ϵ et χ sont plus grandes par la fonctionnelle RHF qu'aux niveaux B3LYP, WB97XD et BPBE, quel que soit la molécule, avec la même base. Il ressort également de ce *tableau* que la valeur du champ électrique moyen E change considérablement, tandis que la densité de polarisabilité P diminue légèrement lorsque nous passons du niveau RHF aux niveaux B3LYP, WB97XD et BPBE. Les valeurs correspondantes de la susceptibilité électrique χ , de l'indice de réfraction η et du vecteur de déplacement électrique D changent légèrement lorsque nous passons du niveau non corrélé aux niveaux corrélés, pour les molécules $C_{18}H_{12}$ et $C_{22}H_{14}$ et augmentent de manière significative pour les molécules $C_{18}H_6Cl_6$ et $C_{22}H_7Cl_7$ dopées. De même, la faible valeur de ϵ et les valeurs élevées de χ et η montrent que nos molécules peuvent avoir de très bonnes applications en électronique, en optique non linéaire, en optoélectronique et en photonique.

Tableau 3. 6 : Propriétés optoélectroniques des molécules $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$ en employant la base cc-PVDZ.

Molécules	Propriétés moléculaires	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc-PVDZ	BPBE/cc-PVDZ
$C_{18}H_{12}$	$V \times 10^{-29} m^{-3}$	12.651	12.129	14.888	12.351
	$E \times 10^2 (Vm^{-2})$	373.115	64.907	62.735	102.635
	$P \times 10^{-6} (Cm^{-2})$	1.022	0.205	0.154	0.330
	χ	3.093	3.559	2.777	3.633
	ϵ_r	4.093	4.559	3.777	4.633
	$\epsilon \times 10^{-11}$	3.624	4.037	3.344	4.103
	η	2.023	2.135	1.943	2.153
	$D \times 10^{-6}$	1.352	0.263	0.209	0.421
	$V \times 10^{-29} m^{-3}$	15.057	15.572	15.485	19.612

C₁₈H₆Cl₆	E×10 ² (Vm ⁻²)	346.523	154.649	195.244	87.194
	P×10 ⁻⁶ (Cm ⁻²)	1.065	0.517	0.624	0.244
	χ	3.473	3.777	3.610	3.156
	ε _r	4.473	4.777	4.610	4.156
	ε×10 ⁻¹¹	3.960	4.230	4.081	3.681
	η	2.115	2.186	2.147	2.039
	D×10 ⁻⁶	1.372	6.542	0.797	0.321
	V×10 ⁻²⁹ m ³	14.972	14.972	14.224	15.485
C₂₂H₁₄	E×10 ² (Vm ⁻²)	286.631	14.788	29.841	55.703
	P×10 ⁻⁶ (Cm ⁻²)	0.877	0.051	0.102	0.194
	χ	3.458	3.880	3.867	3.924
	ε _r	4.458	4.880	4.867	4.924
	ε×10 ⁻¹¹	3.947	4.321	4.309	4.359
	η	2.111	2.209	2.206	2.219
	D×10 ⁻⁶	1.131	0.064	0.129	0.243
	V×10 ⁻²⁹ m ³	19.816	18.715	25.726	20.958
C₂₂H₇Cl₇	E×10 ² (Vm ⁻²)	7036530.272	5164063.944	5830302.585	4592774.050
	P×10 ⁻⁶ (Cm ⁻²)	21093	18698	14459	15704
	χ	3.385	4.089	2.801	3.861
	ε _r	4.3855	5.0893	3.8008	4.862
	ε×10 ⁻¹¹	3.883	4.5061	3.3653	4.305
	η	2.0942	2.2559	1.9496	2.205
	D×10 ⁻⁶	27323	23270	19621	19771

3.1.5 Propriétés électroniques

3.1.5.1 Orbitale moléculaire de frontière (FMO)

Le terme "gap" apparaît dans le cadre de la physique des semi-conducteurs, lorsqu'on considère la bande de valence (BV) (regroupant les états HOMO), complètement pleine à température nulle et la bande de conduction (BC) (regroupant les états LUMO), vide à température nulle. Entre les deux bandes, se trouve un intervalle d'énergie dans lequel un porteur de charge ne peut pas se retrouver ; il s'agit d'une bande interdite. L'intervalle d'énergie entre les deux bandes est ce qu'on appelle l'énergie de gap (E_{gap}) et dans le cas des semi-conducteurs organiques, on utilise les énergies E_{LUMO} et E_{HOMO} pour calculer l'énergie E_{gap} . Les énergies HOMO, LUMO et l'énergie de gap permettent de déterminer la structure électronique de la molécule et nous permettent de classer la molécule, selon qu'on a à faire à un semi-conducteur ou pas.

Plusieurs molécules organiques contenant des électrons π conjugués sont caractérisées par des valeurs élevées d'hyperpolarisabilité moléculaire. Lorsque nous sommes en présence des orbitales moléculaires en interaction, les deux qui interagissent sont généralement l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) de la molécule. Les orbitales moléculaires de frontière de nos composés ont été évaluées

en utilisant les méthodes ab initio Hartree-Fock et DFT, avec les fonctionnelles B3LYP, WB97XD et BPBE et la base cc-PVDZ.

Le *Tableau 3.7* présente les énergies HOMO, LUMO et le gap énergétique de nos composés. Ce tableau montre que l'énergie de gap (E_{gap}) des molécules non dopées est supérieure à celle des molécules dopées. Ce qui explique que le dopage améliore la stabilité de la molécule. On peut également constater que les valeurs de l'énergie de gap (E_{gap}) obtenues aux niveaux B3LYP, WB97XD et BPBE sont plus petites que les valeurs correspondantes au niveau RHF, en utilisant la base cc-PVDZ. Cela peut être dû à l'effet de la corrélation électronique sur les méthodes DFT. L'énergie HOMO (-4.785 eV), l'énergie LUMO (-2.604 eV) et l'énergie de gap (2.181 eV) obtenues avec la fonctionnelle B3LYP sont proches de celles données dans la littérature, mais avec une base différente [126]. L'écart énergétique obtenu avec B3LYP est de 2.745 eV pour la molécule de tetracène et de 2.181 eV pour la molécule de pentacène, ces deux valeurs sont proches de celles obtenues expérimentalement à savoir, 2.72 eV et 2.31 eV, respectivement pour les molécules de tetracène et de pentacène [145]. En comparant la valeur de l'écart énergétique du pentacène obtenue expérimentalement avec celles obtenues théoriquement par les méthodes B3LYP, BPBE, WB97XD et RHF, il apparaît que ces valeurs diminuent respectivement de 0.129, 1.174, 3.116 et 4.573 eV. D'autre part, en comparant la valeur expérimentale de l'écart énergétique de la molécule de tetracène avec celles obtenues théoriquement, on constate que ces valeurs diminuent de 0.02, 1.108, 3.396 et 4.976 eV, lors du passage de la méthode B3LYP à la méthode BPBE puis, de la méthode WB97XD à la méthode RHF. Nous notons également que bien que la méthode WB97XD soit une méthode DFT, l'énergie de gap obtenue avec cette fonctionnelle diffère considérablement de celle obtenue expérimentalement, ceci est dû au fait que cette méthode utilise, en plus des fonctions d'échange et de corrélation et prend les forces de dispersion de Van der Waals au niveau des orbitales atomiques, alors que la RHF est une méthode ab-initio qui prend simplement en compte la fonction d'échange. Ceci nous permet de conclure que cette fonctionnelle n'est pas adaptée à l'étude des propriétés électroniques de nos molécules. En raison des faibles valeurs de l'énergie de gap obtenue pour certaines fonctionnelles utilisées, il est évident que ces molécules ont des propriétés optiques linéaires et non linéaires intéressantes. En comparant nos résultats d'énergie de gap avec d'autres acènes trouvés dans la littérature (anthracène, hexacène etc.), nous pouvons dire que lorsque le nombre de cycles benzéniques augmente, l'énergie de gap diminue considérablement et par conséquent, leurs réactivités augmentent.

Les *Figures 3.14, 3.15, 3.16 et 3.17* nous donnent une représentation 3D des orbitales moléculaires HOMO et LUMO, ainsi que l'énergie de gap (E_{gap}) correspondante des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$. Sur ces figures, La couleur rouge représente les zones de

surface chargées négativement (c'est-à-dire 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).

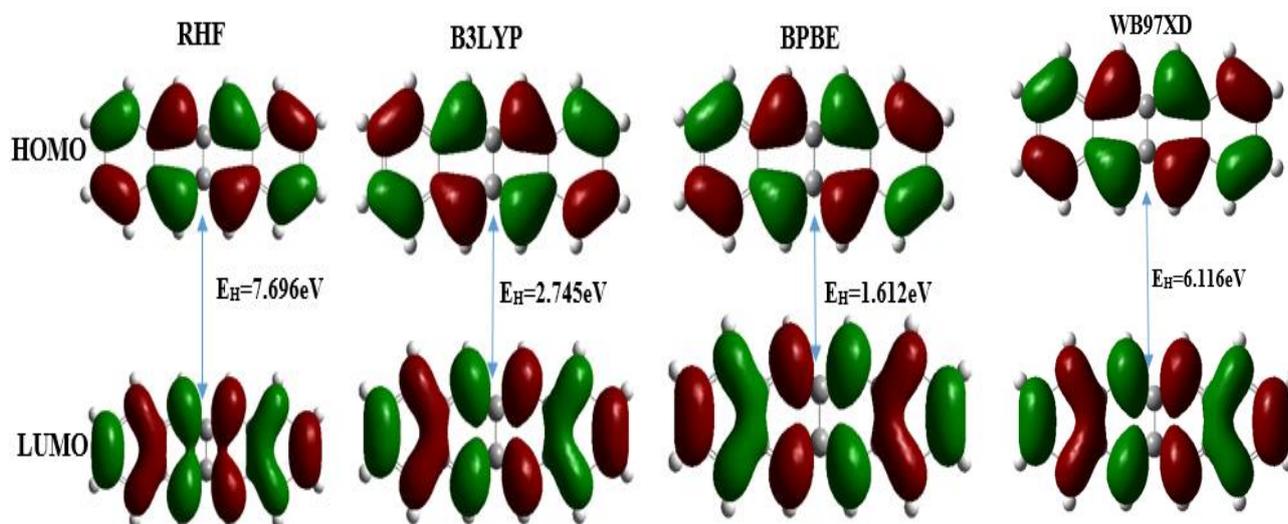


Figure 3. 14 : Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de $C_{18}H_{12}$.

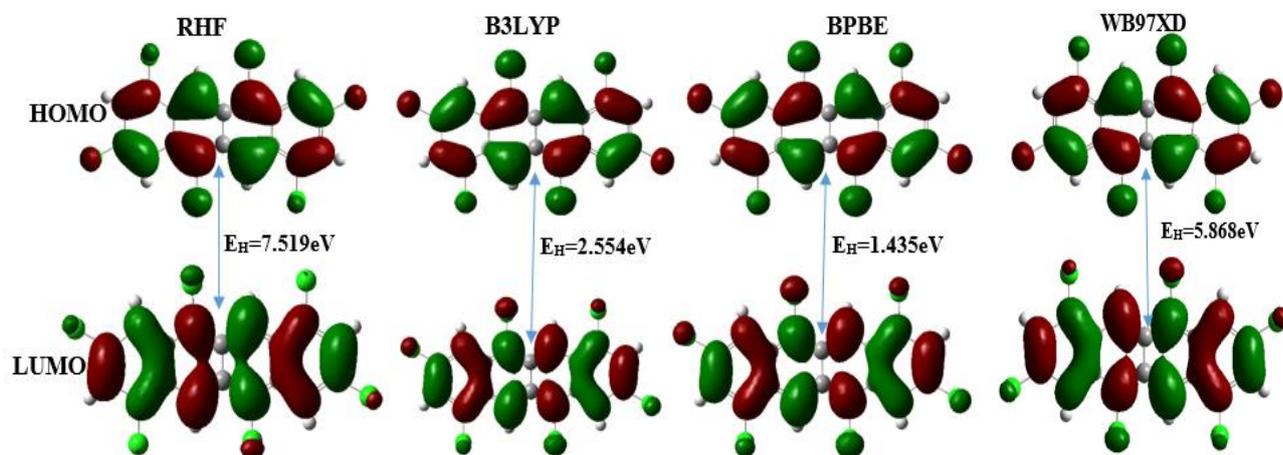


Figure 3. 15 : Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$.

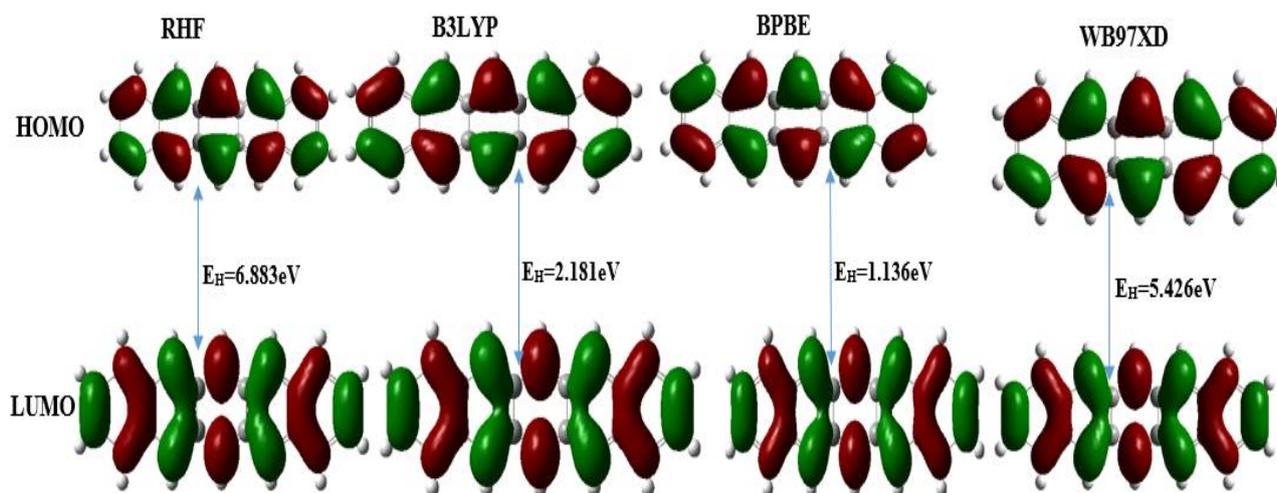


Figure 3. 16 : Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de $C_{22}H_{14}$

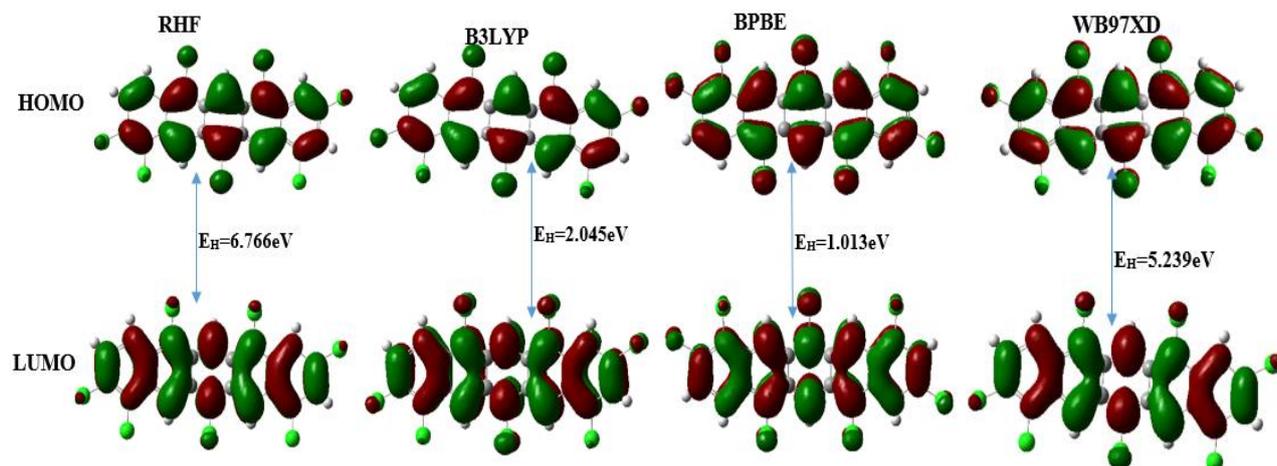


Figure 3. 17 : Représentation 3D des orbitales HOMO et LUMO de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$.

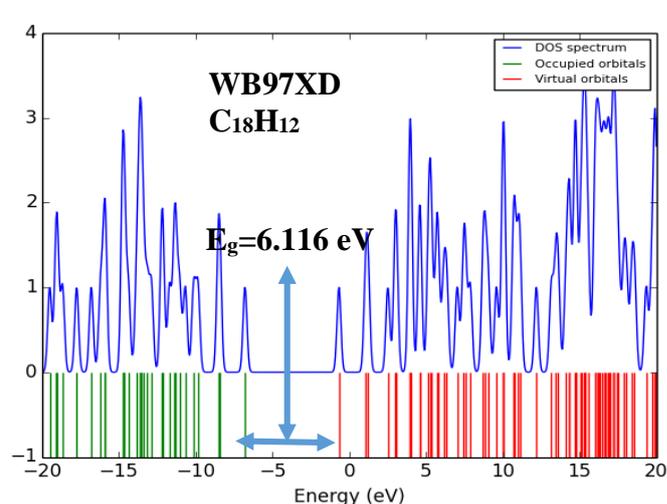
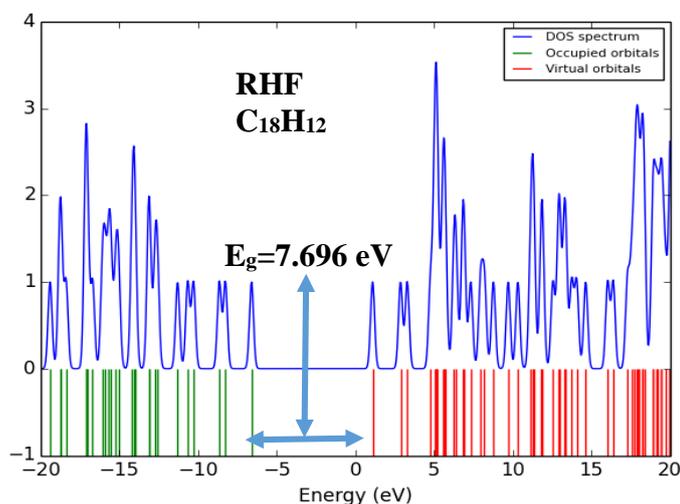
Tableau 3. 7 : Propriétés électroniques (énergie HOMO (E_{HOMO}), énergie LUMO (E_{LUMO}) et le gap énergétique (E_{gap})) des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$, obtenues en employant la base cc-PVDZ.

Molécule	Propriétés moléculaires	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc-PVDZ	BPBE/c-PVDZ	Valeurs théoriques [213]	Valeurs expérimentales [213,231]
$C_{18}H_{12}$	E_{HOMO} (eV)	-6.593	-5.043	-6.781	-4.508		
	E_{LUMO} (eV)	1.102	-2.298	-0.665	-2.896		
	E_{gap} (eV)	7.696	2.745	6.116	1.612		2.72
$C_{18}H_6Cl_6$	E_{HOMO} (eV)	-7.581	-5.783	-7.554	-5.172		
	E_{LUMO} (eV)	-0.062	-3.229	-1.686	-3.737		
	E_{gap} (eV)	7.519	2.554	5.868	1.435		

$C_{22}H_{14}$	E_{HOMO} (eV)	-6.212	-4.786	-6.463	-4.296	-4.859	
	E_{LUMO} (eV)	0.671	-2.605	-1.0368	-3.160	-2.656	
	E_{gap} (eV)	6.883	2.181	5.426	1.136	2.245, 2.21	2.31, 2.09
$C_{22}H_7Cl_7$	E_{HOMO} (eV)	-7.213	-5.534	-7.248	-4.968		
	E_{LUMO} (eV)	-0.447	-3.489	-2.008	-3.955		
	E_{gap} (eV)	6.766	2.045	5.239	1.013		

3.1.5.2 Densité totale d'états électroniques (DOS)

Le spectre de densité totale des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$ a été déterminé en utilisant la méthode RHF et les fonctionnelles WB97XD, B3LYP et BPBE, avec la base cc-PVDZ. Les *Figures 3.18 à 3.21* nous donnent les courbes de densité d'état des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$ obtenues en utilisant la base cc-PVDZ. Ces courbes ont été obtenues à partir du logiciel de programmation Gauss-Sum 3.0 [146]. Sur ces figures, les différentes contributions des orbitales moléculaires HOMO-LUMO sont représentées. En vert, on observe les orbitales HOMO et en rouge, les orbitales LUMO. Nous remarquons sur ces figures, une forte influence du gap électronique de la molécule suite à l'introduction des corrélations électroniques aux niveaux des fonctionnelles DFT (B3LYP, BPBE et WB97XD). Ce gap électronique diminue légèrement lorsque nous passons de la RHF à la WB97XD, puis diminue fortement de la WB97XD à la B3LYP, en passant par la BPBE pour toutes nos molécules.



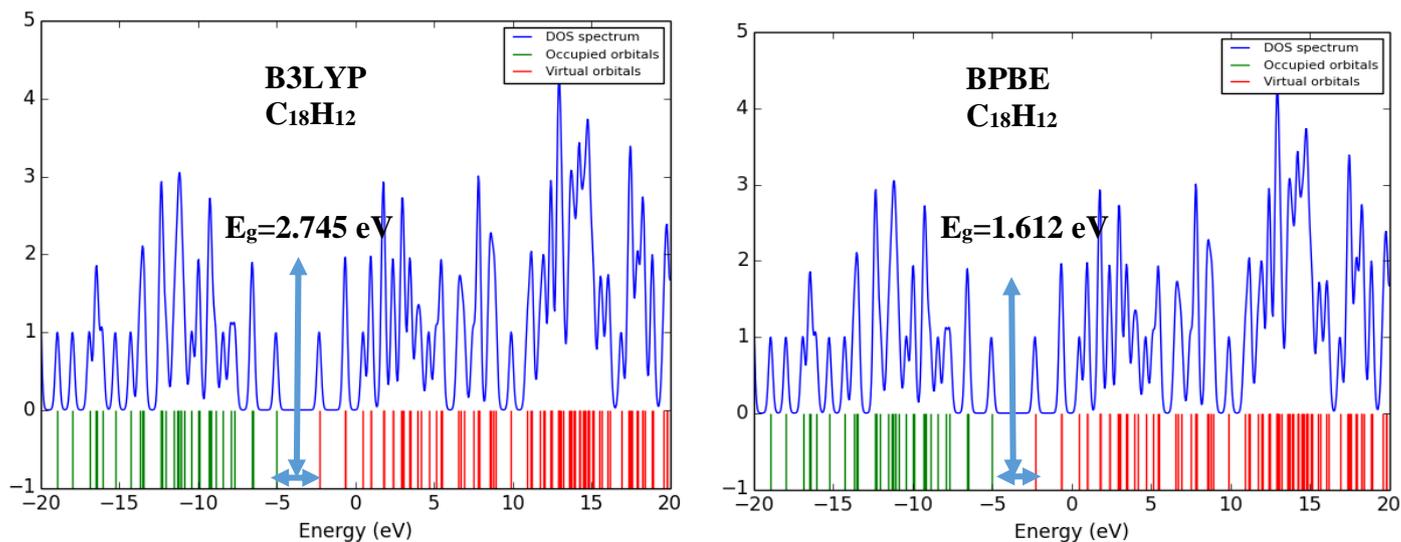


Figure 3. 18 : Spectre de densité totale d'état de la molécule de $C_{18}H_{12}$ en utilisant la base cc-PVDZ.

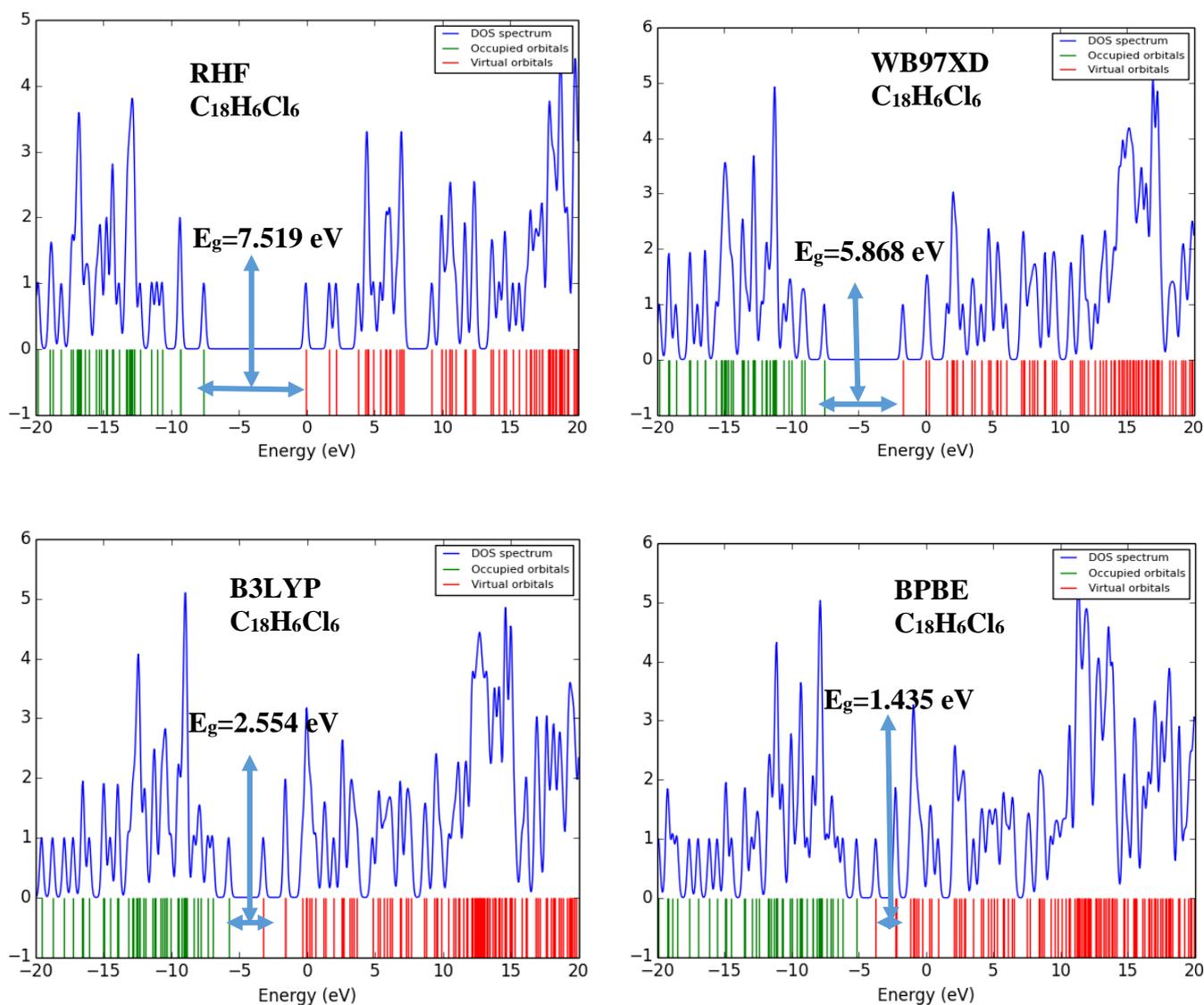


Figure 3. 19 : Spectre de densité totale d'état de la molécule de $C_{18}H_6Cl_6$ en utilisant la base cc-PVDZ.

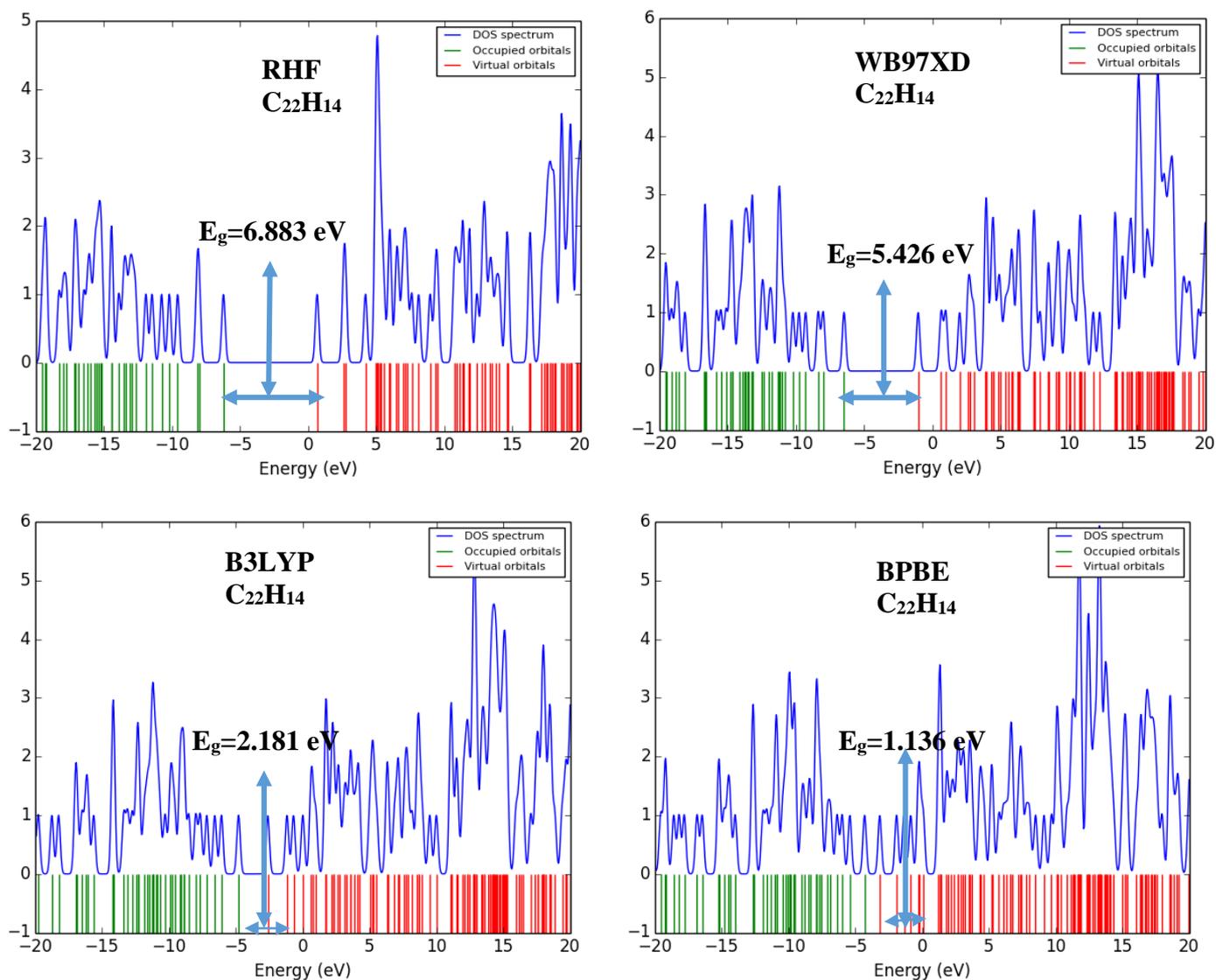
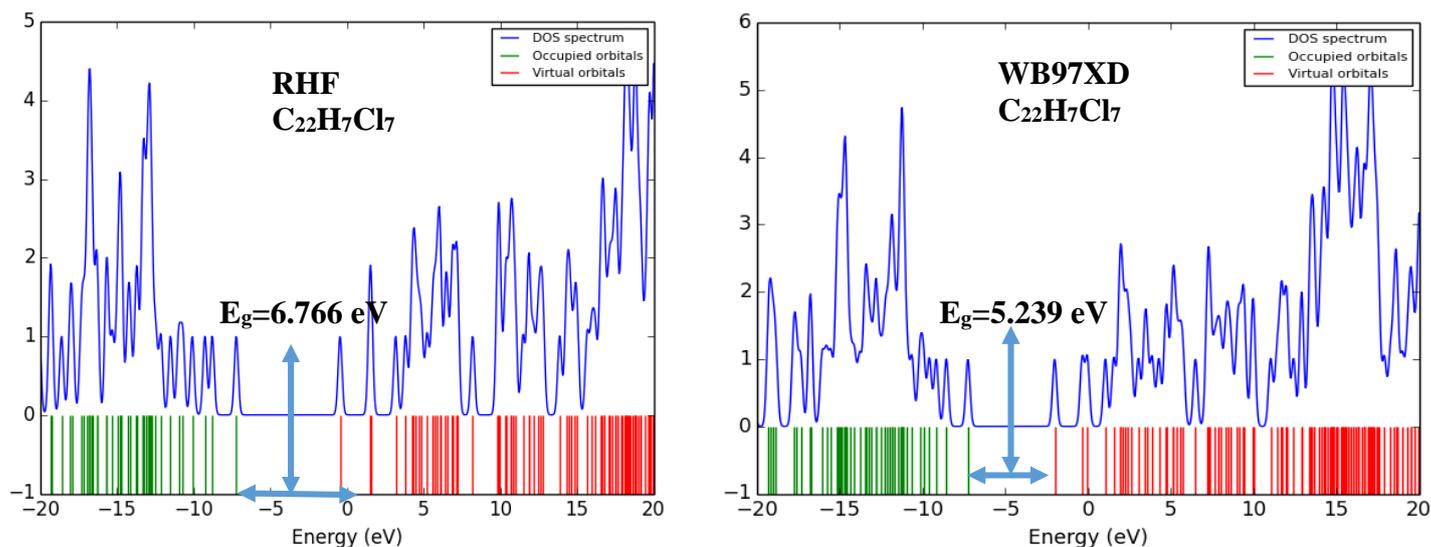


Figure 3. 20 : Spectre de densité totale d'état de la molécule de $C_{22}H_{14}$ en utilisant la base cc-PVDZ.



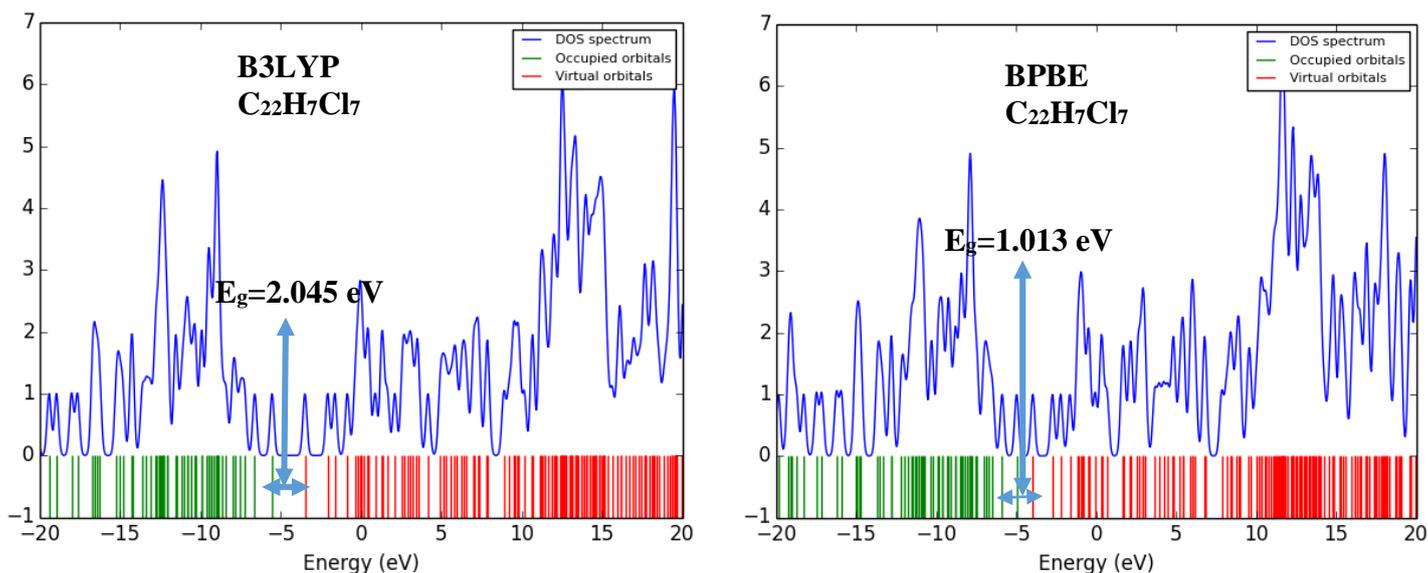


Figure 3. 21 : Spectre de densité totale d'état de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ en utilisant la base cc-PVDZ.

3.1.5.3 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'attaque électrophile et nucléophile, ainsi que des interactions de liaison hydrogène. Différentes couleurs sont utilisées pour représenter les valeurs de la carte de potentiel électrostatique d'une molécule (rouge, jaune, vert, bleu clair et bleu). Les sites potentiels des réactions nucléophiles et électrophiles du $C_{22}H_{14}$ et du $C_{22}H_7Cl_7$ ont été déterminés avec les méthodes RHF, B3LYP, BPBE et WB97XD avec la base cc-PVDZ. Les zones en rouge et jaune sont des zones ayant une forte densité électronique, tandis que les zones en bleu, bleu clair et vert sont des zones de faible densité électronique. Les [Figures 3.22 et 3.23](#) montrent la densité totale cartographiée à l'aide du potentiel électrostatique moléculaire de ces molécules. On observe sur ces figures que les sites potentiels les plus négatifs impliqués dans les réactions électrophiles sont les sites localisés uniquement sur le noyau aromatique, plus précisément sur les atomes de carbone. Les sites potentiels les plus positifs sont localisés à proximité des liaisons C-H. Ces sites sont impliqués dans les réactions nucléophiles.

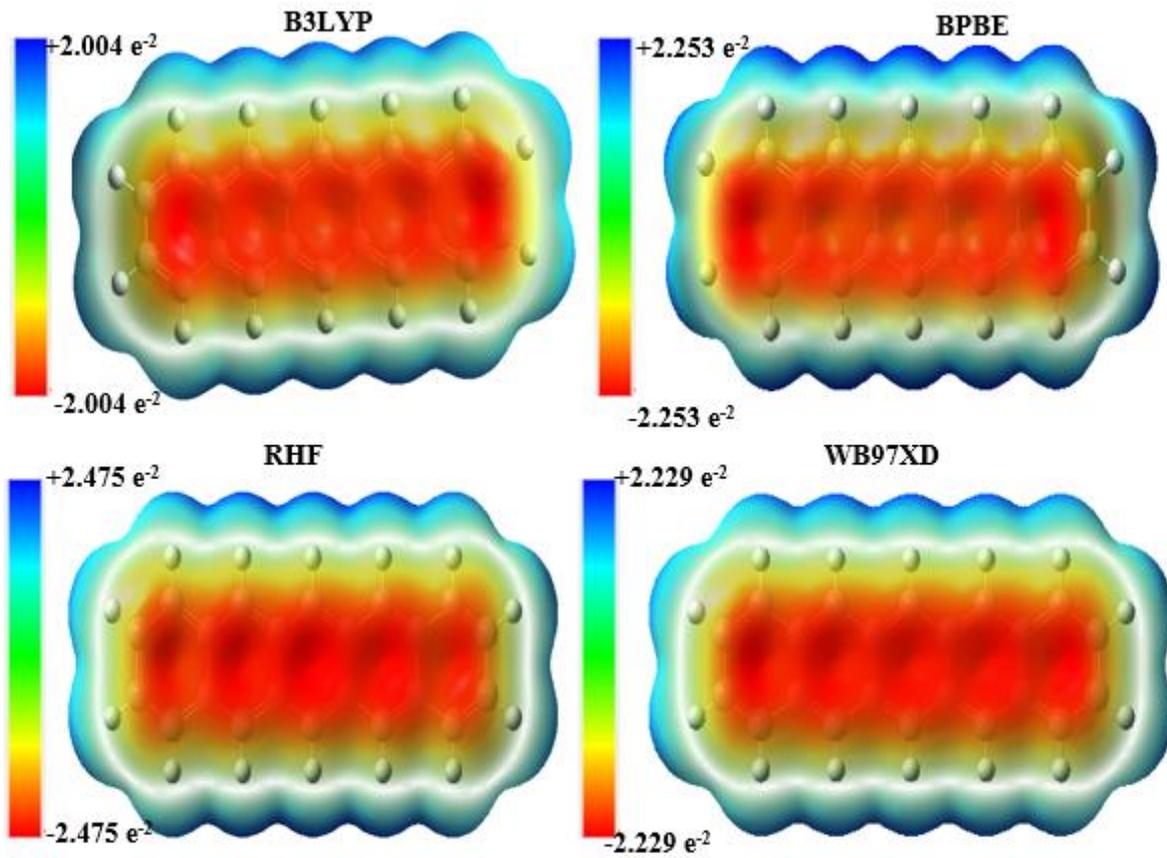
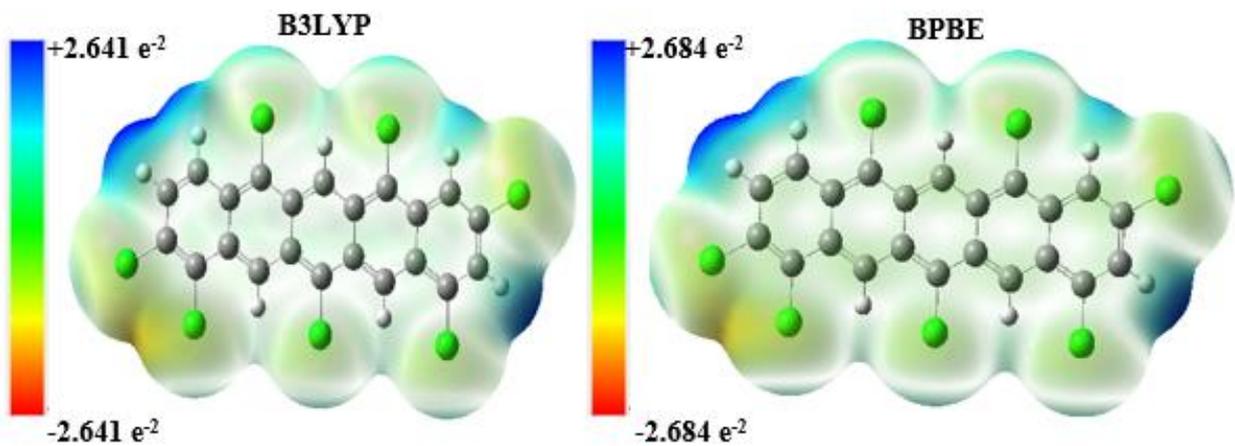


Figure 3. 22 : Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule du Pentacène ($C_{22}H_{14}$)



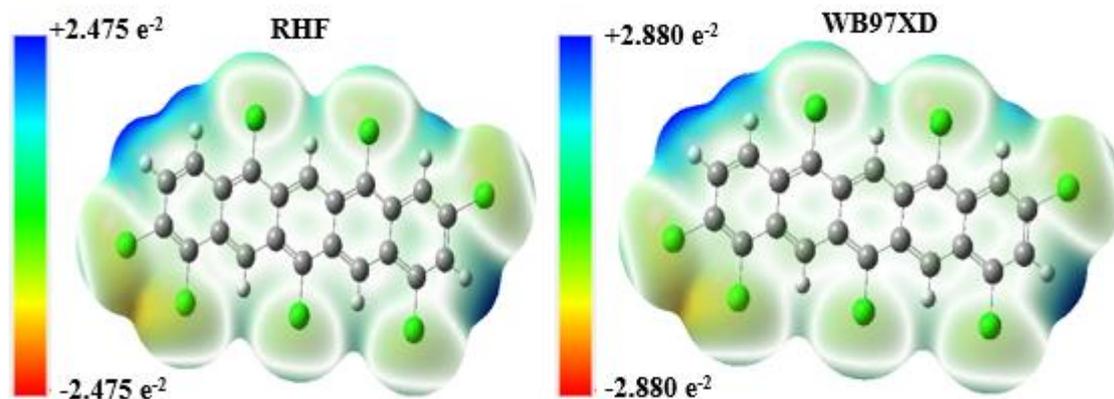


Figure 3. 23 : Potentiel électrostatique moléculaire de la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$.

3.1.6 Descripteurs chimiques quantiques de la réactivité d'une molécule.

Les paramètres descripteurs de la réactivité globale, tels que le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), la dureté chimique (η), la souplesse (σ), l'indice d'électrophilicité (ω), l'indice de nucléophilicité (ν), le transfert de charge maximal (ΔN), la nucléofugalité (ΔE_n) et l'électrofugalité (ΔE_e) des molécules, de $C_{18}H_{12}$, de $C_{18}H_6Cl_6$, de $C_{22}H_{14}$ et de $C_{22}H_7Cl_7$ obtenus en utilisant la RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE avec la base cc-PVDZ, sont donnés dans le [Tableau 3.8](#).

Le potentiel chimique électronique (μ) d'un système moléculaire est défini comme la tendance à la fuite des électrons d'un système moléculaire stable [147]. Il est montré dans la littérature que la réactivité d'une molécule augmente lorsque μ diminue [148]. A partir de nos valeurs calculées, nous pouvons déduire que nos systèmes sont très réactifs car ils ont des faibles valeurs des potentiels chimiques. Nous constatons également que lorsque la molécule est dopée, le potentiel chimique diminue considérablement. En somme, nous constatons que le dopage augmente la réactivité d'un système moléculaire. Cela peut s'expliquer par le fait que les molécules dopées possèdent en plus des doubles liaisons, également des atomes de chlore. La dureté chimique (η) est un paramètre très important qui est généralement utilisé pour décrire la stabilité chimique et la réactivité d'un système moléculaire. Plus la dureté chimique est grande, plus le système moléculaire est stable. Les molécules de faible dureté chimique sont plus réactives. Nos différents systèmes présentent de faibles duretés chimiques ; ce qui confirme d'avantage ce que nous avons dit plus haut que nos molécules sont stables et réactives. Le transfert de charge maximal (ΔN) d'un système moléculaire représente la propension maximale d'un système à acquérir une charge électronique supplémentaire de l'environnement. Nous avons dopé nos molécules avec les

halogènes (le chlore), qui sont des nucléophiles et nous observons que les nouveaux systèmes obtenus présentent de très bonnes capacités à acquérir une charge électronique supplémentaire, ce qui les rend très réactifs. L'indice d'électrophilicité (ω) mesure la capacité d'un système moléculaire à accepter des électrons. 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 ω suggère que la molécule est un bon nucléophile. Les grandes valeurs de ω de tous nos systèmes modélisés suggèrent que le pentacène ($C_{18}H_{12}$) et le tetracène ($C_{22}H_{14}$) sont de bons nucléophiles ; par conséquent, peuvent assurer un bon transfert de charges comme matériaux électroniques.

Tableau 3. 8 : Descripteurs de réactivité globale : IP, EA, μ , η , σ , ω , ν , Δ_N , ΔE_n et ΔE_e de la molécule de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$, $C_{22}H_7Cl_7$ obtenus en utilisant la base cc-PVDZ.

Molécule	Propriétés moléculaires	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc-PVDZ	BPBE/cc-PVDZ	Valeurs théoriques [145, 126]	Valeurs expérimentales [136, 145]
$C_{18}H_{12}$	IP	6.594	5.043	6.781	4.508	6.55, 6.80	6.97±0.05
	EA	-1.102	2.298	0.665	2.896	1.00, 0.96	1.067±0.043
	χ	2.746	3.671	3.723	3.702		
	M	-2.746	-3.671	-3.723	-3.702		
	H	3.848	1.373	3.058	0.806		
	σ	0.259	0.728	0.327	1.241		
	ω	0.979	4.908	2.266	8.503		
	ν	1.021	0.204	0.441	0.117		
	Δ_N	0.714	2.674	1.217	4.594		
	ΔE_n	0.157	1.924	0.072	5.204		
	ΔE_e	5.649	9.265	7.518	12.608		
$C_{18}H_6Cl_6$	IP (eV)	7.581	5.783	7.554	5.172		
	EA	0.062	3.229	1.686	3.737		
	χ	3.821	4.506	4.619	4.454		
	M	-3.821	-4.506	-4.619	-4.454		
	H	3.759	1.277	2.934	0.718		
	σ	0.266	0.783	0.341	1.393		
	ω	1.942	7.948	3.637	13.825		
	ν	0.515	0.126	0.274	0.072		
	Δ_N	1.016	3.528	1.575	6.207		
	ΔE_n	0.005	4.081	0.484	9.728		
	ΔE_e	7.643	13.092	9.724	18.638		
$C_{22}H_{14}$	IP (eV)	6.212	4.786	6.463	4.296	6.16, 6.42, 6.126	6.589±0.001
	EA	-0.670	2.605	1.036	3.161	1.41, 1.37, 1.417	1.392 ±0.043
	χ	2.771	3.695	3.749	3.727		
	M	-2.771	-3.695	-3.749	-3.727		
	H	3.441	1.090	2.713	0.567		
	σ	0.291	0.917	0.368	1.761		
	ω	1.115	6.262	2.591	12.238		
	ν	0.896	0.1597	0.386	0.082		
	Δ_N	0.805	3.3891	1.382	6.566		
	ΔE_n	0.065	3.112	0.198	8.794		

	ΔE_e	5.607	10.502	7.697	16.249
$C_{22}H_7Cl_7$	IP (eV)	7.213	5.534	7.248	4.968
	EA	0.447	3.489	2.008	3.955
	χ	3.830	4.511	4.628	4.461
	M	-3.830	-4.511	-4.628	-4.461
	H	3.383	1.022	2.619	0.506
	σ	0.295	0.978	0.382	1.974
	ω	2.167	9.953	4.088	19.647
	ν	0.461	0.101	0.245	0.051
	Δ_N	1.132	4.412	1.766	8.807
	ΔE_n	0.029	5.953	0.769	15.439
	ΔE_e	7.689	14.976	10.026	24.362

3.1.7 Propriétés thermodynamiques

Les valeurs de certaines propriétés thermodynamiques telles que l'énergie électronique (EE), l'énergie vibratoire du point zéro (ZPVE), l'énergie thermique (U), la correction thermique de l'enthalpie (H), la correction thermique de l'énergie libre de Gibbs (G), la somme des enthalpies électroniques et thermiques (ΔH), la somme des énergies libres de Gibbs électroniques et thermiques (ΔG), la capacité calorifique à pression constante (C_p), la capacité calorifique à volume constante (C_v), l'entropie (S), la somme des énergies électroniques et thermiques (E_1), la somme des énergies électroniques et des énergies vibratoires du point zéro (E_2) des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{18}H_6Cl_6$, $C_{22}H_{14}$ et $C_{22}H_7Cl_7$, en utilisant les méthodes RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE, à température la 298.15°K et la pression 1 atm sont énumérées dans le [Tableau 3.10](#). Parmi ces propriétés thermodynamiques, certaines fonctions thermodynamiques standards (l'énergie libre de Gibbs G_m^0 , l'enthalpie H_m^0 , l'entropie S_m^0 , et la capacité calorifique à pression constante $C_{p,m}^0$) de nos composés ont été calculées à partir de l'analyse vibrationnelle et de la thermodynamique statistique aux niveaux RHF, B3LYP, WB97XD et BPBE, pour des températures allant de 100°K à 900°K et sont présentées dans le [Tableau 3.9](#). Ces propriétés thermodynamiques sont présentées sous forme d'équation. Les courbes de corrélation entre les propriétés thermodynamiques G_m^0 , H_m^0 , $C_{p,m}^0$, S_m^0 et les températures sont illustrées sur la [Figure 3.24](#). Les équations de corrélation quadratique des structures moléculaires modélisées avec les niveaux de calculs B3LYP, WB97XD, BPBE et RHF sont les suivantes :

Méthodes	Molécules	Propriétés
	$C_{18}H_{12}$	$G_m^0 = -366.385 \times 10^{-6} T^2 - 23.602 \times 10^{-2} T + 633.357 (R^2 = 0.99999)$
		$H_m^0 = 302.121 \times 10^{-6} T^2 + 5.416 \times 10^{-2} T + 624.617 (R^2 = 0.99945)$
		$C_{p,m}^0 = -448.867 \times 10^{-6} T^2 + 104.383 \times 10^{-2} T - 38.096 (R^2 = 0.99858)$

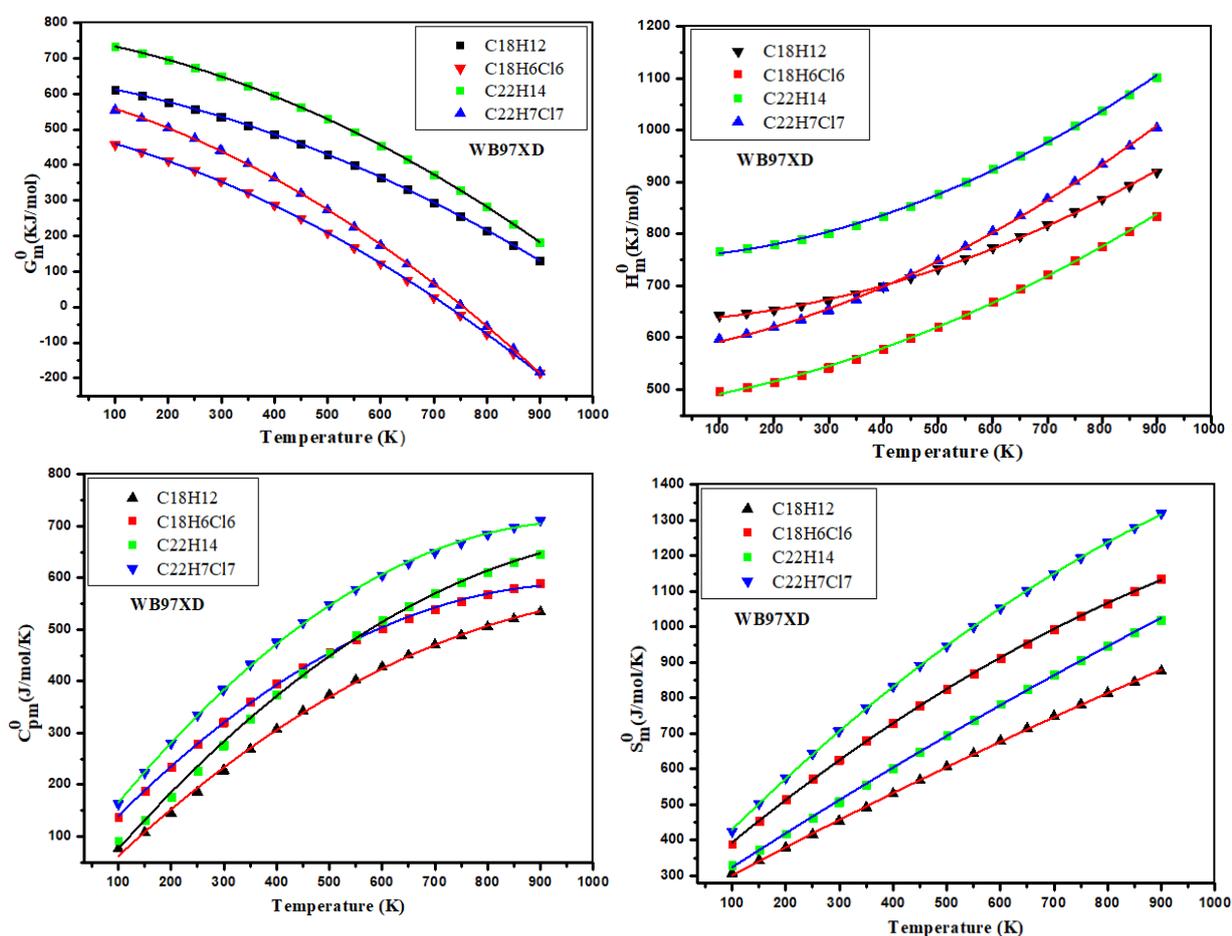
B3LYP/cc-pVDZ		$S_m^0 = -926.712 \times 10^{-6} T^2 + 81.861 \times 10^{-2} T + 219.278 (R^2 = 0.99971)$
	C₁₈H₆Cl₆	$G_m^0 = -463.271 \times 10^{-6} T^2 - 35.046 \times 10^{-2} T + 494.071 (R^2 = 0.99994)$
		$H_m^0 = 277.259 \times 10^{-6} T^2 + 15.985 \times 10^{-2} T + 466.826 (R^2 = 0.99947)$
		$C_{p,m}^0 = -587.068 \times 10^{-6} T^2 + 114.558 \times 10^{-2} T + 31.718 (R^2 = 0.99996)$
		$S_m^0 = -395.132 \times 10^{-6} T^2 + 132.455 \times 10^{-2} T + 264.184 (R^2 = 0.99994)$
	C₂₂H₁₄	$G_m^0 = -444.766 \times 10^{-6} T^2 - 24.419 \times 10^{-2} T + 755.645 (R^2 = 0.99999)$
		$H_m^0 = 364.853 \times 10^{-6} T^2 + 6.737 \times 10^{-2} T + 744.544 (R^2 = 0.99944)$
		$C_{p,m}^0 = -552.411 \times 10^{-6} T^2 + 127.156 \times 10^{-2} T - 46.567 (R^2 = 0.99871)$
		$S_m^0 = -116.113 \times 10^{-6} T^2 + 99.729 \times 10^{-2} T + 223.196 (R^2 = 0.99971)$
	C₂₂H₇Cl₇	$G_m^0 = -557.167 \times 10^{-6} T^2 - 37.666 \times 10^{-2} T + 593.571 (R^2 = 0.99993)$
		$H_m^0 = 336.044 \times 10^{-6} T^2 + 18.995 \times 10^{-2} T + 561.214 (R^2 = 0.99947)$
		$C_{p,m}^0 = -711.325 \times 10^{-6} T^2 + 138.817 \times 10^{-2} T + 34.747 (R^2 = 0.99996)$
$S_m^0 = -467.230 \times 10^{-6} T^2 + 158.452 \times 10^{-2} T + 274.846 (R^2 = 0.99995)$		
wB97XD/cc-pVDZ	C₁₈H₁₂	$G_m^0 = -363.561 \times 10^{-6} T^2 - 23.882 \times 10^{-2} T + 640.101 (R^2 = 0.99999)$
		$H_m^0 = 300.370 \times 10^{-6} T^2 + 5.403 \times 10^{-2} T + 630.883 (R^2 = 0.99946)$
		$C_{p,m}^0 = -440.919 \times 10^{-6} T^2 + 103.242 \times 10^{-2} T - 36.535 (R^2 = 0.99861)$
		$S_m^0 = -93.691 \times 10^{-6} T^2 + 81.598 \times 10^{-2} T + 220.650 (R^2 = 0.99973)$
	C₁₈H₆Cl₆	$G_m^0 = -460.038 \times 10^{-6} T^2 - 35.149 \times 10^{-2} T + 499.954 (R^2 = 0.99994)$
		$H_m^0 = 276.486 \times 10^{-6} T^2 + 15.775 \times 10^{-2} T + 473.062 (R^2 = 0.99948)$
		$C_{p,m}^0 = -576.391 \times 10^{-6} T^2 + 113.312 \times 10^{-2} T + 32.041 (R^2 = 0.99963)$
		$S_m^0 = -390.557 \times 10^{-6} T^2 + 131.358 \times 10^{-2} T + 266.163 (R^2 = 0.99993)$
	C₂₂H₁₄	$G_m^0 = -442.466 \times 10^{-6} T^2 - 24.683 \times 10^{-2} T + 763.104 (R^2 = 0.99999)$
		$H_m^0 = 362.681 \times 10^{-6} T^2 + 6.734 \times 10^{-2} T + 752.002 (R^2 = 0.99945)$
		$C_{p,m}^0 = -542.971 \times 10^{-6} T^2 + 125.786 \times 10^{-2} T - 44.638 (R^2 = 0.99873)$
		$S_m^0 = -117.574 \times 10^{-6} T^2 + 99.447 \times 10^{-2} T + 225.301 (R^2 = 0.99973)$
	C₂₂H₇Cl₇	$G_m^0 = -552.504 \times 10^{-6} T^2 - 37.804 \times 10^{-2} T + 601.699 (R^2 = 0.99993)$
		$H_m^0 = 334.957 \times 10^{-6} T^2 + 18.691 \times 10^{-2} T + 569.856 (R^2 = 0.99948)$
		$C_{p,m}^0 = -696.142 \times 10^{-6} T^2 + 137.052 \times 10^{-2} T + 35.104 (R^2 = 0.99964)$
		$S_m^0 = -460.541 \times 10^{-6} T^2 + 156.861 \times 10^{-2} T + 277.623 (R^2 = 0.99993)$
C₁₈H₁₂	$G_m^0 = -375.318 \times 10^{-6} T^2 - 23.773 \times 10^{-2} T + 617.904 (R^2 = 0.99999)$	
	$H_m^0 = 302.591 \times 10^{-6} T^2 + 6.145 \times 10^{-2} T + 607.759 (R^2 = 0.99941)$	
	$C_{p,m}^0 = -478.454 \times 10^{-6} T^2 + 107.578 \times 10^{-2} T - 37.880 (R^2 = 0.99879)$	

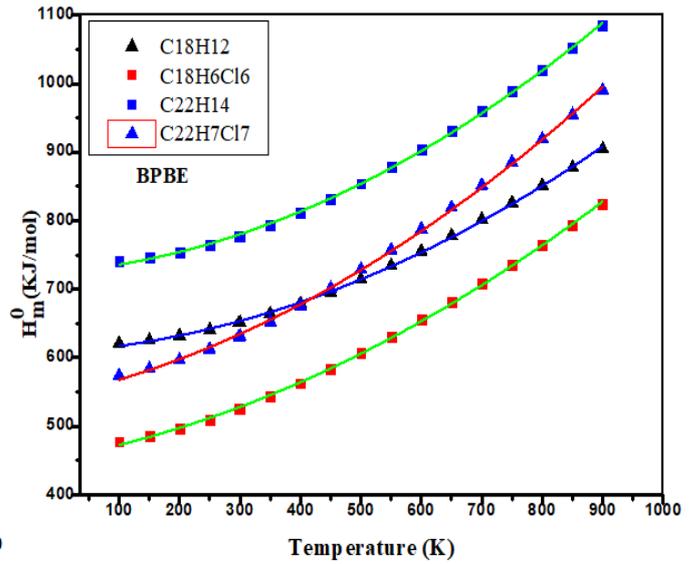
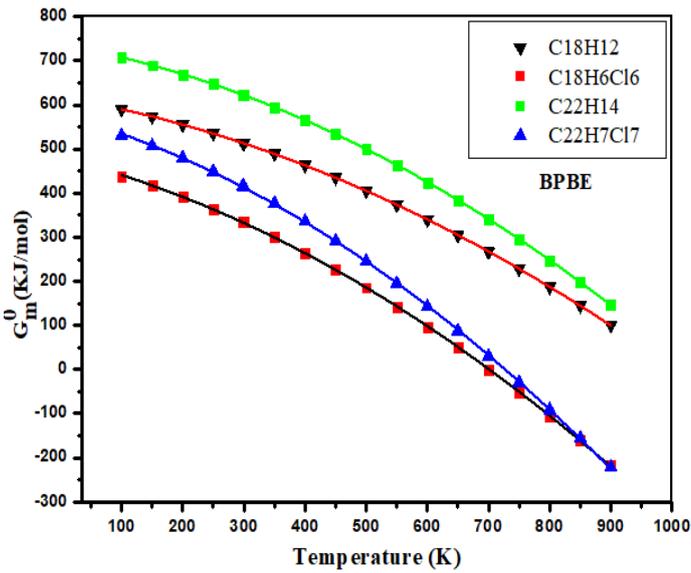
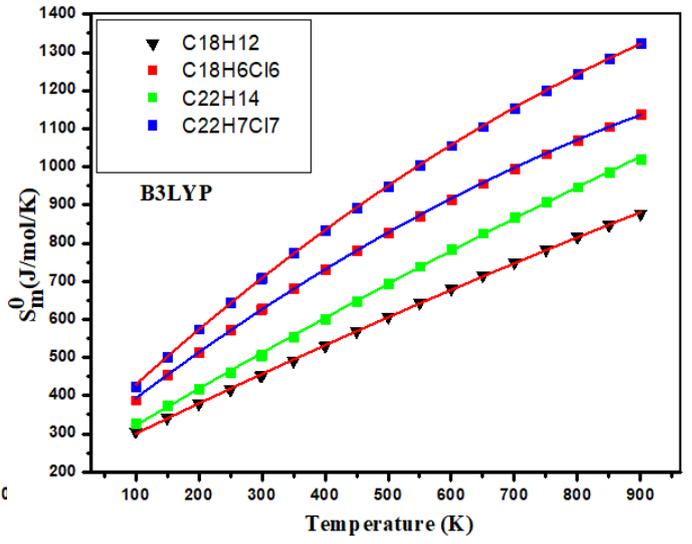
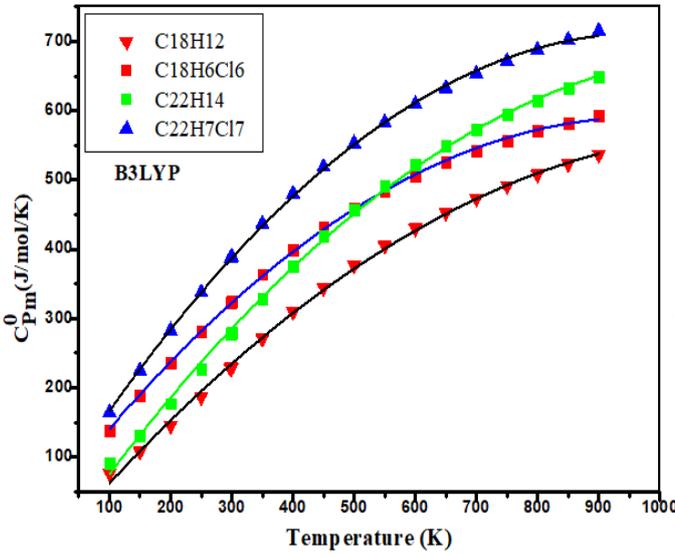
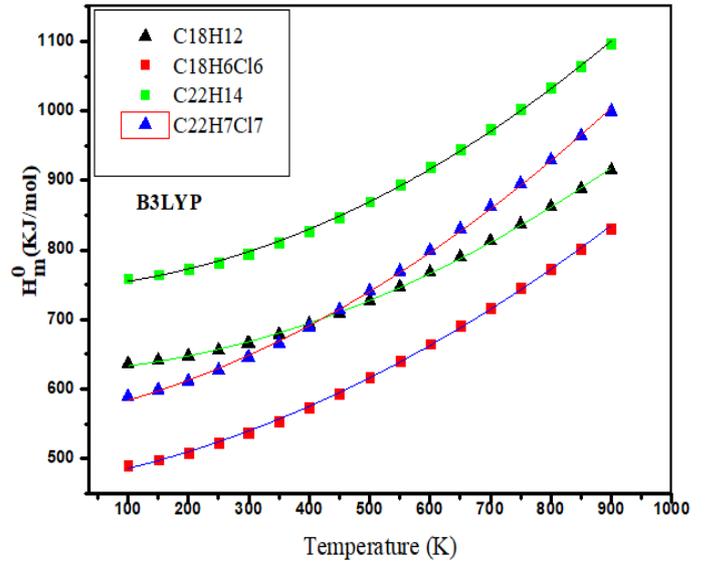
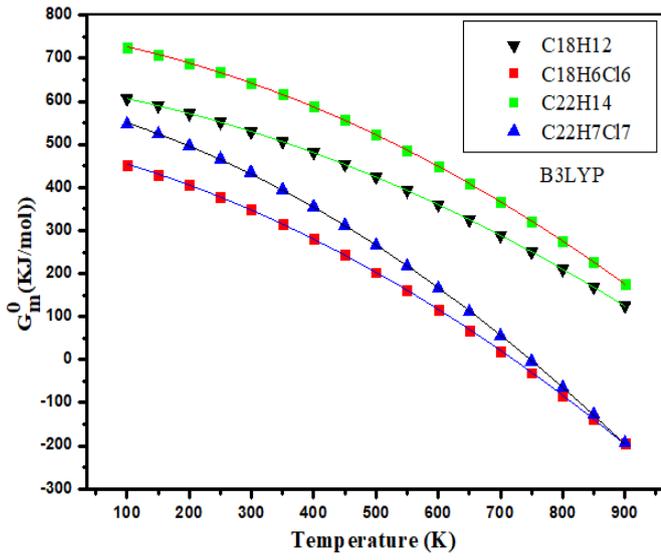
BPBE/cc- pVDZ		$S_m^0 = -109.271 \times 10^{-6} T^2 + 85.295 \times 10^{-2} T + 217.481 (R^2 = 0.99972)$
	C ₁₈ H ₆ Cl ₆	$G_m^0 = -471.744 \times 10^{-6} T^2 - 35.513 \times 10^{-2} T + 481.349 (R^2 = 0.99993)$
		$H_m^0 = 276.611 \times 10^{-6} T^2 + 16.771 \times 10^{-2} T + 452.746 (R^2 = 0.99944)$
		$C_{p,m}^0 = -611.087 \times 10^{-6} T^2 + 116.945 \times 10^{-2} T + 33.855 (R^2 = 0.99943)$
		$S_m^0 = -414.830 \times 10^{-6} T^2 + 136.136 \times 10^{-2} T + 264.542 (R^2 = 0.99993)$
	C ₂₂ H ₁₄	$G_m^0 = -455.532 \times 10^{-6} T^2 - 24.647 \times 10^{-2} T + 736.970 (R^2 = 0.99999)$
		$H_m^0 = 365.352 \times 10^{-6} T^2 + 7.615 \times 10^{-2} T + 724.383 (R^2 = 0.99994)$
		$C_{p,m}^0 = -587.826 \times 10^{-6} T^2 + 130.968 \times 10^{-2} T - 46.195 (R^2 = 0.99972)$
		$S_m^0 = -136.354 \times 10^{-6} T^2 + 103.894 \times 10^{-2} T + 221.111 (R^2 = 0.99971)$
	C ₂₂ H ₇ Cl ₇	$G_m^0 = -567.262 \times 10^{-6} T^2 - 38.273 \times 10^{-2} T + 578.364 (R^2 = 0.99993)$
		$H_m^0 = 335.214 \times 10^{-6} T^2 + 19.935 \times 10^{-2} T + 544.405 (R^2 = 0.99944)$
		$C_{p,m}^0 = -739.525 \times 10^{-6} T^2 + 141.619 \times 10^{-2} T - 37.393 (R^2 = 0.99945)$
$S_m^0 = -490.775 \times 10^{-6} T^2 + 162.849 \times 10^{-2} T + 275.752 (R^2 = 0.99995)$		
RHF/cc- pVDZ	C ₁₈ H ₁₂	$G_m^0 = -345.788 \times 10^{-6} T^2 - 23.565 \times 10^{-2} T + 675.347 (R^2 = 1)$
		$H_m^0 = 296.861 \times 10^{-6} T^2 + 4.114 \times 10^{-2} T + 668.601 (R^2 = 0.99956)$
		$C_{p,m}^0 = -376.338 \times 10^{-6} T^2 + 95.868 \times 10^{-2} T - 34.534 (R^2 = 0.99826)$
		$S_m^0 = -662.836 \times 10^{-6} T^2 + 75.190 \times 10^{-2} T + 224.186 (R^2 = 0.99975)$
	C ₁₈ H ₆ Cl ₆	$G_m^0 = -442.838 \times 10^{-6} T^2 - 34.296 \times 10^{-2} T + 528.678 (R^2 = 0.99995)$
		$H_m^0 = 275.898 \times 10^{-6} T^2 + 14.348 \times 10^{-2} T + 504.216 (R^2 = 0.99954)$
		$C_{p,m}^0 = -528.385 \times 10^{-6} T^2 + 108.213 \times 10^{-2} T + 28.936 (R^2 = 0.99981)$
		$S_m^0 = -355.592 \times 10^{-5} T^2 + 124.402 \times 10^{-2} T + 265.244 (R^2 = 0.99994)$
	C ₂₂ H ₁₄	$G_m^0 = -420.116 \times 10^{-6} T^2 - 24.361 \times 10^{-2} T + 805.708 (R^2 = 0.99999)$
		$H_m^0 = 358.381 \times 10^{-6} T^2 + 5.212 \times 10^{-2} T + 797.169 (R^2 = 0.99954)$
		$C_{p,m}^0 = -466.087 \times 10^{-6} T^2 + 116.987 \times 10^{-2} T - 42.298 (R^2 = 0.999843)$
		$S_m^0 = -848.632 \times 10^{-6} T^2 + 91.779 \times 10^{-2} T + 228.773 (R^2 = 0.99975)$
	C ₂₂ H ₇ Cl ₇	$G_m^0 = -532.861 \times 10^{-6} T^2 - 36.732 \times 10^{-2} T + 635.259 (R^2 = 0.99994)$
		$H_m^0 = 334.038 \times 10^{-6} T^2 + 17.077 \times 10^{-2} T + 606.176 (R^2 = 0.99953)$
		$C_{p,m}^0 = -641.906 \times 10^{-6} T^2 + 131.247 \times 10^{-2} T + 31.558 (R^2 = 0.99998)$
		$S_m^0 = -420.892 \times 10^{-6} T^2 + 148.931 \times 10^{-2} T + 275.603 (R^2 = 0.99995)$

Tableau 3. 9 : Valeurs des propriétés thermodynamiques de nos composés, obtenues en utilisant la base cc-PVDZ à température 298.15°K et pression 1 atm.

Molécules	Propriétés moléculaires	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc-PVDZ	BPBE/cc-PVDZ
C ₁₈ H ₁₂	EE	-688.690	-693.207	-692.966	-692.858
	ZPVE (kcal/mol)	160.886	150.818	152.285	147.008
	E (kcal/mol)	167.970	158.406	159.868	154.867
	U (10 ⁻³)	267.677	252.436	254.765	246.796
	H (10 ⁻³)	268.621	253.380	255.709	247.740
	G (10 ⁻³)	218.740	202.123	204.379	195.701
	E ₁	-688.434	-692.966	-692.723	-692.624
	E ₂	-688.422	-692.954	-692.711	-692.611
	ΔH	-688.421	-692.953	-692.7101	-692.610
	ΔG	-688.471	-693.005	-692.761	-692.662
	C _v (cal/mol/°K)	48.468	52.405	52.147	54.299
	C _p (J/mol/°K)	211.10	227.58	226.50	235.50
	S (cal/mol/°K)	104.984	107.881	108.033	109.527
C ₁₈ H ₆ Cl ₆	EE	-3442.187	-3450.897	-3450.570	-3450.218
	ZPVE (kcal/mol)	123.380	114.877	116.292	111.712
	E (kcal/mol)	135.143	127.331	128.667	124.487
	U (10 ⁻³)	215.364	202.915	205.044	198.383
	H (10 ⁻³)	216.309	203.859	205.988	199.327
	G (10 ⁻³)	147.486	132.826	135.051	127.197
	E ₁	-3441.991	-3450.714	-3450.385	-3450.041
	E ₂	-3441.972	-3450.694	-3450.365	-3450.021
	ΔH	-3441.971	-3450.693	-3450.364	-3450.019
	ΔG	-3442.039	-3450.764	-3450.435	-3450.092
	C _v (cal/mol/°K)	70.938	75.117	74.511	76.989
	C _p (J/mol/°K)	305.12	322.60	320.07	330.44
	S (cal/mol/°K)	144.849	149.502	149.301	151.811
C ₂₂ H ₁₄	EE	-841.338	-846.849	-846.555	-846.427
	ZPVE (kcal/mol)	191.985	179.930	181.673	175.374
	E (kcal/mol)	200.667	189.215	190.958	184.990
	U (10 ⁻³)	319.783	301.534	304.312	279.476
	H (10 ⁻³)	320.727	302.478	305.256	295.745
	G (10 ⁻³)	264.975	245.061	247.682	237.359
	E ₁	-841.032	-846.563	-846.266	-846.148
	E ₂	-841.018	-846.548	-846.251	-846.133
	ΔH	-841.017	-846.547	-846.249	-846.132
	ΔG	-841.073	-846.604	-846.307	-846.190
	C _v (cal/mol/°K)	59.537	64.222	63.929	66.508
	C _p (J/mol/°K)	257.42	277.02	275.79	286.58
	S (cal/mol/°K)	117.340	120.845	121.175	122.883
C ₂₂ H ₇ Cl ₇	EE	-4053.745	-4064.150	-4063.756	-4063.344
	ZPVE (kcal/mol)	148.372	138.132	140.094	134.347
	E (kcal/mol)	162.518	153.098	154.940	149.699
	U (10 ⁻³)	258.988	243.977	246.913	238.560
	H (10 ⁻³)	259.933	244.921	247.857	239.504
	G (10 ⁻³)	182.279	164.592	167.678	157.810
	E ₁	-4053.508	-4063.930	-4063.533	-4063.129
	E ₂	-4053.486	-4063.906	-4063.509	-4063.105
	ΔH	-4053.485	-4063.905	-4063.508	-4063.104
	ΔG	-4053.563	-4063.985	-4063.588	-4063.185
	C _v (cal/mol/°K)	85.627	90.562	89.696	92.787
	C _p (cal/mol/°K)	366.58	387.22	383.60	396.54
	S (J/mol/°K)	163.436	169.066	168.752	171.940

Il ressort de la *Figure 3.24 ci-dessous* que l'enthalpie, l'entropie et la capacité calorifique à pression constante augmentent considérablement pour tous nos composés, tandis que l'énergie libre de Gibbs diminue en fonction de la température. Les équations dérivées obtenues ont de fortes corrélations avec les valeurs calculées et ceci pourrait être utile pour les études ultérieures sur la molécule de pentacène et de tetracène. Ainsi, les valeurs des propriétés thermodynamiques standards de ces structures moléculaires modélisées peuvent être prédites à toute autre température sur la base de ces équations. Les valeurs de C_{pm}^0 et S_m^0 des molécules de $C_{18}H_6Cl_6$ et $C_{22}H_7Cl_7$ sont très supérieures à celles des molécules de $C_{22}H_{14}$ et $C_{18}H_{12}$. Par conséquent, la liaison C-Cl augmente considérablement certaines propriétés thermodynamiques. La valeur de l'enthalpie standard des molécules de $C_{22}H_{14}$ et $C_{18}H_{12}$ est très grande par rapport à celle des molécules dopées.





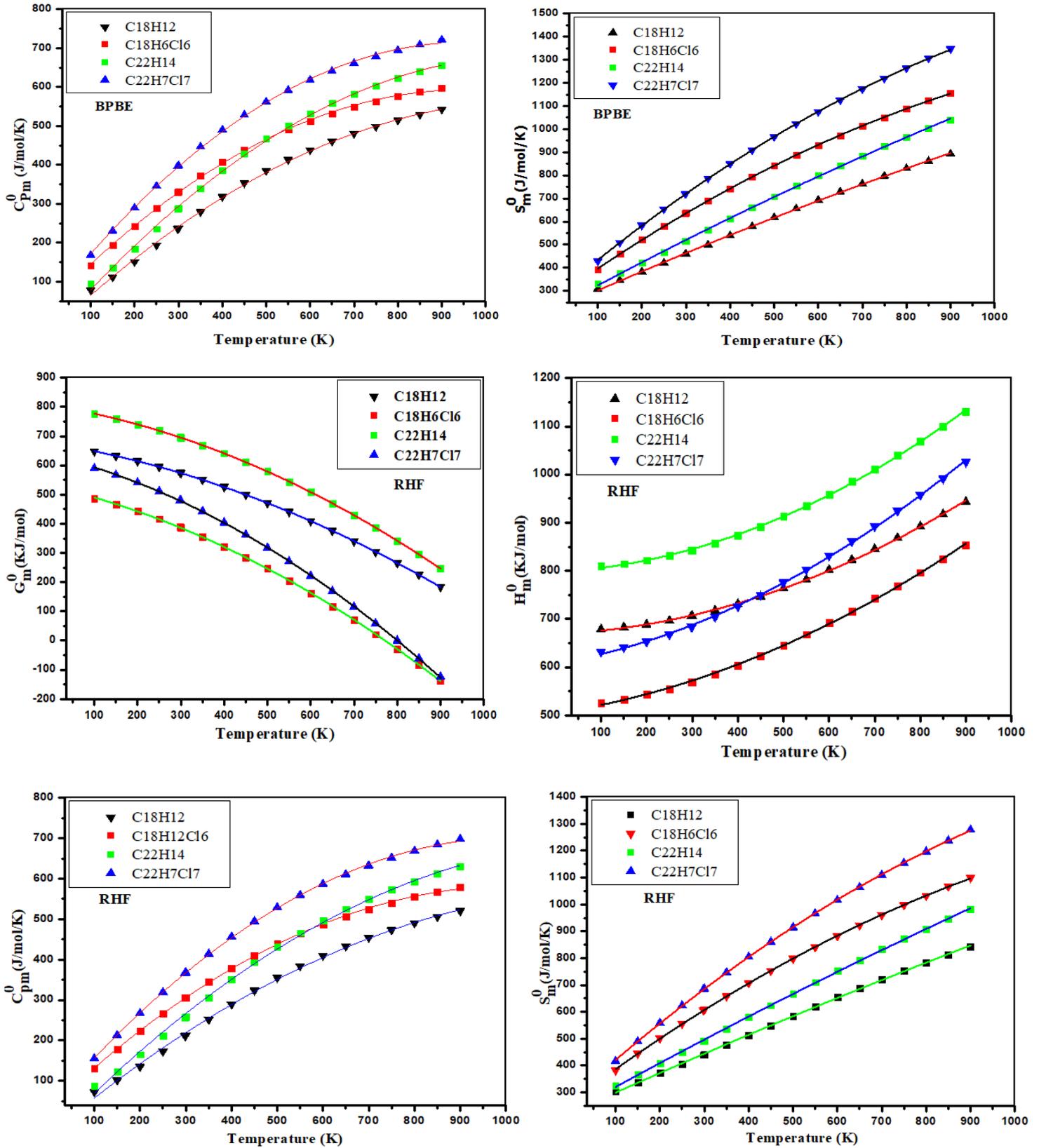


Figure 3. 24 : Courbes de corrélation de l'enthalpie(H_m^0), de l'énergie libre de Gibbs(G_m^0), de l'entropie(S_m^0) et de la capacité calorifique à pression constante($C_{p,m}^0$) à différentes températures.

3.1.8 Propriétés optiques

Lorsque l'atome de chlore est substitué sur la molécule de pentacène ($C_{22}H_{14}$) et sur la molécule de tetracène ($C_{18}H_{12}$), il a une certaine influence sur la structure moléculaire de ces deux molécules. Comment l'atome de chlore influence-t-il ces deux molécules ? Pour trouver cet effet, les spectres électroniques de la molécule de, $C_{18}H_{12}$, $C_{22}H_{14}$, $C_{18}H_6Cl_6$, et $C_{22}H_7Cl_7$ ont également été calculés aux mêmes niveaux. Dans le [Tableau 3.10](#), nous listons les énergies d'excitation (E), les forces d'oscillation (f), les longueurs d'onde et certaines contributions majeures obtenues en utilisant la TD-RHF, TD-B3LYP, TD-BPBE et TD-WB97XD en employant les géométries RHF, B3LYP, BPBE et WB97XD. Il est à noter que les forces d'oscillateur $> 0,01$ sont uniquement toutes listées. D'après le [Tableau 3.10](#), les résultats suivants peuvent être trouvés :

➤ La nature de la transition est différente entre le pentacène, le tetracène et ces isomères ($C_{18}H_6Cl_6$, et $C_{22}H_7Cl_7$). Pour le pentacène et le tetracène, la principale contribution est $\pi \rightarrow \pi^*$. Pour ces isomères, l'absorption maximale est due au transfert de charge de l'atome de chlore vers la molécule de pentacène et de tetracène. Les autres transitions électroniques peuvent être attribuées au transfert de charge métal vers ligand (MLCT) ou au transfert de charge ligand vers métal (LMCT). Cependant, les transitions du MLCT sont beaucoup plus importantes que celles du LMCT. A partir de là, lorsque l'atome de chlore est substitué sur la molécule de pentacène et de tetracène, la nature de la transition est évidemment modifiée.

➤ Les transitions possibles ($f > 0,01$) de ces isomères sont plus nombreuses que celles de la molécule du pentacène et tetracène individuelles, en particulier pour la molécule de $C_{22}H_7Cl_7$ en utilisant les niveaux TD-B3LYP et TD-WB97XD. Cela indique que cette forte interaction donneur-accepteur conduit à des transitions plus abondantes. La [Figure 3.25](#) présente les spectres d'absorption UV-vis en fonction des longueurs d'onde de nos molécules en utilisant les mêmes méthodes citées plus haut. Il ressort de cette figure que le dopage réduit très considérablement les pics d'absorption.

Tableau 3. 10 : Etudes théoriques des spectres d'absorption : longueur d'onde (λ), énergie d'excitation (E), force d'oscillation (f) et contributions majeures de nos molécules obtenues en employant la base cc-PVDZ.

Molécules	TD-B3LYP			
	E (eV)	λ (nm)	F	Contributions majeures
$C_{18}H_{12}$	2.44	507.29	0.0475	H->L (100%)
	4.691	264.28	2.6229	H-2->L (47%), H->L+2 (54%)
	5.334	232.43	0.0125	H-2->L+2 (26%), H-1->L+1 (72%)
	5.829	212.70	0.2411	H-2->L+2 (71%), H-1->L+1 (24%)
	2.248	551.51	0.0646	H->L (100%)

$C_{18}H_6Cl_6$	3.988	310.88	0.2121	H-3->L (80%) , H-2->L (9%)
	4.325	286.68	2.1534	H-2->L (38%), H->L+1 (44%)
	4.851	255.60	0.0162	H-1->L+2(20%), H->L+3 (70%)
	4.941	250.92	0.0476	H-1->L+2(68%), H->L+3 (21%)
	5.139	241.23	0.1689	H-8->L (80%) , H-2->L+1 (7%)
$C_{22}H_{14}$	1.899	652.68	0.0393	H->L (100%)
	4.286	289.27	3.2707	H-2->L (45%), H->L+2 (56%)
	4.516	274.55	0.0592	H-1->L+1(88%), H->L+3 (6%)
	5.626	220.36	0.1311	H-2->L+2 (80%), H-1->L+1 (4%)
	1.758	704.96	0.0516	H->L (100%)
	3.422	362.34	0.0442	H-3->L (70%), H-2->L (22%)
	3.934	315.19	0.3806	H-5->L (80%), H->L+2 (6%)
3.985	311.14	2.5153	H-2->L (25%), H->L+2 (43%)	
$C_{22}H_7Cl_7$	4.119	301.02	0.1036	H-1->L+1(63%), H->L+3 (26%)
	4.218	293.92	0.0380	H-1->L+1(31%), H->L+3 (62%)
	4.285	289.33	0.0231	H-6->L (43%), H-2->L+1 (11%)
	4.466	277.62	0.0126	H-6->L (42%), H-2->L+1 (26%)
	4.841	256.13	0.0537	H-9->L (29%), H-3->L+1 (34%)

TD-BPBE

	E (eV)	λ (nm)	f	Contributions majeures
$C_{18}H_{12}$	2.116	585.83	0.0297	H->L (98%)
	4.373	283.54	2.225	H-2->L (45%), H->L+2 (53%)
	2.225	280.71	0.0135	H-3->L (17%), H-1->L+1 (26%)
	4.808	257.86	0.0173	H-1->L+1 (60%), H->L+3 (15%)
	5.348	231.83	0.1444	H-2->L+2 (85%), H-1->L+1 (6%)
	5.504	225.25	0.0981	H-9->L (83%), H-3->L+2 (5%)
	1.891	655.49	0.0414	H->L (99%)
$C_{18}H_6Cl_6$	3.321	373.29	0.0271	H-3->L (87%), H->L+3 (4%)
	3.809	325.45	1.4003	H-2->L (31%), H->L+2 (46%)
	4.096	302.66	0.0451	H-1->L+1 (55%), H->L+3 (39%)
	4.297	288.54	0.2354	H-1->L+1 (29%), H->L+3 (40%)
	1.582	783.82	0.0222	H->L (100%)
$C_{22}H_{14}$	3.671	337.75	0.0236	H-1->L+1 (42%), H->L+3 (44%)
	3.937	314.86	2.6043	H-2->L (43%), H->L+2 (53%)
	3.973	312.05	0.0215	H-1->L+1 (49%), H->L+3 (26%)
	4.857	255.26	0.2326	H-9->L (84%) , H-3->L+2 (2%)
	1.419	873.62	0.0296	H->L (100%)
	2.667	464.85	0.0247	H-2->L (74%), H->L+2 (20%)
$C_{22}H_7Cl_7$	3.378	367.08	0.0609	H-1->L+1(69%), H->L+3(26%)
	3.487	355.51	1.3403	H-6->L (19%), H->L+2 (36%)
	3.603	344.12	0.5242	H-6->L (40%), H->L+3 (20%)
	3.704	334.72	0.0784	H-6->L (31%), H->L+3 (34%)

TD-WB97XD

	E (eV)	λ (nm)	f	Contributions majeures
$C_{18}H_{12}$	2.904	426.89	0.0818	H->L (99%)
	5.026	246.70	2.8547	H-1->L (45%), H->L+1 (53%)
	5.489	225.84	0.0141	H-3->L (54%), H-2->L+2 (23%)
	6.109	202.95	0.1112	H-1->L+1 (86%), H->L+3 (3%)
	7.015	176.75	0.2621	H-2->L+2 (66%), H-3->L (9%)
	2.721	455.60	0.1118	H->L (98%)
	4.637	267.37	1.9475	H-2->L (38%), H->L+1 (35%)

$C_{18}H_6Cl_6$	4.938	251.07	0.9256	H-3->L (67%), H->L+1 (13%)	
	5.488	225.89	0.0202	H-1->L+2 (20%), H->L+3 (69%)	
	5.881	210.84	0.0869	H-2->L+1 (72%), H-3->L+1 (5%)	
	6.066	204.40	0.0241	H-8->L (28%), H-3->L+1 (18%)	
	2.342	529.45	0.1005	H->L (99%)	
$C_{22}H_{14}$	4.444	278.95	3.9705	H-2->L (44%), H->L+2 (52%)	
	4.703	263.63	0.0335	H-3->L (54%), H-1->L+1 (27%)	
	5.951	208.34	0.0109	H-2->L+2 (56%), H-1->L+1 (20%)	
	6.3286	195.91	0.3941	H-2->L+2 (36%), H-1->L+1 (44%)	
	2.252	550.65	0.1040	H->L (98%)	
$C_{22}H_7Cl_7$	4.198	295.29	0.2596	H-3->L (56%), H-2->L (15%)	
	4.427	280.03	3.2635	H-2->L (32%), H->L+2 (43%)	
	4.521	274.29	0.0122	H-4->L (32%), H-1->L+2 (25%)	
	4.807	257.89	0.0961	H-5->L (54%), H-4->L (18%)	
	4.872	254.48	0.0252	H-1->L+1 (17%), H->L+3 (57%)	
$C_{22}H_7Cl_7$	5.041	245.95	0.0117	H-6->L (42%), H-5->LUMO (16%)	
	5.544	223.64	0.0107	H-1->L+3 (14%), H->L+6 (33%)	
	5.726	216.51	0.0137	H-1->L+3 (14%), H->L+6 (33%)	
	TD-RHF				
		<i>E (eV)</i>	<i>λ (nm)</i>	<i>f</i>	Contributions majeures
$C_{18}H_{12}$	3.322	373.16	0.1312	H->L (89%)	
	5.605	221.19	3.3702	H-1->L (44%), H->L+1 (52%)	
	6.012	206.21	0.0110	H-3->L (32%), H-2->L+2 (23%)	
	6.433	192.72	0.1855	H-1->L+1 (78%), H->L (8%)	
	3.227	384.21	0.1776	H->L (89%)	
$C_{18}H_6Cl_6$	5.366	231.04	3.1966	H-2->L (47%), H->L+1 (43%)	
	5.776	214.64	0.3051	H-3->L (46%), H-1->L+2 (19%)	
	6.346	195.35	0.2105	H-2->L+1 (78%), H->L (8%)	
	7.087	174.92	0.0154	H-3->L (32%), H->L+3 (52%)	
	2.735	453.37	0.1781	H->L (90%)	
$C_{22}H_{14}$	5.004	247.75	4.6233	H-2->L (44%), H->L+2 (50%)	
	5.254	235.99	0.0493	H-3->L (37%), H-1->L+1 (27%)	
	6.294	197.02	0.1144	H-2->L+2 (77%), H->L (7%)	
	7.751	159.96	0.5501	H-1->L+1 (55%), H-2->L+2 (10%)	
	2.742	452.21	0.1849	H->L (90%)	
$C_{22}H_7Cl_7$	5.007	247.58	1.5908	H-3->L (27%), H-2->L (21%)	
	5.087	243.69	2.7543	H-3->L (21%), H-2->L (26%)	
	5.395	229.82	0.0174	H-1->L (32%), H->L+1 (52%)	
	5.867	211.29	0.0394	H-5->L (33%), H-3->L+1 (17%)	

6.2051	199.81	0.0306	H-6->L (10%), H-2->L+2 (45%)
6.2784	197.48	0.0524	H-6->L (19%), H-4->L (13%)
6.4683	191.68	0.0371	H-3->L (27%), H->L+3 (49%)

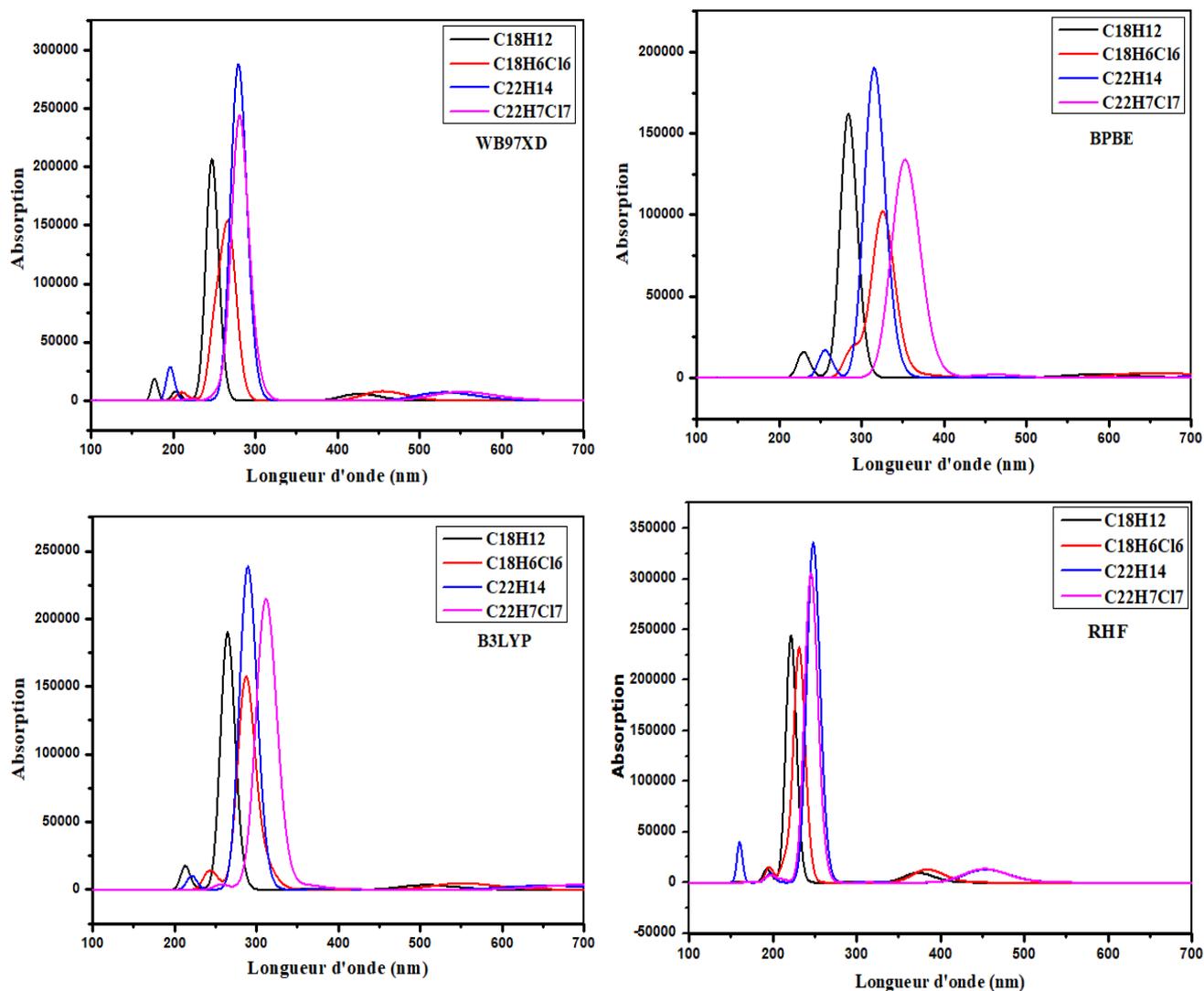


Figure 3. 25 : Spectres d'absorption UV-vis des molécules de $C_{18}H_{12}$, $C_{22}H_{14}$, $C_{18}H_6Cl_6$, et $C_{22}H_7Cl_7$, obtenus en utilisant la TD-RHF, TD-B3LYP, TD-WB97XD et TD-BPBE.

3.2 Analyse spectroscopique, étude théorique des propriétés optoélectroniques, optiques et optiques non linéaires de la molécule de fulminène ((6) phenacène)

3.2.1 Structure moléculaire et propriétés géométriques

La géométrie optimisée de la molécule de fulminène ($C_{26}H_{16}$) obtenue par la méthode B3LYP est présentée sur la *Figure 3.26*. La valeur de l'énergie électronique totale de la molécule obtenue par la méthode B3LYP montre que la molécule de la *Figure 3.26* est la plus stable, car nous avons obtenue l'énergie totale la plus faible en utilisant cette méthode. En utilisant les méthodes ab initio et DFT, nous avons déterminé les longueurs de liaison, les angles de valences et l'énergie électronique totale de la molécule optimisée. Les valeurs obtenues en utilisant la base 6-311+G (d, p) sont présentés dans le *Tableau 3.11*. Le schéma de numérotation atomique adopté est présenté sur la *Figure 3.26*. Nous constatons que les valeurs des longueurs de liaison C-C, C=C, C-H obtenues en utilisant la RHF sont plus petites et légèrement similaires aux valeurs obtenues en utilisant les fonctionnelles DFT.

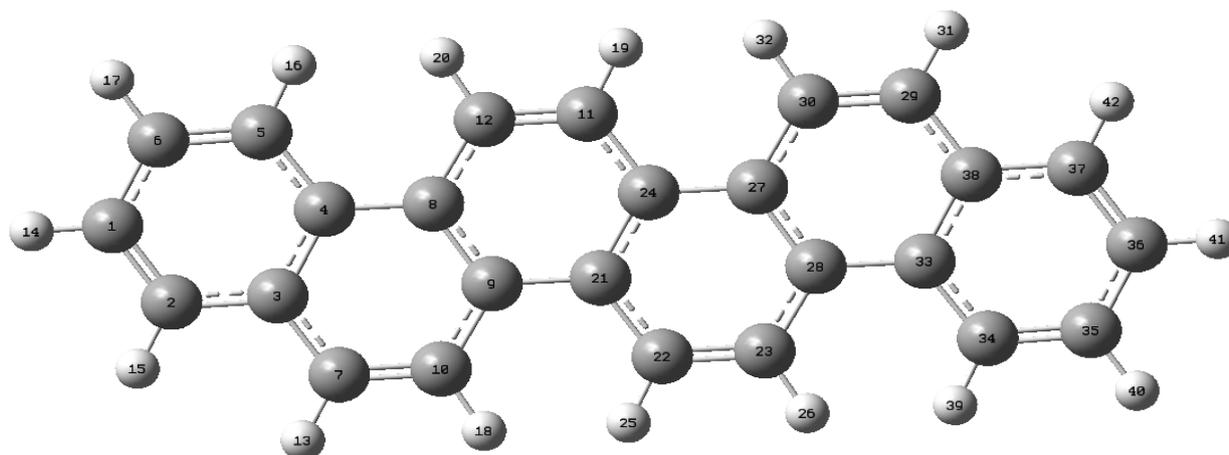


Figure 3. 26 : Structure optimisée de la molécule de fulminène ($C_{26}H_{16}$) obtenue en utilisant la méthode B3LYP/6-311+G (d, p).

Le *Tableau 3.11* montre que les valeurs des longueurs de liaison C-C varient légèrement lors du passage d'une méthode à l'autre. Cette différence est située entre 0.0011 et 0.0238 Å, entre 0.0028 et 0.0041 Å, et entre 0.0001 et 0.0096 Å lorsqu'on passe de la RHF à la B3LYP, puis de la B3LYP à la B3PW91 et de la B3PW91 à la CAM-B3LYP respectivement. Pour la longueur de la liaison C-H, on observe que les valeurs obtenues avec les méthodes DFT sont légèrement supérieures à celles obtenues avec la RHF. On observe également que la longueur de la liaison C=C varie de 0.0142 à 0.0238 Å, puis de 0.0015 à 0.0018 Å et de 0.0142 à 0.0238 Å, en passant respectivement de la RHF à la B3LYP, puis de la B3LYP à la B3PW91, et de la B3PW91 à la

CAM-B3LYP. Ceci nous permet de conclure d'une part que l'introduction de la corrélation électronique conduit à une augmentation de la longueur de la liaison C-H, d'autre part, elle diminue des longueurs de liaison C-C et C=C. On observe que les valeurs des longueurs de liaison de la molécule de fulminène obtenues avec les méthodes RHF et DFT en utilisant la base 6-311+G (d, p) sont très similaires et proches des valeurs trouvées dans la littérature pour les groupes spécifiques de composés aromatiques présents dans notre molécule [149].

Tableau 3. 11 : Paramètres géométriques optimisés de la molécule de fulminène obtenus en utilisant la base 6-311+G (d, p). Les longueurs de liaison sont données en Armstrong (Å).

Longueur de liaison de C ₂₆ H ₁₆	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
C2-C3	1.4115	1.4145	1.4117	1.4101
C3-C4	1.4019	1.4242	1.4211	1.4125
C3-C7	1.4306	1.4268	1.4239	1.4258
C4-C5	1.4149	1.4161	1.413	1.4121
C4-C8	1.4541	1.4523	1.4483	1.4498
C8-C9	1.3916	1.4154	1.4125	1.4029
C8-C12	1.4252	1.4223	1.4192	1.4202
C9-C10	1.4381	1.4322	1.4286	1.4312
C9-C21	1.4468	1.4479	1.444	1.4439
C11-C12	1.3482	1.3653	1.3637	1.3569
C21-C22	1.4267	1.4238	1.4207	1.4218
C21-C24	1.3965	1.4192	1.4163	1.4074
C23-C28	1.4252	1.4223	1.4192	1.4202
C24-C27	1.4468	1.4479	1.4441	1.4439
C27-C28	1.3916	1.4154	1.4125	1.4029
C27-C30	1.4381	1.4322	1.4286	1.4312
C28-C33	1.454	1.4523	1.4483	1.4498
C29-C38	1.4306	1.4268	1.4239	1.4258
C33-C34	1.4149	1.4161	1.413	1.412
C33-C38	1.4019	1.4242	1.4211	1.4125
C35-C36	1.4056	1.4076	1.4051	1.4037
C37-C38	1.4115	1.4145	1.4117	1.4101
C1-C6	1.4056	1.4076	1.4051	1.4037
C1=C2	1.3627	1.3769	1.3751	1.3697
C5=C6	1.3651	1.3796	1.3776	1.3722
C7=C10	1.3429	1.3609	1.3594	1.3519
C22=C23	1.3482	1.3653	1.3637	1.3569
C29=C30	1.3429	1.3609	1.3594	1.3519
C34=C35	1.3651	1.3796	1.3776	1.3722
C36=C37	1.3627	1.3769	1.3751	1.3697
C1-H14	1.0752	1.084	1.085	1.0832
C2-H15	1.0763	1.0851	1.0863	1.0844
C5-H16	1.0717	1.0819	1.0831	1.0813
C6-H17	1.0754	1.0842	1.0852	1.0834
C7-H13	1.0758	1.085	1.0859	1.0842

C10-H18	1.0706	1.0808	1.0821	1.0799
C11-H19	1.0706	1.0812	1.0823	1.0822
C12-H20	1.0714	1.0815	1.0827	1.0806
C22-H25	1.0706	1.0811	1.0823	1.0822
C23-H26	1.0714	1.0815	1.0827	1.0806
C29-H31	1.0758	1.0851	1.0859	1.0842
C30-H32	1.0706	1.0808	1.0821	1.0799
C34-H39	1.0717	1.0819	1.0831	1.081
C35-H40	1.0754	1.0842	1.0852	1.0834
C36-H41	1.0752	1.084	1.0851	1.0832
C37-H42	1.0761	1.0851	1.0861	1.0844
Energie totale (Hartree)	-994.166032	-1000.701039	-1000.302510	-1000.117276

Le *Tableau 3.12* présente les valeurs des angles de liaison de la molécule de fulminène. On constate que les angles de liaison C-C-C et C-C-H sont différents lorsqu'on passe d'une méthode à l'autre. Nous observons que pour l'angle de liaison C-C-H, les valeurs les plus élevées sont obtenues en utilisant la méthode RHF/6-311+G (d, p). Ceci nous permet de conclure pour cette molécule que l'introduction de la corrélation électronique conduit à une diminution de la valeur des angles de liaison. Nous observons ici que l'angle de liaison C-C-C varie de 117,735° à 123,952°, de 117,6826° à 123,1503°, de 117,7231° à 123,0983° et de 117,7799° à 123,0474° respectivement au niveau de la RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP en utilisant la base 6-311+G (d, p). En comparant les angles et les longueurs de liaison de la méthode B3LYP et B3PW91 avec la méthode RHF, on constate que les valeurs obtenues avec la méthode RHF sont supérieures à ces derniers et que les valeurs obtenues en utilisant les fonctionnelles B3LYP et B3PW91 sont en bon accord avec les résultats de la littérature [126]. Malgré ces différences, les paramètres géométriques obtenus ont de bonnes approximations, car ils servent de base pour le calcul d'autres paramètres, tels que les fréquences vibratoires et les propriétés thermodynamiques.

Tableau 3. 12 : Paramètres géométriques optimisés de la molécule de fulminène obtenus en utilisant la base 6-311+G (d, p). Les angles de liaison sont donnés en degré (°).

Angles de valence	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
C₂₆H₁₆				
C2-C1-C6	119.4399	119.5268	119.5218	119.5045
C1-C2-C3	120.8574	120.9659	120.94	120.9118
C2-C3-C4	120.1284	119.8733	119.892	119.951
C2-C3-C7	120.7848	121.1231	121.0817	120.9851
C4-C3-C7	119.0868	119.0036	119.0264	119.0639
C3-C4-C5	117.7355	117.6826	117.7231	117.7799
C3-C4-C8	119.1693	119.1672	119.1827	119.1727
C5-C4-C8	123.1503	123.0952	123.0943	123.0474

C4-C5-C6	121.3002	121.4318	121.4107	121.3536
C1-C6-C5	120.5386	120.5196	120.5124	120.4992
C3-C7-C10	121.3401	121.4162	121.3707	121.3467
C4-C8-C9	120.3371	120.208	120.2152	120.2393
C4-C8-C12	121.5825	121.7485	121.7121	121.6085
C9-C8-C12	118.0804	118.0436	118.0727	118.1523
C8-C9-C10	118.4754	118.4317	118.4653	118.52
C8-C9-C21	120.0918	119.9924	119.9982	120.0126
C10-C9-C21	121.4328	121.5759	121.5365	121.4674
C7-C10-C9	121.5913	121.7734	121.7398	121.6575
C12-C11-C24	121.7568	121.8928	121.8535	121.7765
C8-C12-C11	121.8918	122.0100	121.9741	121.8958
C9-C21-C22	121.8207	121.9388	121.8986	121.8372
C9-C21-C24	120.4354	120.2969	120.3054	120.3178
C22-C21-C24	117.7439	117.7643	117.796	117.845
C21-C22-C23	121.7568	121.8928	121.8535	121.7765
C22-C23-C28	121.8918	122.01	121.9741	121.8958
C11-C24-C21	117.7439	117.7643	117.796	117.845
C11-C24-C27	121.8208	121.9388	121.8986	121.8372
C21-C24-C27	120.4354	120.2968	120.3054	120.3178
C24-C27-C28	120.0918	119.9924	119.9982	120.0126
C24-C27-C30	121.4328	121.5759	121.5364	121.4674
C28-C27-C30	118.4754	118.4317	118.4653	118.52
C23-C28-C27	118.0804	118.0436	118.0727	118.1522
C23-C28-C33	121.5825	121.7484	121.7121	121.6085
C27-C28-C33	120.3371	120.208	120.2151	120.2393
C30-C29-C38	121.3401	121.4162	121.3707	121.3467
C31-C29-C38	118.6247	118.5504	118.5696	118.4988
C27-C30-C29	121.5913	121.7734	121.7398	121.6575
C28-C33-C34	123.0952	123.1503	123.0943	123.0474
C28-C33-C38	119.1693	119.1672	119.1826	119.1727
C33-C34-C35	121.3001	121.4318	121.4107	121.3536
C34-C35-C36	120.5386	120.5196	120.5124	120.4992
C35-C36-C37	119.4399	119.5268	119.5218	119.5045
C36-C37-C38	120.8574	120.9659	120.94	120.9118
C29-C38-C33	119.0868	119.0036	119.0264	119.0639
C29-C38-C37	120.7848	121.1231	121.0816	120.9851
C33-C38-C37	120.1284	119.8733	119.892	119.951
C2-C1-H14	120.5073	120.4008	120.3895	120.426
C6-C1-H14	120.0527	120.0724	120.0887	120.0695
C1-C2-H15	120.3711	120.4102	120.4374	120.4644
C3-C2-H15	118.7714	118.6239	118.6226	118.6238
C4-C5-H16	120.431	120.1575	120.1615	120.1942
C6-C5-H16	118.2688	118.4106	118.4277	118.4521
C1-C6-H17	119.7727	119.8105	119.8306	119.8038
C5-C6-H17	119.6887	119.6699	119.657	119.6971
C3-C7-H13	118.6247	118.5504	118.5696	118.4988

C10-C7-H13	120.0352	120.0334	120.0597	120.1545
C7-C10-H18	118.3053	118.3887	118.4062	118.4654
C9-C10-H18	120.1034	119.8379	119.8539	119.877
C12-C11-H19	117.8903	118.0246	118.0476	118.1054
C24-C11-H19	120.3529	120.0826	120.0989	120.1181
C8-C12-H20	120.036	119.7908	119.7998	119.821
C11-C12-H20	118.0722	118.1992	118.226	118.2832
C21-C22-H25	120.3529	120.0826	120.0989	120.1181
C23-C22-H25	117.8903	118.0246	118.0476	118.1054
C22-C23-H26	118.0722	118.1992	118.226	118.2832
C28-C23-H26	120.036	119.7908	119.7998	119.821
C30-C29-H31	120.0352	120.0334	120.0597	120.1545
C27-C30-H32	120.1034	119.8379	119.8539	119.877
C29-C30-H32	118.3053	118.3887	118.4062	118.4654
C33-C34-H39	120.431	120.1575	120.1615	120.1943
C35-C34-H39	118.2688	118.4106	118.4277	118.4521
C34-C35-H40	119.6886	119.6699	119.657	119.6971
C36-C35-H40	119.7727	119.8105	119.8306	119.8038
C35-C36-H41	120.0527	120.0724	120.0887	120.0695
C37-C36-H41	120.5073	120.4008	120.3895	120.426
C36-C37-H42	120.3711	120.4102	120.4374	120.4644
C38-C37-H42	118.7714	118.6239	118.6226	118.6238

La *Figure 3.27*, nous donne la représentation graphique des longueurs de liaison C-C et C=C, et des angles de liaison C-C-C et C-C-H obtenues en utilisant respectivement les fonctionnelles RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP/ 6-311+ G (d, p). On peut voir sur cette figure que les angles de valence obtenus en utilisant les fonctions B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP sont similaires et légèrement différents des valeurs obtenues en utilisant la RHF. Nous observons que pour les angles de valence C-C-C et C-C-H, les plus grandes valeurs sont 123.1503° et 120.5073° et les plus petites valeurs sont 121.8208° et 117.8903° respectivement. Ces valeurs sont toutes obtenues en utilisant la méthode ab initio. Cela prouve que l'inclusion des corrélations électroniques influence les angles de valence de la molécule de fulminène.

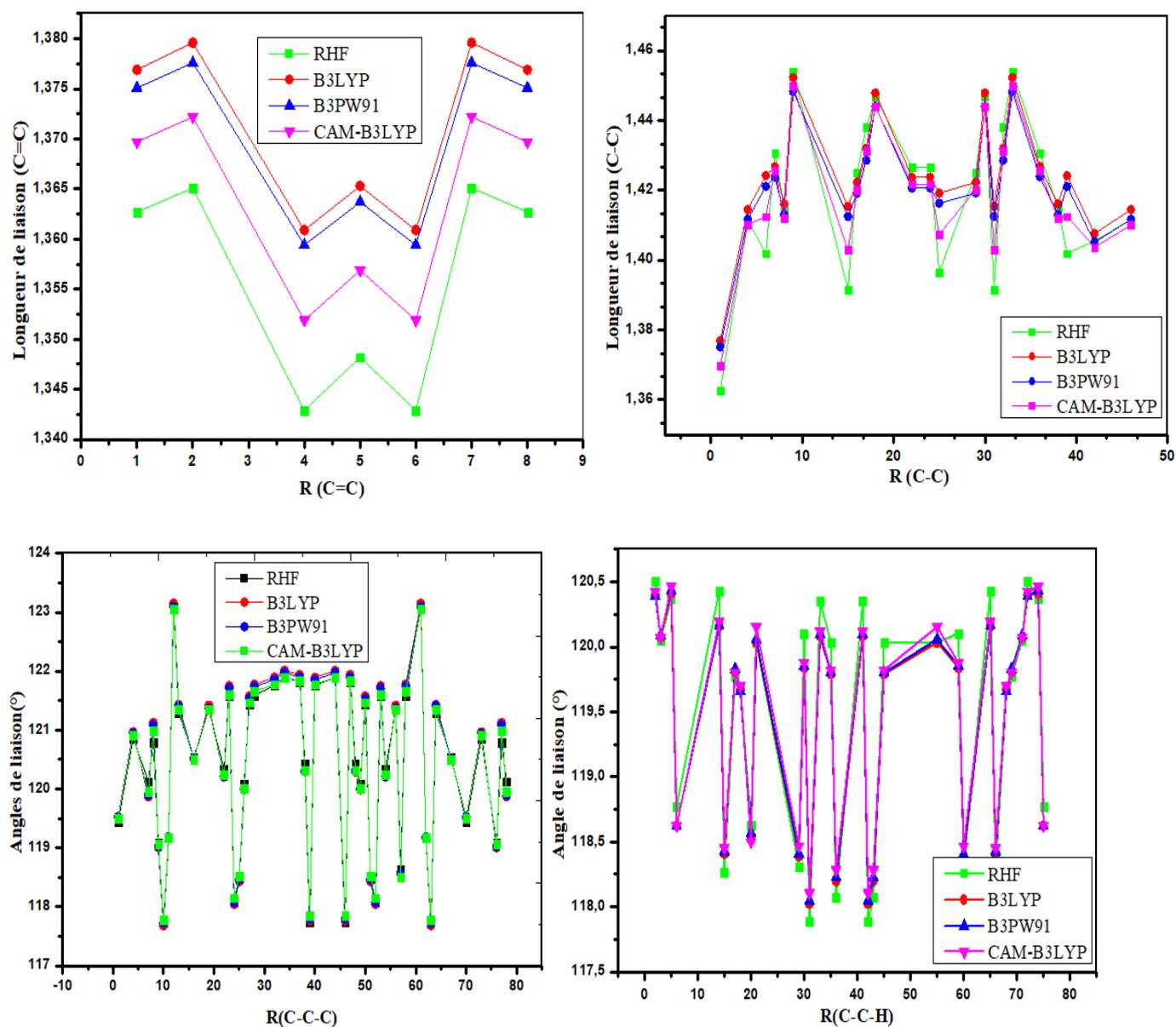


Figure 3. 27 : Représentation graphique des longueurs et angles de liaison de la molécule de fulminène obtenus en employant la base 6-311+G (d, p).

3.2.2 Fréquences vibratoires et affectations

Le spectre vibratoire d'une molécule donne les informations sur le mouvement des atomes, sur la stabilité et les caractéristiques de la molécule. Ainsi, le spectre infrarouge peut être utilisé comme une empreinte digitale pour l'identification, en comparant le spectre d'un "inconnu" avec des spectres de référence enregistrés précédemment. Le principal objectif de l'activité infrarouge, qui conduit à l'absorption du rayonnement infrarouge, est qu'il doit y avoir un changement net du moment dipolaire pendant la vibration de la molécule ou du groupe fonctionnel étudié. Une autre forme importante de spectroscopie vibrationnelle est la spectroscopie raman, qui est

complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Les règles de sélection pour la spectroscopie Raman sont différentes de celles de la spectroscopie infrarouge, et dans ce cas, un changement net de la polarisabilité des liaisons doit être observé, pour qu'une transition soit active selon le principe Raman [150]. Dans cette étude, le logiciel Gaussian 09 a été utilisé pour prédire les spectres vibrationnels de la molécule de fulminène dans son état fondamental. Comme ces calculs de fréquence ne sont valables qu'aux points stationnaires de la surface d'énergie potentielle, nos calculs ont été réalisés sur les structures optimisées de la molécule. Ainsi, afin de comprendre comment les atomes de la molécule de fulminène vibrent ensemble, une analyse vibrationnelle des fréquences FT-IR et FT-Raman a été réalisée en utilisant les niveaux RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP avec la base 6-311+G (d, p). Des affectations provisoires pour le mode de certaines fréquences vibrationnelles IR intenses sont présentées dans le *Tableau 3.13*. Les spectres IR et Raman simulés pour la molécule de fulminène sont présentés sur la *Figure 3.28*. La comparaison des fréquences calculées par les méthodes ab initio (RHF) et DFT (B3LYP, B3PW91, et CAM-B3LYP) avec les valeurs expérimentales révèle la surestimation du mode vibrationnel calculé due à la négligence de l'harmonique dans le système réel. Ceci est dû au fait que l'inclusion de la corrélation électronique dans la théorie de la fonctionnelle de la densité rend les valeurs de fréquences moins incohérentes à certains égards avec les données de fréquence pour le niveau RHF.

Les analyses vibratoires que nous avons effectuées sont celles données par la méthode B3LYP. Dans certaines études expérimentales, les vibrations d'étirement (C-H) des cycles aromatiques apparaissent dans la région (3200-3000) cm^{-1} avec des modes vibrationnels d'étirement symétrique trouvés entre (3200-3100) cm^{-1} et d'étirement asymétrique entre (3100-3000) cm^{-1} [151, 152]. Dans ce travail, nous avons observé que l'étirement des liaisons (C-H) se situe dans la gamme de fréquences de (3221-3159) cm^{-1} , le mode d'étirement asymétrique est observé à (3189-3159) cm^{-1} et symétrique dans la région (3221-3190) cm^{-1} . De plus, les vibrations d'étirement (C-H) calculées théoriquement sont en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature [153].

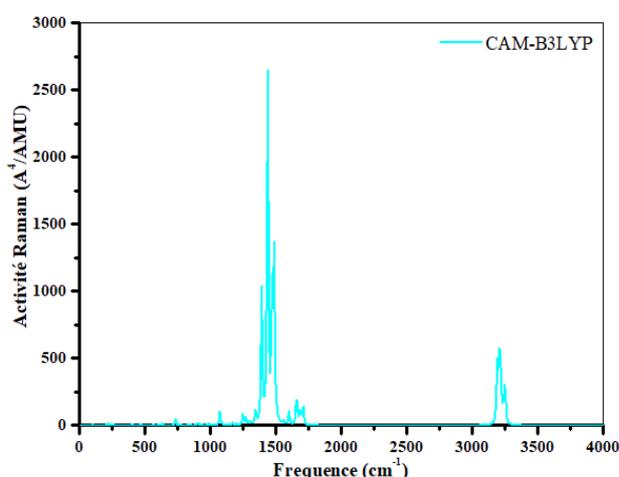
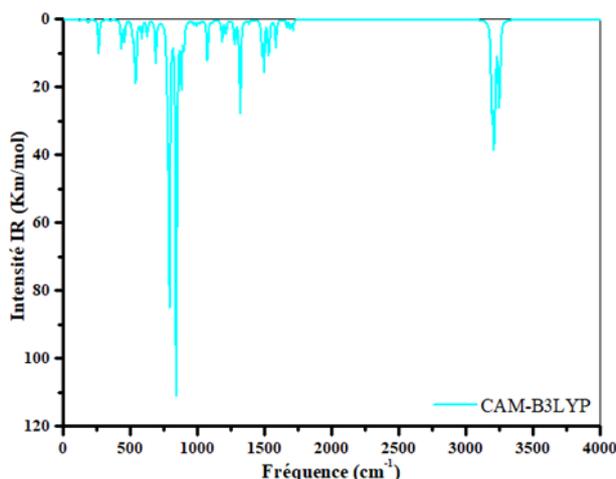
Dans les cycles aromatiques des molécules, les modes de flexion dans le plan et hors du plan (C-H) sont observés entre (1300-1000) cm^{-1} et entre (1000-700) cm^{-1} [154, 155], respectivement. Par conséquent, dans ce travail, les vibrations de flexion dans le plan (C-H) montrent un très bon accord avec nos valeurs calculées et sont identifiées avec des fréquences modérément très fortes dans la région (1298-1165) cm^{-1} . Les vibrations de flexion hors du plan (C-H) sont observées avec une intensité modérément faible à 950, 901 et 882 cm^{-1} , ce qui montre un très bon accord avec notre travail théorique.

Les vibrations d'étirement C-C, connues sous le nom d'étirement en demi-cercle, se produisent généralement dans la région (1625-1400) cm^{-1} [156, 157]. En particulier, les bandes dans la région (1590-1430) cm^{-1} , sont généralement attribuées aux vibrations d'étirement C-C. Dans le spectre FT-IR, les valeurs à 1505, 1531, 1549 et 1563 cm^{-1} correspondent à des vibrations d'étirement C-C. Toutes ces vibrations sont en bon accord avec la littérature [150].

Tableau 3. 13 : Certaines intensités IR vibrationnelles et leurs affectations de la molécule de fulminène, obtenues en utilisant la méthode B3LYP avec la base 6-311+G (d, p).

Expérimentale	RHF Freq (cm- 1)	B3LYP Freq (cm- 1)	B3PW91 Freq (cm- 1)	CAM- B3LYP Freq (cm- 1)	Description approximative
3200-3000	3408.293	3221.3371	3227.5375	3250.1018	C-H bond symmetrical stretching of benzene ring.
	3408.0718	3221.0456	3227.2245	3249.8637	C-H bond symmetrical stretching of benzene ring.
	3372.6074	3198.9418	3208.5951	3225.2358	C-H bond symmetrical stretching of benzene ring.
	3359.8231	3190.0823	3200.2136	3215.4575	C-H bond asymmetrical stretching of benzene ring.
	3359.7636	3189.988	3200.1576	3215.4517	C-H bond asymmetrical stretching of benzene ring.
	3347.4294	3184.8356	3195.6302	3209.6092	C-H bond symmetrical stretching of benzene ring.
	3327.0383	3165.0019	3175.9712	3189.7225	C-H bond asymmetrical stretching of benzene ring.
	3326.8653	3164.88	3175.8745	3189.602	C-H bond asymmetrical stretching of benzene ring.
	3318.6891	3159.8914	3171.1218	3184.3015	C-H bond asymmetrical stretching of benzene ring.
	3318.6885	3159.8809	3171.1201	3184.2939	C-H bond asymmetrical stretching of benzene ring.
	1822.2997	1658.503	1673.8645	1706.752	C=C bond stretching of benzene ring and C-C-H angle bending.
	1819.935	1654.6052	1670.0374	1705.1125	C=C bond symmetrical stretching of benzene ring.
	1804.7251	1650.8413	1665.4755	1696.2021	C=C bond symmetrical stretching of benzene ring.
	1791.6119	1645.2401	1658.0187	1685.6011	C=C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle of benzene ring
	1785.1235	1637.406	1649.8946	1678.3442	C=C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle of benzene ring
1574.7				C=C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle of benzene ring	
	1769.5494	1617.2883	1631.3031	1660.4821	
1605.2	1766.3267	1607.6942	1624.2674	1655.1204	C=C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle of benzene ring
	1690.5971	1563.7245	1574.3632	1594.9574	C-C bond stretching of benzene ring.
1625-1400	1685.2619	1559.623	1570.0746	1589.6758	C-C bond stretching of benzene ring, C-C-C angle bending of benzene ring
	1672.4286	1549.2214	1559.417	1579.4831	C-C bond stretching of benzene ring.
	1650.4965	1531.0198	1537.9243	1555.2605	C-C bond stretching of benzene ring.
	1618.7403	1505.7539	1511.0857	1526.7797	C-C bond stretching of benzene ring.
	1597.0479	1479.3067	1478.9473	1498.1389	C-C-H angle bending of benzene ring
	1587.512	1469.2483	1472.9464	1490.7126	C-C-H angle bending of benzene ring
	1572.8808	1460.7918	1463.0353	1480.3476	C-C-H angle bending of benzene ring
	1568.317	1457.6513	1458.3721	1475.2227	C-C-H angle bending of benzene ring
	1554.5804	1436.0865	1446.7062	1464.6679	C-C-H angle bending of benzene ring
	1503.6362	1402.7319	1419.1763	1432.6505	C-C bond stretching C-C-H angle bending of benzene ring
	1499.24	1402.1063	1419.0807	1431.8981	C-C bond stretching C-C-H angle bending of benzene ring

	1480.012	1387.0158	1405.466	1409.6887	C-C-C angle bending of benzene ring
	1436.4852	1362.5626	1375.059	1387.1946	C-C-C angle bending of benzene ring
	1415.9919	1361.7923	1371.5186	1377.7789	C-C-C angle bending of benzene ring
	1403.1848	1323.8439	1332.1143	1340.8039	C-C-C angle bending of benzene ring
1300-1000	1394.1829	1298.8808	1301.88	1312.5582	C-H bond stretching in plane, C-C-H angle bending.
	1390.3387	1296.2511	1293.1801	1310.2069	C-H bond stretching in plane, C-C-H angle bending.
	1327.2447	1254.8733	1255.2622	1267.9276	C-H bond stretching in plane, C-C-H angle bending.
	1317.7621	1235.0085	1243.0556	1244.1727	C-H bond stretching in plane, C-C-H angle bending.
	1292.2422	1223.0673	1221.9795	1232.8022	C-H bond stretching in plane, C-C-H angle bending.
	1288.9147	1208.0675	1217.0226	1209.6553	C-C-H angle bending of benzene ring.
					C-C bond stretching of benzene ring and C-C-H angle bending
1400-1200	1273.8238	1192.5748	1189.3285	1203.673	
1400-1200	1261.4007	1189.9204	1187.0266	1197.3065	C-C-H angle bending of benzene ring.
	1255.8654	1175.8291	1176.6364	1185.0992	C-C-H angle bending of benzene ring.
	1242.5378	1173.8688	1171.277	1177.9493	C-C-H angle bending of benzene ring.
	1190.8417	1165.0343	1165.338	1167.5468	C-C-H angle bending of benzene ring.
	1190.3589	1152.9057	1155.1174	1161.6665	C-C-H angle bending of benzene ring.
	1147.0452	1090.8445	1095.5076	1101.2318	C-C-C angle bending of benzene ring.
					C-C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle bending.
	1128.3903	1074.7814	1074.1807	1088.2785	C-C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle bending.
	1108.1391	1055.1609	1060.74	1068.9371	C-C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle bending.
	1107.704	1053.7108	1059.2781	1067.7621	C-C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle bending.
	1003.7786	950.6608	951.4806	964.812	C-H bond symmetrical stretching out of plane
900-460	964.8646	901.3475	901.8664	913.7257	C-H bond symmetrical stretching out of plane
	964.239	882.5532	882.7637	894.9053	C-H bond symmetrical stretching out of plane
	958.8175	882.3655	881.5031	894.2326	C-H bond symmetrical stretching out of plane
	760.5894	716.2471	709.2143	726.9494	Benzene ring distortion.
795	747.8675	687.8584	683.0899	702.646	Benzene ring distortion.
	717.5419	674.2604	672.7223	683.0127	Benzene ring distortion
	559.0604	528.3797	523.9994	532.9825	Benzene ring distortion up and down



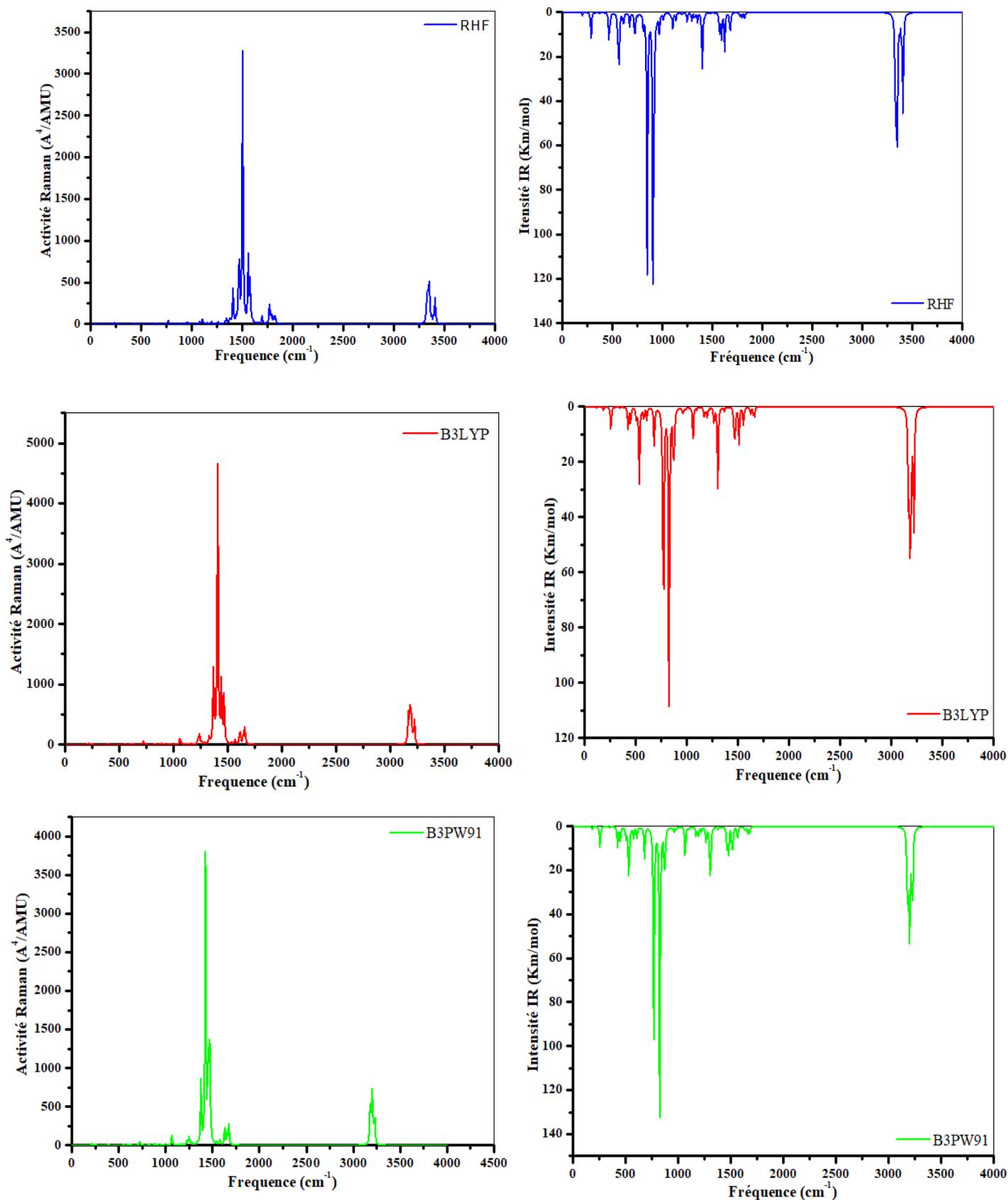


Figure 3. 28 : Spectre IR et Raman de la molécule de fulminène obtenus avec les méthodes RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP en utilisant la base 6-311+G (d, p).

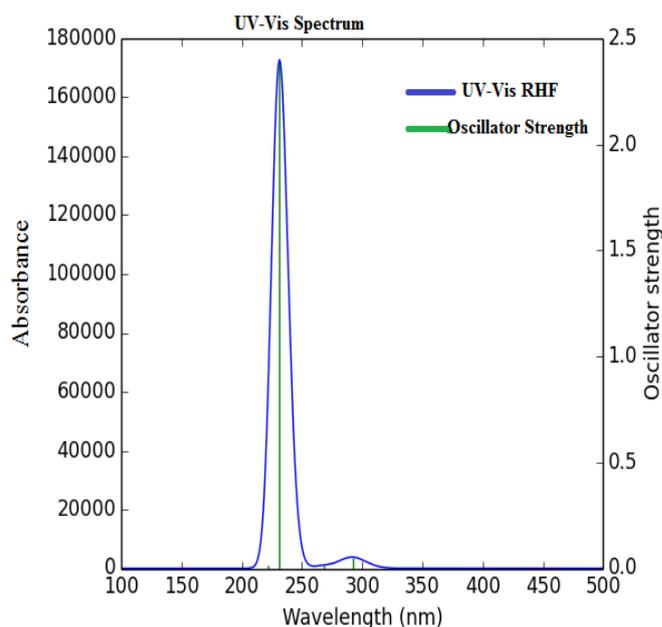
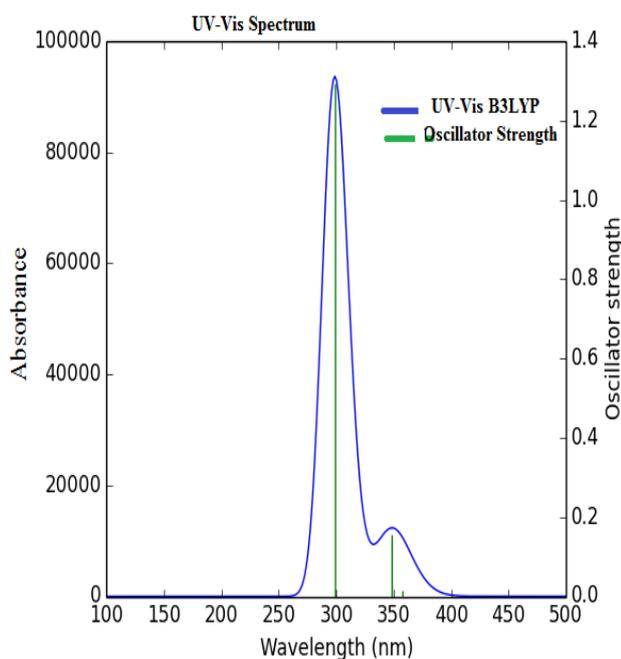
3.2.3 Propriétés optiques : analyse des spectres UV-vis

De nos jours, l'analyse de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TD-DFT) est la méthode la plus populaire et la plus utilisée pour le calcul de structure électronique à l'état fondamental, en chimie quantique et en physique du solide [158, 159]. Dans l'ère actuelle, la TD-DFT s'est avérée être une méthode énorme pour déterminer les caractéristiques statiques et dynamiques des molécules dans leurs états excités. Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité présentent un équilibre favorable entre la précision et l'efficacité des calculs par rapport aux méthodes semi-empiriques et aux approches ab-initio traditionnelles. Parmi toutes les méthodes de calcul des énergies d'excitation et des longueurs d'onde d'absorption des molécules organiques et inorganiques, la TD-DFT s'est avérée être la plus intéressante en raison des résultats très satisfaisants obtenus expérimentalement et du faible coût de calcul [160, 161].

La méthode TD-DFT permet de détecter facilement la longueur d'onde d'absorption de manière précise avec un temps de calcul relativement faible (*Figure 3.29*). L'efficacité optique d'une molécule peut être expliquée par un autre facteur important, à savoir l'efficacité de récolte de la lumière (LHE). La plus grande réponse photo-courante d'un composé est généralement associée à de plus grandes valeurs de la LHE. L'équation mathématique utilisée pour calculer la *LHE* est tirée de la littérature [162]. Dans notre étude, nous avons calculé le spin des six premiers états autorisés pour la molécule de fulminène en utilisant l'approche TD-DFT. Les calculs TD-DFT ont été effectués à partir de la géométrie optimisée de notre molécule, en utilisant les niveaux théoriques TD-RHF, TD-B3LYP, TD-B3PW91 et TD-CAM-B3LYP et ont été réalisés pour obtenir les énergies d'excitation. Les caractéristiques électroniques calculées telles que la longueur d'onde d'absorption (λ_{max}), les énergies d'excitation (E), les forces d'oscillation (f), l'efficacité de récolte de la lumière (*LHE*) et les contributions des transitions majeures sont présentées dans le *Tableau 3.14*. Les contributions aux principales transitions ont été déterminées à l'aide du programme Gauss Sum [146].

La *LHE* de notre molécule s'est avéré être la plus élevée au sixième niveau d'excitation dans les méthodes TD-RHF et TD-CAM-B3LYP en utilisant la base 6-311+ G (d, p). À partir du spectre UV-vis théorique de la molécule de fulminène, nous avons observé deux bandes à 3,4699 eV (357,31nm) et 4,1498 eV (298,77nm), avec des forces d'oscillation de 0,0142 et 1,2926, respectivement, au niveau TD-B3LYP, puis à 3,4964 eV (354,60nm) et 4,1917 eV (295,70nm) avec des forces d'oscillation de 0,0160 et 1,3068, respectivement, au niveau TD-B3PW91, et enfin à 3,9067 eV (317,36 nm) et 4,6826 eV (264,77 nm), avec des forces d'oscillation de 0,0183 et 2,2845 respectivement, au niveau TD-CAM-B3LYP. Le spectre UV-vis calculé par la méthode

TD-RHF montre une transition électronique à 291,87 nm et 231,36 nm avec une force d'oscillation de $f = 0,0523$ et $2,3790$ respectivement. D'après les spectres d'absorption calculés, la longueur d'onde d'absorption maximale, correspond à la transition électronique de l'orbitale moléculaire la plus occupée HOMO à l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse LUMO. Les propriétés optiques et les transitions HOMO à LUMO avec différentes contributions majeures sont présentées dans le *Tableau 3.14*. Ces bandes correspondent aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $\sigma \rightarrow \sigma^*$, ceci montre que les orbitales HOMO et LUMO participent activement à la stabilité chimique de la molécule de fulminène. Typiquement, selon le principe de Frank-Condon, le pic d'absorption maximum (λ_{\max}) correspond dans un spectre UV-vis à une excitation verticale. Les longueurs d'onde d'absorption calculées coïncident bien avec les valeurs observées expérimentalement par Chang et al [163] et par Okamoto et al [164]. Dans leurs travaux, les longueurs d'onde d'absorption obtenues étaient (291 nm à 295°K dans une solution de CH_2Cl_2) et (382 nm à 295°K dans une solution de CHCl_3) respectivement pour la molécule de fulminène.



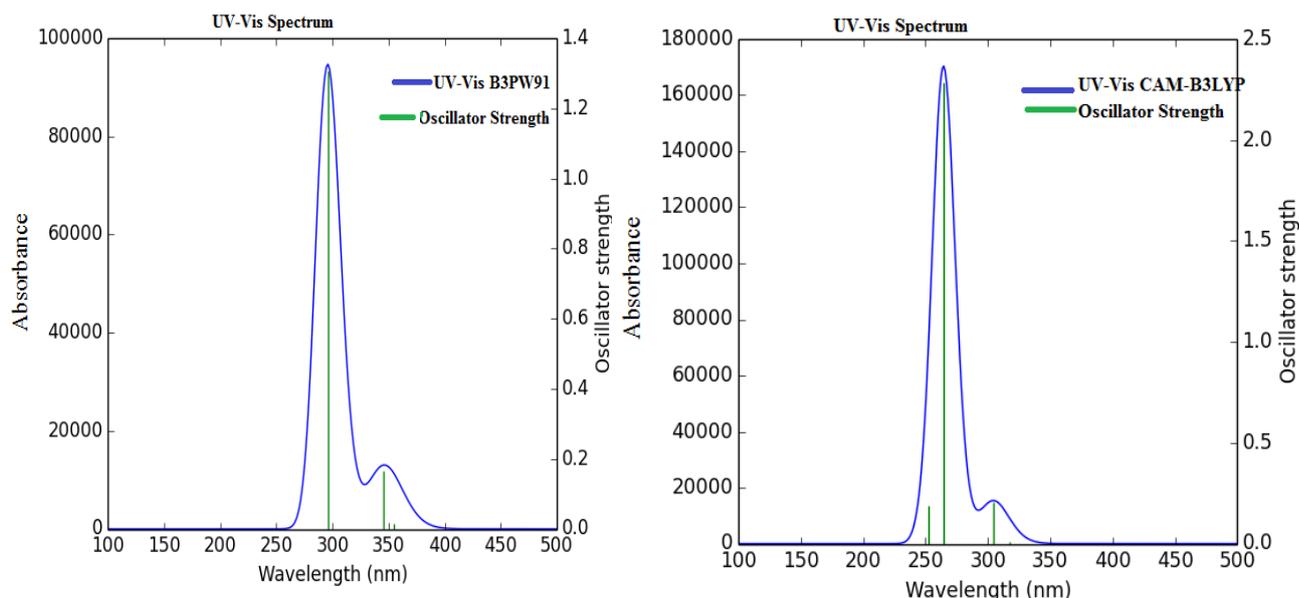


Figure 3. 29 : Etude théorique des spectres d'absorption de la molécule de fulminène obtenus avec la base 6-311+G (d, p).

Tableau 3. 14 : Etude théorique des spectres d'absorption de la molécule du fulminène (longueur d'absorption λ , énergie d'excitation (E), force d'oscillation (f), l'efficacité de récolte de la lumière (LHE) et les contributions des transitions majeures obtenues en utilisant la base 6-311+G (d, p).

Méthode/base	Etat					LHE	Contributions majeures
	Excité	E (eV)	λ (nm)	f			
TD-RHF/ 6311+G (d, p)	1	4.2479	291.87	0.0523	0.1134	H->L+1 (23%)	
	2	4.6258	268.03	0.0123	0.0279	H->L+1 (27%)	
	3	4.8927	253.41	0.0000	0.0000	H->L+7 (34%)	
	4	5.0707	244.51	0.0000	0.0000	H-2->L+1 (26%)	
	5	5.5913	221.74	0.0174	0.0393	H->L +4 (38%)	
	6	5.3589	231.36	2.3790	0.9958	H-1->L (24%)	
TD-B3LYP/ 6311+G (d, p)	1	3.4699	357.31	0.0142	0.0322	H->L+1 (44%)	
	2	3.5594	348.33	0.1571	0.3035	H->L (64%)	
	3	3.8723	320.18	0.0000	0.0000	H->L+2 (79%)	
	4	3.9600	313.09	0.0000	0.0000	H-1->L+2 (42%)	
	5	4.1260	300.49	0.0000	0.0000	H-2->L (70%)	
	6	4.1498	298.77	1.2926	0.9491	H-1->L (46%)	
TD-B3PW91/ 6311+G (d, p)	1	3.4964	354.60	0.0160	0.0362	H->L+1 (43%)	
	2	3.5861	345.73	0.1654	0.3167	H->L (64%)	
	3	3.9095	317.14	0.0000	0.0000	H->L+2 (77%)	
	4	4.0000	309.96	0.0000	0.0000	H-1->L+2 (40%)	
	5	4.1596	298.07	0.0000	0.0000	H-2->L (69%)	
	6	4.1917	295.79	1.3068	0.9506	H-1->L (50%)	
TD-CAM-B3LYP/ 6311+G (d, p)	1	3.9067	317.36	0.0080	0.0183	H->L+1 (39%)	
	2	4.0736	304.36	0.2065	0.3784	H->L (55%)	
	3	4.3948	282.12	0.0000	0.0000	H-1->L+2 (33%)	
	4	4.5427	272.93	0.0000	0.0000	H->L+2 (64%)	

5	4.9152	252.25	0.1909	0.3557	H-1->L+1 (38%)
6	4.6826	264.77	2.2845	0.9948	H-1->L (46%)

3.2.4 Analyse de population de Mulliken (MPA) et charge potentielle électrostatique (ESP)

Les calculs de charges atomiques effectives jouent un rôle dans le calcul de la mécanique quantique des systèmes moléculaires et ne peuvent être obtenues expérimentalement. La charge dérivée du potentiel électrostatique a été évaluée en utilisant le schéma CHelpG de Breneman à différentes positions, tandis que les charges de Mulliken sont obtenues après l'optimisation géométrique de notre molécule étudiée. Notre objectif ici est de comparer différentes méthodes (RHF et DFT) pour décrire la distribution des électrons dans la molécule de fulminène de la manière la plus large possible et d'évaluer la charge pour modifier le choix de la méthode de chimie quantique. Les charges nettes de Mulliken et les charges dérivées du potentiel électrostatique en utilisant le schéma CHelpG de Breneman sont répertoriées dans le *Tableau 3.15*.

Comme on peut le voir dans le *Tableau 3.15*, tous les atomes d'hydrogène ont une charge nette positive. Les atomes ayant une charge plus positive sont C₃, C₄, C₈, C₉, C₂₁, C₂₄, C₂₇, C₂₈, C₃₃, C₃₈ et les atomes les plus négatifs sont C₂, C₅, C₆, C₇, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₂₂, C₂₃, C₂₉, C₃₀, C₃₄, C₃₅, C₃₆, C₃₇. Les charges potentielles électrostatiques obtenues en utilisant le schéma de Breneman pour évaluer la charge atomique de chaque atome de la molécule de fulminène varient de -0.330504e à 0,293999e, de -0,291627e à 0,258090e, de -0,286689 e à 0,252667 e et de -0,275943 e à 0,251198 e, respectivement au RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP en utilisant la base 6-311+ G (d, p). De plus, l'analyse des charges atomiques de Mulliken de notre molécule montrent que la charge nette varie de -0,960983e à 0,839556e, de -0,756438e à 0,703553e, de -0,940918e à 0,888843e et de -0,723402e à 0,690697e, respectivement au niveau de la RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP en utilisant la base 6-311+ G (d, p). Il faut noter que la présence d'une charge négative sur les atomes C₁, C₂, C₅, C₆, C₇, C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₂₂, C₂₃, C₂₉, C₃₀, C₃₄, C₃₅, C₃₆, C₃₇, C₃, C₄, C₈, C₉, C₂₁, C₂₄, C₂₇, C₂₈, C₃₃, C₃₈ ; d'une charge positive sur les atomes C₃, C₄, C₈, C₉, C₂₁, C₂₄, C₂₇, C₂₈, C₃₃, C₃₈ et d'une charge nette positive sur l'atome H peut suggérer la formation d'une interaction intramoléculaire et d'une interaction intermoléculaire par une liaison C-H et C-C sous forme solide.

Tableau 3. 15 : Charges atomiques de Mulliken et charges dérivées du potentiel électrostatique sur différentes positions atomiques de la molécule de fulminène en employant la base 6-311+G (d, p).

Atomes	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
1C	-0.370105	-0.312011	-0.405592	-0.304830	-0.046721	-0.038357	-0.046701	-0.042994
2C	-0.042537	-0.112083	-0.079858	-0.132160	-0.296037	-0.249331	0.261743	0.259981
3C	0.751184	0.591110	0.740231	0.540907	0.294000	0.258090	0.252667	0.251197
4C	0.586817	0.513397	0.621654	0.533775	0.023805	0.045573	0.033357	0.042324
5C	-0.552438	-0.507782	-0.581871	-0.523158	-0.190804	-0.180528	0.189356	0.186747
6C	-0.659928	-0.586625	-0.757346	-0.570488	-0.109736	-0.082354	0.084515	0.086032
7C	-0.515828	0.484998	-0.575607	-0.481639	-0.330504	-0.291627	0.286689	0.275943
8C	0.767171	0.691075	0.845561	0.690697	0.052786	0.031305	0.050432	0.041007
9C	0.839556	0.703552	0.888844	0.671497	0.023879	0.041929	0.026562	0.042787
10C	-0.746437	-0.576780	-0.731512	-0.571373	-0.120087	-0.120939	0.126266	0.133719
11C	-0.931668	-0.720757	-0.893889	-0.709002	-0.188245	-0.140162	0.147899	0.144930
12C	-0.960984	0.756439	-0.940917	-0.723401	-0.187868	-0.170688	0.185195	0.179501
13H	0.123546	0.115658	0.131326	0.124961	0.155161	0.136265	0.139467	0.132563
14H	0.132498	0.125473	0.142020	0.133524	0.094202	0.076240	0.084862	0.081722
15H	0.127276	0.119613	0.136549	0.128610	0.144453	0.116466	0.129060	0.125834
16H	0.129328	0.119935	0.139573	0.128249	0.129937	0.110988	0.119322	0.117974
17H	0.131706	0.123844	0.140593	0.131468	0.098406	0.080398	0.087731	0.084297
18H	0.127276	0.117356	0.136622	0.126062	0.126184	0.115199	0.121798	0.119928
19H	0.124227	0.112754	0.131021	0.121174	0.126690	0.098087	0.106489	0.101891
20H	0.122790	0.111908	0.129445	0.120327	0.132434	0.115886	0.125913	0.119875
21C	0.816547	0.611798	0.783154	0.564800	0.068067	0.047559	0.050702	0.048448
22C	-0.931667	0.720757	-0.893889	-0.709002	-0.188244	-0.140162	0.147899	0.144930
23C	-0.960983	0.756438	-0.940918	-0.723402	-0.187868	-0.170688	0.185195	0.179501
24C	0.816548	0.611800	0.783153	0.564799	0.068067	0.047559	0.050702	0.048448
25H	0.124227	0.112754	0.131021	0.121174	0.126690	0.098087	0.106489	0.101891
26H	0.122790	0.111908	0.129445	0.120327	0.132433	0.115886	0.125913	0.119875
27C	0.839556	0.703553	0.888843	0.671497	0.023880	0.041929	0.026562	0.042787
28C	0.767172	0.691076	0.845561	0.690697	0.052786	0.031305	0.050432	0.041007
29C	-0.515828	-0.484998	-0.575606	-0.481639	-0.330504	-0.291627	0.286689	0.275943
30C	-0.746437	0.576780	-0.731512	-0.571373	-0.120088	-0.120939	0.126266	0.133719
31H	0.123546	0.115658	0.131326	0.124961	0.155161	0.136265	0.139467	0.132563
32H	0.127276	0.117356	0.136622	0.126062	0.126184	0.115199	0.121798	0.119928
33C	0.586818	0.513398	0.621654	0.533774	0.023805	0.045573	0.033356	0.042323

34C	-0.552437	-0.507781	-0.581872	-0.523158	-0.190804	-0.180528	0.189356	0.186747
35C	-0.659928	-0.586626	-0.757346	-0.570487	-0.109736	-0.082354	0.084515	0.086032
36C	-0.370105	-0.312011	-0.405592	-0.304830	-0.046721	-0.038357	0.046701	0.042994
37C	-0.042537	-0.112083	-0.079858	-0.132160	-0.296038	-0.249331	0.261743	0.259981
38C	0.751182	0.591109	0.740232	0.540908	0.293999	0.258090	0.252667	0.251198
39H	0.129328	0.119935	0.139573	0.128249	0.129938	0.110988	0.119322	0.117974
40H	0.131706	0.123844	0.140593	0.131468	0.098406	0.080398	0.087731	0.084297
41H	0.132498	0.125473	0.142020	0.133524	0.094201	0.076240	0.084862	0.081722
42H	0.127276	0.119613	0.136549	0.128610	0.144453	0.116466	0.129060	0.125834

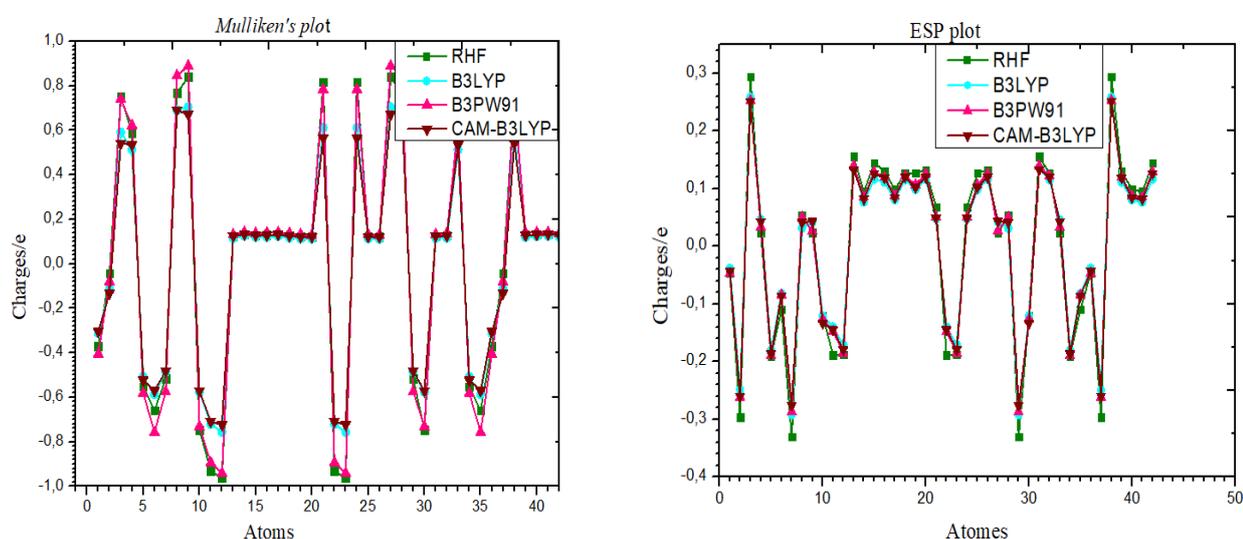


Figure 3. 30 : Charge atomique de Mulliken et charge ESP de la molécule de fulminène obtenues en utilisant la base 6-311 + G (d, p).

3.2.5 Propriétés électroniques

3.2.5.1 Analyse de la carte du potentiel électrostatique (MEP)

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est un descripteur très utile pour comprendre les sites des réactions électrophiles et nucléophiles, ainsi que l'interaction des liaisons hydrogène. Il donne également des informations sur la forme, la taille et la nature des molécules, telles que les zones de potentiel électrostatique neutre, négatif et positif, qui sont représentées par un code couleur. Le MEP est une fonction très utile pour étudier la réactivité, étant donné qu'un électrophile en approche sera attiré par les régions négatives (la distribution des électrons est celle où l'effet est dominant). Dans la majorité des MEP, la région négative maximale qui est le site préféré pour l'attaque électrophile est indiquée en rouge (cela signifie qu'elle contient des électrons

en excès), tandis que la région positive maximale qui est le site préféré pour l'attaque nucléophile est indiquée en bleu [165, 166]. Différentes couleurs standard telles que le rouge, l'orange, le jaune, le vert et le bleu sont utilisées dans les diagrammes MEP pour clarifier le degré de potentiel électrostatique qui augmente dans l'ordre rouge < orange < jaune < vert < bleu. Pour examiner la réactivité chimique de la molécule sur la géométrie optimisée de la molécule de fulminène, le MEP a été calculé avec le niveau DFT-B3LYP/6-311G (d, p), en utilisant le logiciel informatique Gauss view 5.0. Un potentiel électrostatique élevé indique l'abondance relative d'électrons et un potentiel électrostatique faible indique une absence d'électrons [166]. Le contour du potentiel électrostatique moléculaire du fulminène est illustré sur la *Figure 3.31*. La surface de densité électronique totale cartographiée avec le potentiel moléculaire de la molécule de fulminène est illustrée sur la *Figure 3.32*.

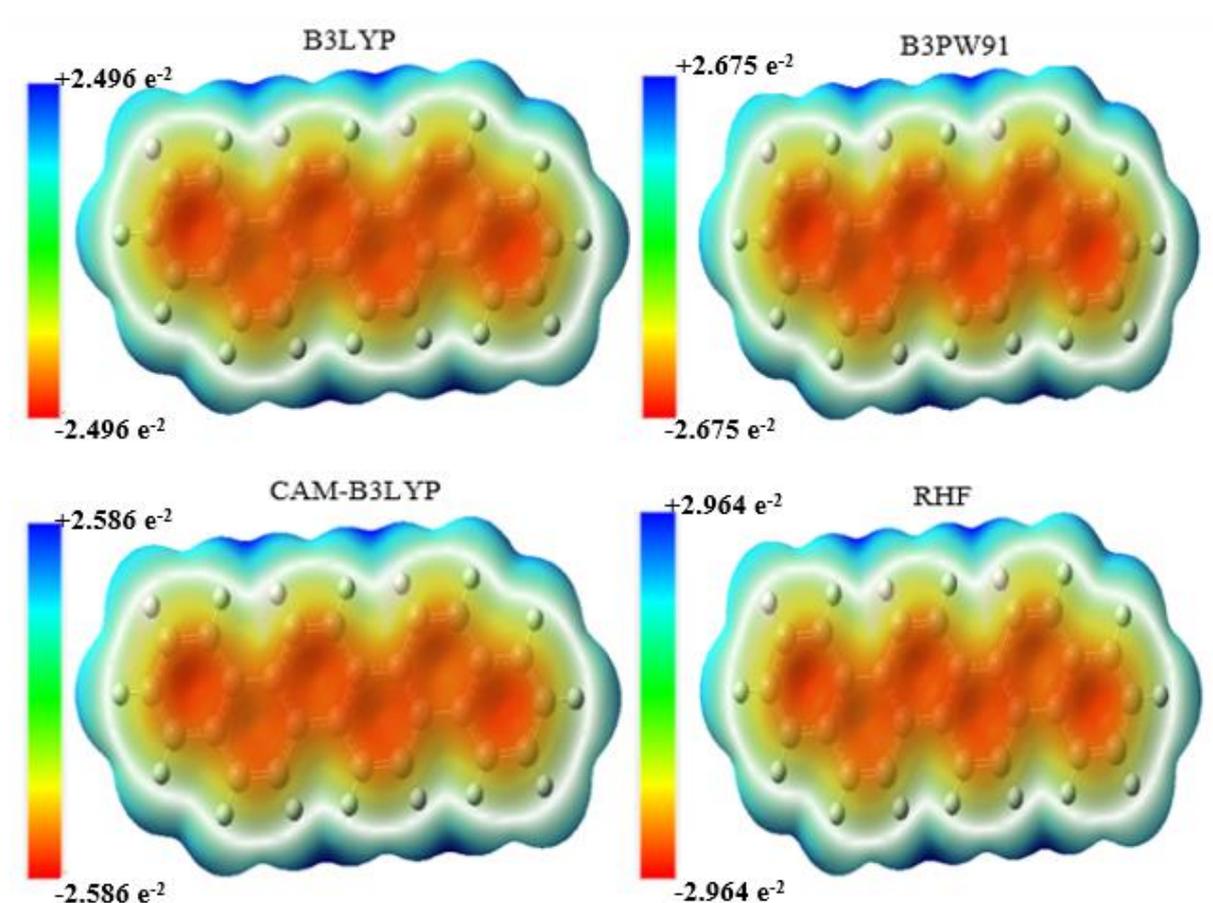


Figure 3. 31 : Potentiel électrostatique de la molécule de fulminène obtenu en utilisant la base 6-311G (d, p).

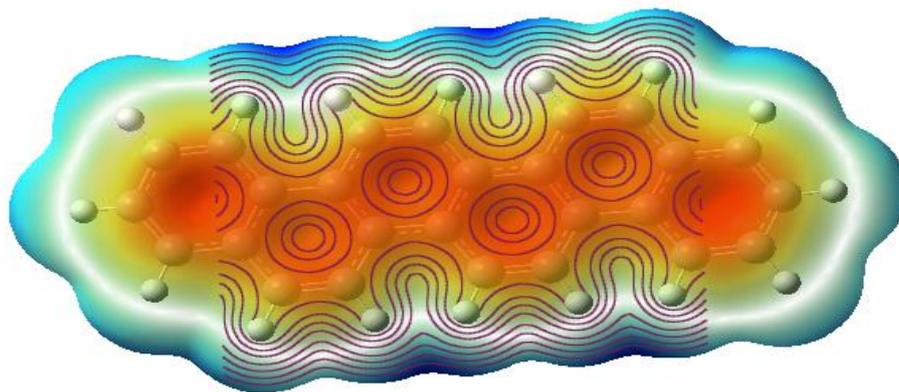


Figure 3. 32 : Carte de contour de la surface du potentiel électrostatique de la molécule de fulminène obtenue en utilisant la méthode B3LYP/6-311G (d, p).

Sur la [Figure 3.31](#), la couleur jaune indique l'énergie potentielle électrostatique la plus faible et le bleu l'énergie potentielle électrostatique la plus élevée. Les zones de faible potentiel en jaune, sont caractérisées par une abondance d'électrons. Les zones de potentiel élevé, en bleu, sont caractérisées par une absence relative d'électrons. Le code couleur de ces cartes varie de -2.496 a.u. (rouge foncé) à 2.496 a.u. (bleu foncé) pour notre molécule en utilisant la méthode B3LYP/6-311G (d, p), où le bleu indique la plus forte attraction et le rouge la plus forte répulsion [167]. Comme on peut le voir sur notre carte MEP de la molécule de fulminène, la région négative est principalement localisée dans tous les atomes de carbone, tandis qu'une région positive maximale est située sur les atomes d'hydrogène et indique un site possible pour l'attaque nucléophile.

3.2.5.2 Analyse des orbitales moléculaires aux frontières, valeurs adiabatiques et verticales des affinités électroniques et des énergies potentielles d'ionisation, bande interdite corrigée des quasi-particules, bande interdite de Kohn-Sham HOMO-LUMO, énergie d'excitation de transition HOMO-LUMO et l'énergie de liaison d'excitation.

Les orbitales moléculaires les plus hautes occupées (HOMO) et les orbitales inoccupées les plus basses (LUMO) sont appelées orbitales moléculaires de frontière (FMO). Les HOMO et LUMO sont des paramètres très importants pour le calcul de la chimie quantique et les spectres UV-vis. L'orbitale HOMO, qui est toujours considérée comme l'orbitale la plus externe contenant des électrons, a tendance à donner ces électrons, tandis que l'orbitale LUMO est considérée comme l'orbitale la plus interne contenant des trous ou des endroits libres pour accepter des électrons [168]. Le LUMO est considéré comme un électrophile, car il attire les électrons et peut être un nucléophile qui donne des électrons [169, 170]. La différence d'énergie entre LUMO et HOMO

est un facteur très important et décisif pour déterminer les propriétés électroniques et électriques car, elle permet de mesurer la conductivité électronique. Elle permet également d'expliquer ou calculer la dureté chimique, le potentiel chimique, la réactivité de la molécule, la stabilité cinétique, la polarisabilité optique, la douceur chimique, l'électronégativité, l'électrophile d'une molécule.

Les valeurs calculées pour E_{HOMO} , E_{LUMO} et l'écart énergétique de la molécule de fulminène sont données dans le [Tableau 3.16](#). Une molécule avec un grand écart énergétique aura une bonne stabilité avec une dureté chimique élevée, tandis qu'avec un petit écart énergétique, les molécules sont considérées comme molles et ont une faible stabilité chimique et par conséquent, sont très réactives. La molécule dure est moins polarisable que celle qui est molle [171, 172]. L'écart d'énergie HOMO-LUMO du fulminène a été calculé par Turker et ses collaborateurs en utilisant le calcul DFT avec la fonction B3LYP et la base 6-31G (d) [173]. Dans leurs travaux, les valeurs des énergies E_{HOMO} , E_{LUMO} et l'écart énergétique pour la molécule de fulminène, obtenues en utilisant le niveau B3LYP/6-31G (d) sont -5,41, -1,39 et 4,02 eV respectivement [163]. L'analyse des résultats du [Tableau 3.16](#) montre que l'énergie du gap électronique diminue lorsque les fonctions de diffusion sont ajoutées sur tous les atomes. De plus, quel que soit la méthode et la base utilisées, l'énergie du gap reste supérieure à 4 eV. Ceci nous permet de dire que la molécule de fulminène est dure, présente une bonne stabilité chimique et peut être utilisée comme isolant dans de nombreux dispositifs électroniques ; c'est également un bon diélectrique.

Tableau 3. 16 : Energie HOMO (E_{HOMO}), énergie LUMO (E_{LUMO}), énergie de bande interdite (E_{gap}), valeurs des énergies adiabatiques et verticales (E_{Av} , E_{Aa}) et potentiel d'ionisation adiabatique et verticale (IP_{v} , IP_{a}), bande interdite corrigé des quasi-particules (Q_{gap}^1), bande interdite HOMO-LUMO de Kohn-Sham ($E_{\text{gap}}^{\text{ks}}$), énergie d'excitation de la transition HOMO-LUMO ($E_{\text{gap}}^{\text{TD-DFT}}$) et l'énergie de liaison d'excitation (E_{bin}) de la molécule de fulminène en utilisant les méthodes RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP avec la base 6-311+G (d, p). Toutes les données sont en (eV).

Propriétés de la molécule	RHF/6311+G (d, p)	B3LYP/6311 +G (d, p)	B3PW91/6311 +G (d, p)	CAM-B3LYP/6311+G (d, p)	Théorie/ Expérimentale
E_{HOMO}	-7.431	-5.775	-5.837	-0.596	-5.41
E_{LUMO}	1.615	-1.751	-1.795	-7.004	-1.39
E_{gap}	9.046	4.024	4.043	6.407	4.02
IP_{v}	6.526	7.024	7.085	7.418	6.95 (7.36 ± 0.02)
E_{Av}	-0.994	0.536	0.579	0.018	0.48
IP_{a}	6.325	6.952	7.015	7.225	6.88

EA_a	-0.763	0.617	0.659	0.408	0.57
Q_{gap}^1	7.520	6.487	6.506	7.401	6.47
E_{gap}^{ks}	7.088	6.335	6.356	6.817	4.00
E_{gap}^{TD-DFT}	4.248	3.469	3.496	3.907	3.47
E_{bin}	3.272	3.017	3.009	3.494	3.00

La *Figure 3.33*, donne la représentation 3D des orbitales HOMO-LUMO de la molécule de fulminène obtenue en utilisant les fonctionnelles B3LYP, CAM-B3LYP et RHF avec l'ensemble de base 6-311 G (d, p). Sur cette figure, la phase positive est en rouge et la phase négative en vert. La *Figure 3.33* montre que la distribution de la densité électronique des HOMO et LUMO est localisée sur l'ensemble des molécules.

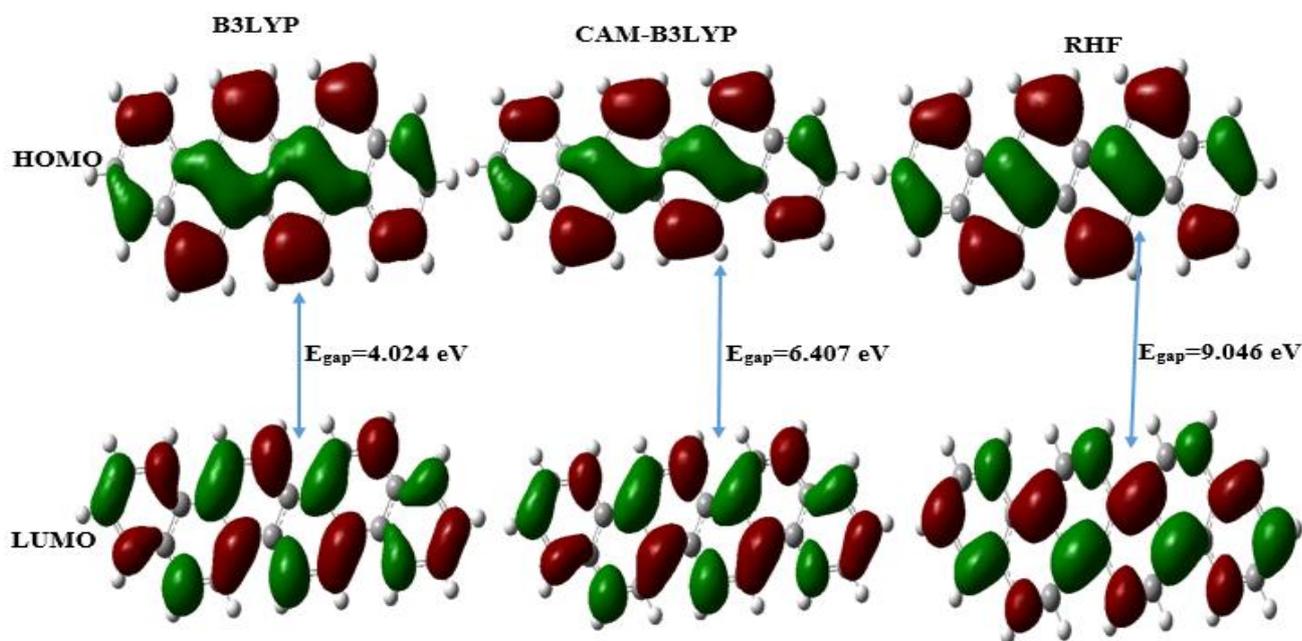


Figure 3. 33 : Représentation 3D de la molécule de fulminène obtenue en utilisant la base 6-311G (d, p).

À partir des relaxations structurales effectuées pour les systèmes neutres et chargés, nous avons calculé, via les différences d'énergie totale, les affinités électroniques adiabatiques (EA_a) et les énergies d'ionisation adiabatique (IP_a). Après avoir optimisé la géométrie de la molécule neutre, nous avons ensuite évalué l'affinité électronique verticale ($EA_v = E(N+1) - E(N)$) et le potentiel d'ionisation verticale de première génération ($IP_v = E(N) - E(N-1)$) [174]. Cela nous a permis de calculer l'écart d'énergie HOMO-LUMO du système neutre corrigé des quasi-particules, cette quantité est généralement appelée écart fondamental et est rigoureusement définie comme [145] :

$$Q_{gap}^1 = IP_V - E_{AV} = E(N + 1) + E(N - 1) - 2E(N) \quad (3.1)$$

où $E(N)$ est l'énergie totale du système de N électrons.

Les valeurs adiabatiques et verticales des affinités électroniques et des énergies d'ionisation ont été obtenues via les différences d'énergie totale aux niveaux RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP, avec la base 6-311+ G (d, p) pour la molécule de fulminène. Les valeurs adiabatiques et verticales des affinités électroniques et des énergies potentielles d'ionisation et verticales obtenues via les différences d'énergie totales, la bande interdite HOMO-LUMO corrigée des quasi-particules du système neutre et la bande interdite HOMO-LUMO de Kohn-Sham sont données dans le [Tableau 3.16](#). Nous avons comparé nos résultats théoriques avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux donnés dans la littérature. Les résultats IP_V pour la molécule de fulminène sont proches des résultats expérimentaux du potentiel d'ionisation verticale ($7,36 \pm 0,02$ eV) trouvés dans la littérature [145]. Le potentiel d'ionisation verticale (IP_V), l'affinité électronique verticale (E_{AV}), le potentiel d'ionisation adiabatique (IP_A), l'affinité électronique adiabatique (E_{AA}), la bande interdite HOMO-LUMO corrigée des quasi-particules (Q_{gap}^1) et la bande interdite HOMO-LUMO de Kohn-Sham (E_{gap}^{ks}) de la molécule de fulminène, obtenus en utilisant le niveau B3LYP/6-31G*, se sont avérés être respectivement de 6,95, 0,48, 6,88, 0,57, 6,47 et 4,00 eV [145]. Nous constatons que les différences entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des résultats du potentiel d'ionisation verticale vont de 11,09 % à 11,57 %, de 4,31 % à 4,82 %, de 3,47 % à 3,99 % et de 0,51 % à 1,06 % pour la molécule de fulminène obtenue respectivement par les niveaux théoriques RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP.

L'énergie d'excitation de transition HOMO-LUMO (E_{gap}^{TD-DFT}) telle que donnée par la TD-DFT dans l'espace de fréquence et les valeurs théoriques de l'énergie de liaison d'exciton E_{bin} sont données dans le [Tableau 3.16](#). L'énergie théorique de liaison d'excitation E_{bin} est estimée par la différence [145]:

$$E_{bin} = Q_{gap}^1 - E_{gap}^{TD-DFT} \quad (3.2)$$

L'énergie d'excitation de la transition HOMO-LUMO E_{gap}^{TD-DFT} et l'énergie de liaison d'excitation (E_{bin}) pour la molécule de fulminène obtenue en utilisant le niveau B3LYP/6-31 G(d) se sont avérées être de 3.47 eV et 3.00 eV respectivement et sont très proches de nos résultats obtenus en utilisant le niveau B3LYP/6-311+G (d, p). Tous nos résultats obtenus ici sont approximativement égaux aux résultats théoriques et expérimentaux rapportés dans la littérature.

3.2.5.3 Densité totale d'états électroniques (DOS)

Le spectre de densité totale de la molécule de fulminene a été déterminé en utilisant les fonctionnelles RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP, avec la base 6-311G (d, p). La [Figure 3.34](#), nous donne la courbe de densité totale de la molécule de fulminène, obtenue en phase gazeuse. Sur cette figure, nous constatons que le gap d'énergie est nettement plus grand avec la fonctionnelle RHF, comparée aux autres fonctionnelles au niveau B3LYP et B3PW91.

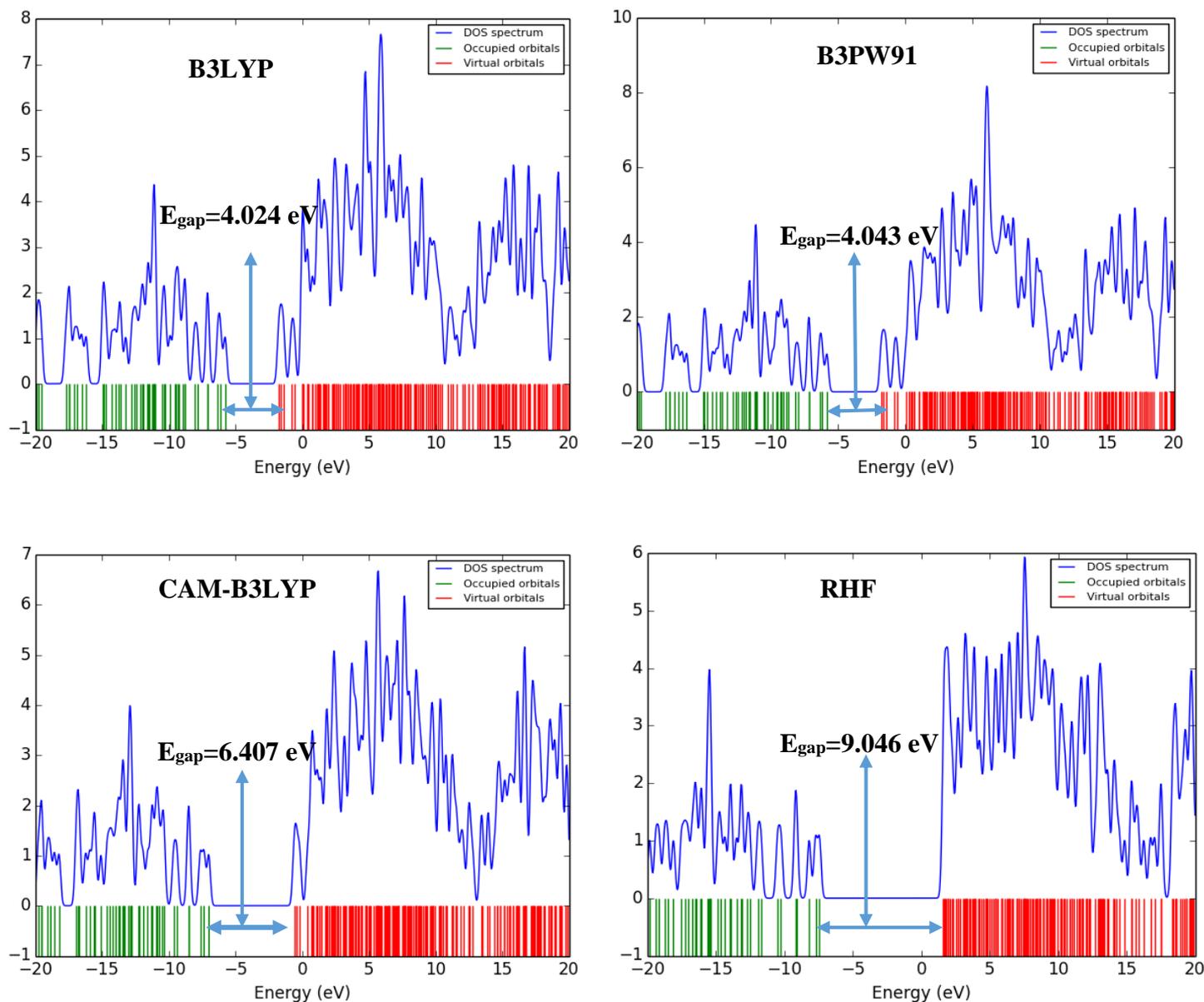


Figure 3. 34 : Spectre de densité totale d'état de la molécule de fulminene en utilisant la base 6-311 +G (d, p).

3.2.6 Descripteurs de réactivité chimique globale

Les descripteurs de la réactivité globale (GCRD) sont utilisés pour comprendre la relation entre la structure, la stabilité cinétique et la réactivité globale des molécules [175]. Les paramètres descripteurs de la réactivité globale tels que le potentiel d'ionisation (IP), l'affinité électronique (EA), l'électronégativité (χ), le potentiel chimique (μ), la dureté (η), la souplesse ou douceur (S), l'indice d'électrophilicité (ω), l'indice de nucléophilie (ν), le transfert de charge maximale (ΔN_{max}), le nucléofuge (ΔE_n), l'électrofuge (ΔE_e) et le don de retour ($\Delta E_{back-donation}$) ont été calculés aux niveaux RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP en utilisant l'ensemble de base 6-311+ G(d, p). Les résultats de ces paramètres sont donnés dans le [Tableau 3.17](#). Ces valeurs de descripteurs de réactivité globale de la molécule de fulminène sont obtenues à partir de l'équation mathématique de la littérature [176].

On constate d'après le [Tableau 3.17](#), que la dureté chimique (η) et le potentiel chimique (μ) décroissent lorsqu'on va de la fonctionnelle RHF à la B3PW91 en passant par la CAM-B3LYP. De plus, les valeurs élevées de la dureté chimique (η) et le potentiel chimique (μ) sont observées sur le niveau RHF, tandis que les valeurs faibles de la dureté chimique (η) et le potentiel chimique (μ) sont observées aux niveaux B3LYP et B3PW91. Ceci prouve que la molécule est plus réactive avec les fonctionnelles B3LYP et B3PW91, cela peut également être prouvé par la diminution du gap d'énergie et une augmentation de la souplesse (S), ainsi que de l'indice d'électrophilicité (ω). On constate également que la molécule est chimiquement stable avec la fonctionnelle RHF. Le transfert de charge maximum (ΔN_{max}) décrit la tendance de la molécule à acquérir une charge électronique supplémentaire dans l'environnement. Les valeurs de (ΔN_{max}) de la molécule de fulminène augmentent lorsque nous passons de la RHF à la B3LYP, de la B3LYP à la B3PW91 et diminuent de la B3PW91 à la CAM-B3LYP. Ceci est due au fait que la CAM-B3LYP est une fonctionnelle qui prend en compte non seulement les électrons de corrélation, mais aussi elle tient compte des interactions à longue et courte distance. L'électrofuge mesure la stabilité relative du cation, tandis que le nucléofuge est défini comme la capacité d'une molécule à accepter un électron d'un système moléculaire [177]. Nous remarquons que les valeurs du nucléofuge (ΔE_n) et l'électrofuge (ΔE_e) de la molécule de fulminène augmentent lorsque nous passons de la RHF à la B3LYP, de de la B3LYP à la B3PW91 et diminuent de la B3PW91 à la CAM-B3LYP. En conclusion, nous pouvons dire qu'une petite valeur de la souplesse (S) et une grande valeur de la dureté (η) montrent que la molécule présente une bonne réactivité.

Tableau 3. 17 : Descripteurs de réactivités chimiques globales de la molécule de fulminène
Toutes les données sont en eV.

Propriétés de la molécule	RHF/6311+G (d, p)	B3LYP/6311+G (d, p)	B3PW91/6311+G (d, p)	CAM-B3LYP/6311+G (d, p)
IP	7.431	5.775	5.838	7.004
EA	-1.615	1.7513	1.795	0.596
X	2.908	3.763	3.816	3.799
M	-2.908	-3.763	-3.816	-3.799
η	4.523	2.012	2.021	3.204
S	0.221	0.497	0.495	0.312
ω	0.935	3.519	3.602	2.254
N	1.069	0.28413	0.278	0.444
ΔN_{max}	0.643	1.871	1.888	1.186
ΔE_{η}	0.288	0.762	0.797	0.055
ΔE_e	6.104	8.289	8.429	7.655
$\Delta E_{back-donation}$	-1.131	-0.503	-0.505	-0.801

3.2.7 Propriétés optiques non linéaires (ONL)

La recherche de nouveaux matériaux optiques non linéaires (ONL) dans le secteur des télécommunications et des technologies optoélectroniques ouvre la voie à d'immenses recherches pour tester d'excellents matériaux ONL [178, 179]. Ainsi, les scientifiques travaillant dans les domaines de l'expérimentation, de l'informatique quantique, de la science des matériaux, de la chimie et de la physique du solide jouent leur rôle dans le développement des matériaux ONL, en collaborant aux efforts en raison de leur utilisation dans les débits de données plus élevés, la modulation électro-optique pour le stockage des données, l'amélioration du traitement des signaux optiques, la génération d'harmoniques et le mélange de fréquences dans les technologies de communication optique [178].

Les calculs de chimie quantique liés à la polarisabilité moyenne (α_{tot}), à l'anisotropie ($\Delta\alpha$), au moment dipolaire (μ) et à l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_{tot}) sont très importants pour comprendre les relations structure-propriété d'une molécule liée à son caractère d'ONL. À l'aide de la théorie de la fonction de densité (DFT), en utilisant les niveaux de théorie B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP et RHF avec l'ensemble de base 6-311+G (d, p), nous avons calculé les propriétés ONL telles que la polarisation moyenne (α_{tot}), l'anisotropie ($\Delta\alpha$), le moment dipolaire (μ), la réfractivité molaire (MR) et l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_{tot}). Ces propriétés d'ONL calculées sont présentées dans le *Tableau 3.18*. Celles-ci sont essentielles pour la compréhension

de nombreux phénomènes physiques et la recherche de nouveaux matériaux. La relation entre la structure moléculaire et les propriétés optiques non linéaires des molécules peut être déduite des valeurs d'hyperpolarisabilité. L'hyperpolarisabilité est une mesure de l'activité d'optique non linéaire de la molécule, plus elles sont grandes, plus la molécule présente un caractère d'ONL.

Une molécule ou système moléculaire peut être considérées comme matériaux ayant des applications en ONL, si celle-ci possède des valeurs élevées de μ , α_{tot} et β_{tot} . D'après les résultats des calculs RHF et DFT, le moment dipolaire le plus élevé ($3,777 \times 10^{-6}$ D) a été observé sur la méthode B3LYP, tandis que le moment dipolaire la plus faible ($1,103 \times 10^{-6}$ D) a été observé au niveau de théorique RHF. Ceci montre que l'inclusion de la corrélation électronique influence les propriétés optiques non linéaires. On a constaté lors de nos calculs que le tenseur α_{xx} apporte la plus grande contribution à la polarisabilité moyenne (α_{tot}) et à l'anisotropie ($\Delta\alpha$) quelle que soit la méthode et la base utilisées. Les valeurs de la polarisabilité moyenne (α_{tot}), de l'anisotropie ($\Delta\alpha$), et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_{tot}) sont $53,024 \times 10^{-24}$, $45,607 \times 10^{-24}$ et $24,734 \times 10^{-36}$ esu, respectivement calculés au niveau de la théorie B3LYP/6-311+ G (d, p), et $50,083 \times 10^{-24}$, $41,124 \times 10^{-24}$, et $8,665 \times 10^{-36}$ esu, en utilisant la CAM-B3LYP/6-311+ G (d, p). D'un autre côté, les valeurs de la polarisabilité moyenne (α_{tot}), de l'anisotropie ($\Delta\alpha$) et de l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_{tot}) de la molécule de fulminène sont respectivement de $46,923 \times 10^{-24}$, $36,072 \times 10^{-24}$ et $6,919 \times 10^{-36}$ esu et de $52,381 \times 10^{-24}$, $45,311 \times 10^{-24}$ et $6,919 \times 10^{-36}$ esu, calculées aux niveaux RHF/6-311+ G (d, p) et B3PW91/6-311+ G (d, p). Il ressort des valeurs obtenues que la B3LYP fournit les meilleurs résultats de α_{tot} et $\Delta\alpha$. Une tendance similaire peut être observée dans le cas des autres composés étudiés, pour lesquels les résultats de la B3LYP sont plus élevés que ceux de CAM-B3LYP. La valeur de l'hyperpolarisabilité de premier ordre est dominée dans les directions xyz , xxz et zzz . Cela indique que le mécanisme de transfert de charge est plus avantageux dans ces directions particulières. La composante β_{zzz} de l'hyperpolarisabilité apporte la plus grande contribution aux niveaux RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP de la théorie en utilisant la base 6-311+ G (d, p). La valeur de la réfraction molaire calculée avec la méthode B3LYP/6-311+ G (d, p) est plus grande que celle obtenue avec les autres méthodes et la même base.

Tableau 3. 18 : Le moment dipolaire (μ), la polarisabilité moyenne (α_{tot}), l'anisotropie ($\Delta\alpha$), l'hyperpolarisabilité de premier ordre (β_{tot}) et la réfractivité molaire (MR) de la molécule de fulminène.

Propriétés de la molécule	RHF/6311+ G (d, p)	B3LYP/6311+G (d, p)	B3PW91/6311+ G (d, p)	CAM-B3LYP/6311+G (d, p)
μ_x	1.985	6.347	66.727	72.741

μ_y	-36.281	-77.180	-11.675	-11.961
μ_z	5.825	-99.250	-65.872	-19.735
$\mu_0 * 10^{-35}(\text{C.m})$	36.799	125.891	94.448	76.314
α_{xx}	875.871	1032.093	1032.093	962.057
α_{xy}	-15.281	-15.083	-15.083	-14.953
α_{yy}	460.4310	491.368	491.368	482.802
α_{xz}	0.001	-0.005	-0.001	-0.002
α_{yz}	0.002	-0.003	0.003	0.001
α_{zz}	230.018	224.822	224.822	226.734
$\alpha_{\text{tot}} * 10^{-41}(\text{C}^2.\text{m}^2.\text{J}^{-1})$	522.112	589.912	582.764	557.245
$\Delta\alpha * 10^{-41}(\text{C}^2.\text{m}^2.\text{J}^{-1})$	401.311	507.391	504.211	457.521
β_{xxx}	16.707	-83.814	-16.244	2.057
β_{xxy}	26.671	-2.942	18.131	30.797
β_{xyy}	1.039	-2.124	-2.194	-0.482
β_{yyy}	-1.916	4.114	14.757	0.296
β_{xxz}	6.009	43.476	31.762	-6.782
β_{xyz}	53.135	44.535	24.492	10.383
β_{yyz}	-12.313	-29.493	-21.789	12.523
β_{xzz}	-6.184	6.007	0.983	-1.102
β_{yzz}	-10.095	-1.226	2.045	0.526
β_{zzz}	19.585	30.390	18.065	12.377
$\beta_0 * 10^{-57}(\text{C}^3.\text{m}^2.\text{J}^{-2})$	25.725	91.911	32.802	32.159
$\beta_0 * 10^{-36}(\text{esu})$	6.919	24.734	8.837	8.665
MR*10⁻¹⁴	1.317	1.4877	1.469	1.405

3.2.8 Propriétés optoélectroniques

Les propriétés optoélectroniques de la molécule de fulminène ont été calculées en utilisant les valeurs de la polarisabilité et du moment dipolaire. Les propriétés optoélectroniques telles que le champ électrique moyen (E), la densité de polarisation (P), la susceptibilité électrique (χ), l'indice de réfraction (η), la magnitude du vecteur déplacement (D), la vitesse de phase (VPH) et le champ magnétique (B) de la molécule de fulminène sont présentées dans le [Tableau 3.19](#). Ces valeurs des propriétés électroniques et optoélectroniques de notre molécule d'étude sont obtenues à partir des équations de la littérature [180, 181]. Le [Tableau 3.19](#) montre clairement les valeurs élevées de la susceptibilité électrique et de l'indice de réfraction, les faibles valeurs de la constante diélectrique, de la densité de polarisation et de l'amplitude du vecteur de déplacement. Nous pouvons dire à partir de ce tableau que, les valeurs élevées de l'indice de réfraction de la molécule sont dues à leur grande polarisabilité moyenne. D'après nos résultats, nous pouvons constater que les valeurs de E, D et B augmentent de manière significative alors que les valeurs de P, η et V_{PH} varient légèrement lorsqu'on passe du niveau RHF au niveau CAM-B3LYP, puis aux niveaux B3LYP et B3PW91. Les valeurs de E, η , D et B obtenues à l'aide de la B3LYP, sont plus élevées que les valeurs correspondantes obtenues en utilisant la RHF, B3PW91 et CAM-B3LYP. Ceci est dû aux valeurs élevées de la polarisabilité moyenne et du moment dipolaire de la molécule. Nous constatons également que l'indice de réfraction η augmente alors que la vitesse de phase diminue

lorsque nous passons des niveaux non corrélés aux niveaux corrélés, ceci est dû au fait que la vitesse de phase est inversement proportionnelle à l'indice relatif. Les faibles valeurs de la constante diélectrique, les valeurs élevées de la susceptibilité électrique et de l'indice de réfraction de la molécule de fulminène montrent que cette molécule peut également constituer un matériau prometteur pour la production des dispositifs optoélectroniques [148].

Tableau 3. 19 : Le volume (V), le champs électrique moyen (E), la densité de polarisation (P), susceptibilité électrique (χ), la constante diélectrique relative (ϵ_r), la constante diélectrique (ϵ), l'indice de réfraction (η), le vecteur déplacement (D), la vitesse de phase (V_{PH}) et le champ magnétique (B) de la molécule de fulminène.

Propriétés de la molécule	RHF/6311+ G (d, p)	B3LYP/6311+G (d, p)	B3PW91/6311+G (d, p)	CAM-B3LYP/6311+G (d, p)
$V \times 10^{-28} \text{ m}^3$	1.682	1.728	1.709	1.673
$E \times 10^3 \text{ (V.m}^{-2}\text{)}$	70.481	213.406	162.069	136.960
$P \times 10^{-6} \text{ (Cm}^{-2}\text{)}$	2.187	7.285	5.525	4.562
X	3.506	3.855	3.851	3.762
ϵ_r	4.506	4.855	4.851	4.762
$\epsilon \times 10^{-11}$	3.989	4.299	4.294	4.216
η	2.123	2.204	2.202	2.182
$D \times 10^{-6} \text{ (Cm}^{-2}\text{)}$	2.811	9.174	6.960	5.775
$V_{PH} \times 10^6 \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	141.329	136.147	136.223	137.477
$B \times 10^{-4} \text{ (v.m}^{-2}\text{.s)}$	4.987	15.674	11.897	9.962

3.2.9 Spectre de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN est une méthode très importante pour déterminer la structure d'une molécule. En spectroscopie RMN, l'analyse des déplacements chimiques isotropes permet de calculer des propriétés magnétiques fiables. Cette méthode donne des prédictions précises des géométries moléculaires et permet également de déterminer les espèces ioniques relatives [182]. Le chloroforme (CDCl_3) est l'un des solvants les plus utilisés dans les études expérimentales pour déterminer les déplacements chimiques ^1H et ^{13}C des molécules organiques. Les géométries optimisées de notre système ont été obtenues par les méthodes RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP, avec la base 6-311+G (d, p). Le modèle de continuum polarisable du formalisme d'équation intégrale a été utilisé lorsque la molécule est dans le CDCl_3 . En outre, compte tenu des structures optimisées de la molécule de fulminène dans le chloroforme, les valeurs de déplacement chimique ^1H et ^{13}C RMN ont été calculées à l'aide de l'orbitale atomique invariante de jauge

(GIAO). L'approche GIAO qui est une méthode connue pour donner des déplacements chimiques satisfaisants pour différents noyaux avec différentes molécules, a été utilisée pour notre molécule et l'équation suivante a donc été utilisée pour déterminer les déplacements chimiques de la molécule de Fulminène [156].

$$\delta_i(ppm) = \delta_i(TMS_i) - \delta_i(isotropic) \quad (3.4)$$

où i est le type d'atome utilisé pour convertir le déplacement chimique en déplacement chimique.

Les déplacements chimiques théoriques de la molécule de fulminène ^1H et ^{13}C ont été comparés aux données expérimentales [164], comme le montre le *Tableau 3.20*. Selon les travaux d'Okamoto et al [11], l'analyse spectroscopique du ^{13}C de la molécule de fulminène n'a pas pu être observée expérimentalement, en raison de sa faible solubilité. On peut voir dans le *Tableau 3.20* que les valeurs obtenues par simulation numérique des déplacements chimiques ^1H RMN de la molécule de fulminène sont toutes très proches les unes des autres, et très proches des valeurs expérimentales. Les valeurs de corrélation entre les atomes de protons et les déplacements chimiques ^1H RMN sont de 0,99284, 0,99656, 0,99625, 0,99103 pour les niveaux RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP, respectivement avec la base 6-311+G (d, p). Les équations de corrélation correspondantes sont données par :

$$\delta_{theo} = +1.004 \delta_{exp} - 0.3191 \quad \text{RHF}$$

$$\delta_{theo} = +1.0629 \delta_{exp} - 1.0396 \quad \text{B3LYP} \quad (3.5)$$

$$\delta_{theo} = +1.0739 \delta_{exp} - 1.0699 \quad \text{B3PW91}$$

$$\delta_{theo} = +1.148 \delta_{exp} - 2.8211 \quad \text{CAM-B3LYP}$$

D'autre part, pour comparer les décalages chimiques expérimentaux et théoriques, les graphiques de corrélation linéaire des déplacements chimiques RMN du proton ^1H et ^{13}C sont présentés sur la *Figure 3.34*. Dans une molécule organique, les déplacements chimiques RMN ^{13}C sont généralement observés dans la gamme de [10-200] ppm [183]. Dans la molécule de fulminène, les valeurs des simulations numériques des atomes de carbone des déplacements chimiques ^{13}C RMN sont dans la gamme [94-111] ppm. On constate que la différence d'erreur entre les valeurs théoriques et expérimentales se situe entre 3,39 % et 4,23 %, 5,08 % et 7,43 %, 4,21 % et 6,58 % et entre 20,69 % et 25,96 % respectivement en utilisant les niveaux RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP. Nous pouvons donc conclure que pour le calcul des décalages chimiques de la RMN du proton ^1H , la méthode DFT/CAM-B3LYP est moins adaptée que les autres méthodes dans le cas de notre molécule.

Tableau 3. 20 : Déplacements chimiques isotropes expérimentaux et théoriques probables ^1H et ^{13}C RMN de la molécule de fulminène.

Expérimental δ (ppm)		Théorique δ (ppm)			
Nucléide	^{13}C NMR	RHF/6311+G (d, p)	B3LYP6311+G (d, p)	B3PW91/6311+G (d, p)	CAM-B3LYP/6311+G (d, p)
C(1)	--	106.035	99.908	98.883	102.870
C(2)	--	107.674	102.484	101.269	105.222
C(3)	--	111.954	107.987	105.147	109.581
C(4)	--	110.222	105.271	102.345	107.140
C(5)	--	103.134	96.418	95.141	99.306
C(6)	--	106.343	100.156	99.037	103.143
C(7)	--	106.386	101.694	100.575	104.412
C(8)	--	107.741	102.478	99.804	104.414
C(9)	--	107.946	102.640	99.923	104.668
C(10)	--	100.366	95.362	94.168	97.794
C(11)	--	101.418	95.473	94.345	98.258
C(12)	--	101.273	95.095	94.038	97.974
C(21)	--	108.506	103.142	100.411	105.295
C(22)	--	101.418	95.473	94.345	98.258
C(23)	--	101.273	95.095	94.038	97.974
C(24)	--	108.561	103.142	100.411	105.295
C(27)	--	107.946	102.640	99.923	104.668
C(28)	--	107.7405	102.478	99.804	104.414
C(29)	--	106.386	101.694	100.575	104.412
C(30)	--	100.366	95.362	94.168	97.794
C(33)	--	110.222	105.270	102.345	107.140
C(34)	--	103.134	96.418	94.141	99.306
C(35)	--	106.342	100.156	99.037	103.143
C(36)	--	106.055	99.908	98.883	102.870
C(37)	--	107.673	102.484	101.269	105.222
C(38)	--	111.953	107.987	105.147	109.581

Expérimental δ (ppm)		Théorique δ (ppm)			
[163, 11]					
Nucléide	^1H NMR	RHF/6311+G (d, p)	B3LYP6311+G (d, p)	B3PW91/6311+G (d, p)	CAM-B3LYP/6311+G (d, p)
H(15)	8.04	7.804	7.548	7.594	6.108
H(16)	8.89	8.659	8.405	8.461	7.009
H(17)	7.77	7.451	7.212	7.262	5.592
H(18)	8.88	8.522	8.379	8.453	6.965
H(19)	9.00	8.742	8.590	8.669	7.177
H(20)	9.05	8.731	8.534	8.598	7.126
H(25)	9.00	8.743	8.590	8.669	7.177
H(26)	9.05	8.731	8.534	8.598	7.126
H(31)	8.08	7.825	7.538	7.597	6.129
H(32)	8.88	8.522	8.378	8.453	6.966
H(39)	8.89	8.659	8.405	8.460	7.009
H(40)	7.77	7.451	7.212	7.263	5.792
H(41)	7.69	7.365	7.119	7.184	5.693
H(42)	8.04	7.804	7.547	7.594	6.108

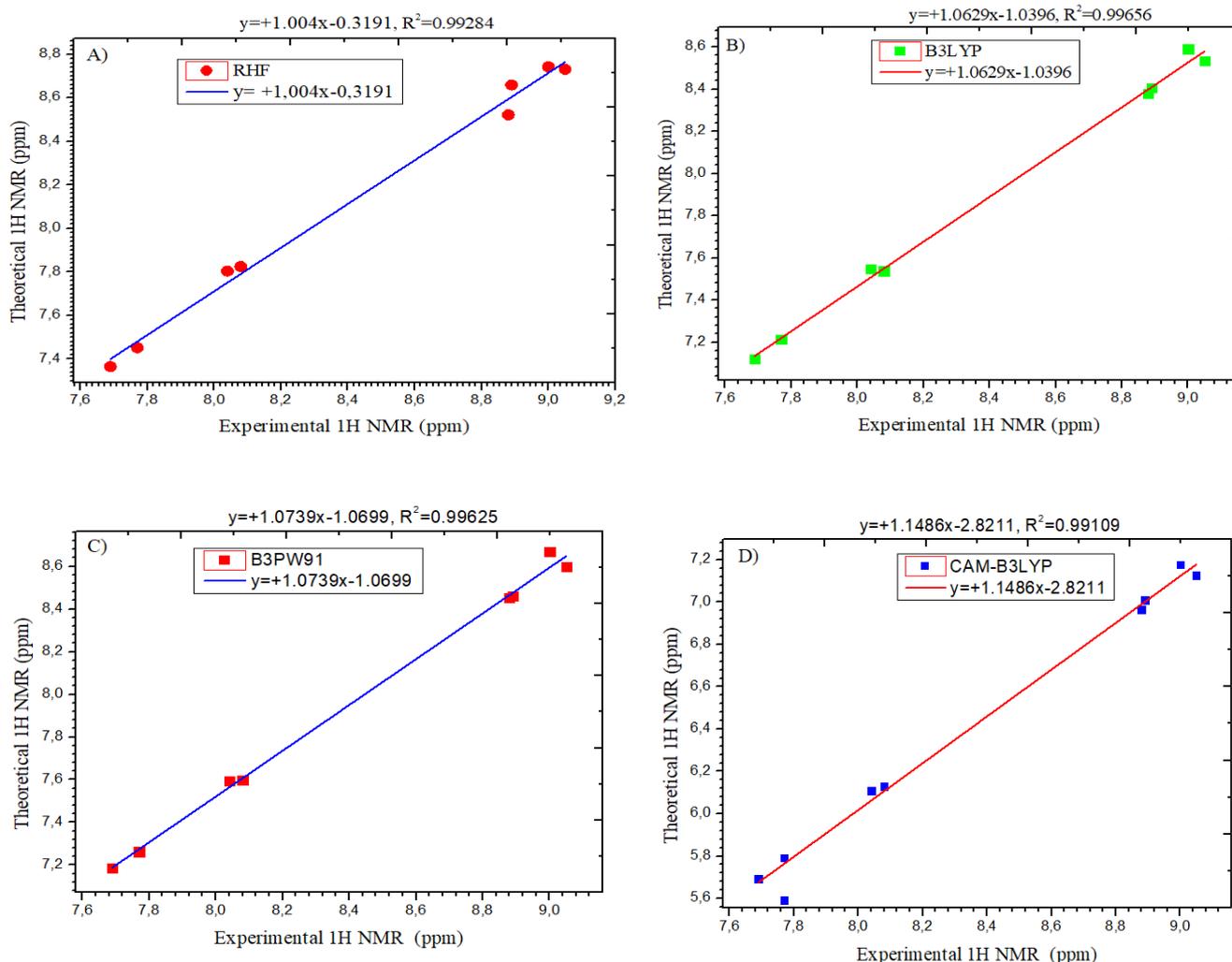


Figure 3.35 : Comparaison du déplacement chimique expérimental et théorique du proton ^1H de la molécule de fulminène avec la base 6-311+G (d, p).

3.2.10 Propriétés thermodynamiques

Les valeurs de certains paramètres thermodynamiques tels que l'énergie électronique totale (E_0), l'énergie vibratoire du point zéro (ZPVE), l'énergie thermique (E), la capacité thermique (C_V), l'entropie (S), la correction thermique de l'enthalpie (F), la correction thermique de l'énergie libre de Gibbs (E_1), la somme de l'énergie électronique et de l'énergie du point zéro (E_2), la somme des énergies électronique et thermique (E_3), la somme des enthalpies électronique et thermique (H), la somme des énergies libres électronique et thermique (G), la constantes de rotation, l'énergie de translation (E_T), l'énergie de rotation (E_R) et l'énergie vibrationnelle (E_V) de la molécule de fulminène ont été évaluées aux niveaux RHF, B3LYP, B3PW91 et CAM-B3LYP avec la base 6-311+G (d, p). La température a été fixée à 298.150 K et à une pression 1,00 atm. Ces valeurs sont présentées dans le [Tableau 3.21](#). L'énergie de translation se rapporte au

déplacement de la molécule dans l'espace en fonction des mouvements thermiques normaux de la matière. L'énergie de rotation est observée comme le mouvement de culbutage d'une molécule résultant de l'absorption d'énergie dans la région des micro-ondes. La composante d'énergie vibratoire est un terme d'énergie supérieure et correspond à l'absorption d'énergie par une molécule lorsque les atomes composants vibrent autour du centre moyen de leurs liaisons chimiques [184].

Sur l'analyse vibrationnelle au niveau B3LYP/6-311+G (d, p), les fonctions thermodynamiques statistiques standard telles que la capacité thermique ($C_{p,m}^0$), l'entropie (S_m^0), les variations d'enthalpie (ΔH_m^0) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG_m^0) pour la molécule de fulminène ont été obtenues à partir des fréquences harmoniques théoriques et sont présentées sur la *Figure 3.35*. On peut voir que les fonctions thermodynamiques telles que la capacité thermique, l'entropie et l'enthalpie augmentent, tandis que l'énergie libre de Gibbs diminue avec la température. Ceci est dû au fait que l'intensité des vibrations moléculaires augmente avec la température [185]. Les équations de corrélation entre la capacité thermique, l'entropie, l'enthalpie, l'énergie libre de Gibbs et les températures ont été ajustées par les formules quadratiques et les facteurs d'ajustement correspondants (R^2) pour ces propriétés thermodynamiques. Ces facteurs sont respectivement 0,9986, 0,9997, 0,9991 et 0,9999. Les équations d'ajustement correspondantes sont présentées ci-dessous et leurs graphiques de corrélation sont présentés sur la *Figure 3.35*.

$$C_{p,m}^0 = -11.9998 + 0.3461T - 0.1463 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9986)$$

$$S_m^0 = +55.5768 + 0.2886T - 4.1801 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9997)$$

$$\Delta H_m^0 = +205.6745 + 0.0265T + 9.3517 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9991)$$

$$\Delta G_m^0 = +210.2829 - 0.0652T - 0.1224 \times 10^{-5} T^2 \quad (R^2 = 0.9999)$$

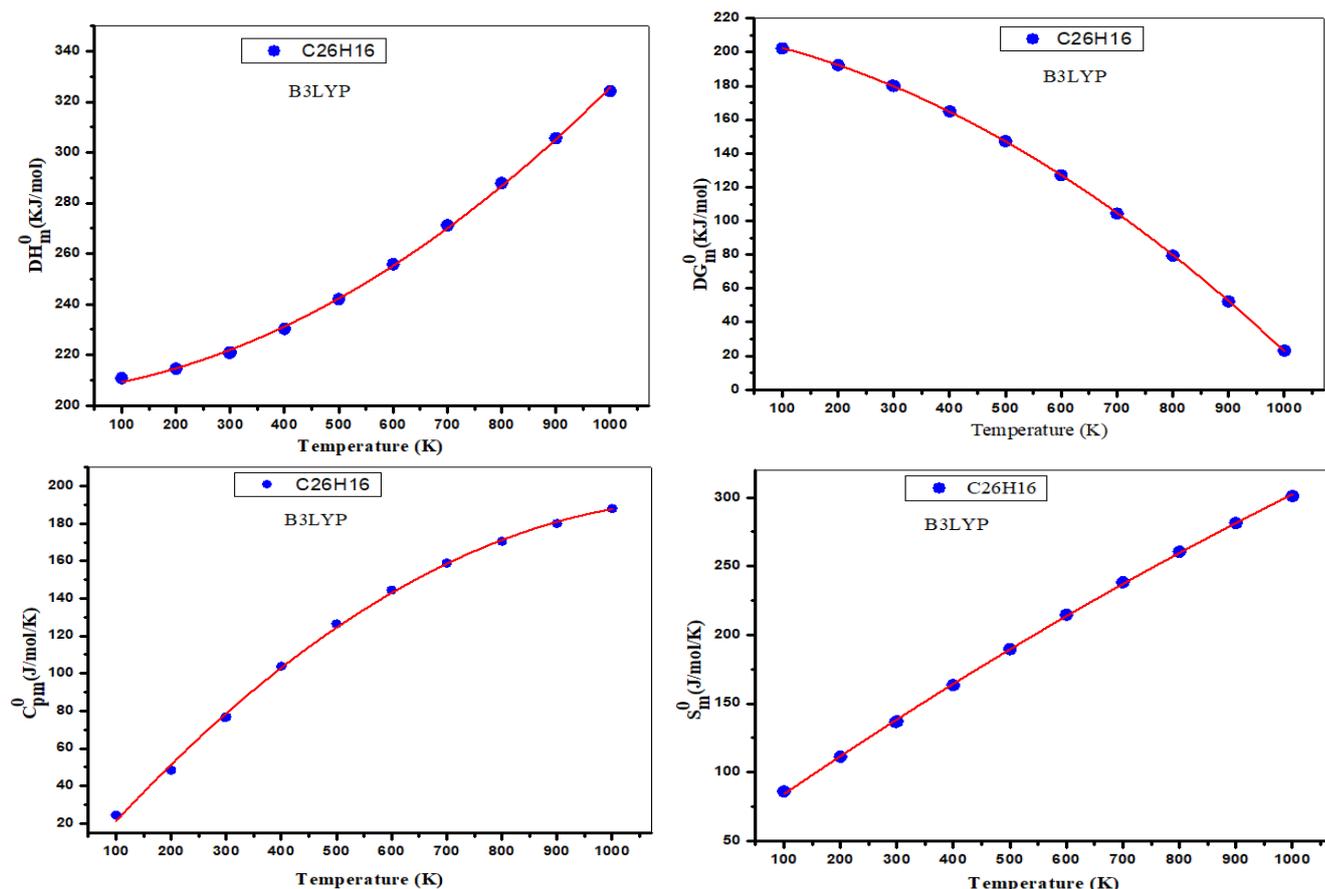


Figure 3. 36 : Graphique de corrélation entre capacité thermique, entropie, enthalpie et enfin énergie libre de Gibbs, pour la molécule de fulminène en utilisant la méthode B3LYP.

Toutes ces données thermodynamiques fournissent des informations utiles qui peuvent être utilisées pour calculer d'autres énergies thermodynamiques et pour estimer les directions des réactions chimiques selon la deuxième loi de la thermodynamique dans le domaine de la thermochimie.

Tableau 3. 21 : Les paramètres thermodynamiques calculés de la molécule de fulminène dans l'état fondamental à 298,15K.

Propriétés de la molécule	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
Energie SCF E_0 (a.u)	-994.1660	-1000.701	-1000.303	-1000.117
Energie vibratoire du point zéro (ZPVE)	223.643	209.106	209.563	212.068
Energie thermique (E)	233.950	220.288	220.782	223.038
Capacité thermique C_v (Kcal/mol.K ⁻¹)	70.030	76.353	76.491	74.891
Entropie S (Kcal/mol.K ⁻¹)	130.778	136.497	136.757	134.955
Correction thermique d'enthalpie (F)	234.452	220.880	221.375	223.631
Correction thermique de l'énergie libre de Gibbs (E_1)	195.552	180.184	180.600	183.393
Somme des énergies électroniques et du point zéro (E_2)	-623624.987	-627740.302	-627489.764	-627371.024
Somme des énergies électroniques et thermiques (E_3)	-623614.679	-627729.120	-627478.546	-627360.054
Somme des enthalpies électroniques et thermiques (H)	-623614.087	-627728.523	-627477.953	-627359.462
Somme des énergies libres électroniques et thermique (G)	-623653.082	-627769.224	-627518.728	-627399.699

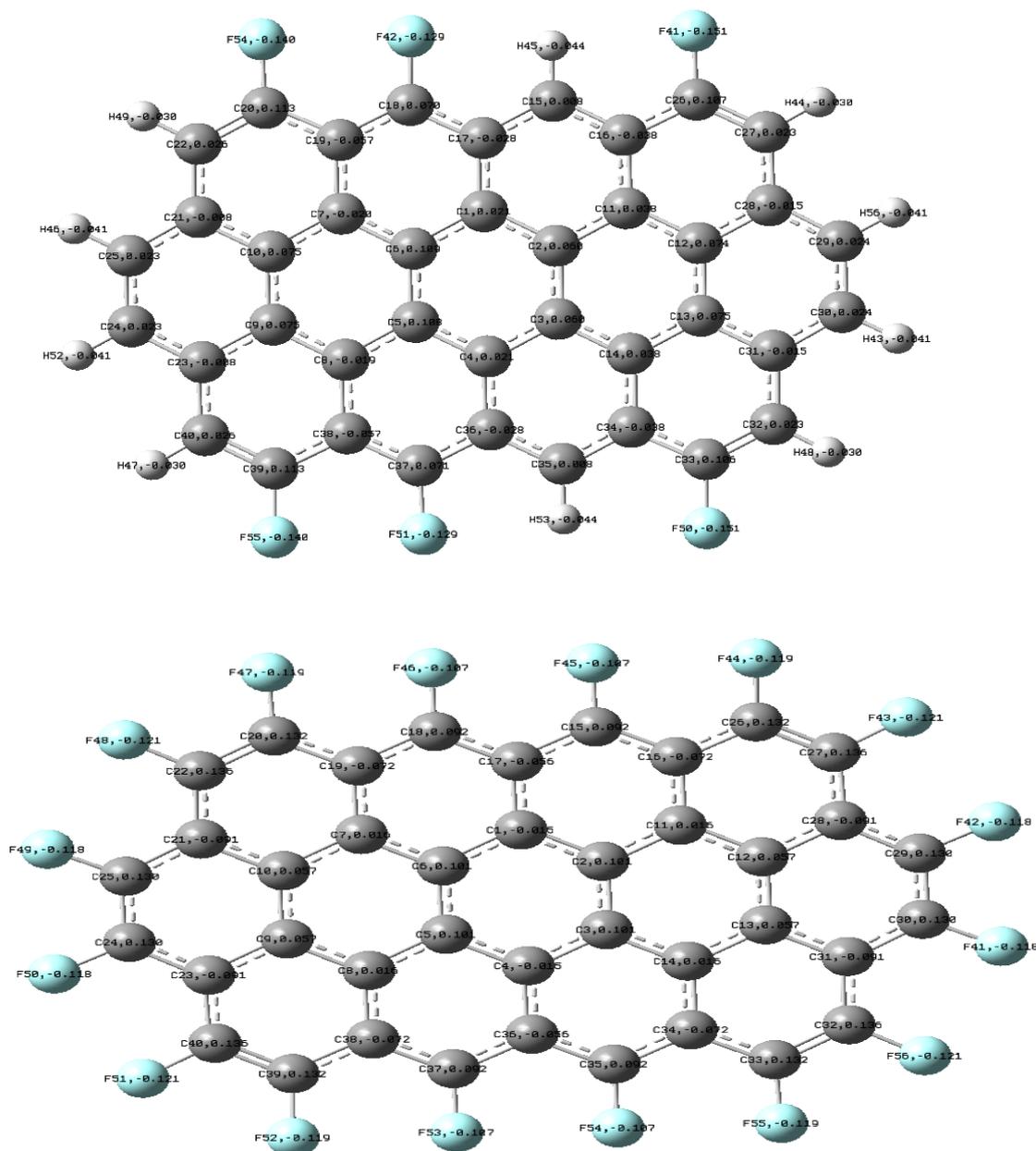
Constante de Rotation (GHZ)	0.82638	0.81793	0.82074	0.82365
	0.09138	0.09055	0.09097	0.09132
	0.08228	0.08152	0.08189	0.08221
Energie de Translation (E_T)	0.889	0.889	0.889	0.889
Energie de Rotation (E_R)	0.889	0.889	0.889	0.889
Energie vibratoire (E_V)	232.173	218.511	219.005	221.260

3.3 Étude computationnelle ab-initio et par la théorie de la fonction de la densité (DFT) de l'effet du fluor sur les propriétés électroniques, optiques, thermodynamiques, de transport de trous et d'électrons de la molécule de circumanthracène ($C_{40}H_{16}$)

3.3.1 Structure moléculaire et propriétés géométriques

Les paramètres géométriques optimisés (longueurs de liaison et angles de liaison) des molécules $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, et $C_{40}H_{10}F_6$ obtenus à l'aide de la méthode RHF, des fonctions B3LYP, wB97XD et BPBE avec la base cc-pVDZ sont indiqués sur la [Figure 3.37](#), respectivement. Nous avons trouvé une légère différence entre les paramètres géométriques calculés avec les fonctions B3LYP, wB97XD et BPBE. De plus, la fonction wB97XD diffère significativement des fonctions B3LYP et BPBE en raison des interactions à courte et longue distance qui sont prises en compte lors de l'optimisation géométrique. Ainsi, l'ajout des effets de dispersion influence les paramètres structuraux de ces molécules. Nous avons également observé que le dopage des molécules avec des atomes de fluor augmente légèrement les paramètres structuraux de ces molécules ; cette observation est bien prononcée pour la molécule $C_{40}F_{16}$ par rapport à celle de $C_{40}H_{10}F_6$. Cela peut être dû au fait que le fluor est plus électronégatif que les atomes d'hydrogène et de carbone ; de plus, la longueur de la liaison C-F est très polaire. Nous avons également observé que les valeurs des paramètres géométriques obtenues avec la méthode RHF sont légèrement inférieures à celles obtenues avec DFT. Ainsi, l'inclusion de l'effet de la corrélation électronique entraîne une légère augmentation des paramètres structurales de ces molécules. Il est connu dans la littérature que la fonctionnelle RHF sous-estime les paramètres géométriques d'une molécule, alors que l'inclusion de la corrélation électronique les étend pour permettre un meilleur accord entre théorie et expérience. Les structures moléculaires optimisées des molécules $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, et $C_{40}H_{10}F_6$ sont présentées sur la [Figure 3.38](#) en utilisant la méthode B3LYP/cc-pVDZ. Cette méthode est utilisée car elle nous a permis d'obtenir la plus faible valeur de l'énergie potentielle et de valider nos résultats. Nous avons observé selon l'analyse de la charge atomique de Mulliken ([Figure 3.38](#)) de ces composés que tous les atomes d'hydrogène et de fluor sont chargés négativement. La charge nette de ces atomes varie de -0,66e à 0,76e, -0,121e à 0,131e, et -0,151e à 0,113e respectivement pour les molécules $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, et

$C_{40}H_{10}F_6$ en utilisant la méthode B3LYP/cc-pVDZ. Nous avons remarqué que certains atomes de carbone avaient des charges positives tandis que d'autres avaient des charges négatives. Cela implique que dans ces molécules, certains atomes de carbone agissent comme des donneurs d'électrons et d'autres comme des accepteurs d'électrons. La représentation des longueurs de liaison C-C, C=C, C-F et des angles de valence C-C-C, C-C-H et C-C-F obtenus par la méthode RHF, B3LYP, wB97XD et BPBE avec la base cc-pVDZ est donnée sur la [Figure 3.37](#). On observe que les longueurs de liaison C-C, C=C, C-H et C-F de toutes ces molécules varient dans l'ordre suivant : RHF < wB97XD < B3LYP < BPBE. On constate également que les longueurs de liaison augmentent légèrement avec le dopage et varient dans l'ordre suivant : $C_{40}H_{16}$ < $C_{40}H_{10}F_6$ < $C_{40}F_{16}$.



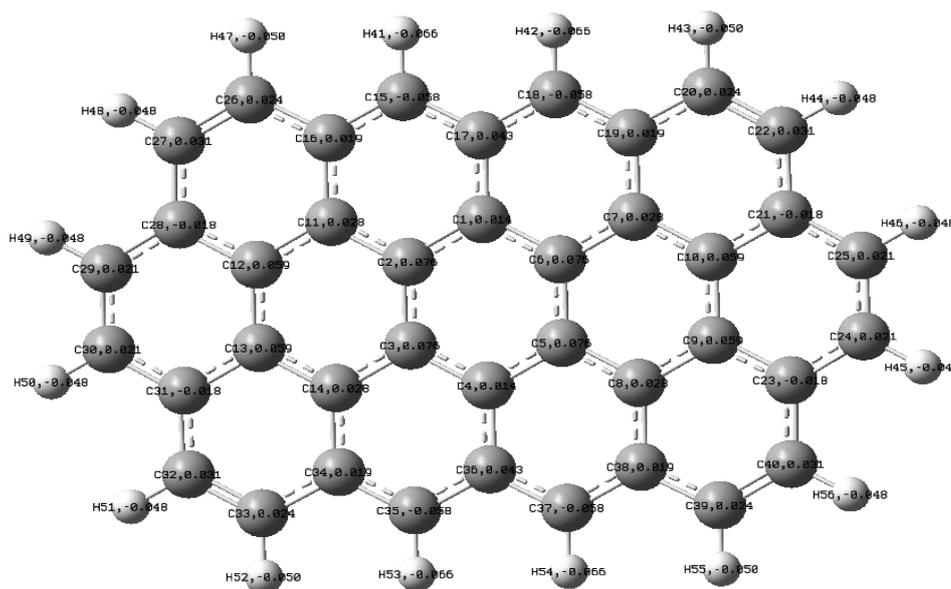
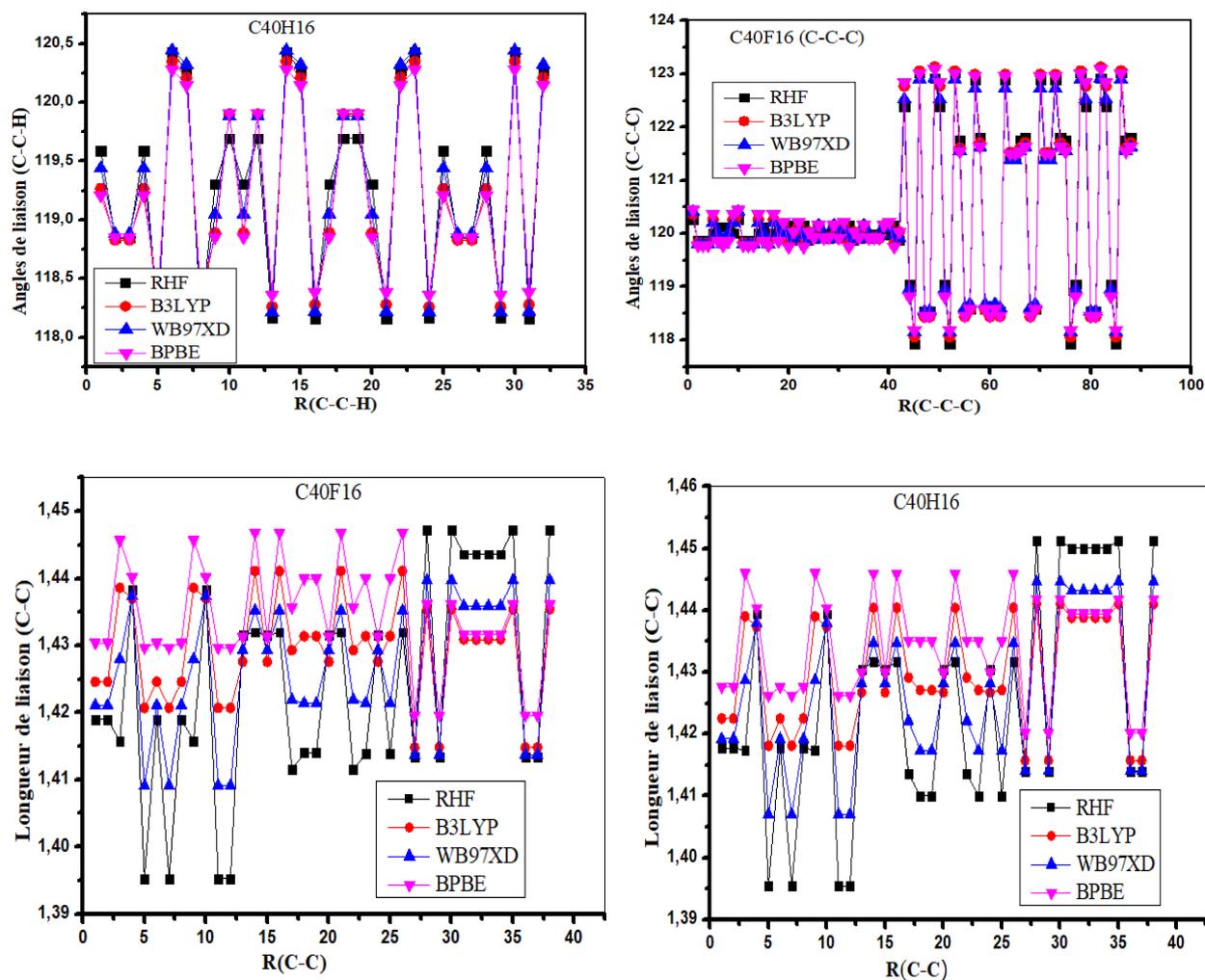


Figure 3. 37 : Structure géométrique optimisée des molécules de Circumanthracène ($C_{40}H_{16}$), Circumanthracène-F ($C_{40}F_{16}$) et $C_{40}H_{10}F_6$, obtenue en utilisant la méthode B3LYP/cc-PVDZ.



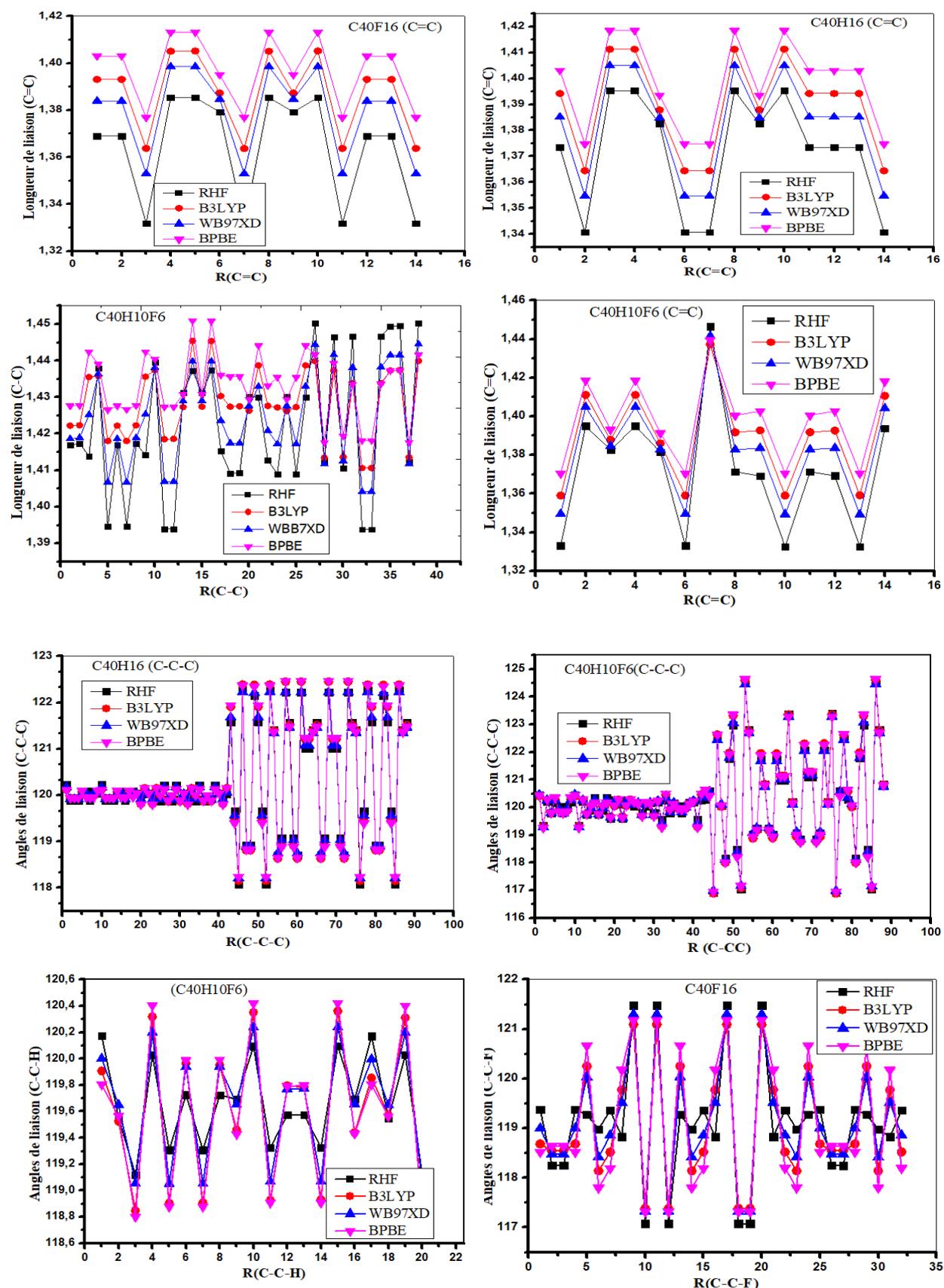


Figure 3. 38 : Représentation graphique des longueurs de liaison et Angles de valence des molécules de $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$ et $C_{40}H_{10}F_6$, obtenues en utilisant la base $cc\text{-}pVDZ$.

3.3.2 Energies de réorganisation des trous et des électrons

Le développement des nouvelles technologies de dispositifs à base des cellules solaires nécessite de relier les propriétés de transport de charge à la structure moléculaire du matériau conjugué dont elles dérivent. Ainsi, l'énergie de réorganisation d'un système moléculaire en électrochimie, en chimie, physique du solide et en biologie permet de comprendre la relation entre les propriétés de transfert de charges et les propriétés structurales d'une molécule. L'énergie de réorganisation des électrons et des trous sont des paramètres essentiels pour déterminer la mobilité des porteurs de charge respectivement dans le donneur et dans l'accepteur. Les énergies de réorganisation moléculaire λ_h et λ_e , respectivement pour les trous et les électrons, sont rapportées dans le [Tableau 3.22](#). Les valeurs des énergies de réorganisation des trous (λ_h) augmentent de 0.044 eV pour le composé $C_{40}H_{10}F_6$ à 0.089 eV pour le composé $C_{40}F_{16}$ au niveau B3LYP/cc-pVDZ), tandis que celles des électrons (λ_e) augmentent de 0.027 eV pour le composé $C_{40}H_{10}F_6$ à 0.074 eV pour le composé $C_{40}F_{16}$ au niveau B3LYP/cc-pVDZ. Dans le domaine de la description nanoélectronique, cette diminution suggère que l'énergie de relaxation de la géométrie intramoléculaire est plus petite pour certaines molécules avec une large délocalisation spatiale dans l'orbital HOMO. Nous constatons que, quel que soit la méthode de calcul utilisée, les énergies de réorganisation λ_h et λ_e augmentent considérablement lors de la substitution totale des atomes d'hydrogène par les atomes de fluor (F) dans la molécule de $C_{40}H_{16}$. Par contre, ces énergies diminuent lorsqu'on passe de la molécule de $C_{40}F_{16}$ à la molécule de $C_{40}H_{10}F_6$, ceci signifie que la substitution de quelques atomes de fluor F par les atomes d'hydrogène diminue les énergies de réorganisation des électrons et des trous quel que soit également la méthode de calcul utilisée. Ces observations peuvent être dues au fait que l'ajoute d'un atome ou d'un groupement donneur d'électrons augmente les angles et longueurs de liaison entre les cycles adjacents qui sont généralement sensibles au changement du nombre d'électrons dans les systèmes π -planaires. L'augmentation des valeurs de l'énergie de réorganisation des trous et des électrons dans toutes les méthodes pour les molécules de $C_{40}F_{16}$ et de $C_{40}H_{10}F_6$ est due à la modification des longueurs de liaison, qui est un paramètre efficace pour les molécules π -conjuguées. Nous observons également que l'énergie de réorganisation des trous λ_h est inférieure à celle des électrons dans tous les cas. L'augmentation des énergies de réorganisation des électrons et des trous pour la molécule de $C_{40}F_{16}$ est due au fait que le fluor est plus électronégatif que l'hydrogène. Il ressort du [Tableau 3.22](#) que la molécule de $C_{40}H_{16}$ possède la plus petite énergie de réorganisation des trous à tous les niveaux de la théorie que n'importe de laquelle de nos molécules. Dans la littérature, il a été prouvé que l'énergie de réorganisation moléculaire affecte de manière critique le processus de transfert de charges, ceci signifie qu'une faible énergie de réorganisation conduit à un taux de transfert élevé

(une mobilité de charge élevée). Ainsi, nous pouvons dire que le $C_{40}H_{16}$ est un bon matériau pour le transfert de charges et par conséquent, possède une mobilité de charges très élevée par rapport aux autres. Ces résultats sont en accord avec ceux de Bredas et al. [172] qui montrent que la substitution du fluor dans les composés HAP augmente à la fois les énergies de réorganisation λ_h et λ_e , ce qui entraîne une dégradation des propriétés de transport pour toutes les molécules.

Tableau 3. 22 : Energie de réorganisation des trous (λ_h) et électrons (λ_e) en eV pour la molécule de $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$ et $C_{40}H_{10}F_6$ obtenue en utilisant les méthodes RHF, B3LYP, wB97XD et BPBE avec la base cc-PVDZ.

	$C_{40}H_{16}$				$C_{40}F_{16}$				$C_{40}H_{10}F_6$			
	RHF	B3LYP	BPBE	wB97XD	RHF	B3LYP	BPBE	wB97XD	RHF	B3LYP	BPBE	wB97XD
λ_1	0.283	0.037	0.021	0.079	0.357	0.081	0.058	0.128	0.307	0.061	0.040	0.102
λ_2	0.291	0.036	0.021	0.079	0.367	0.081	0.058	0.127	0.314	0.056	0.040	0.102
λ_e	0.575	0.073	0.042	0.158	0.723	0.162	0.117	0.256	0.622	0.117	0.080	0.204
λ'_1	0.293	0.046	0.028	0.091	0.386	0.083	0.061	0.137	0.322	0.063	0.041	0.109
λ'_2	0.301	0.046	0.029	0.091	0.403	0.083	0.061	0.137	0.338	0.567	0.041	0.110
λ_h	0.594	0.092	0.057	0.182	0.789	0.166	0.122	0.275	0.660	0.119	0.082	0.219

3.3.3 Analyse NBO

L'analyse NBO a été réalisée pour les molécules dopées ($C_{40}H_{10}F_6$ et $C_{40}F_{16}$) et la molécule non dopée ($C_{40}H_{16}$) au niveau DFT/B3LYP/cc-PVDZ, afin d'expliquer quelques interactions intramoléculaire et intermoléculaire, le transfert de charge et les interactions conjuguées qui conduisent à l'abaissement de l'énergie de stabilisation d'une molécule. L'analyse des orbitales des liaisons naturelles constitue une méthode efficace pour étudier les liaisons intramoléculaires et intermoléculaires, les interactions entre les liaisons, et fournit également une base pratique pour étudier le transfert de charge ou l'interaction conjuguée dans les systèmes moléculaires. La matrice de Fock de deuxième ordre a été réalisée pour estimer (évaluer) les interactions donneur-accepteur dans les études NBO. Pour chaque donneur (i), et accepteur (j), l'énergie de stabilisation $E(2)$ associée à la délocalisation $i \rightarrow j$ est évaluée par la formule mathématique suivante :

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i, j)^2}{\varepsilon_j - \varepsilon_i}$$

Ou q_i représente l'état d'occupation de l'orbital donneur, ε_j et ε_i représentent respectivement les valeurs d'énergie orbitale de l'accepteur et du donneur et $F(i, j)$ est l'élément de la matrice de Fock. Dans cette étude, l'analyse NBO des interactions donneur-accepteur et les l'énergie de stabilisation de nos composés sont présentées dans le *Tableau 3.23*.

La *Table 3.23* présente l'analyse les interactions donneur-accepteur du $C_{40}H_{16}$. Dans ce tableau, les interactions $C_8-C_9 \rightarrow C_4-C_5$ et $C_7-C_{10} \rightarrow C_1-C_6$ présentent la valeur de l'énergie de stabilisation $E(2)$ la plus élevée qui est 22.68 kcal/mol dans la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. L'interaction hyperconjugative intramoléculaire de σ ($C_{18}-H_{42}$), ($C_{38}-H_{39}$) distribuée à $\sigma^*(C_7-C_{19})$, conduisant à une énergie de stabilisation de 5.23 kcal/mol. De plus, la deuxième plus grande contribution à l'énergie de stabilisation a été obtenue pour l'interaction π (C_7-C_{10}) \rightarrow LP1 (C_{19}) avec une énergie de 50.87 kcal/mol. D'autres part les interactions de résonances LP1 (C_{19}) \rightarrow π^* C_7-C_{10} , LP1 (C_{19}) \rightarrow π^* $C_{17}-C_{18}$ et LP1 (C_{19}) \rightarrow π^* $C_{20}-C_{22}$ contribuent le plus à l'énergie de stabilisation avec une énergie de 65.55 kcal/mol, 78.32 kcal/mol et 48.27 kcal/mol respectivement.

Les valeurs calculées de $E(2)$ de la molécule dopée avec 100% de fluor ($C_{40}F_{16}$) sont présentés dans la *Table 3.23*. Dans ce tableau, C_4-C_5 présente la valeur de $E(2)$ la plus élevée qui est 50.82 kcal/mol dans la transition $\pi \rightarrow$ LP1 (C_{36}). Nous constatons également que les paires solitaires dans l'atome de fluor participent à la stabilisation de la molécule par des interactions LP3 (F_{47}) vers σ^* ($C_{39}-C_{40}$), LP3 (F_{50}) vers π^* ($C_{32}-C_{33}$) et LP3 (F_{54}) vers π^* ($C_{26}-C_{27}$) avec la valeur élevée de $E(2)$ qui est 21.10 kcal/mol. En revanche, les interactions de résonances LP2 (F_{55}) \rightarrow σ^* ($C_{15}-C_{17}$) et LP2 (F_{47}) \rightarrow σ^* ($C_{38}-C_{39}$) ont également une contribution significative à l'énergie de stabilisation de 7.44 kcal/mol. La valeur $E(2)$ la plus élevée de 74.59 kcal/mol est montrée dans la transition LP1 (C_{36}) vers π^* ($C_{34}-C_{35}$), ($C_{37}-C_{38}$). L'interaction π (C_4-C_5) \rightarrow π^* (C_8-C_9) a également une contribution remarquable à l'énergie de stabilisation de 22.68 kcal/mol. Pour les transitions $C_{37}-C_{38}$ (σ) à C_8-C_{38} (σ^*) ; $C_{18}-C_{19}$ (σ) à C_7-C_{19} (σ^*) et $C_{15}-C_{16}$ (σ) à $C_{11}-C_{16}$ (σ^*), l'énergie de stabilisation la plus élevée est 4.26 kcal/mol.

L'étude NBO du $C_{40}H_{10}F_6$ a également été réalisée et les résultats de l'analyse de l'énergie de perturbation de second ordre sont présentés dans le *Tableau 3.23*. L'interaction $C_9-C_{10} \rightarrow C_8-C_{38}$ montre une grande énergie de stabilisation $E(2)$ qui est 23.57 kcal/mol dans la transition π vers π^* . Les transitions π vers π^* et σ vers σ^* dans les molécules dopées sont responsables des valeurs élevées des propriétés d'optique non linéaire (NLO) et de la stabilisation de la molécule concernée.

Tableau 3. 23 : Analyse du second ordre de la théorie de perturbation de la Matrice de Fock dans la base NBO de la molécule de C₄₀H₁₆, C₄₀F₁₆ et C₄₀H₁₀F₆ en utilisant la méthode B3LYP/cc-pVDZ.

Molécule	Donneur NBO (i)	Types	Accepteur NBO (j)	Types	E(2)	E(j)-E(i)	F(i, j)
					kcal/mol	a.u.	a.u.
C40H16	π	C 8 - C 9	π^*	C 4 - C 5	22.68	0.28	0.072
	π	C 7 - C 10	π^*	C 1 - C 6	22.68	0.28	0.072
	σ	C 18 - H 42	σ^*	C 38 - C 39	5.23	1.07	0.067
	σ	C 18 - H 42	σ^*	C 7 - C 19	5.23	1.07	0.067
	π	C 7 - C 10	LP (1)	C 19	50.87	0.14	0.087
	LP (1)	C 19	π^*	C 7 - C 10	65.55	0.14	0.101
	LP (1)	C 19	π^*	C 17 - C 18	78.32	0.14	0.109
	LP (1)	C 19	π^*	C 20 - C 22	48.27	0.15	0.097
C40F16	π	C 4 - C 5	LP (1)	C 36	50.82	0.13	0.086
	LP (3)	F 47	π^*	C 39 - C 40	21.10	0.43	0.090
	LP (3)	F 50	π^*	C 32 - C 33	21.10	0.43	0.090
	LP (3)	F 54	π^*	C 26 - C 27	21.10	0.43	0.090
	LP (2)	F 47	σ^*	C 15 - C 17	7.44	0.93	0.074
	LP (2)	F 55	σ^*	C 38 - C 39	7.44	0.93	0.074
	LP (1)	C 36	π^*	C 34 - C 35	74.59	0.14	0.108
	LP (1)	C 36	π^*	C 37 - C 38	74.59	0.14	0.108
	π	C 4 - C 5	π^*	C 8 - C 9	22.68	0.28	0.071
	σ	C 15 - C 16	σ^*	C 11 - C 16	4.26	1.26	0.066
	σ	C 18 - C 19	σ^*	C 7 - C 19	4.26	1.26	0.066
	σ	C 34 - C 35	σ^*	C 14 - C 34	4.26	1.26	0.066
σ	C 37 - C 38	σ^*	C 8 - C 38	4.26	1.26	0.066	
C40H10F6	π	C 1 - C 2	LP*(1)	C 3	50.10	0.14	0.088
	LP*(1)	C 3	π^*	C 4 - C 5	73.75	0.14	0.107
	LP (1)	C 19	π^*	C 6 - C 7	61.77	0.16	0.101
	LP (1)	C 19	π^*	C 17 - C 18	88.28	0.14	0.113
	LP (1)	C 19	π^*	C 20 - C 22	53.21	0.16	0.100

E (2) : énergie d'interaction hyper conjugative (énergie de stabilisation).

E(j)-E(i) : différence d'énergie entre donneur et accepteur i et j des orbitales NBO

F (i, j) : Matrice de Fock entre les éléments i et j des orbitales NBO

Il était question dans ce chapitre, de présenter les résultats des propriétés électroniques, structurales, thermodynamiques et optiques des oligoacènes (pentacène et tetracène dopée avec les atomes de chlore) et des chromophores organiques (fulminène et circumanthracène) en utilisant différentes bases (cc-PVDZ et 6-311 + G (d, p)), en employant les méthodes ab-initio (RHF) et DFT (B3LYP, B3PW91, BPBE, WB97XD et CAM-B3LYP). De cette étude, il ressort que les

molécules dopées de pentacène, tetracène et de circumanthracène ont de très bonnes applications dans le domaine de l'optique non linéaire et dans la photonique. En somme, nous pouvons dire que les nouvelles molécules obtenues après dopage et même des molécules non dopées peuvent être considérées comme des matériaux photo-actifs dans les dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires organiques et les transistors organiques à effet de champ. De même, les énergies de gap des molécules dopées sont plus petites par rapport aux valeurs théoriques des molécules non dopées. Les valeurs du gap électronique des molécules de pentacène et tetracène dopées ou non dopées suggèrent que ces molécules peuvent être utilisées comme des semiconducteurs, tandis que pour la molécule de fulminène, son gap électronique suggère qu'elle peut être utilisée comme isolant dans de nombreux dispositifs électroniques. Nous avons également pu observer que le dopage augmente fortement les propriétés optiques non linéaires, diminue le gap, augmente la conductivité électrique et thermique des molécules. Les grandes valeurs de l'hyperpolarisabilité du premier ordre β_{mol} des systèmes étudiés ouvrent un autre champ d'application des molécules dopées en optique non linéaire, notamment en télécommunication, dans le stockage d'information, la communication optique et le traitement du signal. Les énergies de réorganisation calculées sont relativement faibles pour la molécule de circumanthracène que pour ses homologues dopés avec les atomes de fluor ; ce qui suggère une meilleure propriété de transfert de charges et des applications technologiques de la molécule de $C_{40}H_{16}$ dans les dispositifs électroniques. Nous avons constaté que l'augmentation de l'énergie de réorganisation des molécules de $C_{40}F_{16}$ et $C_{40}H_{10}F_6$, due à la modification chimique, pourrait détériorer les propriétés de transport de la molécule non dopée. En outre, la NBO a confirmé que l'interaction intramoléculaire la plus forte était de 78,32 kcal/mol via $LP1(C_1)$ à π^* ($C_{17} - C_{18}$). Ainsi, l'analyse NBO révèle que les interactions hyper-conjugatives contribuent fortement à la stabilité moléculaire de nos composés.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette thèse intitulée « *étude de la structure électronique, des propriétés optiques et thermodynamiques des chromophores organiques et des oligoacènes* » est l'étude des nouvelles molécules organiques à savoir le pentacène, le tetracène, le fulminène et le circumanthracène afin de prévoir leurs applications en optoélectronique et en photonique. L'idée de base est de montrer l'importance des molécules organiques dans la conception des dispositifs optoélectroniques et de faire la lumière de l'influence du dopage sur ces molécules avec certains halogènes (chlore Cl, fluor F), à travers l'étude de leurs propriétés électroniques, optiques et thermodynamiques. Pour y parvenir, nous avons subdivisé ce travail de thèse en trois chapitres.

Dans le **chapitre 1**, nous avons rappelé les travaux antérieurs sur les semiconducteurs organiques, les généralités sur les oligoacènes (pentacène et tetracène) et les chromophores organiques (fulminène et circumanthracène). Il en résulte d'une part que le pentacène et le tetracène sont des molécules prometteuses pour une utilisation dans les appareils électroniques. D'autre part, il résulte de ces généralités que ces molécules sont de très bons semiconducteurs organiques ayant des applications potentielles dans l'électronique comme les OLED, le solaire photovoltaïque, la médecine et même dans les transistors organiques qui sont au cœur de l'intelligence artificielle. Il ressort également que le fulminène et le circumanthracène sont des chromophores organiques qui présentent une évolution rapide au niveau de leurs structures électroniques et cette particularité fait qu'elles soient très utilisées par les scientifiques. Par la suite, nous avons présenté quelques techniques de caractérisation des matériaux moléculaires à savoir, la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR, Raman, ultraviolet et RMN. Nous avons également ressorti quelques propriétés électroniques et concepts chimiques de la réactivité. Nous avons rappelé les concepts chimiques et indice de réactivité dérivant de la DFT. Pour terminer, nous avons parlé de la polarisabilité, de l'hyperpolarisabilité et du moment dipolaire qui sont des paramètres clés utilisés en optique non linéaire et en médecine, comme descripteur de la relation quantitative structure-activité ou relation quantitative structure-propriété.

Dans le **chapitre 2**, nous avons présenté et décrit les deux grandes méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger des systèmes à n-corps basées sur la mécanique quantique ; notamment, les méthodes dites ab initio (Hartree-Fock) et DFT. Nous avons particulièrement exposé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est au cœur des simulations numériques exécutées dans cette thèse. Nous avons par la suite, décrit les méthodes de distribution

de charges (Mulliken et électrostatique) avec leurs avantages et inconvénients. Les méthodes de détermination des propriétés thermodynamiques (énergie libre de Gibbs, enthalpie et entropie), des propriétés spectroscopiques (fréquence vibrationnelle, intensité IR et Raman, UV-vis) sont présentées également. En outre, nous avons présenté le logiciel Gaussian 09 qui implémente les méthodes ab initio, DFT et l'outil numérique que nous avons utilisé pour effectuer les calculs. Ce faisant, nous avons utilisé les bases cc-PVDZ et 6-311 + G (d, P) pour la représentation des orbitales électroniques ou moléculaires, ainsi que les fonctionnelles B3LYP, B3PW91, CAM-B3LYP, WB97XD et BPBE pour décrire l'énergie d'échange corrélation et l'interaction électronique.

Dans le **chapitre 3**, nous avons effectué l'optimisation géométrique des molécules de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$), de pentacène dopée ($C_{22}H_7Cl_7$), de tetracène dopée ($C_{18}H_6Cl_6$), de fulminène ($C_{26}H_{16}$), du circumanthracène ($C_{40}H_{16}$) et ses dérivés dopés avec l'atome de fluor ($C_{40}H_{10}F_6$ et $C_{40}F_{16}$) en utilisant les méthodes ab initio (Hartree-Fock) et DFT (B3LYP, BPBE, CAM-B3LYP, WB97XD et B3PW91), avec les bases cc-PVDZ et 6-311+G (d, p). L'énergie la plus basse pour ces molécules a été obtenue en utilisant la B3LYP avec les bases cc-PVDZ et 6-311+G (d, p). L'analyse vibrationnelle effectuée en phase gazeuse pour toutes nos molécules nous a permis de confirmer la stabilité de nos molécules car, aucune fréquence négative n'a été observée. Ces calculs ont également été effectués pour confirmer que les structures géométriques de nos molécules correspondent à des minimas locaux sur les surfaces d'énergie potentielle. Les paramètres géométriques de toutes nos molécules (distance interatomique et angle de valence) ont ensuite été déduits et un bon accord a été trouvé entre nos valeurs et quelques valeurs théoriques rapportées dans la littérature, pour certains groupes de composés présents dans ces molécules. Les valeurs des déplacements chimiques RMN (1H et ^{13}C) de la molécule de fulminène nous ont permis de confirmer notre modèle de calculs, car nos résultats étaient à chaque fois en bon accord avec des résultats expérimentaux. Les valeurs du gap d'énergie HOMO-LUMO étaient toutes inférieures à 3eV, pour les molécules, de pentacène ($C_{22}H_{14}$), de tetracène ($C_{18}H_{12}$), de pentacène dopé ($C_{22}H_7Cl_7$), de circumanthracène ($C_{40}H_{16}$), de circumanthracène dopée ($C_{40}F_{16}$ et $C_{40}H_{10}F_6$) et de tetracène dopé ($C_{18}H_6Cl_6$) obtenues aux niveaux B3LYP, BPBE en utilisant l'ensemble de base cc-PVDZ. Ces faibles valeurs montrent que nos molécules sont chimiquement très réactives, souples, mais ont une faible stabilité chimique. Cela suggère également que ces molécules sont des semiconducteurs et peuvent être utilisées dans les diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les cellules solaires photovoltaïques (OPVs) et les transistors organiques à effet de champ (OFETs). Les valeurs de l'énergie de gap HOMO-LUMO étaient toutes supérieures à 4 eV, quelle que soit la méthode utilisée pour la molécule de fulminène, ce qui indique que cette

molécule est dure chimiquement et peut être utilisée comme isolant, pour la conception de nombreux dispositifs électroniques. L'analyse des charges effectuée en utilisant les méthodes de population de Mulliken, CHELPG et MEP, montrent que tous les atomes d'hydrogène sont chargés positivement et que les atomes ayant de 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 dopées avec le chlore et le fluor sont très largement supérieures à celle de l'urée, preuve que ces molécules ont 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 corrélations entre la thermodynamique statistique et la température ont été déterminées dans le but de prédire les propriétés thermodynamiques standard de nos molécules à différentes températures. D'après nos résultats, il ressort que la capacité thermique à pression constante, l'entropie et l'enthalpie de nos composés dopés augmentent avec la température alors que l'énergie libre de Gibbs diminue avec la température. Ces variations sont dues au fait que l'intensité des vibrations moléculaires augmentent avec la température. La longueur d'onde d'absorption, la force d'oscillation et les énergies d'excitation de nos composés ont également été déterminées par la méthode TD-DFT et comparées aux valeurs expérimentales. Nous avons calculé les paramètres de la réactivité globale de toutes nos molécules, dans le but de décrire leur comportement dans différents milieux. D'après nos résultats sur la molécule de fulminène, nous remarquons que les valeurs élevées de la dureté chimique (η) et le potentiel chimique (μ) sont observées sur le niveau RHF, tandis que les valeurs faibles de la dureté chimique (η) et le potentiel chimique (μ) sont observées aux niveaux B3LYP et B3PW91. Ceci prouve que cette molécule est plus réactive avec les fonctionnelles B3LYP et B3PW91, cela peut également être prouvé par la diminution du gap d'énergie et une augmentation de la souplesse (S) et aussi l'indice d'électrophilicité (ω). On constate également que cette molécule est chimiquement stable avec la fonctionnelle RHF. Nous remarquons que les valeurs du nucléofuge (ΔE_n), et l'électrofuge (ΔE_e) de la molécule de fulminène augmentent lorsque nous passons de la RHF à la B3LYP, de la B3LYP à la B3PW91 et diminuent de la B3PW91 à la CAM-B3LYP.

Nous envisageons dans l'avenir de poursuivre les travaux de cette thèse en évaluant les énergies de réorganisation des électrons et des trous de la molécule de fulminène, de circumanthracène, du pentacène et du tetracène, afin d'envisager leurs types de transports. Ensuite, nous envisageons également faire une étude des propriétés optiques et thermodynamiques de la molécule de fulminène dopée avec le potassium.

Références

- [1] J. H. Burroughes, D. C. Bradley, A. Brown, R. N. Marks, R. H. Friend, P. L. Burn et A. B. Holmes, «Light-emitting diodes based on conjugated polymers,» *Nature*, vol. 347, n° 16293, pp. 539-541, 1999.
- [2] Y. Kan, L. Wang, L. Duan, Y. Hu, G. Wu et Y. Qiu, «Highly-efficient blue electroluminescence based on two emitter isomers,» *Appl Phys Lett*, vol. 84, n° 19, pp. 1513-1515, 2004.
- [3] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik et K. Wussow, «Fully patterned of all-organic thin films transistors,» *Appl Phys Lett*, vol. 81, n° 12, pp. 289-291, 2002.
- [4] S. Yoo, B. Domercq et B. Kippelen, «Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions,» *Appl Phys Lett*, vol. 85, n° 122, pp. 5427-5429, 2004.
- [5] H. Chen et Y. Chao, «Toward the rational design of functionalized pentacenes: Reduction of the impact of functionalization on the reorganization energy,» *Chem. Phys. Chem*, vol. 7, n° 119, pp. 2003-2007, 2006.
- [6] A. L. Appleton, S. M. Brombosz, S. Barlow, J. S. Sears, J. Brédas, S. R. Marder et U. F. Bunz, «Effects of electronegative substitution on the optical and electronic properties of acenes and diazaacenes,» *Nat. Comm*, vol. 1, n° 15, pp. 1-7, 2010.
- [7] M. L. Tang et Z. Bao, «Halogenated materials as organic semiconductors,» *Chem. Mater*, vol. 23, n° 113, pp. 446-455, 2011.
- [8] P. Mocci, R. Cardia et G. Cappellini, «A computational study on the electronic and optical properties of boron-nitride circumacenes,» *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 5, pp. 1-9, 2019.
- [9] M. R. Delgado, K. R. Pigg, D. A. da Silva Filho, N. E. Gruhn, Y. Sakamoto, T. Suzuki, R. M. Osuna, J. Casado, V. Hernández, J. Navarrete, N. G. Martinelli, J. Cornil, S. Sánchez-Carrera, V. Coropceanu et J. Brédas, «Impact of perfluorination on the charge-transport parameters of oligoacene crystals,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 114, pp. 1502-1512, 2009.
- [10] M. L. Tang, A. D. Reichardt et Z. Bao, «Chlorination: A general route toward electron transport in organic semiconductors,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 110, pp. 3733-3740, 2009.
- [11] H. Okamoto, R. Eguchi et S. Hamao, «An extended phenacene-type molecule, [8] phenacene : synthesis and transistor,» *Scientific Reports*, vol. 4, n° 11, pp. 1-8, 2014.
- [12] G. Writte et C. Wöll, «Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics,» *Journal of Materials Research*, vol. 19, n° 17, pp. 1889-1916, 2004.
- [13] F. Cicoira et C. Santato, «Organic light emitting field effect transistors : advances and perspectives,» *Advanced Functional Materials*, vol. 17, n° 117, pp. 3421-3434, 2007.
- [14] H. Okamoto, N. Kawasaki, Y. Kaji, Y. Kubozono et A. Fujiwara, «Air-assisted high performance field effect transistor with thin films of picene,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 130, n° 132, pp. 10470-10473, 2008.

- [15] N. Komura, H. Goto, H. Mitamura, R. Eguchi, Y. Kaji, H. Okamoto, Y. Sugawara, S. Gohda et K. Sato, «Characteristics of [6] phenacene thin film field-effect transistor,» *Applied Physics Letters*, vol. 101, n° 18, pp. 83301- 83304, 2012.
- [16] S. R. Marder et J. W. Perry, «Nonlinear polymers : discovery to the market in 10 years,» *Sciences*, vol. 263, n° 15154, pp. 1706-1707, 1994.
- [17] P. N. Prasad et D. J. Williams, «Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers,» *Wiley, New York*, vol. 54, pp. 252-272, 1991.
- [18] P. Poornesh, G. Umesh, P. K. Hegde, M. G. Manjunatha, K. Manjunatha, B. et A. V. Adhikari, «Studies on third-order nonlinear optical properties and inverse saturable absorption in polythiophene composite,» *Applied Phys. B.*, vol. 97, n° 11, pp. 117-124, 2009.
- [19] G. W. Ejuh, S. Nouemo, F. T. Nya et J. M. B. Ndjaka, «Modélisation des propriétés électroniques, optoélectroniques, photoniques et thermodynamiques de la molécule de 1,4-bis (3-carboxyl-3-oxo-prop-1-ényl) benzène.,» *J. Chem Society*, vol. 13, n° 111, pp. 239-248, 2016.
- [20] L. T. Cheng, W. Tam, S. Stevenson, G. R. Meredith et G. Rikken, «Experimental investigations of organic molecular nonlinear optical polarizabilities. 1. Methods and results on benzene and stilbene derivatives,» *J. Phys. Chem.*, vol. 95, n° 126, pp. 1063-1064, 1991.
- [21] P. S. Liyanagen, R. M. De Silva et K. M. De Silva, «Nonlinear optical (NLO) properties of novel organometallic complexes : high accuracy density functional theory (DFT) calculations,» *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, vol. 639, n° 11-3, pp. 195-201, 2003.
- [22] K. S. Thanthiriwatte, R. M. De Silva et K. M. De Silva, «Non linear optical properties of novel fluorenyl derivatives -ab initio quantum chemical calculations,» *J. Mol. Struct. (Theochem.)*, vol. 617, n° 11-3, pp. 169-175, 2002.
- [23] J. E. Anthony, «The larger acenes : versatile organic semiconductors,» *Angew Chem Int Ed Engl*, vol. 47, n° 13, pp. 452-483, 2008.
- [24] Y. Yang, E. R. Davidson et W. Yang, «Nature of ground and electronic excited states of higher acenes,» *Proc Natl Acad Sci*, vol. 113, n° 135, pp. E5098-E5107, 2016.
- [25] M. Bendikov, F. Wudl et D. F. Perepichka, «Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives : the brick and mortar of organic electronics,» *Chem Rev*, vol. 104, n° 111, pp. 4891-4946, 2004.
- [26] N. E. GRUHN, E. Nadine, F. DA SILVA, A. Demetrio, T. G. BILL et al., «The vibrational reorganization energy in pentacene : Molecular influences on charge transport,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, n° 127, pp. 7918-7919, 2002.
- [27] S. A. Odom, S. R. Parkin et J. E. Anthony, «Tetracene derivatives as potential red emitters for organic LEDs,» *Org Lett*, vol. 5, n° 123, pp. 4245-4248, 2003.
- [28] M. A. Wolak, B. B. Jang, L. C. Palilis et Z. H. Kafafi, «Functionalized pentacene derivatives for use as red emitters in organic light-emitting diodes,» *J Phys Chem B*, vol. 108, n° 118, pp. 5492-5499, 2004.
- [29] L. C. Picciolo, H. Murata et Z. H. Kafafi, «Organic light-emitting devices with saturated red emission using 6,13 diphenylpentacene,» *Appl Phys Lett*, vol. 78, n° 116, pp. 2378-2380, 2001.
- [30] C. W. Chu, Y. Shao, V. Shrotriya et Y. Yang, «Efficient photovoltaic energy conversion in tetracene-C-60 based heterojunctions,» *Appl Phys Lett*, vol. 86, n° 124, p. 243506, 2005.

- [31] B. P. Rand, J. Genoe, P. Heremans et J. Poortmans, «Solar cells utilizing small molecular weight organic semiconductors,» *Prog Photovolt Res Appl*, vol. 15, n° 18, pp. 659-676, 2007.
- [32] A. C. Mayer, M. T. Lloyd, D. J. Herman, T. G. Kasen et G. G. Malliaras, «Postfabrication annealing of pentacene-based photovoltaic cells,» *Appl Phys Lett*, vol. 85, n° 125, pp. 6272-6274, 2004.
- [33] C. B. Gorman et S. R. Marder, «Effect of Molecular Polarization on Bond-Length Alternation, Linear Polarizability, First and Second Hyperpolarizability in Donor Acceptor Polyenes as a Function of Chain Length,» *Chemistry of Materials*, vol. 7, n° 12, pp. 215-220, 1996.
- [34] S. R. Marder, D. N. Beratan et L. T. Cheng, «Approaches for optimizing the first electronic hyperpolarizability of conjugated organic molecules,» *Science*, vol. 261, n° 110, pp. 186-189, 1993.
- [35] F. Cicoira et C. Santato, «Organic Light Emitting Field Effect Transistors : Advances and Perspectives,» *Advanced Functional Materials*, vol. 17, n° 117, pp. 3421-3434, 2007.
- [36] J. Zaumseil et W. Siringhaus, « Electron and Ambipolar Transport in Organic Field-Effect Transistors,» *Chemical reviews*, vol. 107, n° 14, pp. 1296-1323, 2007.
- [37] M. Bendikov, H. M. Duong, K. Starkey, K. N. Houk, E. A. Carter et F. Wudl, «Oligoacenes: theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 126, n° 124, pp. 7416-7417, 2004.
- [38] J. E. Anthony, «Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics,» *Chem Rev B.*, vol. 106, n° 112, pp. 5028-5048, 2006.
- [39] M. Bendikov, F. Wudl et D. F. Perepichka, «Tetrathiafulvalenes, oligoacenenenes, and their buckminsterfullerene derivatives: The brick and mortar of organic electronics,» *Chemical reviews*, vol. 104, n° 111, pp. 4891-4946, 2004.
- [40] R. W. Kramer, E. B. Kujawinski et P. G. Hatcher, «Identification of black carbon derived structures in a volcanic ash soil humic acid by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry,» *Environmental Science & Technology*, vol. 38, pp. 3387-3395, 2004.
- [41] J. L. Weisman, A. Mattioda, T. J. Lee, L. J. Hudgins et C. W. Allamandola, «Electronic transitions in the IR: Matrix isolation spectroscopy and electronic structure theory calculations on polyacenes and dibenzopolyacenes,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, p. 109-118, 2005.
- [42] A. L. Mattioda, D. M. Hudgins et L. J. Allamandola, «Experimental near-infrared spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons between 0.7 and 2.5 μm ,» *Astrophysical Journal*, vol. 629, pp. 1188-1210, 2005.
- [43] Y. C. Cheng, R. J. Silbey, D. A. C. J. P. Silva Filho, J. Cornil et J. L. Bredas, «Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: A theoretical investigation,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, pp. 3764-3774, 2003.
- [44] Y. Hiroko et H. Hironobu, «Synthesis of oligoacenes using precursors for evaluation of their electronic structures,» *Photochemical & Photobiological Sciences*, pp. 1-22, 2022.
- [45] R. B. Campbell, J. M. Robertson et J. Trotter, «The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene,» *Acta crystallographica*, vol. 15, n° 13, pp. 289-290, 1962.

- [46] M. A. Wolak, B. B. Jang, L. C. Palilis et Z. H. Kafafi, «Functionalized pentacene derivatives for use as red emitters in organic light-emitting diodes,» *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n° 118, pp. 5492-5499, 2004.
- [47] J. E. Anthony, «The larger acenes: versatile organic semiconductors,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, n° 13, pp. 452-483, 2008.
- [48] Y. A. Elhassaneen, «The effects of charcoal-broiled meat consumption on antioxidant defense system of erythrocytes and antioxidant vitamins in plasma,» *Nutrition research*, vol. 24, n° 16, pp. 435-446, 2004.
- [49] T. Takahashi, T. Takenobu, J. Takeya et Y. & Iwasa, «Ambipolar light-emitting transistors of a tetracene single crystal,» *Advanced Functional Materials*, vol. 17, n° 110, pp. 1623-1628, 2007.
- [50] C. Reese, W. J. Chung, M. M. Ling, M. Roberts et Z. Bao, «High-performance microscale single-crystal transistors by lithography on an elastomer dielectric,» *Applied physics letters*, vol. 89, n° 120, p. 202108, 2006.
- [51] A. Tersigni, J. Shi, D. T. Jiang et X. R. Qin, «Structure of tetracene films on hydrogen-passivated Si (001) studied via STM, AFM, and NEXAFS,» *Physical Review B*, vol. 74, n° 120, p. 205326, 2006.
- [52] J. Shi et X. R. Qin, «Nucleation and growth of tetracene films on silicon oxide,» *Physical Review B*, vol. 78, n° 111, p. 115412, 2008.
- [53] R. B. Campbell, J. M. Robertson et J. Trotter, «The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene,» *Acta crystallographica*, vol. 15, n° 13, pp. 289-290, 1962.
- [54] G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou et F. Garnier, «Role of the semiconductor/insulator interface in the characteristics of π -conjugated-oligomer-based thin-film transistors,» *Synthetic metals*, vol. 51, n° 11-3, pp. 419-424, 1992.
- [55] J. E. Northrup, M. L. Tiago et S. G. Louie, «Surface energetics and growth of pentacene,» *Physical Review B*, vol. 66, n° 112, p. 121404, 2002.
- [56] R. G. Endres, C. Y. Fong, L. H. Yang, G. Witte et C. Wöll, «Structural and electronic properties of pentacene molecule and molecular pentacene solid,» *Computational materials science*, vol. 29, n° 13, pp. 362-370, 2004.
- [57] G. Horowitz, X. Z. Peng, D. Fichou et F. Garnier, «Organic thin-film transistors using π -conjugated oligomers: Influence of the chain length,» *Journal of molecular electronics*, vol. 7, n° 12, pp. 85-89, 1991.
- [58] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson et T. N. Jackson, «Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics,» *IEEE Electron Device Letters*, vol. 18, n° 112, pp. 606-608, 1997.
- [59] O. D. Jurchescu, J. Baas et T. T. Palstra, «Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene,» *Applied Physics Letters*, vol. 84, n° 116, pp. 3061-3063, 2004.
- [60] B. Stadlober, V. Satzinger, H. Maresch, D. Somitsch, A. Haase, H. Pichler et G. Jakopic, «Structural and electrical properties of polymorphic pentacene thin films,» *Organic Field Effect Transistors II*, vol. 5217, pp. 112-123, 2003.
- [61] P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth et T. M. Klapwijk, «Morphology identification of the thin film phases of vacuum evaporated pentacene on SiO₂ substrates,» *Synthetic Metals*, vol. 104, n°13, pp. 175-178, 1999.
- [62] R. Ruiz, A. C. Mayer, G. G. Malliaras, B. Nickel, G. Scoles, A. Kazimirov et Z. Islam, «Structure of pentacene thin films,» *Applied physics letters*, vol. 85, n° 121, pp. 4926-4928, 2004.

- [63] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown et A. Pomp, «Molecular beam deposited thin films of pentacene for organic field effect transistor applications,» *Journal of Applied Physics*, vol. 80, n° 14, pp. 2501-2508, 1996.
- [64] A. L. Deman et J. Tardy, «Stability of pentacene organic field effect transistors with a low-k polymer/high-k oxide two-layer gate dielectric,» *Materials Science and Engineering*, vol. 26, n° 12-3, pp. 421-426, 2006.
- [65] D. Knipp, R. A. Street et A. R. Völkel, «Morphology and electronic transport of polycrystalline pentacene thin-film transistors,» *Applied Physics Letters*, vol. 82, n° 122, pp. 3907-3909, 2003.
- [66] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger et S. R. Forrest, «Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors,» *Applied physics letters*, vol. 81, n° 12, pp. 268-270, 2002.
- [67] E. Gagaoudakis, M. Bender, E. Douloufakis, N. Katsarakis, E. Natsakou, V. Cimalla et G. Kiriakidis, «The influence of deposition parameters on room temperature ozone sensing properties of InOx films,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 80, n° 12, pp. 155-161, 2001.
- [68] E. Clar et F. John, «Polynuclear aromatic hydrocarbons and their derivatives. VII. A new class of deeply colored radical hydrocarbons and the supposed pentacene of E. Philippi; also a reply to remarks of Roland Scholl and Oskar B. Overdot.otger,» *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 63, p. 2967-2977, 1930.
- [69] E. Clar et F. John, «Polynuclear aromatic hydrocarbons and their derivatives. V. Naphthoanthracenes, their oxidation products and a new class of deeply colored hydrocarbons,» *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 62, p. 3021-3029, 1929.
- [70] Y. Lin, A. Dodabalapur et R. Sarpeshkar, «Organic complementary ring oscillators,» *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 2714, 1999.
- [71] Y. Shirota, «Organic materials for electronic and optoelectronic devices,» *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, pp. 1-25, 2000.
- [72] O. Prache, «Active matrix molecular OLED microdisplays,» *Displays*, vol. 22, n° 12, pp. 49-56, 2001.
- [73] N. T. Kalyani et S. J. Dhoble, «Organic light-emitting diodes: energy saving light technology - A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n° 15, pp. 2696-2723, 2012.
- [74] T. W. Kelley, P. F. Baude, C. Gerlach, D. E. Ender, D. Muyres, M. A. Haase et S. D. Theiss, «Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes,» *Chemistry of Materials*, vol. 16, n° 123, pp. 4413-4422, 2004.
- [75] S. R. Forrest et M. E. Thompson, «Introduction: organic electronics and optoelectronics,» *Chemical Reviews*, vol. 107, n° 14, pp. 923-925, 2007.
- [76] N. Komura, H. Goto, X. He, H. Mitamura, R. Eguchi, Y. Kaji et Y. Kubozono, «Characteristics of [6] phenacene thin film field-effect transistor,» *Applied Physics Letters*, vol. 101, n° 18, p. 083301, 2012.
- [77] F. B. B. K. E. Mallory, A. Bérubé, E. D. Luzik Jr, C. W. Mallory, E. J. Brondyke et P. J. Carroll, «Phenacenes: a family of graphite ribbons. Part 3: Iterative strategies for the synthesis of large phenacenes,» *Tetrahedron*, vol. 57, n° 117, pp. 3715-3724, 2001.
- [78] R. Mitsuhashi, Y. Suzuki, Y. Yamanari, H. Mitamura, T. Kambe, N. Ikeda et Y. Kubozono, «Superconductivity in alkali-metal-doped picene,» *Nature*, vol. 464, n° 17285, pp. 76-79, 2010.

- [79] X. F. Wang, R. H. Liu, Z. Gui, Y. L. Xie, Y. J. Yan, J. J. Ying et X. H. Chen, «Superconductivity at 5 K in alkali-metal-doped phenanthrene,» *Nature communications*, vol. 2, n° 11, pp. 1-7, 2011.
- [80] K. F. Lang, «Pure products from coal tar,» *Angew. Chem.*, vol. 63, p. 345–349, 1951.
- [81] R. G. Harvey, J. Pataki, C. Cortez, P. Di Raddo et C. X. Yang, «A new general synthesis of polycyclic aromatic compounds based on enamine chemistry,» *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 56, n° 13, pp. 1210-1217, 1991.
- [82] C. Ning-hui, M. Hiroki, C. Xi-chao, O. Yasuhiro, O. Takeru et N. Yasushi, «Synthesis of Substituted [6]Phenacenes through SuzukiMiyaura Coupling of Polyhalobenzene with Alkenylboronates and Sequential Intramolecular Cyclization via CH Bond Activation,» *Chemical Society of Japan*, vol. 42, pp. 1257-1259, 2013.
- [83] C. Daher, C. Paris, A. S. Le Hô, L. Bellot-Gurlet et J. P. Échard, «A joint use of Raman and infrared spectroscopies for the identification of natural organic media used in ancient varnishes,» *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 41, n° 111, pp. 1494-1499, 2010.
- [84] M. Borella, «Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique,» *Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine*, pp. 37-40, 2006.
- [85] C. V. Raman et K. S. Krishnan, «LI. A theory of light-scattering in liquids,» *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 5, n° 129, pp. 498-512, 1928.
- [86] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelin court et F. Fillaux, «Spectrométrie raman,» *Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation*, p. 2865, 1999.
- [87] A. Senhadji, I. Hanane et O. Yasmina, «Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible pour l'étude de l'extraction solide-liquide du thym,» *Doctoral dissertation, Université de bejaia*, 2014.
- [88] R. P. Iczkowski et J. L. Margrave, «Electronegativity,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 83, pp. 3547-3551, 1961.
- [89] P. W. Ayers, J. S. Anderson, I. Rodriguez et Z. Jawed, «Indices for predicting the quality of leaving groups,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 5, pp. 1918-1925, 2005.
- [90] C. J. M. Stirling, «Leaving Groups and Nucleofugality in Elimination and Other Organic Reactions,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 12, pp. 198-203, 1979.
- [91] M. Masia, «Ab initio based polarizable force field parametrization,» *Journal of chemical physics*, vol. 128, pp. 1841071-1841074, 2008.
- [92] A. Dalgarno, «Atomic polarizabilities and shielding factors,» *Advances in Physics*, vol. 11, pp. 281-315, 1962.
- [93] V. Bernard, N. Kaiser et U. G. Meissner, «Chiral expansion of the nucleon's electromagnetic polarizabilities,» *Physical review letters*, vol. 67, pp. 1515-1518, 1991.
- [94] D. M. Bishop, «Molecular vibration and nonlinear optics,» *Advances in chemical physics*, vol. 108, pp. 1013-1018, 1998.
- [95] D. A. Kleinman, «Nonlinear dielectric polarization in optical media,» *Physical Review*, vol. 126, pp. 1977-1979, 1962.
- [96] C. Corminboeuf, F. Tran et J. Weber, «The role of density functional theory in chemistry: Some historical landmarks and applications to zeolites,» *Journal of Molecular Structure:THEOCHEM*, vol. 762, n° 11-3, pp. 1-7, 2006.
- [97] E. Schrödinger, «Quantisierung als eigenwertproblem,» *Annalen der physik*, vol. 385, n° 113, pp. 437-490, 1926.

- [98] M. Born et W. Heisenberg, « In Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten,» *Springer, Berlin, Heidelberg*, pp. 216-246, 1995.
- [99] R. M. Dreizler et E. K. Gross, «Density functional theory of relativistic systems In Density Functional Theory,» *Springer, Berlin, Heidelberg*, pp. 245-271, 1990.
- [100] V. Fock, «Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,» *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, n° 11, pp. 126-148, 1930.
- [101] J. SLATER, «Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, Fla., U. S. A. In The World of Quantum Chemistry: Proceedings of the First International Congress of Quantum Chemistry Held at Menton, France,» *Springer*, vol. 1, p. 3, 1973 .
- [102] P. Hohenberg et W. Kohn, «Inhomogeneous electron gas,» *Physical review*, vol. 136, n° 13B, p. B864, 1964.
- [103] W. Kohn et L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,» *Physical review*, vol. 140, n° 14A, p. A1133, 1965.
- [104] H. Chermette, «Density functional theory A powerful tool for theoretical studies in coordination chemistry,» *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 178, pp. 699-721, 1998.
- [105] P. A. M. Dirac, « Quantum mechanics of many-electron systems. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character,» *Proceedings of the Royal Society of London* , vol. 123, n° 1792, pp. 714-733, 1929.
- [106] S. H. Vosko, L. Wilk et M. Nusair, «Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,» *Canadian Journal of physics*, vol. 58, n° 18, pp. 1200-1211, 1980.
- [107] J. P. Perdew et Y. Wang, «Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,» *Physical review B*, vol. 45, n° 123, p. 13244, 1992.
- [108] J. Sun, J. P. Perdew et A. Ruzsinszky, «Semilocal density functional obeying a strongly tightened bound for exchange,» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 112, n° 13, pp. 685-689, 2015.
- [109] A. D. Becke, «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,» *Physical review A*, vol. 38, n° 16, p. 3098, 1988.
- [110] C. Lee, W. Yang et R. G. Parr, «Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,» *Physical review B*, vol. 37, n° 12, p. 785, 1988.
- [111] A. D. Becke, « Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction,» *The Journal of chemical physics*, vol. 93, n° 13, pp. 2155-2160, 1992.
- [112] T. Yanai, D. P. Tew et N. C. Handy, « A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP),» *Chemical physics letters*, vol. 393, n° 11-3, pp. 51-57, 2004.
- [113] J. D. Chai et M. Head-Gordonb, «Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections,» *Lawrence Berkeley National Laboratory*, pp. 1-8, 2008.
- [114] J. S. Binkley, J. A. Pople et W. J. Hehre, «Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, n° 13, pp. 939-947, 1980.
- [115] U. Burkert et N. L. Allinger, «Pitfalls in the use of the torsion angle driving method for the calculation of conformational interconversions,» *Journal of computational chemistry*, vol. 3, n° 11, pp. 40-46, 1982.

- [116] D. A. McQuarrie et J. D. Simon, «Molecular Thermodynamics,» *University Science Books*, p. 1–656, 1999.
- [117] K. B. Wiberg et P. R. Rablen, «Comparison of atomic charges derived via different procedures,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 14, n° 112, pp. 1504-1518, 1993.
- [118] F. Martin et H. Zipse, «Charge distribution in the water molecule—A comparison of methods,» *Journal of computational chemistry*, vol. 26, n° 11, pp. 97-105, 2005.
- [119] J. Cioslowski, «A new population analysis based on atomic polar tensors,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, n° 122, pp. 8333-8336, 1989.
- [120] R. S. Mulliken, «Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, n° 110, pp. 1841-1846, 1955.
- [121] R. S. Mulliken, «Electronic population analysis on LCAO–MO molecular wave functions. I.,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, n° 110, pp. 1833-1840, 1955.
- [122] L. C. Cusachs et P. Politzer, «On the problem of defining the charge on an atom in a molecule,» *Chemical Physics Letters*, vol. 1, n° 111, pp. 529-531, 1968.
- [123] C. M. Breneman et K. B. Wiberg, «Determining atom-centered monopoles from molecular electrostatic potentials. The need for high sampling density in formamide conformational analysis,» *Journal of Computational Chemistry*, vol. 11, n° 13, pp. 361-373, 1990.
- [124] X. Li, S. M. Smith, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, R. J. Levis et H. B. Schlegel, «A time-dependent Hartree–Fock approach for studying the electronic optical response of molecules in intense fields,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, n° 12, pp. 233-239, 2005.
- [125] S. L. C. Wong, «Reading Asian American Literature,» *Princeton University Press*, 1993.
- [126] D. H. Al-Amiedy, Z. A. Saleh et R. K. Al-Yasari, «Calculating Structural, Electronics Structures, Electronic Properties and IR Spectra of Pentacene Molecule,» *International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS)*, vol. 1, pp. 1-9, 2014.
- [127] B. Champagne et M. Spassova, «Theoretical investigation on the polarizability and second hyperpolarizability of polysilole,» *Chemical Physics Letters*, vol. 471, n° 11-3, pp. 111-115, 2009.
- [128] J. C. Sancho-Garcia et A. J. Pérez-Jiménez, «Theoretical study of stability and charge-transport properties of coronene molecule and some of its halogenated derivatives: A path to ambipolar organic-based materials?,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, n° 113, p. 134708, 2014.
- [129] E. S. Kadantsev, M. J. Stott et A. Rubio, «Electronic structure and excitations in oligoacenes from an initio calculations,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, n° 113, p. 134901, 2006.
- [130] R. G. Endres, C. Y. Fong, L. H. Yang, G. Witte et C. Wöll, «Structural and electronic properties of pentacene molecule and molecular pentacene solid,» *Computational materials science*, vol. 29, n° 13, pp. 362-370, 2004.
- [131] R. B. Campbell, J. M. Robertson et J. Trotter, «The crystal structure of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene,» *Acta crystallographica*, vol. 15, n° 13, pp. 289-290, 1962.
- [132] A. K. Wilson, T. van Mourik et T. H. Dunning Jr, «Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon,» *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 388, pp. 339-349, 1996.

- [133] E. R. Davidson, «Comment on “Comment on Dunning's correlation-consistent basis sets,» *Chemical physics letters*, vol. 260, n° 13-4, pp. 514-518, 1996.
- [134] A. H. Reshak et S. Auluck, «Electronic and optical properties of chair-like and boat-like graphane,» *RSC advances*, vol. 4, n° 170, pp. 37411-37418, 2014.
- [135] G. W. Ejuh, F. Tchangnwa Nya, M. T. Ottou Abe, F. F. Jean-Baptiste et J. M. B. Ndjaka, «Electronic structure, physico-chemical, linear and non linear optical properties analysis of coronene, 6B-, 6N-, 3B3N-substituted C₂₄H₁₂ using RHF, B3LYP and wB97XD methods,» *Optical and Quantum Electronics*, vol. 49, n° 111, pp. 1-14, 2017.
- [136] Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue et S. Tokito, «Sakamoto, Y., Suzuki, T., Kobayashi, M., Gao, Y., Fukai, Y., Inoue, Y., ... & Tokito, S. (2004). Perfluoropentacene: High-Performance p– n junctions and complementary circuits with pentacene,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, n° 126, pp. 8138-8140, 2004.
- [137] H. Kleemann, C. Schuenemann, A. A. Zakhidov, M. Riede, B. Lüssem et K. Leo, «Structural phase transition in pentacene caused by molecular doping and its effect on charge carrier mobility,» *Organic Electronics*, vol. 13, n° 11, pp. 58-65, 2012.
- [138] D. Rappoport et F. Furche, « Analytical time-dependent density functional derivative methods within the RI-J approximation, an approach to excited states of large molecules,» *The Journal of chemical physics*, vol. 122, n° 16, p. 064105, 2005.
- [139] V. Arjunan et S. Mohan, «Fourier transform infrared and FT-Raman spectra, assignment, ab initio, DFT and normal co-ordinate analysis of 2-chloro-4-methylaniline and 2-chloro-6-methylaniline,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 72, n° 12, pp. 436-444, 2009.
- [140] M. P. Andersson et P. Uvdal, «New scale factors for harmonic vibrational frequencies using the B3LYP density functional method with the triple- ζ basis set 6-311+ G (d, p),» *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, n° 112, pp. 2937-2941, 2005.
- [141] M. Govindarajan et M. Karabacak, «FT-IR, FT-Raman and UV spectral investigation; computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on 4-hydroxypteridine,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1038, pp. 114-125, 2013.
- [142] Ö. Tamer, «A unique manganese (II) complex of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylate: Synthesis, crystal structure, FT-IR and UV–Vis spectra and DFT calculations,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1144, pp. 370-378, 2017.
- [143] A. Spott, A. Jaroń-Becker et A. Becker, «Ab initio and perturbative calculations of the electric susceptibility of atomic hydrogen,» *Physical Review A*, vol. 90, n° 11, p. 013426, 2014.
- [144] L. F. Tsague, G. W. Ejuh et J. M. B. Ndjaka, «Study of the Optoelectronic, Nonlinear Properties and Spectroscopic analysis of the molecule fulminene using ab initio and DFT methods,» *Optical and Quantum Electronics*, vol. 54, n° 110, pp. 1-25, 2022.
- [145] G. Mallocci, G. Cappellini, G. Mulas et A. Mattoni, «Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: A systematic (time-dependent) density functional theory study,» *Chemical Physics*, vol. 384, n° 11-3, pp. 19-27, 2011.
- [146] N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt et K. M. Langner, «Cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms,» *Journal of computational chemistry*, vol. 29, n° 15, pp. 839-845, 2008.
- [147] 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-Section A (IJCA)*, vol. 56, n° 111, pp. 1143-1153, 2020.

- [148] L. F. Tsague, G. W. Ejuh et J. M. B. & Ndjaka, «Computational determination of the electronic structure, optoelectronics, thermodynamics and nonlinear optical properties of undoped and doped pentacene and tetracene,» *Optical and Quantum Electronics*, vol. 54, n° 19, pp. 1-21, 2022.
- [149] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen et R. Taylor, «ables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds,» *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, vol. 2, n° 112, pp. S1-S19, 1987.
- [150] J. Coates, « Interpretation of infrared spectra, a practical approach,» 2000.
- [151] S. Gunasekaran, S. Seshadri, S. Muthu, S. Kumaresan et R. Arunbalaji, «Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory on p-anisaldehyde,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 70, n° 13, pp. 550-556, 2008.
- [152] V. Udayakumar, S. Periandy et S. Ramalingam, «Experimental (FT-IR and FT-Raman) and theoretical (HF and DFT) investigation, IR intensity, Raman activity and frequency estimation analyses on 1-bromo-4-chlorobenzene,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 79, n° 15, pp. 920-927, 2011.
- [153] C. Bergeron, E. Perrier, A. Potier et G. Delmas, «study of the deformation, Network, and aging of polyethylene oxide films by infrared spectroscopy and calorimetric measurements,» *International Journal of Spectroscopy*, vol. 2012, pp. 1-8, 2012.
- [154] Y. Geng, G. Wang, Y. Cong, L. Bai, L. Li et C. Yang, «Surface adsorption-induced conformational ordering and crystallization of polyethylene oxide,» *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 48, n° 12, pp. 106-112, 2010.
- [155] C. Fonkem, G. W. Ejuh, F. Tchangnwa Nya, R. A. Yossa Kamsi et J. M. B. Ndjaka, «Theoretical study of optoelectronic properties of the molecule 2-cyano-3-[4-(diphenylamino) phenyl] acrylic acid,» *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 17, n° 13, pp. 533-543, 2020.
- [156] R. A. Yossa Kamsi, G. W. Ejuh, F. Tchoffo, P. Mkounga et J. M. B. Ndjaka, «Electronic structure, spectroscopic (IR, Raman, UV-Vis, NMR), optoelectronic, and NLO properties investigations of rubescine E (C₃₁H₃₆O₇) molecule in gas phase and chloroform solution using Ab initio and DFT methods,» *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2019, pp. 1-22, 2019.
- [157] G. W. Ejuh, N. Samuel, C. E. Ndikilar, F. T. Nya et J. M. B. Ndjaka, «Vibrational Spectra, Electronic Structure and Properties of the Molecules Aspirin and Ibuprofen,» *Journal: JOURNAL OF ADVANCES IN PHYSICS*, vol. 10, n° 12, pp. 1-14, 2015.
- M. E. Foster et B. M. Wong, «Nonempirically tuned range-separated DFT accurately predicts both fundamental and excitation gaps in DNA and RNA nucleobases,» *Journal of chemical theory and computation*, vol. 8, n° 18, pp. 2682-2687, 2012.
- [159] B. M. Wong, M. Piacenza et F. Della Sala, «Absorption and fluorescence properties of oligothiophene biomarkers from long-range-corrected time-dependent density functional theory,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, n° 122, pp. 4498-4508, 2009.
- [160] V. N. Nemykin, J. G. Olsen, E. Perera et P. Basu, «Synthesis, Molecular and Electronic Structure, and TDDFT and TDDFT-PCM Study of the Solvatochromic Properties of (Me₂Pipdt) Mo (CO) 4 Complex (Me₂Pipdt= N, N '-Dimethylpiperazine-2, 3-dithione),» *Inorganic chemistry*, vol. 45, n° 19, pp. 3557-3568, 2006.
- [161] G. Menconi et N. Kaltsoyannis, «Time dependent DFT study of the electronic transition energies of RuO₄ and OsO₄,» *Chemical physics letters*, vol. 415, n° 11-3, pp. 64-68, 2005.

- [162] C. Qin et A. E. Clark, «DFT characterization of the optical and redox properties of natural pigments relevant to dye-sensitized solar cells,» *Chemical physics letters*, vol. 438, n° 11-3, pp. 26-30, 2007.
- [163] N. H. Chang, H. Mori, X. C. Chen, Y. Okuda, T. Okamoto et Y. Nishihara, «Synthesis of Substituted [6] Phenacenes through Suzuki-Miyaura Coupling of Polyhalobenzene with Alkenylboronates and Sequential Intramolecular Cyclization via C-H Bond Activation,» *Chemical Letters*, vol. 42, n° 110, pp. 1257-1259, 2013.
- [164] H. Okamoto, M. Yamaji, S. Gohda, K. Sato, H. Sugino et K. Satake, «Photochemical synthesis and electronic spectra of fulminene ([6] phenacene),» *Research on Chemical Intermediates*, vol. 39, n° 11, p. 147–159, 2013.
- [165] P. Politzer et J. S. Murray, «The fundamental nature and role of the electrostatics potential in atoms and molecules,» *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 108, n° 13, p. 134–142, 2002.
- [166] E. Scrocco et J. Tomasi, «Electronic Molecular Structure, Reactivity and Intermolecular Forces: A Euristic Interpretation by Means of Electrostatic Molecular Potentials,» *Advances in quantum Chemistry*, vol. 11, p. 115–193, 1978.
- [167] N. Okulik et A. H. Jubert, «Theoretical Analysis of the Reactive Sites of Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs,» *Journal of Molecular Design*, vol. 4, n° 11, p. 17–30, 2005.
- [168] Z. Demircioglu, C. A. Kastan et O. Buyukgungor, «Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino) methyl)-3-methoxyphenol,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 1091, pp. 183-195, 2015.
- [169] J. Prashanth, G. Ramesh, J. L. Naik, J. K. Ojha et B. V. Reddy, «Molecular geometry, NBO analysis, Hyperpolarizability and HOMO-LUMO energies of 2-azido-1-phenylethanone using Quantum chemical calculations,» *Materials Today: Proceedings*, vol. 3, n° 110, p. 3761–3769, 2016.
- [170] L. G. Zhuo, W. Liao et Z. Xiang Yu, «A Frontier Molecular Orbital Theory Approach to Understanding the Mayr Equation and to Quantifying Nucleophilicity and Electrophilicity by Using HOMO and LUMO Energies,» *Asian Journal of Organic Chemistry*, vol. 1, n° 14, pp. 336-345, 2012.
- [171] M. Koparir, C. Orek, P. Koparir et K. Sarac, «Synthesis, experimental, theoretical characterization and biological activities of 4-ethyl-5-(2-hydroxyphenyl)-2H-1,2,4-triazole-3(4H)-thione,» *Spectrochimica Acta part A*, vol. 105, p. 522–531, 2013.
- [172] P. Vennila, M. Govindaraju, G. Venkatesh et C. Kamal, «Molecular structure, vibrational spectral assignments (FT-IR and FT-RAMAN), NMR, NBO, HOMO-LUMO and NLO properties of Omethoxybenzaldehyde based on DFT calculations,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 111, pp. 151-155, 2016.
- [173] L. Turker, C. Bayar et A. T. Balaban, «A DFT Study on Push-Pull (Amino-Nitro) Fulminenes and Hexahelicenes, Polycyclic Aromatic Compounds,» *Polycyclic Aromatic Compounds*, vol. 30, n° 12, p. 91–111, 2010.
- [174] 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, n° 11-3, pp. 43-58, 2007.
- [175] R. G. Pearson, «Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases,» *Journal of Chemical Physics*, vol. 64, n° 17, p. 561, 1987.
- [176] R. G. Parr, L. V. Szentpály et S. Liu, «Electrophilicity Index,» *Journal of American Chemical Society*, vol. 121, n° 19, p. 1922–1924, 1999.

- [177] K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs et J. V. Manca, «Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells,» *Physical Review B*, vol. 81, n° 112, p. 125204, 2010.
- [178] S. Ramachandra et G. Velraj, «FT-IR, FT-Raman spectral analysis and density functional theory calculations of 3-chloro-2-nitrobenzyl alcohol,» *Rom Journal Physics*, vol. 57, n° 18, pp. 1128-1137, 2012.
- [179] M. Karabacak, E. Sahin, M. Çinar, I. Erol et M. Kurt, «X-ray, FT-Raman, FT-IR spectra and ab initio HF, DFT calculations of 2-[(5-methylisoxazol-3-yl) amino]-2-oxo-ethyl methacrylate,» *Journal Molecular Structure*, vol. 886, n° 11-3, pp. 148-157, 2008.
- [180] Y. Tadjouteu Assatse, G. W. Ejuh, R. A. Yossa Kamsi, F. Tchoffoa et J. M. B. Ndjaka, «Theoretical studies of nanostructures modeled by the binding of Uracil derivatives to functionalized (5,5) carbon nanotubes,» *Chemical Physics Letters*, vol. 731, p. 136602, 2019.
- [181] J. B. Fankam, G. W. Ejuh, F. Tchangwa Nya et J. M. B. Ndjaka, « Study of Electronic Structure, Optoelectronics, Linear and Nonlinear Optical Properties and chemical descriptors of Dibromodinitrofluorescein Isomers in Gas Phase and Solvent media Using Ab Initio and DFT Methods,» *Chinese Journal of Physics*, 2020.
- [182] V. Arjurnan, T. Rani, L. Varalakshmy, S. Mohan et S. Tedlameko, «DFT and ab initio quantum chemical studies on p-cyanobenzoic acid,» *Spectrochimica. Acta. Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy*, vol. 78, n° 15, pp. 1449-1454, 2011.
- [183] M. S. Hiremath, A. Suvitha, R. P. Ninganagouda, S. K. Chidanandayya, K. P. Seema et H. SubratS, «S. N. Veerabhadrayya, O. Kotresh, J. A. Sanja, A. Stevan, Synthesis of 5-(5-methyl-benzofuran-3-ylmethyl)-3H-[1, 3, 4] oxadiazole-2-thione and investigation of its spectroscopic, reactivity, optoelectronic and drug likeness properties by combined computat,» *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 205, pp. 95-110, 2018.
- [184] S. Gunasekaran, S. Seshadri, S. Muthu, S. Kumaresan et R. Arunbalaj, «Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory on p-anisaldehyde,» *Spectrochimica Acta Part A*, vol. 70, n° 13, p. 550–556, 2008.
- [185] A. Andrea, «Second harmonic generation, electrooptical pockels effect, and static first-order hyperpolarizabilities of 2, 2-bithiophene conformers: an HF, MP2, and DFT theoretical investigation,» *Hind. Publ. Corp. Advances Physics Chemical. Art. ID*, vol. 2013, n° 1 1-8, p. 394697, 2013.

LISTE DES PUBLICATIONS

1. L. Fomekong Tsague, G. W. Ejuh, J. M. B. Ndjaka, “*Computational determination of the electronic structure, optoelectronics, thermodynamics and nonlinear optical properties of undoped and doped pentacene and tetracene*” *Optical and Quantum Electronics*, vol 54, n° 19, PP. 1-21, 2022
2. L. Fomekong Tsague, G. W. Ejuh, J. M. B. Ndjaka,” *Study of the Optoelectronic, Nonlinear Properties and Spectroscopic analysis of the molecule fulminene using ab initio and DFT methods*” *Optical and Quantum Electronics*, vol, 54 n° 110, PP. 1-25, 2022.
3. L. Fomekong Tsague, G. W. Ejuh, A. Teyou Ngoupo, Y. Tadjouteu Assatse, R.A. Yossa Kamsi, M. T. Ottou Abe and J. M. B. Ndjaka,” *Ab-initio and density functional theory (DFT) computational study of the effect of fluorine on the electronic, optical, thermodynamic, hole and electron transport properties of the circumanthracene molecule*” *J. Heliyon* 9 (2023) e19647, PP. 1-24, 2023.



Ab-initio and density functional theory (DFT) computational study of the effect of fluorine on the electronic, optical, thermodynamic, hole and electron transport properties of the circumanthracene molecule

L. Fomekong Tsague^{a,*}, G.W. Ejuh^{b,c}, A. Teyou Ngoupo^a, Y. Tadjouteu Assatse^a, R.A. Yossa Kamsi^a, M.T. Ottou Abe^a, J.M.B. Ndjaka^a

^a University of Yaoundé I, Department of Physics, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

^b University of Bamenda, National Higher Polytechnic Institute, Department of Electrical and Electronic Engineering, P. O. Box 39, Bamili, Cameroon

^c University of Dschang, IUT-FV Bandjoun, Department of General and Scientific Studies, P.O. Box 134, Bandjoun, Cameroon

ARTICLE INFO

Keywords:

Doped circumanthracene
Optoelectronic
Photonic
Organic solar cell
Internal reorganization energy

ABSTRACT

In this paper, a systematic study of the electronic, optical, thermodynamic, optoelectronic, and nonlinear optical properties with RHF, B3LYP, wB97XD and BPBE methods using the cc-pVDZ basis set have been described to investigate the influence of fluorine (F) atom, which is an electron donor, on the circumanthracene ($C_{40}H_{16}$). Global reactivity descriptors, hole and electron transport properties were also calculated and compared with other studies on the same molecule. DFT/B3LYP results show that the undoped $C_{40}H_{16}$ molecule ($E_{gap} = 2.135$ eV) and its fluorine-doped derivatives ($C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$) are semiconducting materials. However, doping the $C_{40}H_{16}$ molecule with the fluorine atom, partially or totally, favors the creation of a strong donor-acceptor system by considerably reducing its energy gap (E_{gap}). The energy gap values of molecules doped using DFT/B3LYP method are 2.020 eV and 2.081 eV for the $C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules, respectively. These gap energies are below 3 eV, which favours the electronic properties of these molecules. They can be used to design organic solar cells. The nonlinear optical parameters were calculated and compared with those of urea. The values of β_{mol} and μ calculated for $C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$ are higher than those of urea; this shows that these two materials have good nonlinear optical properties and therefore, are very good candidates for the design of optoelectronics and photonics devices. Furthermore, our results show that the perfluorination effect on the circumanthracene molecule increases the hole and electron reorganization energies, the vertical and adiabatic electron affinities and ionization energies, the optoelectronic and nonlinear optical properties, the transition excitation energy and the reactivity indices. The reorganization energies values suggest that these materials have promising transport properties. The natural bond orbital (NBO) analysis was also performed to determine the stability energy and charge delocalization in molecules. The theoretical results of the compounds studied in our work are in agreement with the experimental results. This confirms their molecular structures.

* Corresponding author.

E-mail address: fomekongludovic@yahoo.fr (L.F. Tsague).

1. Introduction

In recent years, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have received much attention in the field of optoelectronics. These aromatic hydrocarbons are small organic molecules that, in the crystalline state, are widely used as active elements in various optoelectronic devices such as thin-film organic field effect transistors, photovoltaic cells, light-emitting diodes and liquid crystals [1–4]. The particularity of these small molecules compared to polymers is that chemical modification or addition of functional groups to the conjugated ring can easily increase their electronic, optoelectronic, optical and nonlinear optical properties [5–7]. In addition, chemical modification with strongly electronegative substituents is an effective approach to convert a p-type semiconductor to an n-type one [8,9]. Indeed, n-type materials based on PAHs are generally obtained by fixing strong electron-withdrawing groups such as the cyano group (CN) attached to the conjugated ring, or by peripheral substitution of hydrogen atoms by halogen atoms (fluorine (F), chlorine (Cl)) [10–12]. Attaching electron-withdrawing substituents such as CN, F and Cl to the π -conjugated ring or functionalizing the conjugated rings lowers the lowest molecular orbital energy level and the electron gap, and provides very high electron affinities, facilitating electrons injection. It has been shown by Pinheiro et al. that the controlled introduction of substitution defects is an effective way to tailor the electronic, magnetic and physicochemical properties of graphene conjugated materials [10,13]. Among PAH-based molecules, the role of circumacenes (coronene, circumanthracene, circumtetracene, ovalene and circumpentacene) has been recently highlighted due to their promising properties for organic and molecular electronics [14,15]. This family of planar and symmetric molecules could play an essential role in optoelectronic devices, as they are generally considered to be finite parts of graphene, their infinite counterpart [15,16]. Some preliminary results on optical and UV–Vis properties have shown that these molecules have promising properties in photovoltaic applications. Several studies have been conducted by different research groups on the calculation of electron affinity, ionization energy, optical absorption spectrum, and exciton binding energies of some perfluorinated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) [17,18]. The first ever studies on the electronic properties and systematic calculation on perfluorinated circumanthracenes was performed by Cardia et al. [19]. For this study, we used the fluorine atom as a dopant because it has a high electronegativity (3.98) and favors the injection of electrons from the valence band (HOMO energy) to the conduction band (LUMO energy). Thus, doping an organic compound with fluorine, like other electron attractors, makes their electronic properties interesting. The fluorine atom has a Vander Walls radius ($R_{vdw} = 1.47 \text{ \AA}$) equivalent to that of the hydrogen atom ($R_{vdw} = 1.20 \text{ \AA}$); consequently, substitution of the latter by fluorine will not alter the steric effect of the molecule [20]. Thus, the C–F bond, being polar and stronger than a C–H bond, confers great chemical stability on the molecule. Several scientists in the field of medicine have shown that one-fifth (1/5) of marketed drugs contain one or more fluorine atoms, mainly in the form of a C–F bond instead of a C–H bond [21]. Our motivation for the study of this molecule comes from the fact that it has already been synthesized among the circumacenes family and because it is very much studied due to its importance applications in electronic and optoelectronic devices. In this paper we will focus on the circumanthracene molecule and its perfluorinated derivatives, where all hydrogen atoms are replaced by fluorine atoms and then six hydrogen atoms are replaced by six fluorine atoms, to study their effects on the structural, electronic, hole and electron transport properties, which are calculated as a function of geometries and molecular boundary orbitals. Therefore, we decided to perform *ab initio*, density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations to quantify the effect of the complete and partial substitution of peripheral hydrogen atoms by fluorine atoms on the different molecular properties. For each of the molecules considered, we will study the geometric structures, the electronic properties, the thermodynamic properties at different temperatures, the reorganization energies of holes and electrons, the optoelectronic and nonlinear optical properties, and absorption spectra compared to experimental values. We will focus on the work of other researchers to perform not only a systematic calculation of the optical and electronic properties, but also to study the structural properties, thermodynamic properties, optoelectronic properties, and nonlinear optics of circumanthracene ($C_{40}H_{16}$), circumanthracene-F ($C_{40}F_{16}$) and $C_{40}H_{10}F_6$ molecule using the RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE methods with the cc-pVDZ basis set. In addition, we will also perform a self-consistent field calculations on the neutral and charged (± 1) systems to evaluate: adiabatic and vertical electron affinities, adiabatic and vertical ionization energies, corrected quasiparticle energy band gap, transition excitation energy, exciton binding energy, molecular reorganization energies of holes and electrons.

2. Theoretical methodology

The molecular structures and geometrical parameters of circumanthracene ($C_{40}H_{16}$), circumanthracene-F ($C_{40}F_{16}$), and ($C_{40}H_{10}F_6$) molecules were optimized using quantum mechanical calculation with the density functional theory DFT (B3LYP, wB97XD and BPBE), Hartree–Fock (HF), and time-dependent density function (TD-DFT) methods using the cc-pVDZ basis set which is the consistent basis set with Dunning correlation. The B3LYP method was used by S. Selvaraj et al. [22], for UV–Vis spectrum calculation, vibrational spectrum analysis, NMR analysis, electronic properties and NBO analysis. All calculations were implemented with the Gaussian 09W chemical quantum program [23] and visualized using the Gauss View, Rev 5.0.8 [24] molecular visualization program. Initially, the optimized geometries of our compounds were performed using the *ab-initio* HF method with the smaller 3-21G basis set. Subsequently, the obtained molecular structure results were used with the cc-pVDZ basis set [25]. Calculations of our compounds were firstly performed using the RHF method. The molecular structures were confirmed using the DFT/B3LYP method which is a primordial method that takes into account the inclusion of electronic correlations. Then, to confirm the molecular geometric structure of these molecules, we performed vibrational frequency analysis using the PED method and no imaginary frequencies were observed; this implies the stability of these molecules and also indicates that the structure of the molecule corresponds to at least a local minimum on the potential energy surface. Vibrational mode assignments based on the potential energy distribution were performed using the

Vibrational Energy Distribution Analysis (VEDA) program [26]. The VEDA program depends on the local coordinates entered; it automatically reads the input data from the frequency output files of the Gaussian 09 program. Theoretical frequencies calculated with Gaussian software are generally associated with systematic errors due to insufficient consideration of electronic correlation effects and neglect of harmonicity [27]. To overcome these errors, scaled frequencies close to the experimental values are obtained from the unscaled frequencies by multiplying the theoretical values by an appropriate scaling factor. The calculated vibrational frequencies were evaluated using the scaling factors 0.908, 0.966, and 0.953 for the RHF/cc-pVDZ, B3LYP/cc-pVDZ and wB97XD/cc-pVDZ theory levels [28].

Studies in the ultraviolet–visible (UV–Vis), such as absorption wavelength, excitation energy, oscillator strengths and major contributions of all these molecules, were performed using time-dependent density functional theory (TD-DFT) with the cc-pVDZ basis set and compared with experimental studies of circumanthracene absorption spectra [10]. Electronic properties such as HOMO-LUMO energies, quasiparticle corrected HOMO-LUMO gap, excitation bond energy, Kohn-Sham HOMO-LUMO energy were calculated at RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE levels with the same basis set. The global reactivity descriptors and nonlinear optical properties have also been calculated. Thermodynamic properties at different temperatures were studied using the same methods and basis sets.

The hole and electron reorganization energies of our compounds were calculated using the RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE methods with the cc-pVDZ basis. These methods and basis sets allowed us to optimize the geometries in both neutral and ionic states. The reorganization energies of electrons and holes were evaluated using the adiabatic potential energy surface method according to the Marcus model [29]. The Schematic representation for the calculation of the internal reorganization energy (λ) is presented in Fig. 1. Thus, the values of λ are calculated according to Equations (1) and (2).

$$\lambda_{hole} = \lambda_0 + \lambda_+ = (E_0^+ - E_+^+) + (E_+^0 - E_0^0) \quad (1)$$

$$\lambda_{electron} = \lambda_0 + \lambda_- = (E_0^- - E_-^-) + (E_-^0 - E_0^0) \quad (2)$$

where E_+^+ / E_-^- and E_0^0 represent the energy of the cation/anion form and the neutral species in the optimized geometries, respectively; while E_+^0 / E_-^0 and E_0^+ / E_0^- denote the energy of the cation/anion in the neutral form, and the energy of the neutral molecule in the cationic/anionic geometry, respectively.

Non-linearity on a microscopic scale can be defined by the induced dipole moment of materials active in non-linear optics. Thus, the induced dipole moment is written as a series development of the field (F) (Equation (3)).

$$\mu_i(F) = \mu_0 + \sum_j \alpha_{ij} F_j + \sum_{j,k} \beta_{ijk} F_j F_k + \dots \quad (3)$$

where μ_0 is the permanent dipole moment of the molecule in the absence of an electric field, α_{ij} and β_{ijk} are the components of the polarizability tensor and are the components of the first static hyperpolarizability tensor.

Within the limits of weak polarization introduced by relatively weak electric fields, the energy E of a system (Equation (4)) can also be written as a Taylor series expansion induced by the finite field (FF) [30–32].

$$E = E^{(0)} - \sum_i \mu_i F_i - \frac{1}{2} \sum_{ij} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \sum_{ijk} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{24} \sum_{ijkl} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots \quad (4)$$

where $E^{(0)}$ is the total energy of the molecular system in the absence of an electric field; μ_i , α_{ij} , β_{ijk} and γ_{ijkl} are the components of the dipole moment, linear polarizability, first hyperpolarizability and second hyperpolarizability tensors, respectively. The i, j and k components of the tensor label the x, y and z axes respectively. From the above equations, the values of x, y, z and z can be obtained by

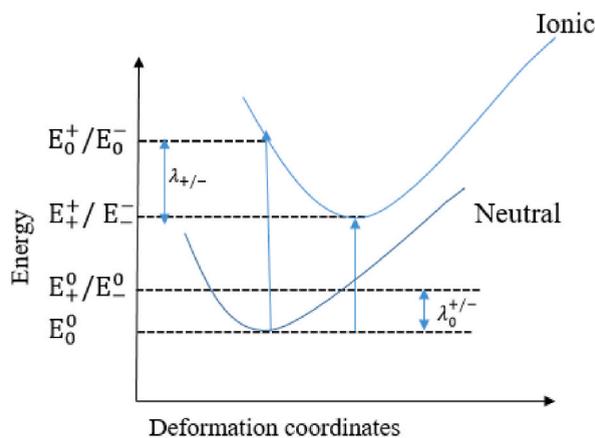
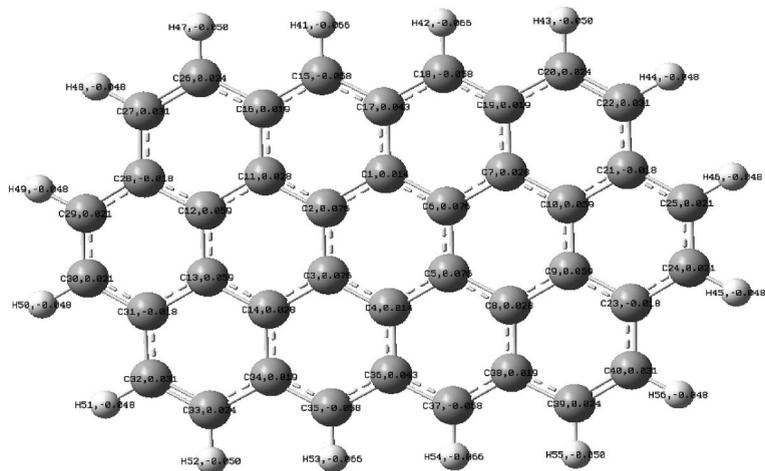
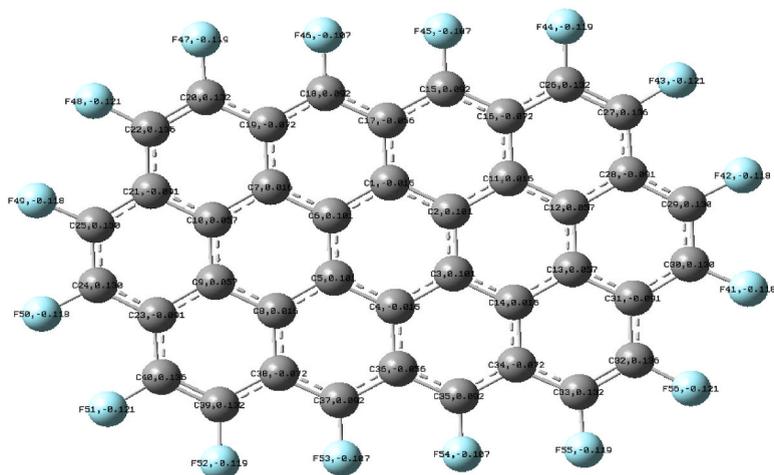
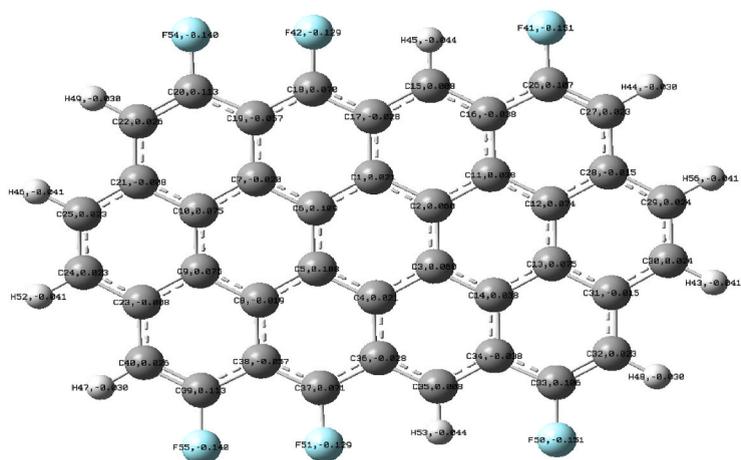


Fig. 1. Schematic representation for the calculation of the internal reorganization energy (λ). The curves represent the potential energies of the neutral and cationic species.

C₄₀H₁₆C₄₀F₁₆C₄₀H₁₀F₆

(caption on next page)

Fig. 2. Optimized geometric structure of circumanthracene (C₄₀H₁₆), circumanthracene-F (C₄₀F₁₆), and C₄₀H₁₀F₆ molecules obtained using B3LYP/cc-pVDZ.

differentiating the energy E with respect to F. The dipole moment μ (Equation (5)), mean polarizability α_0 (Equation (6)), static first hyperpolarizability β (Equation (8)) and second hyperpolarizability γ (Equation (9)) are determined from the components calculated with the Gaussian program using the following formulas.

The total dipole moment of a molecule is obtained using the equation:

$$\mu = \left(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

The average polarizability, which represents the trace of the polarizability matrix, is defined by:

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (6)$$

The anisotropic polarizability is given by Equation (7).

$$\Delta\alpha = \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xx}^2 + \alpha_{yy}^2 + \alpha_{zz}^2)} \quad (7)$$

First hyper-polarizability (β) (Equation (8)) is a third order tensor that can be described by a $3 \times 3 \times 3$ matrix.

$$\beta = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{xxx} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{xxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

In the non-linear domain, second hyperpolarizability is given by:

$$\gamma = \frac{1}{5} (\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xyxy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})) \quad (9)$$

3. Results and discussion

3.1. Molecular structure and geometric properties

The optimized geometrical parameters (bond lengths and valence angles) of the C₄₀H₁₆, C₄₀F₁₆, and C₄₀H₁₀F₆ molecules obtained, using the RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE functionals with the cc-pVDZ basis set are given in Tables S1, S2, and S3 of the supplementary material document. These parameters are numbered according to the molecular structure given in Fig. 2. We found a slight difference between the geometric parameters calculated with the B3LYP, wB97XD, and BPBE functionals. Furthermore, the wB97XD functional differs significantly from the B3LYP and BPBE functions due to the short- and long-range interactions it takes into account during geometric optimization. Thus, the addition of dispersion effects influences the structural parameters of a molecule. We equally observed that doping the molecules with fluorine atoms slightly increases the structural parameters of these molecules; this observation is well pronounced for the C₄₀F₁₆ molecule compared to that of C₄₀H₁₀F₆. This may be due to the fact that fluorine is more electronegative than hydrogen and carbon atoms; also, the C–F bond length is very polar. It is known in the literature that the RHF exchange functional underestimates the geometrical parameters of a molecule, while the exchange and correlation functions (B3LYP and BPBE) increase these parameters to allow a better agreement between theory and experiment [33,34]. This observation is made in our work because most of the geometric parameters obtained with B3LYP, wB97XD, and BPBE functionals are similar to experimental and theoretical values reported in literature [35–37]. The optimized molecular structures of C₄₀H₁₆, C₄₀F₁₆, and C₄₀H₁₀F₆ molecules are presented in Fig. 2 using the B3LYP/cc-pVDZ method. This method is used because it allowed us to obtain the lowest value of the potential energy and to validate our results. We observed according to the Mulliken atomic charge analysis (Fig. 2) of these compounds that all hydrogen and fluorine atoms are negatively charged. The net charge on these atoms ranges from –0.66e to 0.76e, –0.121e to 0.131e, and –0.151e to 0.113e respectively for C₄₀H₁₆, C₄₀F₁₆, and C₄₀H₁₀F₆ molecules using the B3LYP/cc-pVDZ method. We noticed that some carbon atoms were having positive charges, while others had negative charges. This implies that, in these molecules, some carbon atoms act as electron donors and others as electron acceptors. The representation of the C–C, C = C, and C–F bond lengths, C–C–C, C–C–H, and C–C–F valence angles obtained using the RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE functionals with the cc-pVDZ basis set are given in Fig. S1 (Supplementary Material). It is observed that the C–C, C = C, C–H, and C–F bond lengths of all these molecules vary in the following order: RHF < wB97XD < B3LYP < BPBE. It is also found that the bond lengths increase slightly with doping and vary in the following order: C₄₀H₁₆ < C₄₀H₁₀F₆ < C₄₀F₁₆. For doped molecules (Fig. S1), we note that the maximum C–C distance lengths are obtained with the BPBE functional and the minimum lengths with the RHF functional. Thus, for the C₄₀F₁₆ molecule, the maximum and minimum C–C bond lengths are 1.445 Å and 1.395 Å respectively. In contrast, the maximum length obtained with the BPBE functional is 1.45 Å and the minimum length obtained with the RHF functional is 1.395 Å for the C₄₀H₁₀F₆ molecule. For the undoped molecule, we find that the C–C bond length is maximal (1.45 Å) and minimal (1.395 Å) only with the RHF functional. These observations show that doping improves molecule bond lengths and enhances electronic and thermodynamic properties. We also observe that C = C bond lengths, for the molecules C₄₀H₁₆ and C₄₀F₁₆, evolve in a similar way. This shows that the C–F bond, which is more polar than the C–H bond, does not modify the structure of the molecule, but rather improves its properties. We note that the C–C–C bond angles of

undoped and doped molecules increase slightly in a similar fashion, ranging from 117° to 125°. Thus, the C–C–C bond angle varies from 118° to 122°, from 118° to 123° and from 117° to 124° respectively for C₄₀H₁₆, C₄₀F₁₆ and C₄₀H₁₀F₆ molecules.

3.2. Hole and electron reorganization energies

The development of new device technologies based on solar cells requires linking the charge transport properties to the molecular structure of the conjugate material from which they are derived. Thus, the reorganization energy of a molecular system in electrochemistry, solid state physics, and biology allows us to understand the relationship between the charge transfer properties and the structural properties of a molecule. The reorganization energy of electrons and holes is a key parameter in determining the mobility of charge carriers in the donor and acceptor molecule, respectively. The molecular reorganization energies λ_h and λ_e of the holes and electrons, respectively, are reported in Table 1. The values of holes reorganization energy (λ_h) increase from 0.044 eV (for the C₄₀H₁₀F₆ molecule) to 0.089 eV (for the C₄₀F₁₆ molecule) at the B3LYP/cc-pVDZ level, while that of the electrons (λ_e) increases from 0.027 eV to 0.074 eV at the same level. In the field of nanoelectronics description, these increases suggest that the relaxation energy of the intramolecular geometry is smaller for some molecules with large spatial delocalization in the HOMO orbital. Thus, several groups of researchers have shown that this observation is true for π -planar systems such as PAHs as reported in the literature [38,39]. In Table 1, we observed that the value of the holes reorganization energy for the C₄₀H₁₆ molecule obtained with the B3LYP/cc-pVDZ method is similar to that obtained by Mallocci et al. [40] and by Sancho et al. [41]. We also observed that, regardless of the calculation method used, the reorganization energies λ_h and λ_e increase significantly with the total substitution of hydrogen atoms by fluorine (F) atoms in the C₄₀H₁₆ molecule. On the other hand, these energies decrease when we go from the C₄₀F₁₆ molecule to the C₄₀H₁₀F₆ molecule, which means that the substitution of some hydrogen atoms by fluorine (F) atoms decreases the reorganization energies of the electrons no matter what level of calculation used. These observations may be due to the fact that the addition of an electron-donating atom or moiety increases the bond angles and bond lengths between adjacent rings which are generally sensitive to the change in the number of electrons in π -planar systems. We also observe that the reorganization energy of holes λ_h is lower than that of electrons at all levels of theory. The increase in electrons and holes reorganization energies for the C₄₀F₁₆ molecule is due to the fact that fluorine is more electronegative than hydrogen. Table 1 shows that the C₄₀H₁₆ molecule has the smallest hole reorganization energy at all levels of theory compared to the doping molecule (C₄₀F₁₆ and C₄₀H₁₀F₆). In the literature, it has been shown that the molecular reorganization energy critically affects the charge transfer process, this means that a low reorganization energy leads to a high transfer rate (high charge mobility) [42]. Thus, we can say that C₄₀H₁₆ is a good material for charge transfer and therefore, has a very high charge mobility. These results are in agreement with those of Bredas et al. [38] who showed that fluorine substitution in PAHs compounds increases both λ_h and λ_e reorganization energies, resulting in a degradation of transport properties of the molecules.

3.3. Optical properties: UV-vis analysis

When the fluorine atom is substituted by the hydrogen atom on the circumanthracene molecule (C₄₀H₁₆), it has some influence on its morphological and molecular structure. The aim of this part of our study is therefore to observe the effect of fluorine on the electronic transitions of the circumanthracene molecule. To find this effect, the electronic spectra of the circumanthracene molecule is calculated at the same theory levels. In Table 2, we list the values of absorption wavelengths (λ_{max}), oscillation strengths (f), energies of excitations, and some major contributions using the ab-initio and time-dependent DFT methods (TD-RHF, TD-B3LYP, TD-wB97XD, and TD-BPBE) with the cc-pVDZ basis set and RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE geometries. We performed a calculation of the first twenty excited states and then listed the transitions with an oscillation strength greater than 0.01. From Table 2, the following results can be found.

- > The nature of the transition is different from the circumanthracene molecule (C₄₀H₁₆) and the doping molecules (C₄₀F₁₆ and C₄₀H₁₀F₆). For the C₄₀H₁₆ molecule, the main contribution is $\pi \rightarrow \pi^*$. For the isomers of this molecule, the maximum absorption is due to the charge transfer from the fluorine atom to the circumanthracene molecule. Thus, the other electronic transitions can be attributed to metal ligand charge transfer (MLCT) or ligand metal charge transfer (LMCT). However, we find that MLCT transitions are much more numerous than LMCT transitions. Therefore, when the fluorine atom on the circumanthracene molecule is substituted, the nature of the transition obviously changes;

Table 1

Reorganization energy of holes (λ_h) and electrons (λ_e) in eV for C₄₀H₁₆, C₄₀F₁₆, and C₄₀H₁₀F₆ for the RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE methods.

	C ₄₀ H ₁₆				C ₄₀ F ₁₆				C ₄₀ H ₁₀ F ₆			
	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE
λ_1	0.283	0.037	0.079	0.021	0.357	0.081	0.128	0.058	0.307	0.061	0.102	0.040
λ_2	0.291	0.036	0.079	0.021	0.367	0.081	0.127	0.058	0.314	0.056	0.102	0.040
$\lambda_{h/eV}$	0.575	0.073	0.091	0.042	0.723	0.162	0.256	0.117	0.622	0.117	0.204	0.080
λ'_1	0.293	0.046	0.028	0.028	0.386	0.083	0.137	0.061	0.322	0.063	0.109	0.041
λ'_2	0.301	0.046	0.091	0.029	0.403	0.083	0.137	0.061	0.338	0.567	0.110	0.041
$\lambda_{e/eV}$	0.594	0.092	0.182	0.057	0.789	0.166	0.275	0.122	0.660	0.119	0.219	0.082

Table 2

Theoretical electronic absorption spectra of C₄₀H₁₆, C₄₀F₁₆, and C₄₀H₁₀F₆ molecules (absorption wavelength λ (nm), excitation energy E (eV), oscillator strength (f), and major contribution obtained using the time-dependent methods (TD-RHF, TD-B3LYP, TD-wB97XD, and TD-BPBE) with the cc-pVDZ basis set.

Molecules	Methods	E (eV)	λ_{max} (nm)	f	Major contributions			
C ₄₀ H ₁₆	TD-RHF	2.810	441.20	0.3608	H- > L (85%), H-1- > L+1 (7%)			
		3.494	354.83	0.0212	H-1- > L (47%), H- > L+1 (43%)			
		4.767	260.09	3.3847	H-1- > L (46%), H- > L+1 (49%)			
		5.217	237.66	0.7071	H-1- > L+1 (54%), H- > L (11%)			
		5.663	218.96	0.7521	H-2- > L+3 (28%), H-3- > L+2 (11%)			
		5.935	208.91	0.1593	H-8- > L (16%), H-5- > L+1 (16%)			
		6.179	200.67	0.2103	H-3- > L+3 (14%), H-2- > L+2 (22%)			
		TD-B3LYP	B3LYP/6-31+G(d) [14]					
			2.027	611.72	0.1784	3.25	1.324	H- > L (98%)
			3.352	369.88	1.2542	4.15	0.404	H-1- > L (43%), H- > L+2 (48%)
	4.146		299.03	0.3783	2.03	0.186	H-2- > L+1 (43%), H-1- > L+2 (43%)	
	2.027		611.72	0.1784	4.46	0.095	H-3- > L+1 (32%), H-2- > L+3 (65%)	
					3.20	1.159		
					4.25	0.691		
					3.95	0.391		
					1.94	0.191		
	TD-wB97XD		2.449	506.19	0.2803			H- > L (96%)
		4.008	309.30	2.1787			H-1- > L (46%), H- > L+1 (49%)	
		4.145	299.09	0.0266			H-4- > L (22%), H-2- > L+2 (26%)	
		4.930	251.49	0.3455			H-2- > L+3 (30%), H-1- > L+5 (14%)	
		4.678	265.04	0.3626			H-1- > L+1 (79%), H-6- > L+6 (3%)	
		5.083	243.93	0.2393			H-8- > L (33%), H-4- > L+1 (15%)	
		1.762	703.84	0.1209			H- > L (97%), H-1- > L+1 (3%)	
		2.912	425.83	0.7603			H-2- > L (39%), H- > L+2 (44%)	
		3.318	373.72	0.0197			H-2- > L+2 (22%), H-1- > L+1 (67%)	
		3.523	351.96	0.0155			H-3- > L+1 (41%), H-1- > L+3 (58%)	
		3.575	346.83	0.2272			H-2- > L+2 (65%), H-1- > L+1 (19%)	
3.688		336.13	0.0641			H-8- > L (83%), H- > L+8 (12%)		
TD-BPBE		2.873	431.51	0.3560			H- > L (84%), H-1- > L+1 (7%)	
		3.411	363.45	0.1449			H-1- > L (24%), H- > L+1 (67%)	
		4.834	256.49	3.3222			H-1- > L (66%), H- > L+1 (28%)	
		5.633	220.11	0.4303			H-3- > L+2 (14%), H-2- > L+3 (30%)	
		6.032	205.54	0.2840			H-7- > L (16%), H-5- > L+1 (22%)	
	6.179	200.67	0.1847			H-2- > L+2 (21%), H- > L+5 (21%)		
	5.180	239.32	0.7758			H-1- > L+1 (52%), H- > L+5 (14%)		
	TD-B3LYP	1.929	642.64	0.1762			H- > L (98%)	
		2.427	510.87	0.0474			H-2- > L (33%), H- > L+1 (66%)	
		3.186	389.10	1.0768			H-2- > L (62%), H- > L+1 (30%)	
3.669		337.85	0.0158			H-2- > L+1 (52%), H-1- > L+2 (28%)		
3.916		316.58	0.3510			H-2- > L+1 (37%), H-1- > L+2 (47%)		
4.038		307.01	0.0106			H-7- > L (91%), H-3- > L+2 (4%)		
TD-wB97XD		2.367	523.66	0.2850			H- > L (96%)	
		2.806	441.84	0.0931			H-2- > L (27%), H- > L+1 (67%)	
		3.919	316.32	2.0654			H-2- > L (66%), H- > L+1 (29%)	
		4.475	277.04	0.3592			H-2- > L+1 (78%), H- > L+5 (9%)	
	4.688	264.43	0.3208			H-7- > L (16%), H-3- > L+2 (15%)		
	TD-BPBE	1.628	761.50	0.1128			H- > L (97%)	
		2.081	595.79	0.0207			H-2- > L (40%), H- > L+1 (59%)	
		2.634	470.61	0.5617			H-2- > L (50%), H- > L+1 (31%)	
		3.253	381.09	0.2123			H-2- > L+1 (59%), H-1- > L+2 (25%)	
		3.354	369.70	0.0717			H-6- > L (91%), H- > L+8 (4%)	
C ₄₀ F ₁₆		TD-RHF	2.873	431.51	0.3560			H- > L (84%), H-1- > L+1 (7%)
			3.411	363.45	0.1449			H-1- > L (24%), H- > L+1 (67%)
			4.834	256.49	3.3222			H-1- > L (66%), H- > L+1 (28%)
			5.633	220.11	0.4303			H-3- > L+2 (14%), H-2- > L+3 (30%)
			6.032	205.54	0.2840			H-7- > L (16%), H-5- > L+1 (22%)
	6.179		200.67	0.1847			H-2- > L+2 (21%), H- > L+5 (21%)	
	5.180		239.32	0.7758			H-1- > L+1 (52%), H- > L+5 (14%)	
	TD-B3LYP		1.929	642.64	0.1762			H- > L (98%)
			2.427	510.87	0.0474			H-2- > L (33%), H- > L+1 (66%)
			3.186	389.10	1.0768			H-2- > L (62%), H- > L+1 (30%)
		3.669	337.85	0.0158			H-2- > L+1 (52%), H-1- > L+2 (28%)	
		3.916	316.58	0.3510			H-2- > L+1 (37%), H-1- > L+2 (47%)	
		4.038	307.01	0.0106			H-7- > L (91%), H-3- > L+2 (4%)	
		TD-wB97XD	2.367	523.66	0.2850			H- > L (96%)
	2.806		441.84	0.0931			H-2- > L (27%), H- > L+1 (67%)	
	3.919		316.32	2.0654			H-2- > L (66%), H- > L+1 (29%)	
	4.475		277.04	0.3592			H-2- > L+1 (78%), H- > L+5 (9%)	
4.688	264.43		0.3208			H-7- > L (16%), H-3- > L+2 (15%)		
TD-BPBE	1.628		761.50	0.1128			H- > L (97%)	
	2.081		595.79	0.0207			H-2- > L (40%), H- > L+1 (59%)	
	2.634		470.61	0.5617			H-2- > L (50%), H- > L+1 (31%)	
	3.253		381.09	0.2123			H-2- > L+1 (59%), H-1- > L+2 (25%)	
	3.354		369.70	0.0717			H-6- > L (91%), H- > L+8 (4%)	
	C ₄₀ H ₁₀ F ₆	TD-RHF	2.835	437.30	0.3488			H- > L (84%), H-1- > L+1 (7%)
			3.468	357.53	0.1027			H-1- > L (29%), H- > L+1 (62%)
			4.761	260.44	1.2247			H-2- > L+1 (23%), H-1- > L (25%)
			4.853	255.50	1.9453			H-1- > L (37%), H- > L+1 (18%)
			5.237	236.74	0.609			H-4- > L (14%), H-1- > L+1 (43%)
5.332			232.54	0.1071			H-2- > L (14%), H-1- > L+3 (17%)	
5.597			221.52	0.7932			H-2- > L+3 (39%), H- > L+8 (22%)	
5.802			213.69	0.0772			H-4- > L (25%), H-2- > L+4 (26%)	
5.977			207.43	0.1534			H-4- > L+1 (26%), H-2- > L+6 (14%)	
6.221			199.30	0.0241			H-2- > L+2 (13%), H- > L+5 (24%)	
6.262		197.967	0.0187			H-5- > L+1 (17%), H-3- > L+1 (17%)		
TD-B3LYP		1.965	630.84	0.1708			H- > L (98%)	
		2.544	487.36	0.0453			H-2- > L (34%), H- > L+1 (65%)	
		3.319	373.52	0.9446			H-2- > L (51%), H- > L+1 (26%)	

(continued on next page)

Table 2 (continued)

Molecules	Methods	E (eV)	λ_{max} (nm)	f	Major contributions
		3.359	369.05	0.1495	H-3- > L (77%), H-2- > L (7%)
		3.524	351.85	0.0326	H-5- > L (16%), H-1- > L+1 (68%)
		3.674	337.41	0.0195	H-1- > L+2 (25%), H- > L+5 (67%)
		3.987	310.97	0.1998	H-3- > L+2 (12%), H-1- > L+3 (80%)
		4.0218	308.28	0.0353	H-6- > L (20%), H- > L+7 (48%)
		4.096	302.65	0.2728	H-2- > L+1 (47%), H-1- > L+2 (22%)
	TD-wB97XD	2.405	515.52	0.2768	H- > L (96%)
		2.925	423.92	0.0681	H-2- > L (31%), H- > L+1 (63%)
		3.969	312.33	1.3236	H-2- > L (42%), H- > L+1 (22%)
		4.074	304.34	0.6146	H-2- > L (17%), H-1- > L+1 (28%)
		4.115	301.29	0.0314	H-4- > L (40%), H-1- > L+2 (23%)
		4.162	297.91	0.0737	H-3- > L (68%), H-2- > L+2 (7%)
		4.686	264.55	0.3282	H-2- > L+1 (71%), H-5- > L+6 (2%)
		4.775	259.66	0.0299	H- > L+7 (50%) H-8- > L (7%)
		4.7856	259.08	0.4718	H-1- > L+3 (55%), H- > L+8 (18%)
		4.971	249.39	0.0126	H-8- > L (71%), H- > L+7 (11%)
		5.0031	247.8	0.0188	H-5- > L (16%), H-4- > L+1 (17%)
		5.011	247.44	0.0241	H-4- > L+1 (12%), H-1- > L+1 (25%)
		5.138	241.29	0.0689	H-1- > L+2 (33%), H-1- > L+4 (24%)
	TD-BPBE	1.663	745.33	0.1074	H- > L (95%), H-1- > L+2 (2%)
		2.228	556.47	0.0376	H-2- > L (34%), H- > L+1 (66%)
		2.828	438.27	0.0310	H-3- > L (72%), H- > L+3 (12%)
		2.853	434.56	0.5534	H-2- > L (50%), H- > L+1 (23%)
		2.988	414.87	0.0295	H-1- > L+1 (82%), H-2- > L+2 (4%)
		3.149	393.72	0.0234	H-1- > L+2 (37%), H- > L+5 (46%)
		3.194	388.14	0.0302	H-5- > L (55%), H- > L+6 (40%)
		3.216	385.50	0.0310	H-1- > L+2 (45%), H- > L+5 (41%)
		3.3298	372.34	0.1470	H-3- > L+2 (17%), H-1- > L+3 (62%)
		3.366	368.27	0.0466	H-5- > L (14%), H-2- > L+2 (51%)
		3.4725	357.04	0.0440	H-7- > L (89%), H- > L+8 (5%)
		3.5339	350.84	0.1287	H-2- > L+1 (61%), H-3- > L+1 (5%)
		3.5527	348.99	0.0142	H-3- > L+1 (41%), H-2- > L+3 (48%)

> The possible transitions ($f > 0.01$) of these isomers are more numerous than that of the individual molecule, especially for the $C_{40}H_{10}F_6$ molecule using any functional group. This also proves that a strong donor-acceptor interaction leads to more abundant transitions.

This study shows that the maximum wavelength (λ_{max}) is strongly related to the lowest energy gap of the frontier molecular orbital (FMO). This study shows that the maximum wavelengths and oscillation strengths of the compounds evolve in a similar way for the TD-DFT methods. We also find from our study that the maximum wavelengths are inversely proportional to the excitation energies of each molecule for each of the time dependent methods. Thus, in our study, the maximum wavelengths all correspond to the minimum excitation energies. We know that the band gap (Eg) of a molecule decreases when it is doped with a more electronegative atom, it then becomes possible for an electron to make a transition from the ground state to the excited state, so it needs less excitation energy E and absorbs a longer wavelength than the undoped molecule. This proves that doped molecules ($C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$) will readily undergo absorption to an excited state compared to the undoped molecule. The transition energy E of the $C_{40}H_{16}$ molecule decreases from the $C_{40}F_{16}$ molecule to the $C_{40}H_{10}F_6$ molecule for the TD-DFT methods, and decreases from 1.965 eV ($C_{40}H_{10}F_6$ molecule) to 1.929 eV ($C_{40}F_{16}$ molecule) for the TD-B3LYP method. This is also observed for the TD-wB97XD and TD-BPBE methods. From these three time-dependent DFT methods, it can be seen that when all fluorine (F) atoms replaced by hydrogen (H) atoms, the maximum wavelength increases while the oscillation strengths decrease slightly. It is also found that the wavelengths increase when moving from the $C_{40}H_{16}$ molecule to the $C_{40}F_{16}$ molecule, and then decrease slightly for the $C_{40}H_{10}F_6$ molecule using TD-DFT methods with the cc-pVDZ basis set. It is observed that the wavelength is maximum on the $C_{40}F_{16}$ molecule and minimum on the $C_{40}H_{16}$ molecule, using TD-DFT methods.

We can conclude that since fluorine is a much more electronegative halogen than hydrogen, the number of electrons would have a significant effect on the wavelength of the molecules. This finding is inversely proportional to the oscillation strengths of these same compounds using TD-DFT methods. We also find that the maximum wavelengths are inversely proportional to the oscillation strengths. Thus, as the wavelengths increase, the oscillation forces decrease. The experimental absorption wavelength maxima of 609 nm, 582 nm, 540 nm, 502 nm, 470 nm, 380 nm and 364 nm of the circumanthracene molecule, in 1, 2, 4-tri-chlorobenzene obtained in the work of Richard et al. [43] Clar et al. [44] agree well with the values calculated theoretically for the compound $C_{40}H_{16}$ in the gas phase. Roberto et al. [19] carried out a study on the optical properties of circumanthracene and circumanthracene-F ($C_{40}F_{16}$) using the TD-DFT/B3LYP method with the 6-31+G* basis set. By comparing the excitation energies and oscillator strengths obtained for these two basis sets, we can see that both values vary slightly, which proves that the two basis sets (6-31+G* and cc-pVDZ) do not have a major effect on the optical properties. Thus, we find in this study that the absorption with maximum oscillator strength, when moving from the reference molecule to the fluorine (F)-substituted molecules, is due to the charge transfer from the hydrogen atoms to the

fluorine atoms in the $C_{40}H_{16}$ molecule; and that the calculated wavelengths of these compounds are in the ultraviolet (UV) and visible range. Fig. 3 shows the UV–Vis absorption spectra of the wavelengths of each molecule according to the methods used. In Fig. 3, it can be seen that the absorbance of the undoped molecule is higher compared to the doped molecules using the B3LYP (Fig. 3a) and BPBE (Fig. 3b) functionals. The maximum absorbances for the BPBE functional all match in the visible range. On the other hand, for the B3LYP (Fig. 3a), RHF (Fig. 3c), and wB97XD (Fig. 3d) functionals, the maximum absorbances are all in the ultraviolet (UV) range. We also note that doping significantly decreases the transmittances of the molecules. This peak shift observed with the TD-BPBE and TD-B3LYP methods is due to the electronic correlation effects taken into account by the B3LYP and BPBE functionals.

3.4. Thermodynamics properties

The values of some thermodynamic properties of the $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules, using the RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE methods at a temperature of 298.15K and the pressure of 1 atm are listed in Table 3. Among these thermodynamic properties, some standard thermodynamic functions (Gibbs free energy (G_m^0), enthalpy (H_m^0), entropy (S_m^0), and constant pressure heat capacity ($C_{p,m}^0$)) of these molecules have been calculated from vibrational analysis and statistical thermodynamics at the previous methods, for temperatures ranging from 100K to 900K. These thermodynamic properties can be presented in equation form and the correlation plots between the thermodynamic properties G_m^0 , H_m^0 , $C_{p,m}^0$, and S_m^0 and temperatures are shown in Fig. 4. It appears from this study that the Gibbs free energy (G_m^0) and enthalpy (H_m^0) decrease significantly from the reference molecule ($C_{40}H_{16}$) through the $C_{40}F_{16}$ molecule to the $C_{40}H_{10}F_6$ molecule for all methods used (B3LYP (Fig. 4a), wB97XD (Fig. 4b), BPBE (Fig. 4c), and RHF (Fig. 4d)) with temperatures ranging from 100K to 900K. It is found that for temperatures above 750K, the Gibbs free energy values are negative for the $C_{40}F_{16}$ molecule. It is also found that the heat capacity at constant pressure ($C_{p,m}^0$) and entropy (S_m^0) increase significantly when moving from the $C_{40}H_{16}$ molecule through the $C_{40}H_{10}F_6$ molecule for all methods used (B3LYP (Fig. 4a), wB97XD (Fig. 4b), BPBE (Fig. 4c), and RHF (Fig. 4d)) in this study. The maximum values of ($C_{p,m}^0$) and (S_m^0) are only obtained on the $C_{40}F_{16}$ molecule, and minimum on the $C_{40}H_{16}$ molecule. The values of G_m^0 and H_m^0 are maximum on the $C_{40}H_{16}$ molecule, and minimum on the $C_{40}F_{16}$ molecule. The values of G_m^0 and H_m^0 are maximum on the $C_{40}H_{16}$ molecule and minimum for the $C_{40}F_{16}$ molecule. Therefore, the carbon fluorine (C–F) covalent bonding of $C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$ compounds significantly decreases the standard thermodynamic properties (G_m^0 and H_m^0). On the other hand, this same carbon-fluorine (C–F) bond significantly increases the values of $C_{p,m}^0$ and S_m^0 . The quadratic correlation equations of the molecular structures modeled with the B3LYP, wB97XD, BPBE, and RHF computational levels are given in Table 4.

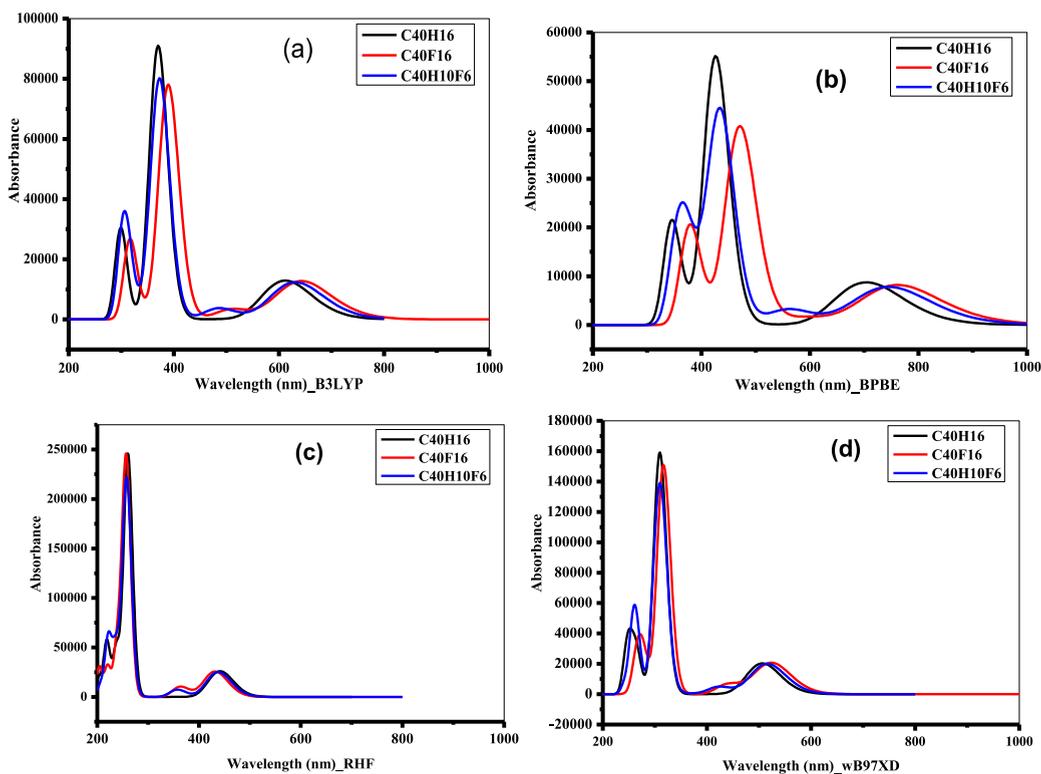


Fig. 3. UV–vis absorption spectra for the $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules obtained with TD-B3LYP (a), TD-BPBE (b), TD-RHF (c), and TD-wB97XD (d) methods by employing cc-pVDZ basis sets.

Table 3

Electronic energy (EE), Zero point vibration energy (ZPVE), Thermal energy (E_T), Thermal correction to Energy (U), Thermal correction to Enthalpy (H_{Th}), Thermal correction to Gibbs Free Energy (G_{Th}), Sum of electronic and zero-point Energies (E1), Sum of electronic and thermal Energies (E2), Sum of electronic and thermal Enthalpies (H), Sum of electronic and thermal Gibbs Free Energies (G), Heat capacity at constant pressure (C_p), Heat capacity at constant volume (C_v), Translational energy (E_{Trans}), Rotational energy (E_{Rot}), Vibrational energy (E_{Vib}) of the molecules $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ using RHF, B3LYP, wB97XD and BPBE methods by employing the cc-pVDZ basis set. All energies whose units are not mentioned are in Hartree.

Parameters	$C_{40}H_{16}$				$C_{40}F_{16}$				$C_{40}H_{10}F_6$			
	RHF	B3LYP	wB97 XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97 XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97 XD	BPBE
EE (10^1)	-152.437	-153.420	-153.368	-153.347	-310.594	-312.195	-312.025	-312.738	-211.749	-212.964	-212.897	-212.875
ZPVE (kcal/Mol)	284.635	267.225	270.311	260.617	198.985	184.976	187.662	179.652	253.227	236.942	240.173	230.751
E_T (kcal/mol)	297.602	281.178	284.209	275.110	221.029	208.548	211.090	203.991	269.454	254.382	257.463	248.804
U (10^{-3})	474.259	448.086	452.916	438.416	352.233	332.342	336.393	325.081	429.403	405.384	410.294	396.495
H_{Th} (10^{-3})	475.203	449.030	453.860	439.360	353.177	333.286	337.337	326.025	430.347	406.328	411.238	397.439
G_{Th} (10^{-3})	407.664	378.124	382.955	366.223	252.554	227.771	231.942	217.688	350.108	322.421	327.676	311.665
E1 (10^1)	-152.392	-153.776	-153.257	-153.055	-310.562	-312.166	-312.073	-312.045	-211.709	-212.926	-212.858	-212.835
E2 (10^1)	-152.390	-153.375	-153.323	-153.332	-310.558	-312.162	-312.068	-312.041	-211.706	-212.923	-212.856	-212.833
H (10^1)	-152.390	-153.375	-153.323	-153.303	-310.558	-312.162	-312.068	-312.041	-211.706	-212.923	-212.856	-212.833
G	-152.397	-153.382	-153.330	-153.310	-310.568	-312.172	-312.079	-312.052	-211.715	-212.932	-212.864	-212.842
C_p (Cal/mol/ $^{\circ}$ K)	97.374	104.602	103.801	108.182	143.671	151.872	150.873	155.805	113.97	121.76	120.60	125.56
C_v (Cal/mol/ $^{\circ}$ K)	95.372	102.611	101.813	106.197	141.681	149.881	148.883	153.817	112.038	119.837	118.675	123.631
S(Cal/mol/ $^{\circ}$ K)	142.149	149.234	149.234	153.929	211.778	222.076	221.823	228.013	168.877	176.597	175.871	180.527
Rotational constant	0.186	0.185	0.185	0.183	0.0712	0.0701	0.0705	0.069	0.096	0.095	0.095	0.094
kcal/mol	0.078	0.077	0.077	0.076	0.036	0.035	0.036	0.035	0.067	0.066	0.066	0.065
	0.055	0.054	0.055	0.054	0.024	0.024	0.024	0.023	0.0395	0.039	0.039	0.0386
E_{Trans}	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889
E_{Rot}	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889	0.889
E_{Vib}	295.824	279.401	282.432	273.333	219.252	206.770	209.312	202.214	267.677	252.605	255.686	247.027

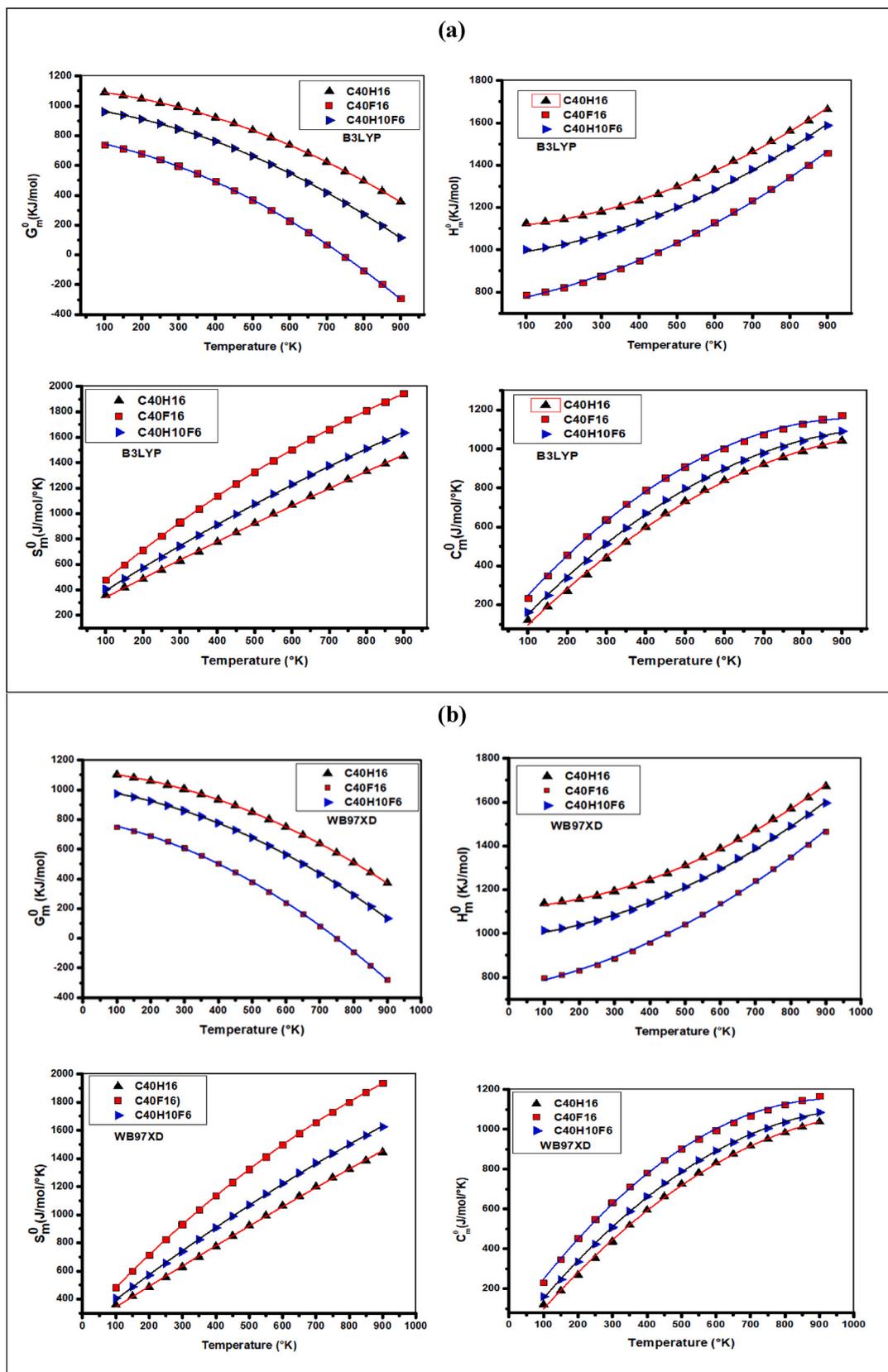


Fig. 4. Correlation graphs of thermodynamic properties (entropy, enthalpy, Gibbs energy, and heat capacity) at different temperature and constant pressure of the molecules C₄₀H₁₆, C₄₀F₁₆, and C₄₀H₁₀F₆ according to different methods: (a) B3LYP, (b) wB97XD, (c) BPBE, (d) RHF.

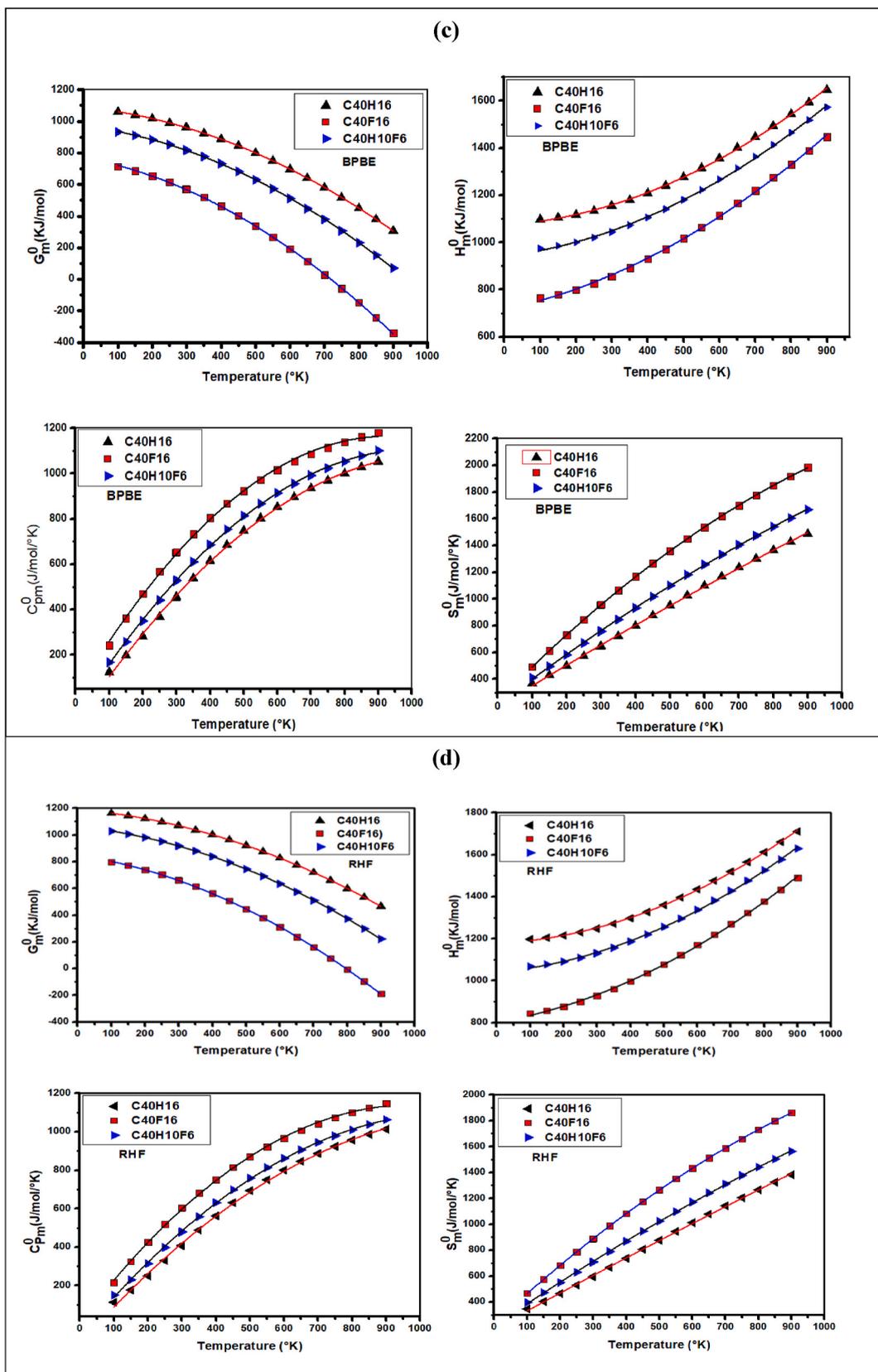


Fig. 4. (continued).

Table 4
Quadratic correlation equations of the molecular structure at different temperature.

Molecules	Methods	Thermodynamic properties
C ₄₀ H ₁₆	RHF	$G_m^0 = -67.157 \times 10^{-5}T^2 - 20.053 \times 10^{-2}T + 1189.615 (R^2 = 0.99999)$
		$H_m^0 = 58.963 \times 10^{-5}T^2 + 6.787 \times 10^{-2}T + 1178.750 (R^2 = 0.99946)$
		$C_{p,m}^0 = -83.285 \times 10^{-5}T^2 + 199.412 \times 10^{-2}T - 102.933 (R^2 = 0.99888)$
		$S_m^0 = -7.331 \times 10^{-5}T^2 + 139.953 \times 10^{-2}T + 192.606 (R^2 = 0.99946)$
	B3LYP	$G_m^0 = -70.941 \times 10^{-5}T^2 - 20.839 \times 10^{-2}T + 1117.514 (R^2 = 0.99999)$
		$H_m^0 = 59.835 \times 10^{-5}T^2 + 9.271 \times 10^{-2}T + 1102.511 (R^2 = 0.99936)$
		$C_{p,m}^0 = -96.157 \times 10^{-5}T^2 + 21.438 \times 10^{-1}T - 107.385 (R^2 = 0.99907)$
		$S_m^0 = -12.617 \times 10^{-5}T^2 + 152.694 \times 10^{-2}T + 189.699 (R^2 = 0.99945)$
	wB97XD	$G_m^0 = -70.403 \times 10^{-5}T^2 - 21.138 \times 10^{-2}T + 1130.603 (R^2 = 0.99999)$
		$H_m^0 = 59.475 \times 10^{-5}T^2 + 9.126 \times 10^{-2}T + 1121.824 (R^2 = 0.99938)$
		$C_{p,m}^0 = -93.942 \times 10^{-5}T^2 + 211.443 \times 10^{-2}T - 104.051 (R^2 = 0.99910)$
		$S_m^0 = -33.496 \times 10^{-5}T^2 + 187.912 \times 10^{-2}T + 211.048 (R^2 = 0.99984)$
BPBE	$G_m^0 = -72.617 \times 10^{-5}T^2 - 21.827 \times 10^{-2}T + 1090.548 (R^2 = 0.99999)$	
	$H_m^0 = 59.848 \times 10^{-5}T^2 + 10.695 \times 10^{-2}T + 1073.130 (R^2 = 0.99932)$	
	$C_{p,m}^0 = -1.023 \times 10^{-3}T^2 + 220.025 \times 10^{-2}T - 105.884 (R^2 = 0.99921)$	
	$S_m^0 = -15.991 \times 10^{-5}T^2 + 159.415 \times 10^{-2}T + 192.342 (R^2 = 0.99947)$	
C ₄₀ F ₁₆	RHF	$G_m^0 = -87.426 \times 10^{-5}T^2 - 36.823 \times 10^{-2}T + 847.927 (R^2 = 0.99993)$
		$H_m^0 = 55.954 \times 10^{-5}T^2 + 26.939 \times 10^{-2}T + 802.257 (R^2 = 0.99943)$
		$C_{p,m}^0 = -1.192 \times 10^{-3}T^2 + 232.014 \times 10^{-2}T + 8.044 (R^2 = 0.99939)$
		$S_m^0 = -63.283 \times 10^{-5}T^2 + 237.948 \times 10^{-2}T + 233.0198 (R^2 = 1)$
	B3LYP	$G_m^0 = -91.368 \times 10^{-5}T^2 - 38.771 \times 10^{-2}T + 791.759 (R^2 = 0.99991)$
		$H_m^0 = 55.880 \times 10^{-5}T^2 + 30.411 \times 10^{-2}T + 740.179 (R^2 = 0.99939)$
		$C_{p,m}^0 = -1.281 \times 10^{-3}T^2 + 24.181 \times 10^{-1}T + 20.523 (R^2 = 0.99991)$
		$S_m^0 = -72.364 \times 10^{-5}T^2 + 255.078 \times 10^{-2}T + 232.307 (R^2 = 0.99983)$
	wB97XD	$G_m^0 = -90.734 \times 10^{-5}T^2 - 39.032 \times 10^{-2}T + 802.953 (R^2 = 0.99991)$
		$H_m^0 = 55.625 \times 10^{-5}T^2 + 30.091 \times 10^{-2}T + 751.913 (R^2 = 0.99994)$
		$C_{p,m}^0 = -1.27 \times 10^{-3}T^2 + 239.511 \times 10^{-2}T + 21.102 (R^2 = 0.99905)$
		$S_m^0 = -71.669 \times 10^{-5}T^2 + 253.135 \times 10^{-2}T + 236.352 (R^2 = 0.99999)$
BPBE	$G_m^0 = -93.095 \times 10^{-5}T^2 - 40.216 \times 10^{-2}T + 770.921 (R^2 = 0.99991)$	
	$H_m^0 = 55.525 \times 10^{-5}T^2 + 32.207 \times 10^{-2}T + 716.253 (R^2 = 0.99937)$	
	$C_{p,m}^0 = -1.332 \times 10^{-3}T^2 + 245.498 \times 10^{-2}T + 28.387 (R^2 = 0.99882)$	
	$S_m^0 = -77.156 \times 10^{-5}T^2 + 263.421 \times 10^{-2}T + 235.999 (R^2 = 0.99999)$	
C ₄₀ H ₁₀ F ₆	RHF	$G_m^0 = -74.546 \times 10^{-5}T^2 - 26.735 \times 10^{-2}T + 1064.111 (R^2 = 0.99998)$
		$H_m^0 = 58.035 \times 10^{-5}T^2 + 13.987 \times 10^{-2}T + 1040.812 (R^2 = 0.99945)$
		$C_{p,m}^0 = -96.267 \times 10^{-5}T^2 + 211.565 \times 10^{-2}T - 63.612 (R^2 = 0.99968)$
		$S_m^0 = -27.295 \times 10^{-5}T^2 + 175.292 \times 10^{-2}T + 214.017 (R^2 = 0.99982)$
	B3LYP	$G_m^0 = -78.446 \times 10^{-5}T^2 - 27.701 \times 10^{-2}T + 997.463 (R^2 = 0.99997)$
		$H_m^0 = 58.525 \times 10^{-5}T^2 + 16.925 \times 10^{-2}T + 969.158 (R^2 = 0.99937)$
		$C_{p,m}^0 = -1.081 \times 10^{-3}T^2 + 22.497 \times 10^{-1}T - 61.873 (R^2 = 0.99972)$
		$S_m^0 = -34.172 \times 10^{-5}T^2 + 189.924 \times 10^{-2}T + 208.821 (R^2 = 0.99999)$
	wB97XD	$G_m^0 = -77.773 \times 10^{-5}T^2 - 27.770 \times 10^{-2}T + 1010.884 (R^2 = 0.99997)$
		$H_m^0 = 58.252 \times 10^{-5}T^2 + 16.573 \times 10^{-2}T + 983.227 (R^2 = 0.99939)$
		$C_{p,m}^0 = -1.061 \times 10^{-3}T^2 + 222.098 \times 10^{-2}T - 60.337 (R^2 = 0.99974)$
		$S_m^0 = -12.504 \times 10^{-5}T^2 + 151.629 \times 10^{-2}T + 192.525 (R^2 = 0.99947)$
BPBE	$G_m^0 = -80.189 \times 10^{-5}T^2 - 28.308 \times 10^{-2}T + 972.388 (R^2 = 0.99996)$	
	$H_m^0 = 58.407 \times 10^{-5}T^2 + 18.512 \times 10^{-2}T + 941.447 (R^2 = 0.99934)$	
	$C_{p,m}^0 = -1.143 \times 10^{-3}T^2 + 230.232 \times 10^{-2}T - 58.534 (R^2 = 0.99972)$	
	$S_m^0 = -38.074 \times 10^{-5}T^2 + 197.302 \times 10^{-2}T + 206.614 (R^2 = 0.99985)$	

From this thermodynamic property table, it can be seen that the values of ZPVE, EE, E_T, U, H_{Th}, G_{Th}, E1, E2, H, G decrease when the virgin C₄₀H₁₆ molecule is doped with any functional. This decrease varies in the following order, C₄₀F₁₆ < C₄₀H₁₀F₆ < C₄₀H₁₆. The values of G and H being all negative, confirm that our molecules are thermodynamically stable. The lowest values of G and H are respectively -312.172 Hartree and -312.162 Hartree and are given by the C₄₀F₁₆ molecule, with the wB97XD method and the highest values are respectively -153.330 Hartree and -153.323 Hartree and are given by the undoped C₄₀H₁₆ molecule. These results show that the C₄₀F₁₆ molecule is more stable than the others and that the B3LYP method could be better used to study the thermodynamic properties of our compounds. It can also be seen from this table that, the values of C_p, C_v and S increase considerably when the pristine molecule is spiked using the methods employed in this paper. This increase varies in the following order, C₄₀H₁₆ < C₄₀H₁₀F₆ < C₄₀F₁₆. The highest values of, C_p, C_v and S are given by the C₄₀F₁₆ molecule, with the BPBE method and then B3LYP. Similarly, the lowest values of C_p, C_v and S are given by the undoped C₄₀H₁₆ molecule, with the RHF method and then wB97XD. It can be concluded that these high values of C_p, C_v and S also confirm that the C₄₀F₁₆ molecule is the most stable among our molecules.

Table 5

The electric dipole moment (μ), average polarizability (α), anisotropy ($\Delta\alpha$), first hyperpolarizability (β_{mol}), second hyperpolarizability (γ), Molar refractivity (MR), Volume (V), average Electric field (E), Polarization density (P), Electric susceptibility (χ_e), relative dielectric constant (ϵ_r), dielectric constant (ϵ), refractive index (n), magnitude of the displacement vector (D), phase velocity (V_{PH}), and magnetic field (B) of the molecules $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$ using RHF, B3LYP, wB97XD and BPBE methods by employing the cc-pVDZ basis set.

Parameters	$C_{40}H_{16}$				$C_{40}F_{16}$				$C_{40}H_{10}F_6$			
	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE
μ (C.m) $\times 10^{-33}$	40.325	271.29	95.253	119.841	151.662	847.3712	847.3643	288.512	22652.134	16156.784	18733.526	13884.194
α (esu) $\times 10^{-24}$	72.035	81.415	76.872	84.938	71.085	83.887	78.719	89.081	71.117	81.569	76.847	85.618
$\Delta\alpha$ (esu) $\times 10^{-24}$	85.123	101.013	93.084	106.741	83.322	103.891	94.965	112.051	83.841	100.525	92.434	106.612
β_{mol} (esu) $\times 10^{-33}$	32.824	122.872	112.849	142.948	1936.812	2147.321	1909.734	2686.72	3293.432	5323.143	4751.536	6621.945
γ (esu) $\times 10^{-37}$	-40.012	-40.693	-39.745	-40.491	-81.387	-79.012	-78.324	-77.965	-50.977	-50.984	-50.113	-50.661
MR $\times 10^{-15}$	20.211	22.843	21.568	23.831	19.944	23.536	22.086	24.994	19.954	22.886	21.561	24.022
V (m^3) $\times 10^{-30}$	220.351	242.971	229.221	245.312	246.491	262.142	222.551	260.921	233.743	237.182	258.472	214.921
E (Vm^{-1}) $\times 10^6$	11.138	29.513	12.682	50.172	21.918	39.079	32.911	59.675	145.754	219.109	178.051	286.294
P ($C.m^{-2}$) $\times 10^{-5}$	18.301	46.602	41.563	48.856	1 6.153	38.325	11.058	32.076	681.345	969.132	645.984	724.723
χ_e	4.108	4.210	4.214	4.351	3.624	4.021	4.445	4.289	3.823	4.321	3.736	5.005
ϵ_r	5.108	5.210	5.214	5.351	4.624	5.021	5.445	5.289	4.823	5.321	4.736	6.005
$\epsilon \times 10^{-11}$	4.522	4.613	4.617	4.738	4.094	4.445	4.821	4.684	4.270	4.712	4.193	5.317
n	2.261	2.282	2.283	2.313	2.150	2.241	2.333	2.301	2.196	2.307	2.176	2.451
D ($C.m^{-2}$) $\times 10^{-5}$	50.752	136.703	58.425	238.029	89.732	173.706	158.635	279.517	622.369	1032.441	746.567	1522.225
V_{PH} (ms^{-1}) $\times 10^6$	132.742	131.428	131.384	129.694	139.518	133.885	128.570	130.436	136.604	130.050	137.857	122.418
B ($Vm^{-2}s$)	0.0379	2.279	0.0847	0.0978	0.013	0.678	0.752	0.022	2.096	1.3691	1.589	1.191

Table 6Electronic properties for the $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules using RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE methods by employing the cc-pVDZ basis set. All data are given in eV.

Parameters	$C_{40}H_{16}$				$C_{40}F_{16}$				$C_{40}H_{10}F_6$			
	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE
E_{LUMO}	0.315	-2.643	-1.295	-3.125	-0.924	-3.601	-2.271	-3.896	-0.110	-3.012	-1.655	-3.436
E_{HOMO}	-4.891	-4.778	-5.255	-4.394	-6.202	-5.621	-6.094	-5.041	-5.352	-5.093	-5.561	-4.636
E_{gap}	5.207	2.135	3.959	1.269	5.277	2.020	3.822	1.144	5.242	2.081	3.906	1.199
IE_A	4.378	5.847	6.001	5.838	5.804	6.649	6.806	635	4.973	6.143	6.299	6.057
IE_V	4.671	5.884	6.079	5.860	5.181	6.730	6.943	6.494	5.281	6.206	6.409	6.097
EA_A	0.036	1.583	1.555	1.692	2.477	2.569	2.554	2.495	1.562	1.961	1.931	2.004
EA_V	0.701	1.536	1.463	1.663	2.071	2.488	2.426	2.433	1.241	1.899	1.829	1.963
Q_{gap}^1	3.970	4.347	4.616	4.197	3.111	4.242	4.517	4.061	4.040	4.306	4.579	4.134
E_{gap}^{KS}	3.393	4.264	4.445	4.146	3.327	4.079	4.251	3.940	3.410	4.182	4.368	4.053
E_{opt}	2.810	2.027	2.449	1.762	2.873	1.929	2.367	1.628	2.835	1.965	2.405	1.664
E_{bind}	1.160	2.320	2.167	2.435	0.238	2.313	2.150	2.433	1.205	2.341	2.174	2.701

Table 7

Global chemical reactivity descriptor: ionization potential (IP), electron affinity (EA), electronegativity (χ), chemical potential (μ), chemical hardness (η), chemical softness (σ), electrophilicity index (ω), nucleophilicity index (ν), maximum charge transfert (ΔN_{max}), nucleofuge (ΔE_n), and electrofuge (ΔE_e) of the molecules $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$ using RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE methods by employing the cc-pVDZ basis set.

Parameters	$C_{40}H_{16}$				$C_{40}F_{16}$				$C_{40}H_{10}F_6$			
	RHF	B3LYP	w97XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE	RHF	B3LYP	wB97XD	BPBE
IP (ev)	5.891	4.778	5.255	4.394	7.202	5.621	6.094	5.041	6.352	5.093	5.561	4.635
EA (ev)	-0.315	2.643	1.295	3.125	0.924	3.601	2.271	3.896	0.110	3.012	1.655	3.436
χ (ev)	2.788	3.710	3.775	3.759	4.063	4.611	4.682	4.468	3.231	4.052	4.108	4.036
μ (ev)	-2.788	-3.710	-3.775	-3.759	-4.063	-4.611	-4.682	-4.468	-3.231	-4.052	-4.108	-4.036
η (ev)	3.103	1.068	2.479	0.634	3.138	1.012	2.411	0.572	3.121	1.040	2.453	0.599
σ (ev) ⁻¹	0.322	0.937	0.403	1.576	0.319	0.989	0.415	1.747	0.320	0.961	0.408	1.667
ω (ev)	1.253	6.447	2.874	11.140	2.629	10.522	4.547	17.442	1.672	7.892	3.440	13.580
ν (ev) ⁻¹	0.798	0.155	0.348	0.789	0.380	0.095	0.220	0.573	0.598	0.127	0.291	0.674
ΔN_{max}	0.898	3.475	1.522	5.926	1.294	4.564	1.942	7.807	1.035	3.895	1.675	6.729
ΔE_n (ev)	0.016	3.271	0.3384	7.697	0.136	6.417	1.069	13.260	0.002	4.359	0.558	9.844
ΔE_e (ev)	5.592	10.692	7.889	15.217	8.262	15.638	10.435	22.197	6.464	12.465	8.775	17.916

Thus, the values of the standard thermodynamic properties of these modeled molecular structures can be predicted at any other temperature on the basis of these equations. It can be seen from these curves that the constant pressure heat capacity ($C_{p,m}^0$), entropy (S_m^0), and enthalpy (H_m^0) increase significantly for all modeled compounds, while the Gibbs free energy (G_m^0) decreases significantly. Furthermore, the Gibbs energy G increase, while the enthalpy H decrease, for temperatures ranging from 100K to 900K when going from the $C_{40}H_{16}$ molecule to the $C_{40}H_{10}F_6$ molecule, and finally, to the $C_{40}F_{16}$ molecule. The G and H values of the studied compounds are all negative for all considered temperatures. Therefore, we can say that the synthesis reactions of these compounds are spontaneous and thermodynamically favorable for all temperatures.

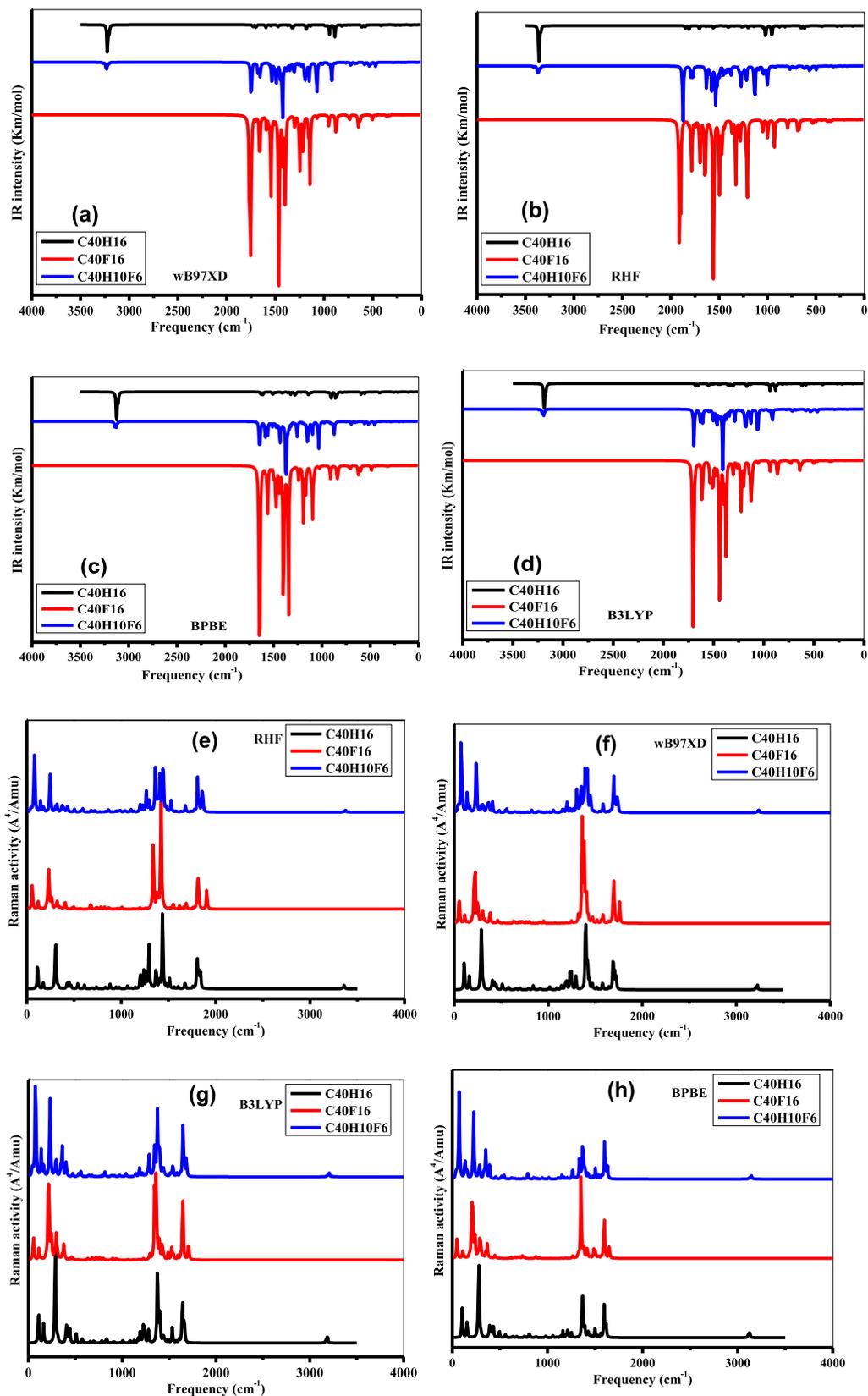
3.5. Optoelectronic and nonlinear optical properties (NLO)

Understanding the properties of non-linear optics (NLO) is very important for the design of new materials for optical signal processing, communication technologies, electro-optical modulation in data storage. Polarizability provides information about the distribution of electrons in the molecule and plays a fundamental role in determining the structural and thermodynamic properties of a molecular system. First hyperpolarizability (β_{mol} , non-linear response), second hyperpolarizability (γ , non-linear response), polarizability (α , linear response), and dipole moment (μ) are important parameters for evaluating the non-linear optical response of molecular materials [45–47]. The phenomenon of nonlinear optics has great potential in the field of optical telecommunications and optical information storage. The theoretical determination of first hyperpolarizability and dipole moment are very useful in understanding the relationship between molecular structure and nonlinear optical properties [48]. The space group for the undoped molecule is D_{2h} , while for the doped molecules are C_{2v} . Table 5 shows the linear optical, nonlinear optical and optoelectronic properties calculated. From Table 5 it can be seen that the linear polarizability (α) and anisotropy ($\Delta\alpha$) increase with the number of carbon-fluorine (C–F) bonds in $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules using the DFT/cc-pVDZ methods, but decrease when we use the RHF/cc-pVDZ method. It also appears that the polarizability (α) and anisotropy ($\Delta\alpha$) of these molecules increase for the DFT methods in the order $C_{40}F_{16} > C_{40}H_{10}F_6 > C_{40}H_{16}$, and decrease for the RHF method in the order: $C_{40}F_{16} < C_{40}H_{10}F_6 < C_{40}H_{16}$. In general, a large linear polarization requires obtaining a large nonlinear hyperpolarizability [49,50]. Similarly, a smaller HOMO-LUMO energy gap (E_{gap}) leads to a higher NLO response. Thus, decreasing the gap energy (E_{gap}) of doped molecules leads to an increase in their electrical conductivity, which helps to understand why these materials are proposed as very good semiconductors. Organic molecules with high nonlinear optical properties are at the forefront of current research due to their use as optical modulation and memory materials for emerging technologies. The large values of the first hyperpolarizability and linear polarizability of the studied compounds are obtained on the BPBE and B3LYP methods. The second hyperpolarizability (γ) for all studied molecules is maximal on the B3LYP/cc-pVDZ method and then on the BPBE/cc-pVDZ method. For a given molecular system, when the values of the first hyperpolarizability (β_{mol}) and dipole moment (μ) are higher than those of urea ($\mu = 3.8851D$ and $\beta_{mol} = 372.8 \times 10^{-33}$ esu), the said molecule has very good nonlinear optical properties [48,51–53]. The calculated values of β_{mol} and μ , for the molecules $C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$, are much higher than those of urea, regardless of the method used. The difference is estimated to be 783.43%, 1327.88%, 1177.29% and 1677.27% for the first hyperpolarizability and 74.93%, 24.77%, 44.67% and 7.22% for the dipole moment using RHF, B3LYP, wB97XD and BPBE functionals respectively for the $C_{40}H_{10}F_6$ molecule. The same difference is estimated to be 419.53%, 475.99%, 412.26% and 231.39% for the first hyperpolarizability using RHF, B3LYP, wB97XD and BPBE functionals for the $C_{40}F_{16}$ molecule respectively. This result suggests that the studied systems with high hyperpolarizability open up another field of application of doped molecules ($C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$) in nonlinear optics, especially in telecommunications, information storage, optical communication and signal processing.

We observed that the trends in the gap energy (E_{gap}) evolve in opposite directions with respect to the NLO properties of these molecules. This means that, for a small electronic gap, large values of the first hyperpolarizability (β_{mol}) and second hyperpolarizability (γ) are obtained. This shows that doping further decreases the gap energy (E_{gap}), but on the other hand, it increases the NLO properties. Thus, we can conclude that the increase of the NLO properties leads to the increase of the reactivity of the studied molecules. In Table 5, we see that the values of the average electric field (E) and the magnetic displacement (D) evolve as a function of the methods for all the molecules studied in the following order: RHF < wB97XD < B3LYP < BPBE. The average electric field E and the magnetic displacement D are larger for the BPBE/cc-pVDZ method and smaller for the RHF/cc-pVDZ method. From this study, it can be seen that as E and D increase, the HOMO-LUMO energy gap decreases; this facilitates the transport of charge (electrons) from the HOMO orbital to the LUMO orbital and consequently, improves the NLO properties of the materials.

3.6. Electronic properties

The energy gap and electrical conductivity are important parameters in the study of electronic properties of organic materials. The energy gap is also a key parameter that provides information about the reactivity and stability of molecules or a molecular system. Molecules with a very large E_{gap} are hard and have a very good chemical stability, while molecules with a low energy gap are chemically more polarizable, more reactive, and flexible have low chemical stability [54]. Table 6 summarized the values of the electronic properties of $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules obtained using the RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE functionals. These calculations are evaluated using the cc-pVDZ basis. These values of electronic properties of circumanthracene molecule are obtained from the mathematical equation found in literature [16,55,56]. The results show that the gap energy decreases when doped with fluorine atoms for each functional (B3LYP, BPBE, and wB97XD) used and remains below 4 eV. This leads to the conclusion that the studied molecules are soft, polarizable, more reactive and have low chemical stability. We also noticed that the $C_{40}F_{16}$ molecule has



(caption on next page)

Fig. 5. Raman Spectrum (a to d) and IR Spectrum (e to h) for the $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules obtained with B3LYP, BPBE, wB97XD, and RHF by employing cc-pVDZ basis set.

a smaller energy gap than the other molecules studied. This molecule is therefore more reactive than the others. It also appears from this study that for all the molecules studied, the energy gap is smaller when the BPBE functional is used followed by that obtained when the B3LYP functional is used and then that of wB97XD functional. Thus, we can say that regardless of the molecule studied, the energy gap decrease is in the following order, RHF < wB97XD < B3LYP < BPBE. The gap energy (E_{gap}) of $C_{40}H_{16}$ and $C_{40}F_{16}$ molecules have been calculated by Roberto et al. [19], Paola et al. [57] using the B3LYP/6-31+G* method. They reported in their different studies that the energy gap is 2.14 eV and 2.03 eV respectively for $C_{40}H_{16}$ and $C_{40}F_{16}$ molecules. These values were found to be almost identical to those in this study with the B3LYP/cc-pVDZ method. The difference is between 0.005 and 0.01 eV, this shows that the basis set used has little impact on the energy gap. These small values of the calculated energy gaps suggest that our modeled systems have high electrical conductivity. These results further suggest that our modeled materials are very good semiconductors and can be used in the design of organic solar cells, OLEDs, and many other electronic devices. The calculated values of the adiabatic ionization energy (IE_A), vertical ionization energy (IE_V), adiabatic electron affinity (EA_A), vertical electron affinity (EA_V), quasiparticle corrected energy band gap (Q_{gap}^1), transition excitation energy (E_{opt}), and exciton binding energy (E_{bind}) of the $C_{40}H_{16}$ molecule using the B3LYP/6-31+G* method are respectively; 5.90, 5.94, 1.68, 1.63, 4.31, 2.03 and 2.28 eV [19,57] while those obtained in this study for the same molecule using the B3LYP/cc-pVDZ method are 5.847, 5.884, 1.583, 1.536, 4.347, 2.027 and 2.320 eV respectively. The calculated values of the adiabatic ionization energy (IE_A), vertical ionization energy (IE_V), adiabatic electron affinity (EA_A), vertical electron affinity (EA_V), quasiparticle corrected energy band gap (Q_{gap}^1), transition excitation energy (E_{opt}) and exciton binding energy (E_{bind}) of the $C_{40}F_{16}$ molecule, using the B3LYP/6-31+G* method, are respectively: 6.98, 7.06, 2.85, 2.93, 4.21, 1.94 and 2.27 eV [19] while those obtained in this study for the same molecule, using the B3LYP/cc-pVDZ method, are respectively: 6.649, 6.730, 2.569, 2.448, 4.079, 1.929, and 2.313 eV. Comparing the results obtained by the two methods, we observe a difference of the order of 0.053, 0.056, 0.097, 0.094, 0.037, 0.003, and 0.04 eV respectively for IE_A , IE_V , EA_A , EA_V , Q_{gap}^1 , E_{opt} and E_{bind} . It can be seen from this study that our theoretical results are in good agreement with those obtained in the literature [19,57] using the B3LYP method. Thus, regardless of the base and functional used, the electronic properties vary slightly. In Table 6, we see that the large values of adiabatic ionization energy (IE_A), vertical ionization energy (IE_V), adiabatic electron affinity (EA_A), vertical electron affinity (EA_V), quasiparticle corrected energy band gap (Q_{gap}^1), transition excitation energy (E_{opt}), and exciton binding energy (E_{bind}) are obtained for the $C_{40}F_{16}$ molecule for all methods. This shows that an increase in IE_A , IE_V , EA_A , EA_V , Q_{gap}^1 , E_{opt} , E_{bind} and a decrease in gap energy occur as the number of fluorine atoms used in doping increases. The substitution of halogen atoms (F, Cl) in polyaromatic hydrocarbons (PAHs) can be interpreted in terms of modification of chemical bonds and electron distribution in the molecule. In fact, when C–H bonds are replaced with C–F bonds, one can expect a more polarizable, more reactive, and less stable molecule than the undoped molecule, which correlates with the reduction of the HOMO-LUMO gap that occurs in some halogen-substituted aromatic compounds.

3.7. Global chemical reactivity descriptors

Global reactivity descriptor parameters of $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules are evaluated using RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE with the cc-pVDZ basis set. The results of these parameters are given in Table 7 and allow us to determine the stability and reactivity of the studied molecular systems. The mathematical equations that allowed the calculation of these parameters are given in the literature [55,58]. From these results, it can be seen that regardless of the functional used that the nucleophilicity decreases from the $C_{40}H_{16}$ molecule to the $C_{40}F_{16}$ molecule; indicating that the $C_{40}H_{16}$ molecule is more nucleophilic compared to the other molecules. Therefore, $C_{40}H_{16}$ is the most reactive compound, followed by $C_{40}H_{10}F_6$ and $C_{40}F_{16}$ is the least reactive compound. The reactivity of a molecule increases as the chemical potential (μ) decreases. Table 7 shows that the reactivity of the molecules increases as we move from the uncorrelated to the correlated level in the following order: RHF < B3LYP < BPBE < wB97XD. It is observed that the $C_{40}F_{16}$ molecule is more reactive than the $C_{40}H_{10}F_6$ and $C_{40}H_{16}$ molecules because it has the lowest chemical potential values. This is because $C_{40}F_{16}$ has more C–F chemical bonds than $C_{40}H_{10}F_6$. Chemical hardness is a parameter that characterizes the chemical stability of a molecule. A system with high chemical hardness is considered very stable. Thus, molecules with low chemical hardness are more reactive, polarizable, and less stable. The hardness is also a way to measure the stability of a chemical system in terms of its deformation. Thus, based on the B3LYP/cc-pVDZ, BPBE/cc-pVDZ, and wB97XD/cc-pVDZ functional, it is observed that the $C_{40}H_{16}$ molecule is more stable because it has the greatest chemical hardness, while the $C_{40}F_{16}$ and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules are more reactive and less stable, and tend to change under the effect of an external deformation. In terms of softness (σ), it follows the opposite trend of chemical hardness. The $C_{40}F_{16}$ molecule is the softest material using DFT methods, with softness values of 0.989, 0.415, and 1.747 eV for the B3LYP, wB97XD, and BPBE, functionals respectively. The undoped $C_{40}H_{16}$ molecule is the least soft as the softness values are 0.937, 0.403, and 1.576 eV, respectively, for B3LYP, wB97XD and BPBE functionals. Regarding the electronegativity, we found that the $C_{40}F_{16}$ molecule has the largest values of electronegativity regardless of the method used. Therefore, this molecule is a good electron acceptor. The maximum charge transfer (ΔN_{max}) of a molecular system represents its maximum ability to acquire additional charge around in its environment. The maximum charge transfer (ΔN_{max}) of the molecules increases in the following order: RHF < wB97XD < B3LYP < BPBE. After doping with fluorine, which is a nucleophile, it is observed that the new systems show very good ability to acquire additional electronic charge, making them very reactive. The large values of the maximum charge transfer are obtained with the $C_{40}F_{16}$ molecule and then followed by $C_{40}H_{10}F_6$.

3.8. Vibrational analysis

Vibrational frequency analysis of a molecular system is a widely used method in materials science and organic chemistry to identify different functional groups in organic compounds. This method provides information on the molecular stability as well as on the motion of an atom or a group of atoms in a given system and for a specific frequency. The circumanthracene molecule is composed of 56 atoms, so it has 162 normal vibrational modes according to the nonlinear vibrational degree of freedom (3N-6) [59] for a nonlinear molecule, it belongs to the C_{2v} point group. The 162 modes of vibration consist of 55 stretching modes, 54 bending modes, and 53 twisting modes. The 162 fundamental vibrational modes of the molecule can be divided into 109 in-plane vibrations of the A' species and 53 out-of-plane vibrations of the A'' species; thus, in terms of the irreducible representation, the vibrations are $\mathcal{T}_{vib} = 109A' + 53A''$. In general, the calculated theoretical harmonic wavenumbers are higher than the corresponding experimental values, due to deficiencies in the chosen basis sets and electronic correlation effects. In addition, the calculated wavenumbers are adjusted to be identical to those observed experimentally by applying a uniform scaling factor [60]. The harmonic vibrational frequencies (unscaled and scaled) calculated from RHF, B3LYP, wB97XD, and BPBE functionals, their probable assignments and their potential energy distributions (PEDs) with some experimental frequencies observed in the $C_{40}H_{16}$ identical aromatic compounds are presented in Table S4 (supplementary material). The vibrational analyses interpreted with the PED method are analyzed using the B3LYP/cc-pVDZ method.

Aromatic compounds generally exhibit very low wavenumbers in the [3100-3000] cm^{-1} region, this is due to the aromatic C-H stretching vibration [61–64]. These bands are rarely very useful because they overlap with each other, allowing for higher absorption in this region. In this study, the calculated symmetric and antisymmetric scaled vibrations attributed to C-H stretching are in the ranges 3080, 3078, 3063, 3061, 3059, 3057, and 3058 cm^{-1} with the PED contributions of 100%, 88%, 79%, 73%, 74%, 70%, and 85%, respectively. The in-plane and out-of-plane C-H bending modes of the benzene ring are in the [1500-1000] cm^{-1} and [1000-700] cm^{-1} ranges, respectively [62,65]. In the case of $C_{40}H_{16}$ molecule, the peaks 1454, 1415, 1333, 1258, 1267, 1223, 1212, 1182, 1155, 1142, and 1039 cm^{-1} are attributed to in-plane C-H bending vibrations. The calculated wave numbers of the molecule at 989, 986, 964, and 971 cm^{-1} are attributed to out-of-plane stretching vibrations. These vibrations show good agreement with the values of aromatic compounds found experimentally in literature [64].

The C-C stretching vibrations of the benzene ring occur in the region [1625-1430] cm^{-1} [62,66]. In the present work, the C-C stretching vibrations are assigned to 1540, 1493, 1452, 1398 and 1370 cm^{-1} . These theoretically calculated values are in good agreement with the experimental values [67,68] with contributions of 16%, 28%, 14%, and 17%, respectively. Moreover, some values found experimentally at 1527, 1493, 1463, 1430, 1415 cm^{-1} in FT-IR and at 1562, 1497, 1462, 1459 and 1390 cm^{-1} in FT-Raman are close to the theoretical values of our compound. The C-C-C planar wave number of an aromatic compound is reported in the literature in the range [999-665] cm^{-1} [62,69]. For the $C_{40}H_{16}$ molecule, the C-C-C planar ring vibrations are predicted at 986, 967, 815, 777, 573 cm^{-1} for the B3LYP/cc-pVDZ level. However, these vibrations are observed experimentally at 949, 826 and 594 cm^{-1} in FT-IR and 859, 870 cm^{-1} in FT-Raman. The vibrational frequency analysis is thus performed to verify the stability of the optimized structures. Fig. 5 shows the IR (Fig. 5a to 5 d) and Raman (Fig. 5e to 5 h) spectra of $C_{40}H_{16}$, $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules. These spectra show that no imaginary frequency is observed (no negative frequency value). This means that a local minimum was reached at the end of the optimization. From these curves, it appears that in the presence of fluorine atoms, the stretching vibrations show weak peaks but with slightly different frequencies than in the absence of fluorine atoms. This is due to the fact that fluorine atoms are very heavy and very electronegative than hydrogen atoms and therefore prevent symmetric and antisymmetric stretching between the C-F bonds. The C-F stretching vibration is experimentally observed in the range [1045, 1174] cm^{-1} [70]. In the study of the $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ molecule, we obtained some stretching vibrations at 1049, 1119, 1135, 1145 and 1219 cm^{-1} in FT-IR. In this study, we found that the C-F vibration can influence the C-H and C-C vibrations in a molecule. This influence depends on bond strength, bond length and the nature of adjacent functional groups. If the C-F vibration is intense, this can alter the vibrational characteristics of the C-H and C-C atoms, leading to changes in the observed vibrational frequencies. It should be noted that this influence can vary according to the specific nature of the substituent groups and their spatial arrangement.

3.9. NBO analysis

NBO analysis has been carried out for doped molecules ($C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$) and the undoped molecule ($C_{40}H_{16}$) at the DFT/B3LYP/cc-pVDZ level, to explain some of the intramolecular and intermolecular interactions, charge transfer and conjugate interactions that lead to the decrease in the stabilization energy of a molecule. Natural bond orbital analysis is an effective method for studying intra- and intermolecular bonding, interactions between bonds, and also provides a practical basis for studying charge transfer or conjugate interaction in molecular systems [22]. The second-order Fock matrix has been performed to estimate (evaluate) donor-acceptor interactions in NBO studies [68]. For each donor (i), and acceptor (j), the stabilization energy $E(2)$ associated with delocalization $i \rightarrow j$ is evaluated by the mathematical formula given by Equation (10).

$$E(2) = \Delta E_{ij} = q_i \frac{F(i,j)^2}{\epsilon_j - \epsilon_i} \quad (10)$$

where q_i represents the occupancy state of the donor orbital, ϵ_i and ϵ_j represent the orbital energy values of the acceptor and donor respectively, and $F(i, j)$ is the element of the Fock matrix. In this study, the NBO analysis of donor-acceptor interactions and the stabilization energies of our compounds are presented in Tables S5, S6, and S7 (supplementary material).

Table S5 presents the analysis of $C_{40}H_{16}$ donor-acceptor interactions. In this table, the interactions $C_8-C_9 \rightarrow C_4-C_5$ and $C_7-C_{10} \rightarrow C_1-C_6$ have the highest stabilization energy value $E(2)$ which is 22.68 kcal/mol in the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition. The intramolecular hyperconjugative interaction of $\sigma(C_{18}-H_{42})$ distributes to $\sigma^*(C_7-C_{19})$, $(C_{38}-C_{39})$ leading to a stabilization energy 5.23 kcal/mol. Furthermore, the second largest contribution to the stabilization energy was obtained for the interaction $\pi C_7-C_{10} \rightarrow LP1(C_{19})$ with an energy 50.87 kcal/mol. On the other hand, the resonance interactions $LP1(C_{19}) \rightarrow \pi^* C_7-C_{10}$, $LP1(C_{19}) \rightarrow \pi^* C_{17}-C_{18}$ and $LP1(C_{19}) \rightarrow \pi^* C_{20}-C_{22}$ contribute most to the stabilization energy with an energy of 65.55 kcal/mol, 78.32 kcal/mol and 48.27 kcal/mol respectively.

The calculated $E(2)$ values of the molecule doped with 100% fluorine ($C_{40}F_{16}$) are presented in **Table S6**. In this table, C_4-C_5 presents the highest $E(2)$ value, which is 50.82 kcal/mol in the $\pi \rightarrow LP1(C_{36})$ transition. We also find that the lone pairs in the fluorine atom participate in the stabilization of the molecule through $LP3(F_{47})$ to $\sigma^*(C_{39}-C_{40})$, $LP3(F_{50})$ to $\pi^*(C_{32}-C_{33})$ and $LP3(F_{54})$ to $\pi^*(C_{26}-C_{27})$ interactions with the high value of $E(2)$ which is 21.10 kcal/mol. On the other hand, the $LP2(F_{55}) \rightarrow \sigma^*(C_{15}-C_{17})$ and $LP2(F_{47}) \rightarrow \sigma^*(C_{38}-C_{39})$ resonance interactions also have a significant contribution to the stabilization energy 7.44 kcal/mol. The highest $E(2)$ value 74.59 kcal/mol is shown in the $LP1(C_{36})$ to $\pi^*(C_{34}-C_{35})$, $(C_{37}-C_{38})$ transition. The $\pi \pi(C_4-C_5) \rightarrow \pi^*(C_8-C_9)$ interaction also has a remarkable contribution to the stabilization energy of 22.68 kcal/mol. For the transitions $C_{37}-C_{38}(\sigma)$ to $C_8-C_{38}(\sigma^*)$; $C_{18}-C_{19}(\sigma)$ to $C_7-C_{19}(\sigma^*)$ and $C_{15}-C_{16}(\sigma)$ to $C_{11}-C_{16}(\sigma^*)$, the highest stabilization energy is 4.26 kcal/mol.

The NBO study of $C_{40}H_{10}F_6$ was also carried out and the results of the second-order perturbation energy analysis are presented in **Table S7**. The $C_9-C_{10} \rightarrow C_8-C_{38}$ interaction shows a high stabilization energy $E(2)$ which is 23.57 kcal/mol in the π to π^* transition. The π to π^* and σ to σ^* transitions in doped molecules are responsible for the high values of nonlinear optical properties (NLO) and stabilization of the molecule concerned.

4. Conclusion

In this work, we have presented a systematic study of circumanthracene molecule doped with fluorine atoms using ab-initio, DFT, and TD-DFT methods with the cc-pVDZ basis set. We calculated the adiabatic and vertical electronic affinities, the adiabatic and vertical ionization energies, the molecular reorganization energies, quasiparticle corrected energy, kohn-Sham gap energy from the ground state structural relaxations with the RHF, B3LYP, wB97XD and BPBE methods. We found good agreement with experimental and theoretical data. The calculated reorganization energies are relatively lower for the molecule circumanthracene than for its fluorine-doped counterparts; this suggests a better charge transfer property and technological application of the $C_{40}H_{16}$ molecule. We observed an increase in reorganization energy of the molecules $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ as a result of the chemical modification which could deteriorate the transport properties of the undoped molecule. We found very large ionization energies and electron affinities in our results after total or partial substitution of hydrogen atoms with fluorine in the circumanthracene molecule. These trends are reflected in a reduction in the energy gap upon chemical modification. Regarding the optical properties, we calculated the electronic absorption spectra using the TD-DFT method to obtain the transition excitation energy and the excitons binding energy. TD-DFT calculations show that the maximum χ_{\max} values are all related to the H \rightarrow L transition all around environment. We found that the excitons binding energy remains almost unchanged when doped with fluorine. The gas-phase UV-Vis spectrum was also recorded by TD-DFT, and the value were in good agreement with the experimental values. The results of our work and those reported in literature using the B3LYP/cc-pVDZ method have shown that the perfluorination effect on the circumanthracene molecule increases the hole and electron reorganization energies, the vertical and adiabatic affinities and ionization energies, the optical properties, the optoelectronic and nonlinear optical properties, the transition excitation energy and the reactivity indices. In addition, NBO confirmed that the strongest intramolecular interaction was 78.32 kcal/mol via $LP1 C_1$ to $\pi^*(C_{17}-C_{18})$. Thus, NBO analysis reveals that hyperconjugative interactions contribute strongly to the molecular stability of our compounds. The HOMO-LUMO energy gap obtained with the B3LYP and BPBE functionals; allows us to conclude that circumanthracene and its derivatives are good semiconductor materials that can be used in optoelectronic devices, telecommunications, electronics, LEDs, photonic materials and organic field effect transistors. The first hyperpolarizability of $C_{40}F_{16}$, and $C_{40}H_{10}F_6$ molecules were to be 13.27 and 4.76 times respectively, higher than that of urea with the B3LYP/cc-pVDZ method, implying their potential application as efficient NLO materials. The purpose of the effect of halogen (fluorine) on the studied compounds is to help us to make a good choice of molecules for the design of new optoelectronic devices and photovoltaic materials. The relationship between the calculated statistical thermodynamic functions and the different temperatures can provide useful information on chemical kinetic and equilibrium studies in the future for the same molecules.

Code availability

The calculations have been carried out using Gaussian 09 and GaussView Version 5 provided by Gaussian, Inc.

Authors contribution

L. Fomekong Tsague, G. W. Ejuh: Conceived and designed the experiments; Performed the experiments; Analyzed and interpreted the data; Contributed reagents, materials, analysis tools or data; Wrote the paper.

A. Teyou Ngoupo: Analyzed and interpreted the data; Contributed reagents, materials, analysis tools or data, Wrote the paper.

Y. Tadjoute Assatse, R. A. Yossa Kamsi, M. T. Ottou Abe: Contributed reagents, materials, analysis tools or data, Wrote the paper.

J. M. B. Ndjaka: Analyzed and interpreted the data; Contributed reagents, materials, analysis tools or data.

Funding statement

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Data availability statement

Data included in article/supplementary material/referenced in article.

Additional information

No additional information is available for this paper.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We are thankful to the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India for financial support through Emeritus Professor scheme (grant no. 21(0582)/03/EMR-II) to Late Prof. A.N. Singh of the Physics Department, Bahamas Hindu University, India which enabled him to purchase the Gaussian Software. We are most grateful to late Emeritus Prof. A.N. Singh for donating this software to one of us, Pr Geh Wilson Ejuh, University of Bamenda, Department of Electrical and Electronic Engineering, National Higher Polytechnic Institute, and to the Materials Science Laboratory of the University of Yaoundé I for enabling us used their computing facilities.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19647>.

References

- [1] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, T. Kriem, G. Schmid, W. Radlik, K. Wussow, Fully patterned all-organic thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 289–291.
- [2] Y. Kan, L. Wang, L. Duan, Y. Hu, G. Wu, Y. Qiu, Highly-efficient blue electroluminescence based on two emitter isomers, *Appl. Phys. Lett.* 84 (9) (2004) 1513.
- [3] S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C60 heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.* 85 (22) (2004) 5427.
- [4] I. Shivanovskaya, K. Singer, V. Percec, T.K. Bera, Y. Miura, M. Glodde, Charge transport in hexagonal columnar liquid crystals self-organized from supramolecular cylinders based on acene functionalized dendrons, *Phys. Rev. B* 67 (2003), 035204.
- [5] H. Chen-Y, I. Chao, Toward the rational design of functionalized pentacenes: reduction of the impact of functionalization on the reorganization energy, *ChemPhysChem* 7 (9) (2006) 2003–2007.
- [6] O. Lobanova Griffith, N.E. Gruhn, J.E. Anthony, B. Purushothaman, D.L. Lichtenberger, Electron transfer parameters of triisopropylsilylethynyl-substituted oligoacenes, *J. Phys. Chem. C* 112 (52) (2008) 20518–20524.
- [7] H. Sun, A. Putta, M. Billion, Arene trifluoromethylation: an effective strategy to obtain air-stable n-type organic semiconductors with tunable optoelectronic and electron transfer properties, *J. Phys. Chem. A* 116 (30) (2012) 8015–8022.
- [8] A.L. Appleton, S.M. Brombosz, S. Barlow, J.S. Sears, J. Brédas, S.R. Marder, U.F. Bunz, Effects of electronegative substitution on the optical and electronic properties of acenes and diazaacenes, *Nat. Commun.* 1 (2010) 1–7.
- [9] M.L. Tang, Z. Bao, Halogenated materials as organic semiconductors, *Chem. Mater.* 23 (3) (2011) 446–455.
- [10] P. Mucci, R. Cardia, G. Cappellini, A computational study on the electronic and optical properties of boron-nitride circumacenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2019) 1–9.
- [11] M.R. Delgado, K.R. Pigg, D.A. da Silva Filho, N.E. Gruhn, Y. Sakamoto, T. Suzuki, R.M. Osuna, J. Casado, V. Hernández, J. Navarrete, N.G. Martinelli, J. Cornil, S. Sánchez-Carrera, V. Coropceanu, J. Brédas, Impact of perfluorination on the charge-transport parameters of oligoacene crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (4) (2009) 1502–1512.
- [12] M.L. Tang, J.H. Oh, A.D. Reichardt, Z. Bao, Chlorination: a general route toward electron transport in organic semiconductors, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (10) (2009) 3733–3740.
- [13] V. Pinheiro, L.A. Ferrao, F. Bettanin, J.A. Aquino, F.B. Machado, H. Lischka, How to efficiently tune the biradicaloid nature of acenes by chemical doping with boron and nitrogen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (29) (2017) 19225–19233.
- [14] R. Cardia, G. Mallocci, G. Serra, A. Bosin, G. Cappellini, Electronic and optical properties of functionalized polyaromatic hydrocarbons: a computational investigation on perfluorinated circumacenes, *Proc. SPIE 9895 Organic Photonics VII 9895* (2016) 98950D.
- [15] A.J. Pérez-Jiménez, J.C. Sancho-García, Using circumacenes to improve organic electronics and molecular electronics: design clues, *Nanotechnology* 20 (47) (2009), 475201.
- [16] G. Mallocci, G. Cappellini, G. Mulas, A. Mattoni, Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: a systematic (time-dependent) density functional theory study, *Chem. Phys.* 384 (1–3) (2011) 19–27.
- [17] R. Cardia, G. Mallocci, A. Mattoni, G. Cappellini, Effects of tips-functionalization and perhalo genation on the electronic, optical, and transport properties of angular and compact dibenzochrysene, *J. Phys. Chem. A* 118 (28) (2014) 5170–5177.
- [18] J.C. Sancho-García, A.J. Pérez-Jiménez, A theoretical study of π -stacking tetracene derivatives as promising organic molecular semiconductors, *Chem. Phys. Lett.* 499 (13) (2010) 146–151.
- [19] C. Roberto, M. Giuliano, S. Giovanni, B. Andrea, C. Giancarlo, Electronic and optical properties of functionalized polyaromatic hydrocarbons: a computational investigation on perfluorinated circumacenes, *Organic Photonics VII 9895* (2016) 63–70.

- [20] S. Poonam, D.W. Andrew, The role of fluorine in medicinal chemistry, *J. Enzym. Inhib. Med. Chem.* 22 (5) (2007) 527–540.
- [21] M. Peter, G.H. Roger, The importance of fluorine in the life Science Industry, *Chimia* 58 (3) (2004) 93–99.
- [22] S. Selvaraja, A. Ram Kumar, T. Ahilanc, M. Kesavand, G. Serdaroglu, P. Rajkumar, M. Manig, S. Gunasekaran, S. Kumaresan, Experimental and theoretical spectroscopic studies of the electronic structure of 2-Ethyl-2-phenylmalonamide, *Phys. Chem. Res.* 10 (3) (2022) 333–344.
- [23] M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, J. Zheng, G. Sonnenberg, al, Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [24] D. Dennington, T. Keith, J. Miller, GaussView, Version 5.0.8, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, USA, 2009.
- [25] T.H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 1007–1023.
- [26] H.J. Michal, Vibrational energy distribution analysis (VEDA): scopes and limitations, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 114 (2013) 220–230.
- [27] M.M. Borah, T.G. Devi, Vibrational study and Natural Bond Orbital analysis of serotonin in monomer and dimer states by density functional theory, *J. Mol. Struct.* 1161 (2018) 464–476.
- [28] M.T. Rosado, M.T. Duarte, R. Fausto, Vibrational spectra of acid and alkaline glycine salts, *Vibrational Spectroscopy* 16 (1) (1998) 35–54.
- [29] R.A. Marcus, Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment, *Rev. Mod. Phys.* 65 (3) (1993) 599–610.
- [30] B. Amna, M. Shabbir, U. Shafiq, B. Shamsa, B. Shahid, A. Khurshid, A. Muhammad, K. Muhammad, Chemically modified quinoidal oligothiophenes for enhanced linear and third-order nonlinear optical properties, *ACS Omega* 6 (2021) 24602–24613.
- [31] M. Shabbir, X. Hongliang, S. Zhongmin, F. Kotaro, K. Ryohei, S. Yasuteru, N. Masayoshi, A new type of organic-inorganic hybrid NLO-phore with large off-diagonal first hyperpolarizability tensors: a two-dimensional approach, *Dalton Trans.* 42 (2013) 15053–15062.
- [32] M. Shabbir, K. Santosh, K. Joonseok, M. Munusamy, A. Khurshid, C. Mukesh, Synthesis, characterisation, optical and nonlinear optical properties of thiazole and benzothiazole derivatives: a dual approach, *Mol. Simulat.* 44 (2018) 1191–1199.
- [33] F.H. Allen, The Cambridge structural database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Crystallogr. B* 58 (2002) 380–388.
- [34] G.F. Olinga Mbala, M.T. Ottou Abe, Z.E.G.W. Ntieche, J.M.B. Ndjaka, Ab initio investigation of nonlinear optical, electronic, and thermodynamic properties of BEDT-TTF molecule: doping with boron, *J. Heliyon* 7 (7) (2021), 1 12.
- [35] J. Raimundo, P. Blanchard, N. Mercier, I. Ledoux-Rak, Push – pull chromophores based on spacer, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 1507–1510.
- [36] J. Sancho-Garcia, A.J. Perez-Jimenez, Theoretical study of stability and charge-transport properties of coronene molecule and some of its halogenated derivatives: a path to ambipolar organic-based materials, *J. Chem. Phys.* 141 (13) (2014), 134708.
- [37] G.W. Ejuh, A.N. Singh, J.M.B. Ndjaka, Study of the structures and Physico-chemical properties of the molecules Pyrimethamine and Sulfadoxine by ab initio and DFT methods, *Can. J. Pure Appl. Sci.* 5 (2) (2011), 1591–1532.
- [38] J.L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, Charge transfer and energy transfer processes in pi-conjugated oligomers and polymers: a molecular picture, *Chem. Rev.* 104 (11) (2004) 4971–5003.
- [39] W.-Q. Deng, W.A. Goddard, Prediction of hole mobilities in oligoacene organic semiconductors quantum mechanical calculations, *J. Phys. Chem. B* 108 (25) (2004) 8614–8621.
- [40] G. Mallocci, G. Cappellini, G. Mulas, A. Mattoni, Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: a systematic (time-dependent) density functional theory study, *Chem. Phys. Lett.* 384 (2011) (2011) 19–27.
- [41] J.C. Sancho-Garcia, J.A. Pérez-Jiménez, Charge-transport properties of prototype molecular materials for organic electronics based on graphene nanoribbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (10) (2009) 2741–2746.
- [42] E. Mainimo, G.W. Ejuh, J.M.B. Ndjaka, Effect of metalation on some graphene nanoribbons for potential application as donor in organic photovoltaic cells, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2020) 1–11.
- [43] D. Richard, Broene, D. François, The synthesis of circumanthracene, *Tetrahedron Lett.* 32 (39) (1991) 5227–5230.
- [44] E. Clar, J.M. Robertson, R. Schlogl, W. Schmidt, Photoelectron spectra of polynuclear aromatics. 6 applications to structural elucidation: “circumanthracene”, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1320–1328.
- [45] B. Champagne, E. Perpete, D. Jacquemin, S.J. van Gisbergen, E.J. Baerends, C. Soubra-Ghauui, K.A. Robins, B. Kirtman, Assessment of conventional density functional schemes for computing the dipole moment and (hyper) polarizabilities of push-pull π -conjugated systems, *J. Phys. Chem. A* 104 (20) (2000) 4755–4763.
- [46] D.E. Jacquemin, A. Perpete, G. Scalmani, M.J. Frisch, R. Kobayashi, C. Adamo, Assessment of the efficiency of long-range corrected functionals for some properties of large compounds, *J. Chem. Phys.* 126 (14) (2007), 144105.
- [47] Y. Tadjouteu Assatse, G.W. Ejuh, R.A. Yossa Kamsi, F. Tchhoffo, J.M.B. Ndjaka, Theoretical studies of nanostructures modeled by the binding of Uracil derivatives to functionalized (5,5) carbon nanotubes, *Chem. Phys. Lett.* 731 (2019), 136602.
- [48] L.F. Tsague, G.W. Ejuh, J.M.B. Ndjaka, Computational determination of the electronic structure, optoelectronics, thermodynamics, and nonlinear optical properties of undoped and doped pentacene and tetracene, *Opt. Quant. Electron.* 54 (9) (2022) 1–21.
- [49] C. Qin, A.E. Clark, DFT characterization of the optical and redox properties of natural pigments relevant to dye sensitized solar cells, *Chem. Phys. Lett.* 438 (1–3) (2007) 26–30.
- [50] C. Fonkem, G.W. Ejuh, F. Tchanganwa Nya, R.A. Yossa Kamsi, J.M.B. Ndjaka, Theoretical study of optoelectronic properties of the molecule 2-cyano-3-[4-(diphenylamino) phenyl] acrylic acid, *J. Iran. Chem. Soc.* 17 (3) (2019) 533–543.
- [51] M. Govindarajan, M. Karabacak, FT-IR Raman and UV spectra investigation; computed frequency estimation analysis and electronic structure calculations on 4-hydroxypteridine, *J. Mol. Struct.* 1038 (2013) 114–125.
- [52] Ö. Tamer, A unique manganese (II) complex of 4-methoxy-pyridine-2-carboxylate: synthesis, crystal structure, FT-IR and UV-Vis spectra and DFT calculations, *J. Mol. Struct.* 1144 (2017) 370–378.
- [53] S.J. Rsaji, C. Prasana, S. Muthu, J. George, Spectroscopic and quantum computational study on naproxen sodium, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 226 (2020), 117614.
- [54] K. Fukui, Role of frontier orbitals in chemical reactions, *American Association for the Advancement of Science* 218 (24) (1982) 747–754.
- [55] L.F. Tsague, G.W. Ejuh, J.M.B. Ndjaka, Study of the optoelectronic, Nonlinear properties and Spectroscopic analysis of the molecule fulminene using ab initio and DFT methods, *Opt. Quant. Electron.* 54 (621) (2022), 1 26.
- [56] G.W. Ejuh, C. Fonkem, Y. Tadjouteu Assatse, R.A. Yossa Kamsi, F. Tchanganwa Nya, L.P. Ndikum, J.M.B. Ndjaka, Study of the structural, chemical descriptors and optoelectronic properties of the drugs Hydroxychloroquine and Azithromycin, *J. Heliyon* 6 (2020), 1 11.
- [57] M. Paola, C. Roberto, C. Giancarlo, A computational study on the electronic and optical properties of boron-nitride circumacenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2019) 1–8.
- [58] R.A. Yossa Kamsi, G.W. Ejuh, P. Nkouna, J.M.B. Ndjaka, Study of the molecular structure, electronic and chemical properties of Rubescin D molecule, *Chin. J. Phys.* 60 (2020) 104–121.
- [59] M.H. Sudhir, A. Suvitha, R.P. Ningangouda, S.H. Chidanandayya, S.K. Seema, K.P. Subrat, S.N. Veerabhadrayya, O. Kotresh, Molecular structure, vibrational spectra, NMR, UV, NBO, NLO, HOMO-LUMO and molecular docking of 2-(4, 6-Dimethyl-1-benzofuran-3-yl) acetic acid (2DBAA): experimental and theoretical approach, *J. Mol. Struct.* 1171 (2018) 362–374.
- [60] A. Nataraj, V. Balachandran, T. Karthick, Molecular orbital studies (Hardness, Chemical potential, Electrophilicity, and first electron excitation), vibrational investigation and theoretical NBO analysis of 2-hydroxy-5-bromobenzaldehyde by density functional method, *J. Mol. Struct.* 19233 (2012) 1–49.
- [61] G. Galadanci, E.N. Chifu, S. Sabiu, A. Safana, Molecular dynamics and vibrational analysis of pentacene: RHF and DFT study, *Chem. Mater. Res.* 7 (11) (2015) 6–23.
- [62] S. Murugavel, S. Sundramoorthy, D. Lakshmanan, R. Subashini, P. Pavan Kumar, Synthesis, crystal structure analysis, spectral (NMR, FT-IR, FT-Raman and UV-Vis) investigations, molecular docking studies, antimicrobial studies and quantum chemical calculations of a novel 4-chloro-8-methoxyquinoline-2(1H)-one: an effective antimicrobi, *J. Mol. Struct.* 23136 (2016) 1–47.

- [63] K. Thirunavukkarasu, P. Rajkumar, S. Selvaraj, S. Gunasekaran, S. Kumaresan, Electronic structure, vibrational (FT-IR and FT-Raman), UV—vis and NMR analysis of 5-(4-(2-(5-ethylpyridin-2-yl) ethoxy) benzyl) thiazolidine-2,4-dione by quantum chemical method, *Chemical Data Collections* 146 (2018) 1–31.
- [64] C. Bergeron, E. Perrier, A. Potier, G. Delmas, A study of the deformation, network, and aging of polyethylene oxide films by infrared spectroscopy and calorimetric measurements, *Int. J. Spectrosc.* 2012 (2012) 1–13.
- [65] J. Swaminathan, M. Ramalingam, V. Sethuraman, N. Sundaraganesan, S. Sebastian, Vibrational spectroscopic studies and DFT calculations of 4-aminoantipyrine, *Journal of Spectrochimica-Acta-part A* 73 (2009) 593–600.
- [66] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to infrared and Raman spectroscopy, in: *Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1990.
- [67] V. Arjurnan, T. Rani, L. Varalakshmy, S. Mohan, F. Tedlamekot, DFT and ab initio quantum chemical studies on p-cyanobenzoic acid, *Spectrochim. Acta Part A Molecular Biomolecular Spectroscopy* 78 (5) (2015) 1449–1454.
- [68] P. Rajkumar, S. Selvaraj, R. Suganya, M. Kesavan, S. Goncagul, S. Gunasekaran, S. Kumaresan, Experimental and theoretical investigations on electronic structure of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde: an antisickling agent identified from *Terminalia bellirica*, *Chemical Data Collections* 100498 (2020) 1–38.
- [69] T. Renuga Devi, J. Sharmi kumar, G.R. Ramkumaar, DFT analysis on the molecular structure, vibrational and electronic spectra of 2-(cyclohexylamino) ethanesulfonic acid, *Spectrochim. Acta, Part A* 12642 (2014) 1–60.
- [70] M.K. Nora, M. Christian, How to treat C-F stretching vibrations? A vibrational CD study on chiral fluorinated molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1–3 (2013) 1–6.



Study of the Optoelectronic, Nonlinear Properties and Spectroscopic analysis of the molecule fulminene using ab initio and DFT methods

L. Fomekong Tsague¹ · Geh Wilson Ejuh^{2,3} · J. M. B. Ndjaka¹

Received: 14 October 2021 / Accepted: 13 June 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

Abstract

Fulminene is a crystalline polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and is one of the most promising materials for organic optoelectronics. The molecular geometries of fulminene in the gas phase were studied using ab-initio quantum mechanical calculation at the restricted Hartree-Fock theory (RHF) level and density functional theory (DFT) calculations with B3LYP, B3PW91 and CAM-B3LYP functional were performed using a 6-311+G (d, p) basis set. The spectroscopic properties (IR, NMR chemical shifts, and UV-Vis), electronic structure were evaluated. Good agreement with the experimental results was obtained for IR intensities, ¹H NMR spectrum and visible absorption maxima (λ_{max}). Reactivity descriptors, thermodynamic properties at different temperatures, HOMO-LUMO orbital analysis, optoelectronic, and nonlinear optical properties have been evaluated. The calculated HOMO-LUMO energies show that the charge transfer occurs inside the molecule. The HOMO-LUMO energy gap was found to be in good agreement with the experimental results reported in the literature and this allowed us to conclude that our molecule is a good insulator as the gap is greater than 4 eV. Our results also show that this molecule has potential applications in optoelectronics and as a linear and nonlinear optical material, therefore it can be used as an insulator in many electronic devices.

Keywords Fulminene · Optoelectronic · Nonlinear · Thermodynamic properties · NMR chemical shifts · Global reactivity descriptor · Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)

✉ Geh Wilson Ejuh
gehwilsonejah@yahoo.fr

¹ Faculty of Science, Department of Physics, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroun

² Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Bamenda, National Higher Polytechnic Institute, P. O. Box 39, Bambili, Cameroon

³ Department of General and Scientific Studies, University of Dschang, IUT-FV Bandjoun, P.O. Box 134, Bandjoun, Cameroon

1 Introduction

In the last decades, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have been the subject of intense theoretical and experimental research due to their importance in several fields such as: quantum chemistry, environmental science, material science and even astrophysics. PAHs with planar structures (e.g. tetracene, pentacene) are pi-conjugated systems. The application of these materials to external fields has attracted considerable interest because of their importance in organo-electronic materials such as semiconductors (Anthony 2006; Yasashita, 2009). PAHs are divided into two broad structural categories. The first category consists of acenes representative of anthracene, tetracene, and pentacene whose benzene rings are linearly aligned. In addition, tetracene and pentacene are the most studied PAHs because of their possible applications in optoelectronic devices, including light-emitting diodes and photovoltaic cells (Writte, 2004; Okamoto et al. 2014). The other group is the phenacenes, such as phenanthrene, chrysene, picene and fulminene, whose benzene rings are aligned in a zigzag pattern. Due to the difficulties encountered in organic synthesis processes, phenacene had not been subjected to research on chemical materials until recently when a photochemical synthesis process for the preparation of phenacenes (sensitization method) was discovered (Komura et al., 2008; Okamoto et al. 2008; Okamoto et al., 2011; Shimo et al. 2016).

Recently, phenacene molecules have attracted considerable attention in the field of materials science and solid state physics, as the chemical doping of solid phenacene with alkaline materials has enabled superconductivity (Cicoira and Santato 2007; Raghunath et al., 2012). In addition, the application of phenacene molecules in transistors shows good characteristics in field effect transistors (FETs). More recently, phenacene series, due to their higher HOMO energy level compared to acenes, have emerged as a very good and promising candidate with better air stability and thus high attraction point (Harvey, 1991). Phenacenes are similar to oligoacenes in that they consist of fused benzene rings, but they differ from each other in the way the benzene rings are arranged (Mitsuhashi et al. 2010). In oligoacenes, the benzene rings are fused linearly, resulting in D_{2h} symmetry, whereas in phenacenes they are arranged in a zigzag pattern, resulting in the point group C_{2v} , for an odd number of rings and C_{2h} for an even number of benzene rings.

According to the works of (Chang et al. 2013; Okamoto et al. 2013) on the synthesis of Fulminene, they carried out the preparation of Fulminene by both the Mallory reaction of naphthylphenanthrylene and the sensitized photocyclization of naphthylphenanthrylene. During their preparation, the structure of Fulminene was confirmed by ^1H NMR and IR spectroscopy as well as by elemental analysis. It was observed that due to the low solubility of Fulminene in organic solvents, ^1H NMR measurements are not possible. However, using a high field NMR spectrometer (600 MHz), they managed to obtain the ^1H NMR spectrum, while the ^{13}C NMR spectrum of Fulminene cannot be obtained due to its extreme insolubility. According to (Chang et al. 2013), this solubility problem was solved by incorporating alkyl substituents.

The electronic absorption spectra obtained theoretically have been compared to the experimental absorption bands. NMR is a sensitive and versatile probe of structure and dynamics at the molecular scale in solids and liquids (Krushelnitsky and Reichert 2005). It has been widely used in chemistry, materials, geochemistry and it enables to get faster and easier structural information (Krushelnitsky and Reichert 2005). The NMR chemical shifts

and experimental spectra of the Fulminene molecule are given in literature (Okamoto et al. 2013).

Motivated by the potential applications of phenacene, in particular Fulminene in electronic devices, we have decided to carry out a systematic computational study of the electronic structure, optoelectronic properties nonlinear optical response and spectroscopic analysis of the molecule Fulminene. We therefore use classical ab initio methods based on Hartree-Fock self-consistent field (HF) molecular orbital theory, density functional theory (DFT), and time-dependent density functional theory (TD-DFT) with the 6-311+G (d, p) basis set. The knowledge of this last property allowed us in particular to compare the absorption in the visible part of the spectrum, which is an important quantity for photovoltaic applications. In addition, we will perform a total energy difference calculation on the self-consistent field for neutral and charged systems (± 1) in order to evaluate the vertical electronic affinities, the first ionization energy, and the corrected band gap of quasi-particles. The comparison between the optical band gap, that is the lowest TD-DFT excitation energy, and the HOMO LUMO band gap corrected for quasi-particles allows will us to estimate some excitonic effects occurring in the Fulminene molecule.

2 Computational details

All calculations were performed on the Fulminene molecule using HF and DFT methods at the B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP levels as implemented in the Gaussian 09 software (Frisch et al. 2009) and the molecular visualization program Gauss-View, Rev 5.08 (Dennington et al. 2009). The molecular geometry of Fulminene was optimized using the 6-311+G (d, p) basis set, density functional theory (DFT) and ab initio (HF) methods. Using the same basis set and same methods, a vibrational frequency analysis was performed to confirm the nature of the optimized molecule. During the frequency calculations, no imaginary frequencies were observed, indicating the success of the real geometry optimization and also indicating that the structure of the molecule corresponds to at least a local minimum on the potential energy surface. The Gauge Independent Atomic Orbital (GIAO) method was used on the optimized Fulminene molecule in chloroform solution to determine the parameters of the ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra at the RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP levels using the 6-311+G (d, p) basis set. Furthermore, to compare the theoretical values of ^1H NMR and ^{13}C NMR chemical shifts with the experimental results, the widely used reference molecule for this purpose, TMS (tetramethylsilane) was used at the same level and with the same basis set. In addition, ultraviolet-visible (UV-Vis) studies such as absorption wavelength, excitation energy, and oscillation strengths were performed by gas-phase density functional theory (TD-DFT) with the 6-311+G (d, p) basis set which allows us to understand the electronic transition state of our molecule and the obtained results were compared with some experimental results. Electronic properties, such as HOMO-LUMO energies, quasiparticle corrected HOMO-LUMO gap, excitation bond energy, Kohn-Sham HOMO-LUMO energy have been calculated at RHF, B3LYP, B3PW91 and CAM-B3LYP levels using the 6-311+G (d, p) basis set. Global reactivity descriptors, and nonlinear optical properties were also calculated. Thermodynamic properties at different temperatures were studied using the B3LYP/6-311+G (d, p) level.

3 Results and discussion

3.1 Molecular structure and geometric properties

The optimized geometry of the molecule Fulminene obtained by using the B3LYP functional is shown in Fig. 1. The value of the total electronic energy of the molecule obtained by using the B3LYP functional shows that Fig. 1 is the most stable structure of the molecule since the B3LYP energy value is the lowest. Some optimized geometrical parameters (bond lengths, bond angles), and the total electronic energy of the studied molecule calculated using ab initio (RHF) and DFT (B3LYP, B3PW91 and CAM-B3LYP) methods with the 6-311+G (d, p) basis set are presented in Table 1 according to the atom numbering scheme presented in Fig. 1. We found that the calculated values of C-C, C=C, and C-H bond lengths reported in this work using RHF/6-311+G(d, p) levels are slightly smaller than their corresponding values with obtained using the B3LYP/6-311+G(d, p), B3PW91/6-311+G(d, p) and CAM-B3LYP/6-311+G(d, p) functional. In Table 1, we can see that the values of the C-C bond lengths vary slightly when switching from one method to the other. This difference ranges from 0.0011 to 0.0238 Å, 0.0028 to 0.0041 Å, and 0.0001 to 0.0096 Å; when switching from RHF to B3LYP, then from B3LYP to B3PW91, and from B3PW91 to CAM-B3LYP respectively. For the C-H bond length, it is observed that the values obtained with the DFT method are slightly higher than those obtained with the RFH method. We also observe that the C=C bond lengths varies from 0.0142 to 0.0238 Å, then from 0.0015 to 0.0018 Å, and from 0.0142 to 0.0238 Å, respectively, from RHF method to B3LYP method, then from B3LYP to B3PW91, and from B3PW91 to CAM-B3LYP. This allows us to conclude that the introduction of electronic correlation leads to an increase in the C-H bond length, on the other hand it decreases the length of C-C and C=C bonds. It can be seen that the values of the bond lengths of Fulminene molecule obtained with the RHF and DFT methods using the 6-311+G (d, p) basis set are similar and close to those values found in literature for the specific groups of aromatic compounds present in our molecule (Allen et al. 1987; Ejuh et al. 2017).

Table 1 also shows some values of the bond angles of the molecule Fulminene. It can be seen that the bond angles are different when moving from one level to another. We observe that for the C-C-H bond angle, the highest values are obtained using the RHF/6-311+G (d, p) method. This allows us to conclude for our molecule that the introduction of electronic correlation leads to a decrease in the value of the bond angles. Here, we observe that the C-C-C bond angle varies from 117.735° to 123.952°, 117.6826° to 123.1503°, 117.7231° to 123.0983° and 117.7799° to 123.0474° respectively for RHF, B3LYP, B3PW91 and CAM-B3LYP functional using by 6-311+G (d, p) basis set. Comparing the angles and bond lengths of B3LYP and B3PW91 with those of the RHF as a whole, it can be seen that the RHF values are higher than those of the latter and that the calculated values of B3LYP and B3PW91 correlate well with results given in literature (Allen et al. 1987). Despite these differences, the calculated geometric parameters represent a good approximation, and they serve as a basis for the calculation of other parameters, such as vibrational frequencies and thermodynamic properties.

Figure 2. shows the graphical representation of the C-C and C=C bond lengths, and the C-C-C and C-C-H bond angles obtained using the RHF, B3LYP, B3PW91 and CAM-B3LYP/ 6-311+G (d, p) functions, respectively. It can be seen from this figure that the bond

Fig. 1 Optimized structure of Fulminene molecule obtained using DFT/B3LYP/6-311+G (d, p)

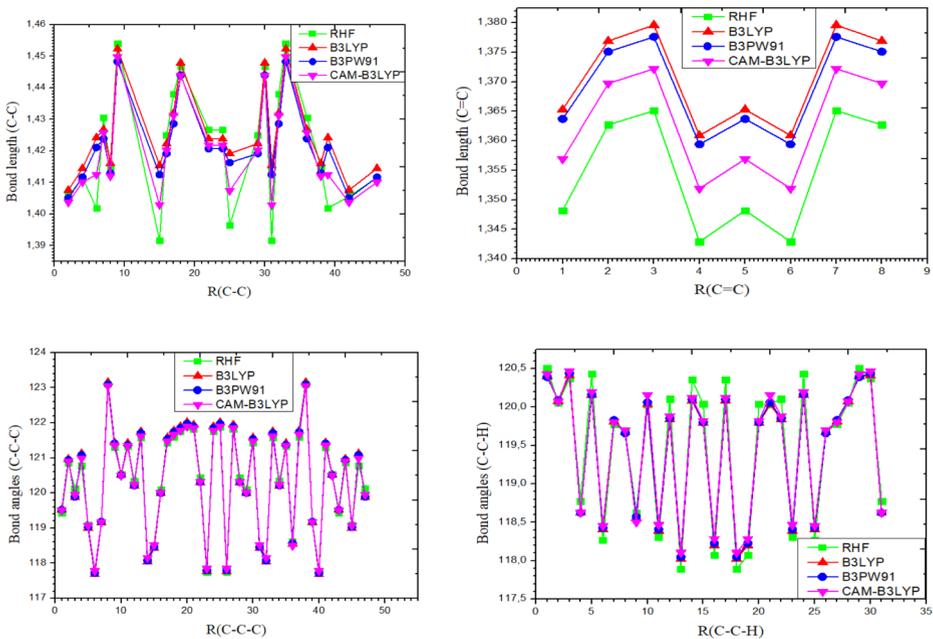
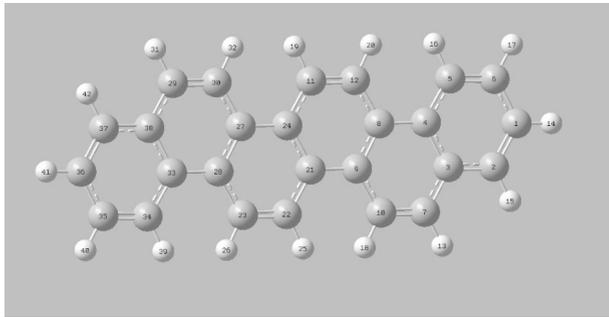


Fig. 2 Graphical representation of the bond lengths and angles of the Fulminene molecule obtained with the RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP methods by employing 6-311+G (d, p) basis sets

angles obtained using the B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP functions are similar and slightly different from the values obtained using RHF. We can observe that for C-C-C and C-C-H bond angles, the largest values of bond angles are 123.1503° and 120.5073° , the smallest values of bond angles are 121.8208° and 117.8903° and are obtained using the RHF method. This proves that the inclusion of electronic correlations influences the bond angles of the Fulminene molecule. We also noticed in Fig. 2 that the longest and shortest bond lengths are the C-C bond lengths with the longest value being 1.4151 \AA and shortest 1.3916 \AA which were obtained using the RHF method. For C=C bonds, the longest bond length is 1.3796 \AA and shortest is 1.3429 \AA these values were both obtained at the B3LYP and RHF levels using a 6-311+G (d, p) basis set.

Table 1 Optimized geometrical parameters of the Fulminene molecule: Bond lengths (Å), bond angles (°), and Total energies (Hartree)

Bond length of C26H16	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP	Bond angles of C26H16	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
C1-C2	1.3627	1.3769	1.3751	1.3697	C2-C1-C6	119.4399	119.5268	119.5218	119.5045
C1-C6	1.4056	1.4076	1.4051	1.4037	C1-C2-C3	120.8574	120.9659	120.94	120.9118
C2-C3	1.4115	1.4145	1.4117	1.4101	C2-C3-C4	120.1284	119.8733	119.892	119.951
C3-C4	1.4019	1.4242	1.4211	1.4125	C2-C3-C7	120.7848	121.1231	121.0817	120.9851
C3-C7	1.4306	1.4268	1.4239	1.4258	C4-C3-C7	119.0868	119.0036	119.0264	119.0639
C4-C5	1.4149	1.4161	1.413	1.412	C3-C4-C5	117.7355	117.6826	117.7231	117.7799
C4-C8	1.454	1.4523	1.4483	1.4498	C3-C4-C8	119.1693	119.1672	119.1827	119.1727
C5-C6	1.3651	1.3796	1.3776	1.3722	C5-C4-C8	123.0952	123.1503	123.0943	123.0474
C7-C10	1.3429	1.3609	1.3594	1.3519	C4-C5-C6	121.3002	121.4318	121.4107	121.3536
C8-C9	1.3916	1.4154	1.4125	1.4029	C1-C6-C5	120.5386	120.5196	120.5124	120.4992
C8-C12	1.425	1.4223	1.4192	1.4202	C3-C7-C10	121.3401	121.4162	121.3707	121.3467
C9-C10	1.438	1.432	1.4286	1.4312	C4-C8-C9	120.3371	120.208	120.2152	120.2393
C9-C21	1.4468	1.4479	1.444	1.4439	C4-C8-C12	121.5825	121.7485	121.7121	121.6085
C11-C12	1.3482	1.3653	1.3637	1.3569	C9-C8-C12	118.0804	118.0436	118.0727	118.1523
C11-C24	1.4267	1.4238	1.4207	1.4218	C8-C9-C10	118.4754	118.4317	118.4653	118.52
C21-C22	1.4267	1.4238	1.4207	1.4218	C8-C9-C21	120.0918	119.9924	119.9982	120.0126
C21-C24	1.3965	1.4192	1.4163	1.4074	C10-C9-C21	121.4328	121.5759	121.5365	121.4674
C22-C23	1.3482	1.3653	1.3637	1.3569	C7-C10-C9	121.5913	121.7734	121.7398	121.6575
C23-C28	1.425	1.4223	1.4192	1.4202	C12-C11-C24	121.7568	121.8928	121.8535	121.7765
C24-C27	1.4468	1.4479	1.444	1.4439	C8-C12-C11	121.8918	122.0100	121.9741	121.8958
C27-C28	1.3916	1.4154	1.4125	1.4029	C9-C21-C22	121.8207	121.9388	121.8986	121.8372
C27-C30	1.438	1.432	1.4286	1.4312	C9-C21-C24	120.4354	120.2969	120.3054	120.3178
C28-C33	1.454	1.4523	1.4483	1.4498	C22-C21-C24	117.7439	117.7643	117.796	117.845
C29-C30	1.3429	1.3609	1.3594	1.3519	C21-C22-C23	121.7568	121.8928	121.8535	121.7765
C29-C38	1.4306	1.4268	1.4239	1.4258	C22-C23-C28	121.8918	122.01	121.9741	121.8958
C33-C34	1.4149	1.4161	1.413	1.412	C11-C24-C21	117.7439	117.7643	117.796	117.845
C33-C38	1.4019	1.4242	1.4211	1.4125	C11-C24-C27	121.8208	121.9388	121.8986	121.8372
C34-C35	1.3651	1.3796	1.3776	1.3722	C35-C36-H41	120.0527	120.0724	120.0887	120.0695
C35-C36	1.4056	1.4076	1.4051	1.4037	C37-C36-H41	120.5073	120.4008	120.3895	120.426

Table 1 (continued)

Bond length of C26H16	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP	Bond angles of C26H16	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
C1-H14	1.0752	1.084	1.085	1.0832	C36-C37-H42	120.3711	120.4102	120.4374	120.4644
C2-H15	1.076	1.0851	1.086	1.0844	C38-C37-H42	118.7714	118.6239	118.6226	118.6238
C5-H16	1.0717	1.0819	1.0831	1.081	C34-C35-H40	119.6886	119.6699	119.657	119.6971
C6-H17	1.0754	1.0842	1.0852	1.0834	C36-C35-H40	119.7727	119.8105	119.8306	119.8038
C7-H13	1.0758	1.085	1.0859	1.0842	C35-C34-H39	118.2688	118.4106	118.4277	118.4521
C10-H18	1.0706	1.0808	1.0821	1.0799	C33-C34-H39	120.4310	120.1575	120.1615	120.1943
C11-H19	1.0706	1.081	1.0823	1.08	C29-C30-H32	118.3053	118.3887	118.4062	118.4654
C12-H20	1.0714	1.0815	1.0827	1.0806	C27-C30-H32	120.1034	119.8379	119.8539	119.877
C22-H25	1.0706	1.081	1.0823	1.08	C30-C29-H31	120.0352	120.0334	120.0597	120.1545
					Total energy	-994.166	-	-	-
							1000.701	1000.302	1000.117

3.2 Vibrational frequencies and assignment

The spectrum of a molecule is generally considered as an important physical property which reveal some information about the stability and characteristics of the molecule. The spectrum also gives information about the movement of atoms in a molecule, and about a specific vibration mode. The main purpose of infrared activity, which leads to the absorption of infrared radiation, is that it produces a net change in the dipole moment during the vibration of the molecule (Galadanci et al. 2015). In this study, we equally predicted the vibrational frequencies of Fulminene molecule in its ground state and their with tentative assignments. In order to understand how the atoms on the Fulminene molecule vibrate together, a vibrational analysis of the Raman and infrared (IR) spectra was performed using the RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP levels using the 6-311+G(d,p) basis set and their results are presented in Table 2. The IR and Raman spectra are shown in Fig. 2. Comparing the calculated frequencies obtained by using the RHF and DFT (B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP) methods with the experimental values reveals that there is slightly an overestimation of the calculated vibrational mode due to the neglect of the harmonic in the real system.

The vibrational analyses studied are those obtained by using the B3LYP functional. In some experimental studies, the stretching vibrations (C-H) of the aromatic rings are shown in the region (3200–3000) cm^{-1} with vibrational modes of symmetric stretching found between (3200–3100) cm^{-1} and asymmetric stretching between (3100–3000) cm^{-1} (Bergeron et al., 2012; Galadanci et al. 2015). In this work, we observed that the stretching of (C-H) bonds is in the frequency rang of (3221–3159) cm^{-1} , the asymmetric stretching

mode is observed at $(3189-3159) \text{ cm}^{-1}$ and the region $(3221-3190) \text{ cm}^{-1}$ is called symmetric stretching mode. Moreover, the theoretically calculated (C-H) stretching vibrations are in good agreement with the results reported in the literature (Bergeron et al., 2012).

In the aromatic rings of the molecule, the in-plane and out-of-plane (C-H) bending modes are observed in the region of $(1300-1000) \text{ cm}^{-1}$ and $(1000-700) \text{ cm}^{-1}$ (Geng et al. 2010; Arjurnan et al. 2011) respectively. In this work, the in-plane (C-H) bending vibrations are in good agreement with our calculated values and are identified with moderately strong frequencies in the $(1298-1165) \text{ cm}^{-1}$ region. The out-of-plane (C-H) bending vibrations are observed with moderately weak intensity at $950, 901, \text{ and } 882 \text{ cm}^{-1}$, which shows very good agreement with our theoretical work.

C-C stretching vibrations, known as semicircle stretching, generally occur in the region $(1625-1400) \text{ cm}^{-1}$ (Ejuh et al. 2015). In particular, bands in the region $(1590-1430) \text{ cm}^{-1}$ (Ramachandra and Velraj 2012) are generally attributed to C-C stretching vibrations. In the IR spectra, the frequencies values of $1505, 1531, 1549, \text{ and } 1563 \text{ cm}^{-1}$ correspond to C-C stretching vibrations and C=C bond stretching are at a higher frequency of $(1658-1607) \text{ cm}^{-1}$. All these vibrations are in good agreement with the literature.

3.3 UV-Vis spectra analysis

Nowadays, time-dependent density functional theory analysis is the most popular and widely used method for calculating electronic structures in the ground state, quantum chemistry, and solid state physics (Wong et al. 2009; Tadjouteu Assatse, 2019). In the current era, TD-DFT has proven to be a good method for determining the static and dynamic characteristics of molecules in their excited states. Density functional theory methods have a favorable balance between accuracy and computational efficiency compared to semi-empirical methods and traditional ab-initio approaches (Foster and Wong 2012). Among all the methods for calculating the excitation energies and absorption wavelengths of organic and inorganic molecules, TD-DFT has proven to be the most attractive due to the very satisfactory experimental results and low computational cost (Menconi and Kaltsoyannis 2005; Nemykin et al. 2006; Baer, 2010).

The TD-DFT method easily detects the precise absorption wavelength with a relatively small computation time that corresponds to the vertical electronic transitions in the molecule calculated from the ground state geometry (Qin and A. Clark, 2007). The optical efficiency of a molecule can be explained by another important factor, called the light harvesting efficiency (*LHE*). The mathematical equation used to calculate *LHE* was taken from literature (Dheivamalar and Banu 2018).

In our study, we calculated the spin of the first six allowed states for the Fulminene molecule using the TD-DFT approach. The TD-DFT calculations were performed from the optimized geometry of our molecule using the TD-RHF, TD-B3LYP, TD-B3PW91, and TD-CAM-B3LYP theoretical levels were performed in order to obtain the excitation energies. The calculated electronic features such as absorption wavelength (λ_{max}), excitation energy (*E*), oscillation strength (*f*), light harvesting efficiency (*LHE*), and major transition contributions are shown in Table 3. The major transition contributions were determined using the Gauss Sum program (O'Boyle, 2008).

The light harvesting efficiency (*LHE*) of our molecule was found to be the highest at the fourth excitation state in the TD-RHF and TD-CAM-B3LYP levels using the 6-311+G

Table 2 Some IR intense vibrational frequencies and their approximate description of Fulminene molecule obtained using B3LYP/6-311+G(d, p)

Experiment	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP	Approximate description
	Freq (cm-1)	Freq (cm-1)	Freq (cm-1)	Freq (cm-1)	
3200–3000	3408.293	3221.3371	3227.5375	3250.1018	C-H bond symmetrical stretching of benzene ring.
	3372.6074	3198.9418	3208.5951	3225.2358	C-H bond symmetrical stretching of benzene ring.
	3359.8231	3190.0823	3200.2136	3215.4575	C-H bond asymmetrical stretching of benzene ring.
	3359.7636	3189.988	3200.1576	3215.4517	C-H bond asymmetrical stretching of benzene ring.
	3318.6891	3159.8914	3171.1218	3184.3015	C-H bond asymmetrical stretching of benzene ring.
	1819.935	1654.6052	1670.0374	1705.1125	C=C bond symmetrical stretching of benzene ring.
	1804.7251	1650.8413	1665.4755	1696.2021	C=C bond symmetrical stretching of benzene ring.
	1791.6119	1645.2401	1658.0187	1685.6011	C=C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle of benzene ring
1605.2	1766.3267	1607.6942	1624.2674	1655.1204	C=C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle of benzene ring
	1690.5971	1563.7245	1574.3632	1594.9574	C-C bond stretching of benzene ring.
1625–1400	1685.2619	1559.623	1570.0746	1589.6758	C-C bond stretching of benzene ring, C-C-C angle bending of benzene ring
	1672.4286	1549.2214	1559.417	1579.4831	C-C bond stretching of benzene ring.
	1650.4965	1531.0198	1537.9243	1555.2605	C-C bond stretching of benzene ring.
	1572.8808	1460.7918	1463.0353	1480.3476	C-C-H angle bending of benzene ring
	1554.5804	1436.0865	1446.7062	1464.6679	C-C-H angle bending of benzene ring
	1503.6362	1402.7319	1419.1763	1432.6505	C-C bond stretching C-C-H angle bending of benzene ring
	1499.24	1402.1063	1419.0807	1431.8981	C-C bond stretching C-C-H angle bending of benzene ring
	1480.012	1387.0158	1405.466	1409.6887	C-C-C angle bending of benzene ring
	1436.4852	1362.5626	1375.059	1387.1946	C-C-C angle bending of benzene ring
	1415.9919	1361.7923	1371.5186	1377.7789	C-C-C angle bending of benzene ring
	1300–1000	1394.1829	1298.8808	1301.88	1312.5582
1390.3387		1296.2511	1293.1801	1310.2069	C-H bond stretching in plane, C-C-H angle bending.
1327.2447		1254.8733	1255.2622	1267.9276	C-H bond stretching in plane, C-C-H angle bending.
1292.2422		1223.0673	1221.9795	1232.8022	C-H bond stretching in plane, C-C-H angle bending.

Table 2 (continued)

Experiment	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP	
	1288.9147	1208.0675	1217.0226	1209.6553	C-C-H angle bending of benzene ring.
1400–1200	1273.8238	1192.5748	1189.3285	1203.673	C-C bond stretching of benzene ring and C-C-H angle bending
1400–1200	1261.4007	1189.9204	1187.0266	1197.3065	C-C-H angle bending of benzene ring.
	1255.8654	1175.8291	1176.6364	1185.0992	C-C-H angle bending of benzene ring.
	1147.0452	1090.8445	1095.5076	1101.2318	C-C-C angle bending of benzene ring.
	1128.3903	1074.7814	1074.1807	1088.2785	C-C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle bending.
	1108.1391	1055.1609	1060.74	1068.9371	C-C bond stretching of benzene ring, C-C-H angle bending.
	1003.7786	950.6608	951.4806	964.812	C-H bond symmetrical stretching out of plane
900–460	964.8646	901.3475	901.8664	913.7257	C-H bond symmetrical stretching out of plane
	760.5894	716.2471	709.2143	726.9494	Benzene ring distortion.
795	747.8675	687.8584	683.0899	702.646	Benzene ring distortion.
	559.0604	528.3797	523.9994	532.9825	Benzene ring distortion up and down

(d, p) basis set over the other levels using the same basis set. From the theoretical determined UV-Vis spectra for Fulminene molecule, we observed each time two bands (or peaks), found: at 3.4699 eV ($\lambda=357.31$ nm) and 4.1498 eV ($\lambda=298.77$ nm) with oscillation strengths of 0.0142 and 1.2926, respectively, for TD-B3LYP method, then at 3.4964 eV ($\lambda=354.60$ nm) and 4.1917 eV ($\lambda=295.70$ nm) with oscillation strengths of 0.0160 and 1.3068, respectively, at the TD-B3PW91 level, and finally at 3.9067 eV ($\lambda=317.36$ nm) and 4.6826 eV ($\lambda=264.77$ nm) with oscillation strengths of 0.0183 and 2.2845, respectively, at the TD-CAM-B3LYP level. The UV-Vis spectrum calculated by the TD-RHF method shows an electronic transition HOMO (H) \rightarrow LUMO+1 (L+1) at 291.87 nm and HOMO-1 (H-1) \rightarrow LUMO (L) at 231.36 nm with oscillation strengths of $f=0.0523$ and 2.3790 respectively. In Table 3, we present the calculated absorption spectra, the maximum absorption wavelengths corresponding to the electronic transitions from the most occupied molecular orbital HOMO (H) to the lowest unoccupied molecular orbital LUMO+1, the HOMO-1 (H-1) to LUMO (H) transitions with the different major contributions. The different bands observed for our molecule can be attributed to the $\pi - \pi^*$ and $\sigma - \sigma^*$ transitions. This shows that the HOMO and LUMO actively contribute to the chemical stability of Fulminene molecule. Typically, according to the Frank-Condon principle, the maximum absorption peak (λ_{max}) corresponds to a UV-Vis spectrum with the vertical excitation. The theoretically calculated adsorption wavelengths coincide well with the experimentally observed values in the reference work of (Chang et al. 2013) and the reference work of (Okamoto et al. 2013). Because in their work, they obtained the wavelengths obtained which were (291 nm at 295°K in CH₂Cl₂ solution) and (382 nm at 295°K in CHCl₃ solution) respectively for Fulminene molecule.

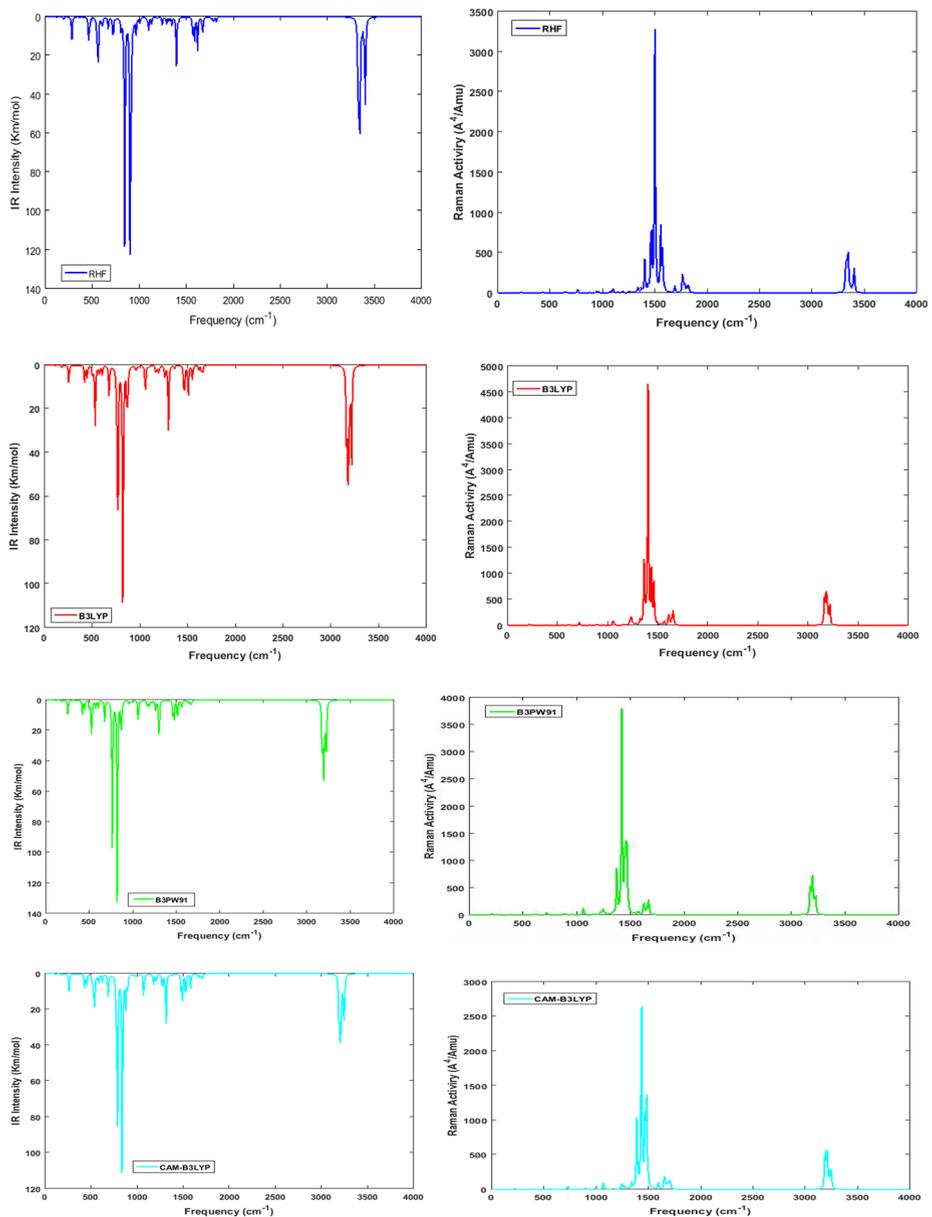


Fig. 3 IR and Raman Spectrum of fulminene molecule obtained with RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP methods by employing 6-311+G (d, p) basis sets

3.4 NMR spectrum and calculations

NMR is a very important method for determining the structure of a molecule. In NMR spectroscopy, isotropic chemical shift analysis of a molecule allows the determination of

Table 3 Theoretical electronic absorption spectra of the Fulminene molecule : absorption wavelength λ (nm), excitation energy E (eV), oscillator strength (f), light harvesting efficiency (LHE), and major contribution

Methods/basis set	Excited					
	State	E (eV)	λ (nm)	f	LHE	Major contributions
TD-RHF/ 6311+G (d, p)	1	4.2479	291.87	0.0523	0.1134	H->L+1 (23%)
	2	4.6258	268.03	0.0123	0.0279	H->L+1 (27%)
	3	5.5913	221.74	0.0174	0.0393	H->L+4 (38%)
	4	5.3589	231.36	2.3790	0.9958	H-1->L (24%)
TD-B3LYP/ 6311+G (d, p)	1	3.4699	357.31	0.0142	0.0322	H->L+1 (44%)
	2	3.5594	348.33	0.1571	0.3035	H->L (64%)
	3	4.1260	300.49	0.1556	0.3056	H-2->L (70%)
	4	4.1498	298.77	1.2926	0.9491	H-1->L (46%)
TD-B3PW91/ 6311+G (d, p)	1	3.4964	354.60	0.0160	0.3062	H->L+1 (43%)
	2	3.5861	345.73	0.1654	0.3167	H->L (64%)
	3	4.1596	298.07	0.1454	0.3215	H-2->L (69%)
	4	4.1917	295.79	1.3068	0.9506	H-1->L (50%)
TD-CAM-B3LYP/ 6311+G (d, p)	1	3.9067	317.36	0.0080	0.0183	H->L+1 (39%)
	2	4.0736	304.36	0.2065	0.3784	H->L (55%)
	3	4.9152	252.25	0.1909	0.3557	H-1->L+1 (38%)
	4	4.6826	264.77	2.2845	0.9948	H-1->L (46%)

relative ionic species and the calculation of reliable magnetic properties to predict molecular geometries (Avci et al., 2015). We know that chloroform solution (CDCl₃) is considered as one of the most used solvents in experimental studies to determine the chemical shifts of organic molecules in ¹H and ¹³C NMR. Thus, the optimized geometries of our compound were obtained by using RHF and DFT (B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP) methods with the 6-311+G (d, p) basis set fixed in chloroform using the polarizable continuum model of integral equation formalation. Later, considering the optimized structures of Fulminene molecule in chloroform solution, the ¹H and ¹³C NMR chemical shift values were calculated using the gauge invariant atomic orbital (GIAO) approach, which is a known method to give satisfactory chemical shifts for different nuclei with different molecules. Moreover, this method was used for the study of our molecule and thus the following equation was used to determine the chemical shifts of the fulminene molecule (Kamsi et al., 2020).

$$\delta_i (\text{ppm}) = \delta_i (\text{TMS}_i) - \delta_i (\text{isotropic}) \quad (1)$$

Or i is the type of atom used to convert chemical shielding to chemical shift.

The theoretical chemical shifts of the fulminene molecule ¹H and ¹³C NMR were compared with the experimental data (Chang et al. 2013) as shown in Table 4. According to the work of (Okamoto et al. 2013) the ¹³C NMR spectroscopic analysis of fulminene molecule could not be observed experimentally due to its low solubility. It can be seen in Table 4 that the values obtained by numerical simulation of the ¹H NMR chemical shifts are all very close to each other and very close to the experimental values. The proton atom correlation values of ¹H NMR chemical shifts are 0.99284, 0.99656, 0.99625, 0.99103 for RHF, B3LYP, B3PW91 and CAM-B3LYP levels respectively with the 6-311+G (d, p) basis set. The corresponding corre-

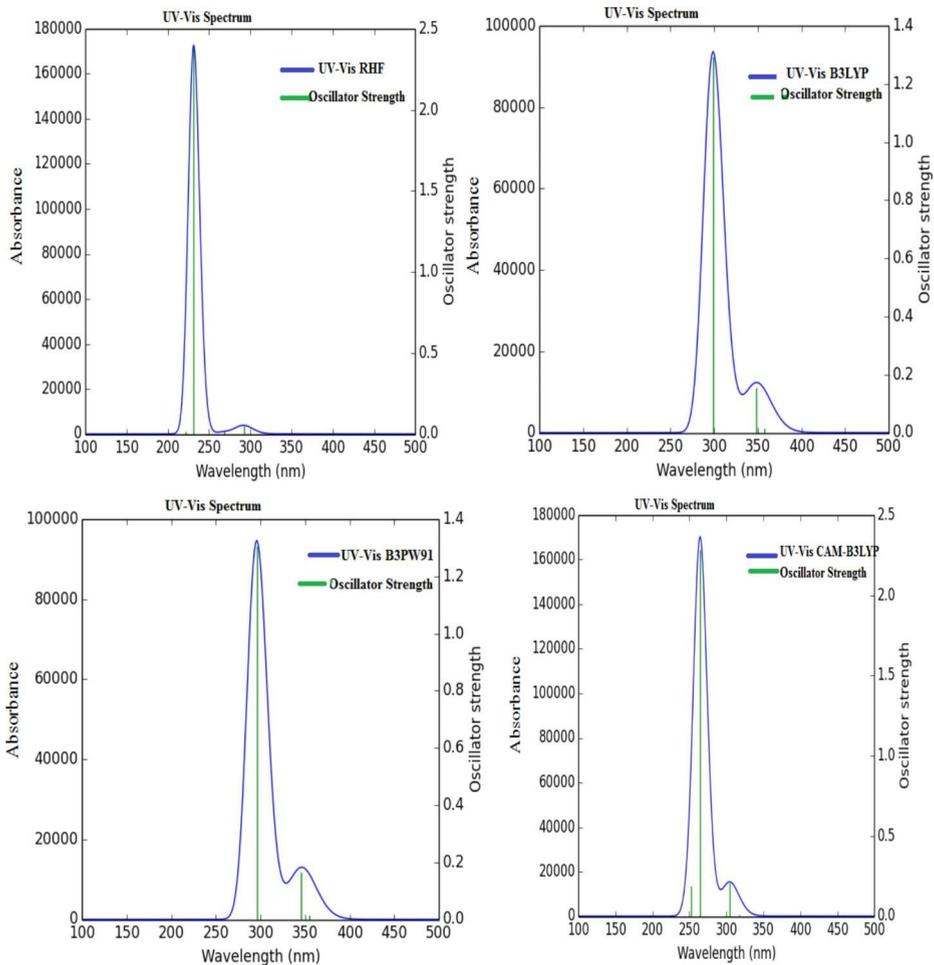


Fig. 4 Theoretical absorption spectra of Fulminene molecule obtained with RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP methods by employing 6-311+G (d, p) basis set

lation equations are given by: $\delta_{theo} = +1.004\delta_{exp} - 0.3191$, $\delta_{theo} = +1.0629\delta_{exp} - 1.0396$, $\delta_{theo} = +1.0739\delta_{exp} - 1.0699$, $\delta_{theo} = +1.148\delta_{exp} - 2.8211$ for RHF, B3LYP, B3PW91 and CAM-B3LYP levels respectively.

In an organic molecule, the ^{13}C NMR chemical shifts are generally observed in the range of [10–200] ppm (Hiremat et al., 2015). In the fulminene molecule, the values of the numerical simulations of the carbon atoms of ^{13}C NMR chemical shifts are in the range [94–111] ppm. The difference in error between the theoretical and experimental values is found to be between 3.39% and 4.23%, 5.08% and 7.43%, 4.21% and 6.58%, and between 20.69% and 25.96% for the RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP levels theory, respectively. Therefore, it can be concluded that for the calculation of ^1H NMR proton chemical shifts, the DFT/CAM-B3LYP method is less suitable than the other methods in the case of our molecule.

Table 4 Experimental and theoretical probable ^1H and ^{13}C NMR isotropic chemical shifts (with respect to TMS and in CDCl_3 solution) of Fulminene molecule (positions numbered as in Fig. 1)

Experimental $\delta(\text{ppm})$		Theoretical $\delta(\text{ppm})$			
Nuclei	^{13}C NMR	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
C(1)	--	106.035	99.908	98.883	102.870
C(2)	--	107.674	102.484	101.269	105.222
C(3)	--	111.954	107.987	105.147	109.581
C(4)	--	110.222	105.271	102.345	107.140
C(5)	--	103.134	96.418	95.141	99.306
C(6)	--	106.343	100.156	99.037	103.143
C(7)	--	106.386	101.694	100.575	104.412
C(8)	--	107.741	102.478	99.804	104.414
C(9)	--	107.946	102.640	99.923	104.668
C(10)	--	100.366	95.362	94.168	97.794
C(11)	--	101.418	95.473	94.345	98.258
C(12)	--	101.273	95.095	94.038	97.974
C(21)	--	108.506	103.142	100.411	105.295
C(22)	--	101.418	95.473	94.345	98.258
C(23)	--	101.273	95.095	94.038	97.974
C(24)	--	108.561	103.142	100.411	105.295
C(27)	--	107.946	102.640	99.923	104.668
C(28)	--	107.7405	102.478	99.804	104.414
C(29)	--	106.386	101.694	100.575	104.412
C(30)	--	100.366	95.362	94.168	97.794
C(33)	--	110.222	105.270	102.345	107.140
C(34)	--	103.134	96.418	94.141	99.306
C(35)	--	106.342	100.156	99.037	103.143
C(36)	--	106.055	99.908	98.883	102.870
C(37)	--	107.673	102.484	101.269	105.222
C(38)	--	111.953	107.987	105.147	109.581
Experimental $\delta(\text{ppm})$ (Okamoto et al. 2013)		Theoretical $\delta(\text{ppm})$			
Nuclei	^1H NMR	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
H(15)	8.04	7.804	7.548	7.594	6.108
H(16)	8.89	8.659	8.405	8.461	7.009
H(17)	7.77	7.451	7.212	7.262	5.592
H(18)	8.88	8.522	8.379	8.453	6.965
H(19)	9.00	8.742	8.590	8.669	7.177
H(20)	9.05	8.731	8.534	8.598	7.126
H(25)	9.00	8.743	8.590	8.669	7.177
H(26)	9.05	8.731	8.534	8.598	7.126
H(31)	8.08	7.825	7.538	7.597	6.129
H(32)	8.88	8.522	8.378	8.453	6.966
H(39)	8.89	8.659	8.405	8.460	7.009
H(40)	7.77	7.451	7.212	7.263	5.792
H(41)	7.69	7.365	7.119	7.184	5.693
H(42)	8.04	7.804	7.547	7.594	6.108

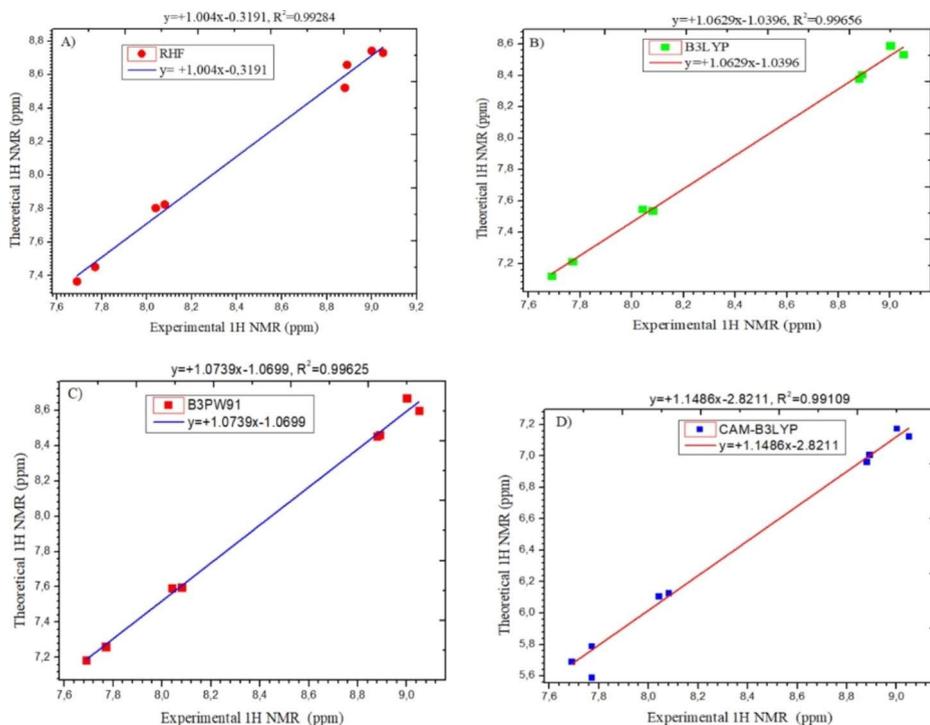


Fig. 5 Comparison of theoretical and experimental ¹H NMR chemical shifts of the Fulminene molecule calculated at (A) RHF, (B) B3LYP, (C) B3PW91 and (D) CAM-B3LYP by using the 6-311+G (d, p) basis set in chloroform solution (CDCl₃)

3.5 Thermodynamic properties

The values of some thermodynamic parameters such as total electronic energy (E_0), zero point vibrational energy (ZPVE), thermal energy (E), heat capacity (C_V), entropy (S), thermal correction of enthalpy (F), thermal correction of Gibbs free energy (E_1), sum of electronic and zero point energy (E_2), Sum of electronic and thermal energies (E_3), Sum of electronic and thermal enthalpies (H), Sum of electronic and thermal free energies (G), the rotational constants, translational energy (E_T), rotational energy (E_R) and vibrational energy (E_V) of the molecule Fulminene at the RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP levels with the 6-311+G (d,p) basis set at 298.150 K and at a pressure of 1.00 atm, are shown in Table 5.

From the vibrational analysis at the B3LYP/6-311+G level (d, p), the standard statistical thermodynamic functions such as: heat capacity ($C_{p,m}^0$), the entropy (S_m^0), enthalpy changes (ΔH_m^0) and the Gibbs free energy (ΔG_m^0) of the Fulminene molecule were obtained from the theoretical harmonic frequencies as shown in Fig. 5. It can be seen that thermodynamic functions such as heat capacity, entropy, and enthalpy increase while the Gibbs free energy decreases with temperature between 100 and 1000 °K which is accordance with results reported in literature (Arjurnan et al. 2011). This is due to the fact that the intensity of molecular vibrations increases with temperature (Ramachandra and Velraj 2012;

Table 5 Calculated thermodynamic parameters of Fulminene molecule in ground state at 298.15°K given in ((Kcal/mol)

Basis set/ Properties of the molecule	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
SCF energy E_0 (a.u)	-994.1660	-1000.701	-1000.303	-1000.117
Zero point vibrational energy (ZPVE)	223.643	209.106	209.563	212.068
Thermal energy (E)	233.950	220.288	220.782	223.038
Heat capacity C_V (Kcal/mol.K ⁻¹)	70.030	76.353	76.491	74.891
S (Kcal/mol.K ⁻¹)	130.778	136.497	136.757	134.955
Thermal correction to Enthalpy (F)	234.452	220.880	221.375	223.631
Thermal correction to Gibbs Free Energy (E_1)	195.552	180.184	180.600	183.393
Sum of electronic and zero-point Energies (E_2)	-623624.987	-627740.302	-627489.764	-627371.024
Sum of electronic and thermal Energies (E_3)	-623614.679	-627729.120	-627478.546	-627360.054
Sum of electronic and thermal Enthalpy (H)	-623614.087	-627728.523	-627477.953	-627359.462
Sum of electronic, thermal Free Energies (G)	-623653.082	-627769.224	-627518.728	-627399.699
Rotational constants (GHZ)	0.82638	0.81793	0.82074	0.82365
	0.09138	0.09055	0.09097	0.09132
	0.08228	0.08152	0.08189	0.08221
Translational Energy (E_T)	0.889	0.889	0.889	0.889
Rotational Energy (E_R)	0.889	0.889	0.889	0.889
Vibrational Energy (E_V)	232.173	218.511	219.005	221.260

Tadjouteu Assatse et al. 2019). The correlation equations between heat capacity, entropy, enthalpy, Gibbs free energy and temperatures were fitted by the quadratic formulae and the corresponding fitting factors (R^2) for these thermodynamic properties are 0.9986, 0.9997, 0.9991 and 0.9999 respectively. The corresponding fitting equations are shown below, and their correlation plots are presented in Fig. 5.

$$C_{p,m}^0 = -11.9998 + 0.3461T - 0.1463 \times 10^{-5}T^2 (R^2 = 0.9986)$$

$$S_m^0 = +55.5768 + 0.2886T - 4.1801 \times 10^{-5}T^2 (R^2 = 0.99997)$$

$$\Delta H_m^0 = +205.6745 + 0.0265T - 9.3517 \times 10^{-5}T^2 (R^2 = 0.99991)$$

$$\Delta G_m^0 = +210.2829 - 0.0652T - 0.1224 \times 10^{-5}T^2 (R^2 = 0.99991)$$

The thermodynamic data obtained provide us with useful information which can be used in the calculation of other thermodynamic energies according to given relationships of some thermodynamic quantities and can also allow us to estimate the directions of chemical reactions according to the second law of thermodynamics in the field of the thermochemistry (Galadanci et al. 2015; Arjurnan et al. 2011; Tadjouteu Assatse et al. 2019).

3.6 Optoelectronic and nonlinear optical properties

The search for new nonlinear optical (NLO) materials in the telecommunications and optoelectronic technologies sector is paving the way for immense research to test excellent NLO materials (Karakas et al. 2007; Ahmad et al. 2018). Thus, scientists working in the fields of experimentation, quantum computing, materials science, chemistry, and physics are making their contribution in the development of NLO materials by collaborative efforts because of use NLO in electro-optical modulation for data storage, improved optical signal processing, harmonic generation, and frequency mixing in optical communication technologies (Ahmad et al. 2018). Quantum chemical calculations related to average polarizability (α_{tot}), anisotropy ($\Delta\alpha$), dipole moment (μ), and first-order hyperpolarizability (β_{tot}) are very important

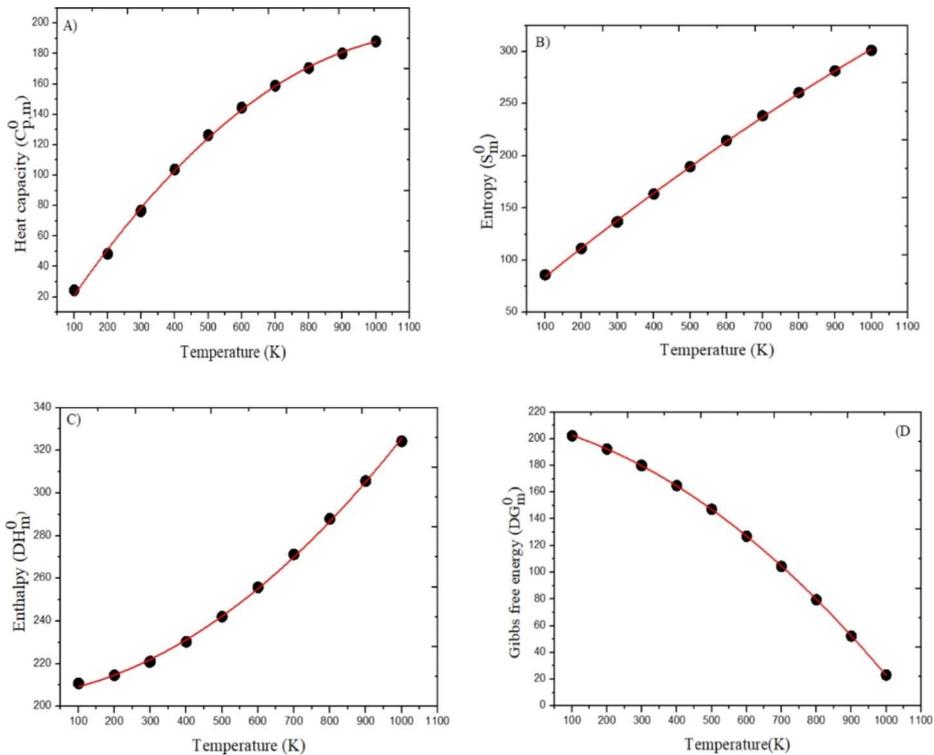


Fig. 6 Correlation graphs of heat capacity and temperature (A), entropy and temperature (B), enthalpy and temperature (C), Gibbs free energy and temperature (D) for Fulminene molecule

for understanding the structure-property relationships of a molecule in relation to its NLO behaviour. With the help of density function theory (DFT) using the B3LYP, B3PW91 and CAM-B3LYP functionals with the exchange-correlation function and ab initio using the RHF level of theory with the 6-311+G basis set (d, p), we calculated NLO properties such as average polarizability (α_{tot}), anisotropy ($\Delta\alpha$), dipole moment (μ), and first order hyperpolarizability (β_{tot}). We also calculated the optoelectronic properties such as the average electric field (E), polarization density (P), electric susceptibility (χ), refractive index (η), displacement vector magnitude (D), phase velocity (V_{PH}), and magnetic field (B) of the Fulminene molecule. The results of these calculations are presented in Table 6. These values of the optoelectronic and nonlinear optical properties of our studied molecule were obtained using equations found in literature (Hiremath et al., 2015; Ejuh et al. 2017, Tadjouteu Assatse et al. 2019 ; Kamsi et al., 2020).

We know that higher values of dipole moment, average polarizability, and first-order hyperpolarizability are important in NLO. From the results of the RHF and DFT calculations, the highest dipole moment value was 3.777×10^{-6} D obtained by using B3LYP while the lowest was 1.103×10^{-6} D obtained by using the RHF theoretical level. This shows that the inclusion of electrons correlation influences the nonlinear optical properties. It was found in our calculations that the α_{xx} tensor makes the largest contribution to the average polarizability (α_{tot}), and anisotropy ($\Delta\alpha$) of the molecule at the RHF, B3LYP, B3PW91,

and CAM-B3LYP theoretical levels using the 6-311+G (d, p) basis set. The values of the average polarizability (α_{tot}), anisotropy ($\Delta\alpha$), and first-order hyperpolarizability (β_{tot}) calculated at the B3LYP/6-311+G (d, p) level of theory are 53.024×10^{-24} , 45.607×10^{-24} and 24.734×10^{-36} esu, respectively while those calculated at the CAM-B3LYP/6-311+G (d, p) level of theory are 50.083×10^{-24} , 41.124×10^{-24} and 8.665×10^{-36} esu, respectively. On the other hand, the values of the average polarizability (α_{tot}), anisotropy ($\Delta\alpha$), and first-order hyperpolarizability (β_{tot}) of the molecule Fulminene are respectively 46.923×10^{-24} , 36.072×10^{-24} , and 6.919×10^{-36} esu at the RHF/6-311+G (d, p) level and 52.381×10^{-24} , 45.311×10^{-24} , and 6.919×10^{-36} esu respectively obtained at the B3PW91/6-311+G (d, p) level. From our results, we observed that the α_{tot} and $\Delta\alpha$ values of our studied molecule obtained by using the B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP functionals were greater than those obtained at the RHF level. The CAM-B3LYP results are significantly lower than those obtained using B3LYP functional. The hyperpolarizability component β^{ZZZ} makes the largest contribution to the RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP levels of the theory using the 6-311+G (d, p) basis set. It is well known that higher values of the dipole moment, average polarizability, and first-order hyperpolarizability are important in NLO.

Table 6 clearly shows the values of electrical susceptibility, refractive index, and small values of dielectric constant, polarization density, and displacement vector magnitude. We can say that from this table that the high values of the refractive index of the molecule are due to their high average polarizability. From our results, we can see that the values of E, D, and B increase significantly while the values of P, η , and VPH vary slightly when moving from RHF levels to CAM-B3LYP levels and then to B3LYP and B3PW91 levels. The values of E, η , D, and B obtained using B3LYP are higher than the corresponding values obtained using RHF, B3PW91, and CAM-B3LYP levels, this is due to the high values of the average polarizability and dipole moment of the molecule obtained using this functional. We also find that the refractive index η increases while the phase velocity decreases as we move from uncorrelated to correlated levels, this is due to the fact that the phase velocity is inversely proportional to the relative index. The low value of dielectric constant and high values of electrical susceptibility and refractive index of the molecule Fulminene may also be a promising material for the production of optoelectronic devices (Livshits et al. 2014).

3.7 F and vertical electron affinities and ionization potential, energy band gaps, HOMO-LUMO transition excitation and excitation binding energies

The highest molecular orbital HOMO, which can be considered as the outermost orbital containing electrons, tends to give these electrons as a donor, while the lowest unoccupied molecular orbital LUMO which is also considered as the innermost orbital containing free holes tends to accept electrons (Tadjouteu Assatse et al. 2019). The energy difference between LUMO and HOMO is a essential and is a decisive factor in the determination of electronic and electrical properties because it all frontier molecular orbital analysis, adiabatic-cows us to measure the electronic conductivity of a material. It also makes it possible to explain or calculate the chemical hardness, the chemical potential, the reactivity of the molecule, the kinetic stability, the optical polarizability, the chemical softness, the electronegativity, the electrophilicity, and nucleophilicity index of a molecule. The calculated values for E_{HOMO} , E_{LUMO} , and the energy gap of the molecule Fulminene are shown in Table 7. We know that a molecule with a large energy gap will have good stability, with high chemical

Table 6 Optoelectronic and nonlinear optical properties of Fulminene

Basis set/ Properties of the molecule	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM- B3LYP
$\mu_0 \times 10^{-35}(\text{C.m})$	36.799	125.891	94.448	76.314
$\alpha_{\text{tot}} \times 10^{-41}(\text{C}^2.\text{m}^2.\text{J}^{-1})$	522.112	589.912	582.764	557.245
$\Delta_{\alpha} \times 10^{-41}(\text{C}^2.\text{m}^2.\text{J}^{-1})$	401.311	507.391	504.211	457.521
$\beta_0 \times 10^{-57}(\text{C}^3.\text{m}^2.\text{J}^{-2})$	25.725	91.911	32.802	32.159
$\beta_0 \times 10^{-36}(\text{esu})$	6.919	24.734	8.837	8.665
$\mathbf{MR} \times 10^{-14}$	1.317	1.4877	1.469	1.405
$\mathbf{V} \times 10^{-28} \text{m}^{-3}$	1.682	1.728	1.709	1.673
$\mathbf{E} \times 10^3 (\text{V.m}^{-2})$	70.481	213.406	162.069	136.960
$\mathbf{P} \times 10^{-6} (\text{Cm}^{-2})$	2.187	7.285	5.525	4.562
χ	3.506	3.855	3.851	3.762
ϵ_r	4.506	4.855	4.851	4.762
$\epsilon \times 10^{-11}$	3.989	4.299	4.294	4.216
η	2.123	2.204	2.202	2.182
$\mathbf{D} \times 10^{-6} (\text{Cm}^{-2})$	2.811	9.174	6.960	5.775
$V_{PH} \times 10^6 (\text{m.s}^{-1})$	141.329	136.147	136.223	137.477
$\mathbf{B} \times 10^{-4} (\text{v.m}^{-2}.\text{s})$	4.987	15.674	11.897	9.962

hardness, while a molecule with a small energy gap is considered soft, have low chemical stability and is therefore very reactive (Koparir et al. 2013; Al-Omary et al. 2015; Demircioglu et al. 2015). The HOMO-LUMO energy gap of the Fulminene molecule was calculated by (Turker et al. 2010) in their work using DFT calculation with the B3LYP functional and a 6-31G (d) basis set and the value of E_{HOMO} , E_{LUMO} and energy gap of Fulminene molecule were found to be -5.41, -1.39 and 4.02 eV respectively (Turker et al. 2010). In our study, We find that their values are close and similar to the one we obtained using the B3LYP method with the 6-311+G (d, p) basis set. From our results in Table 7, we can see that the electronic gap energy decreases when the scattering functions are added to all atoms, whatever the methods and the basis used. We also observed that the gap energy remains above 4 eV. This allows us to say that the molecule Fulminene is hard, has a good chemical stability, and can be used as an insulator in many electronic devices.

From the structural studies performed for the neutral and charged systems, we calculated, via the total energy differences, the adiabatic electron affinities (EAa) and the adiabatic ionization energies (IPa). After optimizing the geometry of the neutral molecule, we evaluated the vertical electronic affinity via the equation ($E_{AV} = E(N+1) - E(N)$) and the vertical ionization potential using the equation ($IP_V = E(N) - E(N-1)$) (Wong et al. 1992). This allowed us to calculate the HOMO-LUMO energy gap of the neutral system corrected by quasi-particles, this quantity is generally called the fundamental gap and is defined by equation (Wong et al. 1992; Mallocci et al. 2011):

$$Q_{gap}^1 = IP_V - E_{AV} = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N) \quad (2)$$

Where $E(N)$ is the total energy of the electron system N .

The adiabatic and vertical values of the electronic affinities and ionization potential energies obtained via total energy differences at the RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP levels with a 6-311+G (d, p) basis set for the Fulminene molecule, the quasi particle-corrected HOMO-LUMO band gap of the neutral system, and the kohn-sham HOMO-LUMO band gap are also shown in Table 7. We compared our theoretical results with other theoretical and experimental results given in the literature. We find that the IP_v results for the Fulminene molecule are close to the experimental results for the vertical ionization potential (7.36–0.02 eV) found in the literature (Mallocci et al. 2011). The vertical ionization potential (IP_v), vertical electron affinity (EAv), adiabatic ionization potential (IP_a), adiabatic ionization potential (EAv), the quasi-particle-corrected HOMO-LUMO band gap (Q_{gap}^1), and the Kohn-Sham HOMO-LUMO band gap (E_{gap}^{ks}) of Fulminene molecule obtained using the B3LYP/6-31G* level were found to be 6.95, 0.48, 6.88, 0.57, 6.47 and 4.00 eV, respectively (Mallocci et al. 2011). We find that the differences between the calculated and experimental values of the vertical ionization potential by the other authors range from 11.09 to 11.57%, 4.31–4.82%, 3.47–3.99%, and 0.51–1.06% for the Fulminene molecule obtained by the theoretical levels RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-B3LYP, respectively with the 6-311+G (d, p) basis set.

The excitation energy of the HOMO-LUMO transition E_{gap}^{TD-DFT} as given by the TD-DFT method in the frequency domain and the theoretical values of the exciton binding energy E_{bin} are given in Table 7. The theoretical binding energy of the exciton E_{bin} is estimated by equation (Mallocci et al. 2011) :

$$E_{bin} = Q_{gap}^1 - E_{gap}^{TD-DFT} \quad (3)$$

The excitation energy of the HOMO-LUMO transition E_{gap}^{TD-DFT} and the exciton binding energy E_{bin} for the Fulminene molecule obtained using the B3LYP/6-31 G(d) level were found to be 3.47 eV and 3.00 eV respectively and are very close to our results obtained using the B3LYP/6-311+G(d, p) level. Our results are approximately equal to the theoretical and experimental results reported in literature by (Mallocci et al. 2011).

3.8 Global chemical reactivity descriptors

Global reactivity descriptors (Ionization potential (IP), electron affinity (EA), electronegativity (χ), chemical potential (μ), hardness (η), softness (S), electrophilicity index (ω), nucleophilicity index (ν), maximum charge transfer (ΔN_{max}), nucleofuge (ΔE_n), electrofuge (ΔE_e) and back donation ($\Delta E_{back-donation}$) of Fulminene molecule) are used to understand the relationship between structure, kinetic stability and global reactivity of molecules (Yang et al., 1987). These descriptors are used in the development of quantitative structure-property and structure-toxicity relationships (Sucarrat et al. 2008). Density functional theory provides definitions of important universal concepts of stability and reactivity of molecular structures (Pearson 1987). Global reactivity descriptor parameters such as ionization potential (IP), electron affinity (EA), electronegativity (χ), chemical potential (μ), hardness (η), softness or flexibility (S), electrophilicity index (ω), nucleophilicity index (ν), maximum charge transfer (ΔN_{max}), the nucleofuge (ΔE_n), the electrofuge (ΔE_e) and back donation ($\Delta E_{back-donation}$) were calculated at RHF, B3LYP, B3PW91, and CAM-

Table 7 Frontier molecular orbital analysis, adiabatic and vertical electron affinities and ionization potential, energy band gaps, HOMO-LUMO transition excitation and excitation binding energies

Basis set/ Properties of the molecule	RHF/6311+G (d, p)	B3LYP/6311+G (d, p)	B3PW91/6311+G (d, p)	CAM-B3LYP/6311+G (d, p)	Theoretical/ Experiment
E_{HOMO}	-7.431	-5.775	-5.837	-0.596	-5.41
E_{LUMO}	1.615	-1.751	-1.795	-7.004	-1.39
E_{gap}	9.046	4.024	4.043	6.407	4.02
IP_{v}	6.526	7.024	7.085	7.418	6.95 (7.36±0.02)
EA_{v}	-0.994	0.536	0.579	0.018	0.48
IP_{a}	6.325	6.952	7.015	7.225	6.88
EA_{a}	-0.763	0.617	0.659	0.408	0.57
Q_{gap}^1	7.520	6.487	6.506	7.401	6.47
$E_{\text{gap}}^{\text{ks}}$	7.088	6.335	6.356	6.817	4.00
$E_{\text{gap}}^{\text{TD-DFT}}$	4.248	3.469	3.496	3.907	3.47
E_{bin}	3.272	3.017	3.009	3.494	3.00

B3LYP levels using the 6-311+G(d, p) basis set. The results for these parameters are given in Table 8. These values of global reactivity descriptors of Fulminene molecule are obtained from the mathematical equations found in literature (Gómez et al., 2013; Kamsi et al., 2019).

The chemical potential of a molecular compound is a defined as the tendency for electrons to leak from a stable molecular compound (Kamsi et al., 2019). Thus, the reactivity of a molecule increases as its chemical potential (μ) decreases. Similarly, chemical hardness (η) is a very useful parameter for describing the reactivity and stability of a molecular system. Therefore, molecules with high chemical hardness are considered as stable molecular systems, on the other hand, the molecules with low chemical hardness are very reactive (Pablo and Toro-Labbe., 2002; Kang et al. 2013). It can be seen from Table 8, that the chemical hardness (η) and chemical potential (μ) decrease when moving from RHF level to CAM-B3LYP level. Furthermore, the high values of chemical hardness (η) and chemical potential (μ) are observed at the RHF level, while the low values of chemical hardness (η) and chemical potential (μ) are observed at the B3LYP and B3PW91 levels. This proves that the molecule is more reactive with the B3LYP and B3PW91 functionals, this can also be proved by the decrease in energy gap, increase in softness (S) and also electrophilicity index (ω).

It is also found that the molecule is chemically stable with the RHF functional. The maximum charge transfer (ΔN_{max}) describes the tendency of the molecule to acquire additional electronic charge from the environment (Kang et al. 2013). The values of (ΔN_{max}) of Fulminene molecule increases as we move from RHF to B3LYP, from B3LYP to B3PW91 and decrease from B3PW91 to CAM-B3LYP. This is due to the fact that CAM-B3LYP is a dispersion functional that does not only take into account the correlation of electrons but also takes into account the long-range interactions. The electrofuge measures the relative stability of the cation, while the nucleofuge is defined as the ability of a molecule to accept an electron from a molecular system (Gómez et al., 2013; Serdaroglu 2020). We note that the values of nucleofuge (ΔE_{n}) and the electrofuge (ΔE_{e}) of Fulminene molecule increase when we go from RHF to B3LYP, from B3LYP to B3PW91 and decrease from B3PW91 to

Table 8 Global chemical reactivity descriptors of Fulminene

Properties of the molecule	RHF	B3LYP	B3PW91	CAM-B3LYP
IP	7.431	5.775	5.838	7.004
EA	-1.615	1.7513	1.795	0.596
X	2.908	3.763	3.816	3.799
μ	-2.908	-3.763	-3.816	-3.799
η	4.523	2.012	2.021	3.204
S	0.221	0.497	0.495	0.312
ω	0.935	3.519	3.602	2.254
ν	1.069	0.28413	0.278	0.444
ΔN_{max}	0.643	1.871	1.888	1.186
ΔE_n	0.288	0.762	0.797	0.055
ΔE_e	6.104	8.289	8.429	7.655
$\Delta E_{back-donation}^{-1,131}$	1.131	-0.503	-0.505	-0.801

CAM-B3LYP. In conclusion, we can say that a small value of softness (S) and a large value of hardness (η) show that the molecule has good optoelectronic properties.

4 Conclusions

The molecular structure of the molecule Fulminene has been studied by using infrared (IR), Raman, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy. The complete molecular structural parameters, vibrational frequencies of fundamental modes, chemical shifts, thermodynamic properties, global reactivity descriptors, UV-Vis spectral studies, HOMO-LUMO analysis, and frontier molecular orbitals (FMOs) of the molecule Fulminene were determined from ab initio and DFT calculations. Some vibrational frequencies of the fundamental modes of Fulminene were equally determined and an analysis of the theoretical values were compared with experimental values. The analysis of the vibrational frequencies showed that the B3LYP functional gives us the best results close to the experimental results. Correlations between statistical thermodynamics and temperature were obtained to predict the standard thermodynamic properties of the fulminene molecule at different temperatures. From our results, we found that heat capacity, entropy, and enthalpy increase with temperature while Gibbs free energy decreases with temperature. These variations may be due to the fact that the intensity of molecular vibrations increases with temperature. The absorption wavelength, oscillation strength, and excitation energies of the compound were also determined by the TD-DFT method and compared with the experimental values. Furthermore, from the low value of the dielectric constant, the large values of the electrical susceptibility and refractive index of Fulminene, we concluded that this molecule may be a promising material in the production of optoelectronic devices. Our structural parameters, such as bond length and bond angle values, were compared to some known values found in the literature for specific groups present in our structure and we observed a good similarity. The theoretical results, compared with some experimental results, showed that our studied molecule is a good candidate for nonlinear and optoelectronic applications and can help scientists as well as researchers in the design and synthesis of new materials.

Acknowledgements We are thankful to the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India for financial support through Emeritus Professor scheme (grant no. 21(0582)/03/EMR-II) to Late Prof. A.N. Singh of the Physics Department, Bahamas Hindu University, India which enabled him to purchase the Gaussian Software. We are most grateful to late Emeritus Prof. A.N. Singh for donating this software to one of us. Pr Geh Wilson Ejuh, University of Bamenda, Department of Electrical and Electronic Engineering, National Higher Polytechnic Institute, and to the Materials Science Laboratory of the University of Yaoundé I for enabling us used their computing facilities.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that there is no conflict of interest as concern this article.

References

- Ahmad, M., Khalid, M., Shaheen, M., Tahir, M., Khan, M., Braga, A.: "Synthesis and XRD, FT-IR vibrational, UV-vis, and nonlinear optical exploration of novel tetra substituted imidazole derivatives: A synergistic experimental-computational analysis. *J. Phys. Chem. solids*. **115**, 265–276 (2018)
- Allen, F., Kennard, O., Watson, D., Brammer, L., Orpen, A., Taylor, R.: "Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compound." *J. Chem. Soc. Perkin. 2*, 1–19 (1987)
- Al-Omary, F., Mary, Y.S., Panicker, C.Y., El-Emam, A.A., Al-Swaidan, A.I., Al-Saadi, A.A., Alsenoy, V.C.: "Spectroscopic investigations, NBO, HOMO-LUMO, NLO analysis molecular docking of 5-(adamantan-1-yl)-3-anilinomethyl-2,3-dihydro-1,3,4-oxadiazole-2-thione, a potential bioactive agent." *J. Mol. Struct.* **1096**, 1–14 (2015)
- Anthony, J.E.: "Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics." *Chem. Reviews*. **106**(12), 5028–5048 (2006)
- Arjurnan, V., Rani, T., Varalakshmy, L., Mohan, S., Tedlamekot, F.: "DFT and ab initio quantum chemical studies on p-cyanobenzoic acid." *Spectrochimica. Acta. Part A Molecular Biomolecular Spectroscopy*. **78**(5), 1449–1454 (2011)
- Avcı, D., Bahçeli, S., Tamer, A., Atalay, Y.: "Comparative study of DFT/B3LYP, B3PW91, and HSEH1PBE methods applied to molecular structures and spectroscopic and electronic properties of flufenpyr and amipizone,". *Can. J. Chem.* **93**(10), 1147–1156 (2015)
- Baer, R., Livshits, E., Salzner, U.: "Tuned range-separated hybrids in density functional theory." *Annual review of Physical Chemistry*. **61**, 85–109 (2010)
- Bergeron, C., Perrier, E., Potier, A., Delmas, G.: "A Study of the Deformation, Network, and Aging of Polyethylene Oxide Films by Infrared Spectroscopy and Calorimetric Measurements," *International. Journal of Spectroscopy*, 2012, 1–13 (2012)
- Chang, N.H., Mori, H., Chen, X.C., Okuda, Y., Okamoto, T., Nishihara, Y.: Synthesis of Substituted [6] Phenacenes through Suzuki-Miyaura Coupling of Polyhalobenzene with Alkenylboronates and Sequential Intramolecular Cyclization via C-H Bond Activation." *Chem. Lett.* **42**(10), 1257–1259 (2013)
- Cicoira, F., Santato, C.: "Organic light emitting field effect transistors: advances and perspectives." *Adv. Funct. Mater.* **17**(17), 3421–3434 (2007)
- Demircioglu, Z., Kastan, C.A., Buyukgungor, O.: "Theoretical analysis (NBO, NPA, Mulliken Population Method) and molecular orbital studies (hardness, chemical potential, electrophilicity and Fukui function analysis) of (E)-2-((4-hydroxy-2-methylphenylimino)methyl)-3-methoxyphenol." *J. Mol. Struct.* **1095**, 183–195 (2015)
- Dennington, R., Keith, T., Millam, J., et al.: "GaussView, version 5. Shawnee Mission" Shawnee Mission, Semichem Inc. (2009)
- Dheivamalar, S., Banu, K.: "Enhancing the light harvesting efficiency open circuit voltage and stability of molybdenum doped (ZnO) 6 nanocluster in Dye-sensitized solar cells: (A DFT study)," *Orient. J. Chem.* **34**(5), 2292–2304 (2018)
- Ejuh, G.W., Abe, O., TchangnwaNya, M.T., Jean-Baptiste, F., Ndjaka, F.F.: "Electronic structure, physico-chemical, linear and nonlinear optical properties analysis of coronene, 6B-, 6 N-3B3N- substituted C24H12 using RHF, B3LYP and wB97XD methods." *Opt. Quantum Electron.* **49**(382), 1–14 (2017)
- Ejuh, G.W., Samuel, N., Ndikilar, C.E., Nya, F.T., Ndjaka, J.M.B.: "Vibrational Spectra, Electronic Structure and Properties of the Molecules Aspirin and Ibuprofen." *J. Adv. Phys.* **10**(2), 2694–2714 (2015)

- Foster, M.E., Wong, B.M.: "Nonempirically tuned range-separated DFT accurately predicts both fundamental and excitation gap in DNA and RNA nucleobases." *J. Chem. Theory Computat.* **8**(8), 2682–2687 (2012)
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Marenich, A., Bloino, J., Janesko, B.G., Gomperts, R., Mennucci, B., Hratchian, H.P., Ortiz, J.V., Izmaylov, A.F., Sonnenberg, J.L., Williams-Young, D., Ding, F., Lipparini, F., Egidi, F., Goings, J., Peng, B., Petrone, A., Henderson, T., Ranasinghe, D., Zakrzewski, V.G., Gao, J., Rega, N., Zheng, G., Liang, W., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Throssell, K., Montgomery, J.J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Keith, T., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Millam, J.M., Klene, M., Adamo, C., Cammi, R., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma: (2009). K., Farkas O., Foresman, J.B., Fox D.J.: Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian Inc, Wallingford
- Galadanci, G., Chifu, E.N., Sabiu, S., Safana, A.: "Molecular Dynamics and Vibrational Analysis of Pentacene: RHF and DFT Study. *Chem. Mater. Res.* **7**(11), 16–23 (2015)
- Geng, Y., Wang, G., Cong, Y., Bai, L., Liangbin, L., Yang, C.: "Surface Adsorption-Induced Conformational Ordering and Crystallization of Polyethylene Oxide." *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **48**(2), 106–112 (2010)
- Gómez, B., Likhanova, N.V., Domínguez-Aguilar, M.A., Martínez-Palou, R.V., Gazquez, J.L.: "Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles." *J. Phys. Chem. B.* **110**(18), 8928–8934 (2006)
- Harvey, R.G., Pataki, J., Cortez, C., Raddo, P.D., Yang, X.Y.: "A new general synthesis of polycyclic aromatic compounds based on enamine chemistry," *Journal of Organic Chemical*, **56**(3), 1210–1217 doi:10.1021/jo00003a050 (1991)
- Hiremath, M.S., Suvitha, A., Ningangouda, R.P., Hiremath, S.V., Obelannav, K., Armakovic, J.S.: "Synthesis of 5-(5-methyl-benzofuran-3-ylmethyl)-3H-[1,3,4]oxadiazole-2-thione and investigation of its spectroscopic, reactivity, optoelectronic and drug likeness properties by combined computational and experimental approach." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* **205**, 95–110 (2018)
- Kamsi Yossa, R.A., Ejuh, G.W., Mkounga, P., Ndjaka, J.M.B.: "Study of the molecular structure, electronic and chemical properties of Rubescin D molecule." *Chin. J. Phys.* **63**, 104–121 (2020)
- Kamsi Yossa, R.A., Ejuh, G.W., TadjouteuAssatse, Y., Njeumen, C., Tchhoffo, F., Ndjaka, J.M.B.: "Computational study of reactivity and solubility of Rubescin D and E molecules in gas phase and in solvent media using Hartree-Fock and DFT methods." *Chin. J. Phys.* **60**, 1–11 (2019)
- Kang, T.E., Cho, H.H., Chul-Hee, C., Ki-Sunae, L., Bongsoo, K., Chan, I., Bumjoo, J.K.: "Photoinduced charge transfer in donor-acceptor (DA) copolymer: fullerene bis-adduct polymer solar cells." *ACS Applied Materials Interfaces.* **5**(3), 861–868 (2013)
- Karakas, A., Elmali, A., Unver, H.: "Linear optical transmission measurements and computational study of linear polarizabilities, first hyperpolarizabilities of a dinuclear iron (III) complex." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy.* **68**(3), 567–572 (2007)
- Komura, N., Goto, H., Mitamura, H., Eguchi, R., Kaji, Y., Okamoto, H., Kubozono, Y.: "Characteristics of [6]phenacene thin film field-effect transistor." *Appl. Phys. Lett.* **101**(8), 083301–083304 (2012)
- Koparir, M., Orek, C., Koparir, P., Sarac, K.: "Synthesis, experimental, theoretical characterization and biological activities of 4-ethyl-5-(2-hydroxyphenyl)-2H-1,2,4-triazole-3(4H)-thione." *Spectrochimica Acta part A.* **105**, 522–531 (2013)
- Krushelnitsky, A., Reichert, D.: "Solid-state NMR and protein dynamics." *Progress in Nuclear Resonance Spectroscopy.* **47**(1–2), 1–25 (2005)
- Livshits, G., Stern, A., Rotem, D., Borovok, N., Eidelstein, G., Migliore, A.: "Long-range charge transport in single G-quadruplex DNA molecules." *Nat. Nanotechnol.* **9**(12), 1040–1046 (2014)
- Mallocci, G., Cappellini, G., Mulas, G., Mattoni, A.: "Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: A systematic (time-dependent) density functional theory study." *J. Chem. Phys.* **384**(1–3), 19–27 (2011)
- Menconi, G., Kaltsoyannis, N.: Time dependent DFT study of the electronic transition energies of RuO4 and OsO4. *Chem. Phys. Lett.* **415**(1–3), 64–68 (2005)
- Mitsuhashi, R., Suzuki, Y., Yamanari, Y., Mitamura, H., Kambe, T., Ikeda, N., Okamoto, H., Fujirwa, A., Yamaji, M., Kawasaki, N., Maniwa, Y., Kubozono, Y.: "Superconductivity in alkali-metal doped picene." *J. Nat.* **464**(7285), 76–79 (2010)
- Nemykin, V., Olsen, J.G., Perera, E., Basu, P.: "Synthesis, Molecular and Electronic structure, and TD DFT and TDDFT-PCM Study of the solvatochromic properties of (Me2Pipdt) Mo (CO) 4 Complex (Me2Pipdt) = N, N." *Inorg. Chem.* **45**(9), 3557–3568 (2006)

- O'Boyle, N., Tenderholt, A., Langner, K.: "Support GaussSum. " *Journal of Computational Chemistry*. **29**(5), 839–845 (2008)
- Okamoto, H., Eguchi, R., Hamao, S.: "An extended phenacene-type molecule, [8] phenacene: synthesis and transistor. " *Sci. Rep.* **4**(1), 1–8 (2014)
- Okamoto, H., Kawasaki, N., Kaji, Y., Kubozono, Y., Fujiwara, A., Yamaji, M.: " Air-assisted high-performance field-effect transistor with thin films of picene. " *J. Am. Chem. Soc.* **130**(32), 10470–10471 (2008)
- Okamoto, H., Yamaji, M., Gohda, S., Kubozono, Y., Komura, N., Sato, K.: "Facile synthesis of picene from 1,2-di(1-naphthyl)ethane by 9-fluorenone-sensitized photolysis. " *Org. Lett.* **13**(10), 2758–2761 (2011)
- Okamoto, H., Yamaji, M., Gohda, S., Sato, K., Sugino, H., Satake, K.: " Photochemical synthesis and electronic spectra of fulminene ([6] phenacene. " *Res. Chem. Intermediates*. **39**(1), 147–159 (2013)
- Pablo, J., Toro-Labbe, A.: " Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors. " *J. Chem. Phys.* **117**(7), 3208–3218 (2002)
- Pearson, R.G.: " Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. " *J. Chem. Phys.* **64**(7), 561–565 (1987)
- Qin, C., Clark, A.E.: " DFT characterization of the optical and redox properties of natural pigments relevant to Dye sensitized solar cells. " *Chem. Phys. Lett.* **438**(1–3), 26–30 (2007)
- Raghuath, P., Reddy, M.A., Gouri, C., Bhanuprakash, K., Rao, V.J.: " Electronic properties of anthracene derivatives for blue light emitting electroluminescent layers in organic light emitting diodes: a density functional theory study. " *J. Phys. Chem. A*. **110**(3), 1152–1162 (2006).
- Ramachandra, S., Velraj, G.: "FT-IR, FT-Raman spectral analysis and density functional theory calculations studies of 3-chloro-2-nitrobenzyl alcohol. " *Rom Journal Physics*. **57**(7–8), 1128–1137 (2012)
- Serdaroglu, G.: "A computational study on relationship between quantum chemical parameters and reactivity of the zwitterionic GABA and its agonists: solvent effect. " *Iranian journal of Chemistry-Section A (IJCA)*. **56**(11), 1143–1153 (2020)
- Shimo, Y., Mikami, T., Hamao, S., Goto, H., Okamoto, H.: Synthesis and transistor application of the extremely extended phenacene molecule, [9] phenacene. *Sci. Rep.* **6**(1), 1–13 (2016)
- Sucarrat, M.T., Proft, F.D., Greerlings, P., Ayers, P.W.: "Do the local softness and hardness indicate the softest and hardest region of a molecule. " *Chem. Eur. J.* **14**(28), 8652–8660 (2008)
- Tadjouteu Assatse, Y., Ejuh, G.W., Tchoufo, F., Ndjaka, J.M.B.: "DFT studies of nanomaterials designed by the functionalization of modified carboxylated carbon nanotubes with biguanide derivatives for nanomedical, nonlinear and electronic applications. " *Chin. J. Phys.* **58**, 253–262 (2019)
- Tadjouteu Assatse, Y., Ejuh, G.W., Kamsi, Y., Tchoufo, R.A., Ndjaka, F.: "Theoretical studies of nanostructures modeled by the binding of Uracil derivatives to functionalized (5,5) carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* **731**, 136602 (2019)
- Turker, L., Bayar, C., Balaban, A.T.: "A DFT Study on Push-Pull (Amino-Nitro) Fulminenes and Hexahelicenes. " *Polycycl. Aromatic Compd.* **30**(2), 91–111 (2010)
- Wong, B.M., Piacenza, M., Sala, F.D.: "Absorption and fluorescence properties of oligothiophene biomarkers from long-range-corrected time-dependent density functional theory. " *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**(22), 4498–4508 (2009)
- Wong, M.W., Wiberg, M.J., Frisch, K.: "Solvent effects. 3. Tautomeric equilibria of formamide and 2-Pyridone in the gas phase and solution, An ab Initio SCRF study. " *J. Am. Chem. Soc.* **114**(5), 1645–1652 (1992)
- Writte, G., Wöll, C.: "Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics. " *J. Mater. Reseach.* **19**(7), 1889–1916 (2004)
- Yamashita, Y.: "Organic semiconductors for organic field-effect transistors. " *Sci. Technologie Adv.* **10**(2), 1–3 (2009)



Computational determination of the electronic structure, optoelectronics, thermodynamics and nonlinear optical properties of undoped and doped pentacene and tetracene

L. Fomekong Tsague¹ · G. W. Ejuh^{2,3} · J. M. B. Ndjaka¹

Received: 4 March 2021 / Accepted: 4 July 2022

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2022

Abstract

The electronic structure, dipole moment (μ), average polarizability ($\langle\alpha\rangle$), anisotropic ($\Delta\alpha$), first molecular hyperpolarizability (β_{mol}), molar refractivity (κ), HOMO energy (E_{HOMO}), LUMO energy (E_{LUMO}), energy gap (E_{gap}), ionization potential (IP), electron affinity (EA), electronegativity (ζ), chemical potential (δ), chemical hardness (θ), chemical softness (σ), and electrophilicity index (ω), total electronic energy (E_0), zero point vibrational energy (zpv), thermal energy (E), Molar heat capacity at constant volume (C_V), entropy (S), total electronic energy without Zero point correction (E_1), total electronic energy with Zero point correction (E_2), total electronic energy with thermal Energies (E_3), total electronic energy with Enthalpies (E_4), total electronic energy with thermal free Energies (E_5), Volume (V), average Electric field (E), Polarization density (P), electric susceptibility (χ), relative dielectric constant (ϵ_r), dielectric constant (ϵ), refractive index (η) and displacement vector (D) of doped and undoped pentacene and tetracene have been determined by using Restricted Hartree–Fock (RHF), and Density Functional Theory (DFT) methods (B3LYP, WB97XD and BPBE) with the cc-PVDZ basis set. The aim of this work is to research new materials that can have applications in the fields of linear and nonlinear optics, electronics and optoelectronics. The results obtained from B3LYP, WB97XD and BPBE level show that the molecules are good semiconductor with very good optoelectronic properties and may have application in photonic, electronic, optoelectronics, organic light-emitting diode (OLEDs) and thin films. The large values of the refractive index (η) and electric susceptibility (χ) of these molecules allow us to conclude that these molecules have good linear and nonlinear optical, electronic optoelectronic and photonic applications.

Keywords Pentacene · Tetracene · Organic semiconductor · Electronic properties · Optoelectronics · Linear and nonlinear optical devices · Photonic devices

✉ G. W. Ejuh
gehwilsonjeh@yahoo.fr

¹ Department of Physics, Faculty of Science, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

² Department of Electrical and Electronic Engineering, National Higher Polytechnic Institute, University of Bamenda, P. O. Box 39, Bamili, Cameroon

³ Department of General and Scientific Studies, University of Dschang, IUT-FV Bandjoun, P.O. Box 134, Bandjoun, Cameroon

1 Introduction

Organic molecules and polymers are good materials for practical applications in molecular electronics and photonics due to their attractive electronic and optical properties. A number of organic and organometallic molecular systems have been studied for predicting nonlinearity (Zawadzka et al. 2018; Guichaoua et al. 2019). The study of the conductive properties of organic semiconductor and their high luminescence efficiencies is at the background of very promising good candidates for development of light-emitting diodes (LEDs) (Kan et al., 2004; Khalid et al. 2021a), organic thin-film field-effect transistors (Halik et al. 2002), photovoltaic cells (Yoo et al. 2004), and liquid crystals (Shiyanovskaya et al. 2003). Conjugated π -systems and their high optical nonlinearity properties have given and important lead in the field of nonlinear optics with their wide application in the photonics-based information and telecommunication technologies of optical signal processing, optical switching, optical sensing, etc. (El Kouari et al. 2015; Zawadzka et al. 2018). Organic compounds with electron-donating group on one side of the molecule and electron-accepting group on the other side have been studied by experimental and theoretical scientists for nonlinear optical (NLO) properties (Terkia-Derdra et al. 2000; Poornesh et al. 2009; Zawadzka et al. 2018). Designs of these organic NLO-active materials are based on the approach of charge transfer due to π -electron cloud movement from donor to acceptor groups on either side of these π -conjugated systems which in turn affects the value of polarizability and hyperpolarizability (Ejuh et al. 2016a, b; Zawadzka et al. 2018; Guichaoua et al. 2019). It has been known from the recent studies that molecular systems, based on electron-donor and electron-acceptor units connected through π -electron moieties, show many interesting nonlinear optical characteristics and have higher value of second-order NLO properties (Thanthiriwatte et al. 2002; Tillekaratne et al. 2003; Khalid et al. 2019, 2021a, b, c).

Organic semiconductors can potentially replace their conventional inorganic counterparts with less manufacturing cost and more flexibility over a large but light substrate. They have been widely used in organic light-emitting diodes (OLEDs), organic field-effect transistors (OFETs), and organic photovoltaic cells (OPVs). Acenes and their derivatives are a typical organic semiconductor material that is being intensively studied because acenes are organic molecule that are highly regarded in molecular electronics and nanoscale. In addition, acenes exhibit a rapid evolution of their electronic structure and molecular properties, which is of great interest to the scientific community due to the increase in length of the oligomers (Anthony 2006; Costa et al. 2013; Ejuh et al. 2016a, b). The smallest naphthalene and anthracene are stable species that can be isolated from coal or petroleum resources. They are widely used as basic synthetic blocks. The larger tetracene and pentacene are promising organic semiconductors and have been applied as OFETs thanks to a low vibrational reorganization energy and therefore a high hole mobility (Gruhn 2002). Many of the derivatives of tetracene and pentacene are good candidates for OLEDs (Piccolo et al. 2001; Wolak et al. 2004). Recently, with the growing interest in solar energy and solar cells, tetracene and pentacene have also been used in organic photovoltaic devices (Chu et al. 2005; Mayer et al. 2004; Shao et al. 2007).

Pentacene, a planar aromatic hydrocarbon, is a well-known to be a p-type semiconductor intriguing with HOMO–LUMO energy gap about 2.07 eV 4633 (Sakamoto et al. 2004; Mondal et al. 2009; Katsuta et al. 2011; Pramanil et al. 2012), pentacene systems have been widely studied both experimentally (Brinkmann et al., 2003; Sakamoto et al. 2004; Wakasuki et al. 2011; Yakuphanoglu et al. 2012; Kleemann et al. 2012) and theoretically (Yang et al. 2007;

Sun et al. 2009; Mete et al. 2010; Girlando et al. 2011; Chai et al. 2011). For example, by using cyano/fluorine groups to partially/fully substitute the hydrogen atom of pentacene, 6, 13-dicyano-pentacene (DC-PEN) (Sun et al. 2009) and perfluoropentacene (Sakamoto et al. 2004) can be realized, respectively, which are the interesting n-type organic semiconductors and are appropriate for the organic field effect transistor (OFETs). Moreover, adding bulky functional groups (e.g. triisopropylsilyl) at the 6, 13-position of pentacene can effectively enhance the mobility as large as $0.4 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in view of increase of π -orbital overlap, which is encouraging for the future organic thin-film transistors (OTFTs) active layer material optimization (Yakuphanoglu et al. 2012). Besides, the investigations on the NLO properties of pentacene-based systems have also attracted considerable attention recently (Yang et al. 2007; Sun et al. 2009).

Al-Amiedy et al. (2014) and (Sakamoto et al. 2004) carried out work on the pentacene molecule by performing substitution doping on the hydrogen atoms of pentacene with fluorine atoms experimentally and theoretically (Sakamoto et al. (2004; Sun et al., 2009). They showed in their works that the substitution of fluorine on the hydrogen atoms of pentacene molecule improves the electronic properties by reducing the energy gap. We have been motivated to doping our molecule with chlorine atom because chlorine belongs to the halogen family like fluorine. Thus the doping of pentacene and tetracene molecules was achieved by replacing seven and six hydrogen atoms with seven and six chlorine atoms for pentacene and tetracene respectively to design two π -conjugated electron oligoacenes with optimal properties with significant interest for future application. By doing this new type of doping, this study can provide promising new candidates and valuable information, which are advantageous for promoting the design of new NLO materials based on the polycyclic π -conjugated systems.

In this paper, we want to study the structural electronic, optical, and thermodynamics properties of the organic molecules Pentacene (C₂₂H₁₄) and tetracene (C₁₈H₁₂) doped with Chloride atom that is (C₂₂H₇Cl₇) and (C₁₈H₆Cl₆) to understand their conductivity and optical nonlinearities properties. In order to achieve this, we will determine some parameters such as dipole moment, average polarizability, first molecular hyperpolarizability, HOMO–LUMO energy gap, molar refractivity and thermodynamics properties these molecules. The calculations will be carry out using RHF and DFT (B3LYP, WB97XD and BPBE) methods which are nowadays among the most popular methods for ground state electronic structure calculations in quantum chemistry, solid state physics (Cho et al. 2014; Nouemo et al. 2015) and are widely used in literature to determine the electronic, linear and nonlinear optical properties of materials (Touhami et al. 2015; Leviskaya et al. 2016; Deka et al. 2016). In these calculations, the Dunning's correlation consistent valence polarized double Zeta (cc-pVDZ) basis set will be use (Woon and Dunning, 1993; Davidson, 1996). These basis sets have redundant functions removed and have been rotated (Reshak and Auluck, 2014) in order to increase computational efficiency. The purpose of this research is to investigate the structural, electronic, optical and thermodynamics properties of these molecules and to compare the performance of different functional with the RHF method in predicting the above mentioned properties.

2 Computational methodology

The molecular structure and geometries of pentacene and tetracene doped and undoped with chloride atoms were completely optimized by using ab-initio quantum mechanical calculation with Density Functional Theory (DFT) (B3LYP, WB97XD and BPBE) method and the Restricted Hartree–Fock (RHF) method. Initial geometry optimizations

were performed using the ab-initio RHF method with 3-21G basis set. Subsequently, its results were utilized to the cc-pVDZ basis set which is a Dunning's correlation consistent basis set. The structure was refined further using DFT which is a cost effective method for inclusion of electron correlations with the three-parameter density functional generally known as Becke3LYP (B3LYP), which includes Becke's gradient exchange corrections (Becke 1998), the Lee, Yang and Parr correlation functional (Lee et al. 1988) and the Vosko, Wilk and Nusair correlation functional (Vosko et al. 1980). Secondly, the 1996 gradient corrected correlation functional of Perdew, Burke and Ernzerhof (Perdew et al. 1996; Perdew et al. 1996) in which the D3 version of Grimme's dispersion with the original D3 damping function (Grimme et al. 2010) and the D3 version of Grimme's dispersion with Becke Johnson damping have been added BPBE (Grimme et al. 2011). Finally, the latest functional from Head-Gordon and coworkers, which includes empirical dispersion and with long range correction included (WB97XD) was used (Chai and Gordon 2008). The geometrical structures of our molecules and geometric calculation were performed without specifying any symmetry for the molecules using the Gaussian 09 Program package (Frisch et al. 2010). Equally, the vibrational frequencies of the optimized molecular structure were also calculated in order to obtain the most stable structure of the molecules. From the vibrational frequencies, we observed that the optimized geometry of our molecules had no imaginary vibration frequencies since there were no negative vibrational frequencies, indicating that minimal potential energy were obtained. The best results in this work are those obtained by using the B3LYP, WB97XD and BPBE functional. This is because the DFT method has proven to be one of the most accurate methods for the computation of the electronic structure of solids and most of the properties of some molecules (Champagne and Spassova 2009; Jamal et al. 2014; Ejuh et al. 2017).

3 Results and discussion

3.1 Molecular structure and geometric properties of C22H14, C18H12, C18H6Cl6 and C22H7Cl7

The geometry of a molecules or solid determine many of physical and chemical properties. The ground state geometry of any system can be obtained by geometric optimization. In the Born–Oppenheimer (BO) approximation the total ground state energy of a system is a function of the coordinates of the nuclei. The minimum of this energy corresponds to the ground state geometry whereas a first order saddle point on the BO surface gives the transition state geometry.

The geometries of C22H14, C18H12, C18H6Cl6 and C22H7Cl7 molecules were fully optimized by using the Gaussian 09 code with RHF and DFT methods. Figure 1, shows the optimized geometric structure of C22H14, C18H12, C18H6Cl6 and C22H7Cl7 molecules. All these structure were obtained using B3LYP functional because its total energy is the lowest.

The geometric parameter of bond lengths and bond angles of tetracene (C18H12), doped tetracene (C18H6Cl6), pentacene (C22H14) and doped pentacene molecule (C22H7Cl7) are listed in supplementary material S1, S2, S3 and S4 respectively with some specific theoretical values found in literature (Kadantsev et al. 2006; Sancho-Garcia and Perez-Jimenez, 2014; Al-Amiedy et al. 2014). In this work, the calculated C–Cl bond lengths of C22H7Cl7 and C18H6Cl6 using RHF and DFT (B3LYP, WB97XD and BPBE) methods

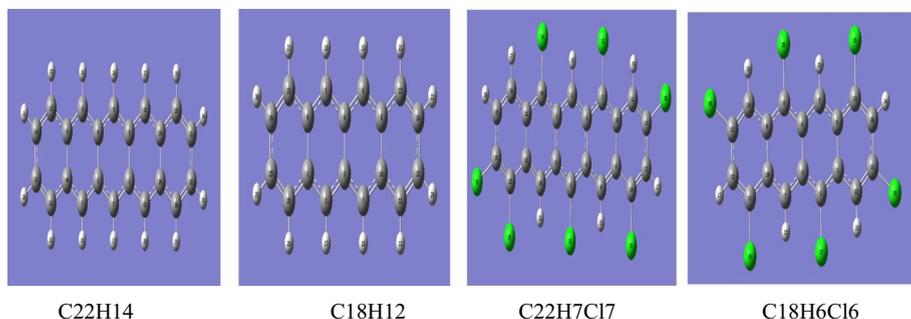


Fig. 1 Geometric structure of C22H14, C18H12, C22H7Cl7 and C18H6Cl6 obtained using B3LYP methods

by employing cc-PVDZ basis set are approximately equal to the theoretical values in literature (Al-Amiedy et al. 2014). We can observe that the calculated C–C bond length using the aforementioned DFT functional are consistent with that found in the literature but with different basis set (Sancho-Garcia and Perez-Jimenez, 2014). The values of C=C and C-H bond lengths reported in this work using RHF method are slightly smaller than their corresponding values obtained with DFT method by using different functional. It can also be observed that the C-H bond length value of C22H14 and C18H12 molecules given by RHF method are close to those obtained in literature whereas for C22H7Cl7 and C18H6Cl6 molecules the C-H bond length value obtained with B3LYP and WB97XD functional are very close to the value found in literature for the specific groups of compounds present in these molecules. Generally, it can be seen that the bond lengths of pentacene and tetracene molecules varies slightly as we go from uncorrelated level to the correlated level. The bond lengths of the doped pentacene and tetracene molecules follow the same pattern. The bond lengths of C22H14 and C18H12 molecule differed at most by 0.01 Å from the theoretical studies of (Kadantsev et al. 2006) and (Endres et al. 2004), and by 0.02 Å from the experimental value (Campbell et al. 1962).

The calculated bond angles at RHF level are slightly smaller than their corresponding values obtained with B3LYP, WB97XD and BPBE functional. It seems that inclusion of electron correlation expand the molecule. According to our results, it can be seen that for the tetracene molecule, the C–C–C bond angles varies from 118.38° to 122.14°, from 118.46° to 122.30°, from 118.50° to 122.13° and from 118.52° to 122.30° respectively at the RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE levels. The C–C–H bond angle of tetracene molecule varies from 118.35° to 120.65°, from 118.39° to 120.58°, from 118.39° to 120.64° and from 118.47° to 120.52° respectively at the RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE levels. The calculated bond angles C–C–C and C–C–H of C22H14, C22H7Cl7 and C18H6Cl6 molecules are similar to those obtained with tetracene molecule and varies in the same way with different methods. The bond angles C–C–Cl of C18H6Cl6 molecule varies from 117.03° to 120.62°, from 117.58° to 120.26°, from 117.44° to 120.32° and from 117.69° to 120.18° respectively at the RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE levels. Calculated C–C–Cl bond angle of C22H7Cl7 molecule varies from 116.22° to 122.97°, from 117.22° to 122.26°, from 117.10° to 122.28° and from 117.58° to 121.99° respectively at the RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE levels. The smallest values of C–C–Cl bond angle are C₂₆-C₂₅-Cl₃₆ and C₁₂-C₁₃-Cl₃₀ the largest values are C₂₃-C₂₅-Cl₃₆ and C₁₄-C₁₃-Cl₃₀ respectively for the C22H7Cl7 and C18H6Cl6 molecules. These bond angles compared to some known values

found in literature for specific compound present in these molecules show good similarities (Campbell et al. 1962; Endres et al. 2004; Kadantsev et al. 2006; Sancho-Garcia and Perez-Jimenez, 2014).

3.2 Nonlinear optical properties of C22H14, C18H12, C18H6Cl6 and C22H7Cl7

3.2.1 Dipole moment μ , average polarizability $\langle \alpha \rangle$, anisotropy $\Delta\alpha$, first molecular hyperpolarizability β_{mol} , and molar refractivity κ

Total dipole moments (μ) are shown in Table 1. It is deduced from Table 1 that the dipole moment obtained at B3LYP, WB97XD and BPBE are smaller as compared to the corresponding values of the dipole moment at RHF level. This is due to the effect of electron correlation at the B3LYP, WB97XD and BPBE levels. It can be seen that the dipole moment of petracene (C18H12) and pentacene (C22H14) molecules increase considerably when the molecule is doped at all levels of study. This shows that C22H7Cl7 and C18H6Cl6 molecules are polar and we can say that doping increases the polarity of the molecule and varies whatever the method and basis set used.

The average polarizability, anisotropy, first molecular hyperpolarizability, and molar Refractivity κ of these molecules were also computed and the results are presented in Table 1. These properties are essential in understanding many physical phenomena, molecular simulation and modeling of fundamental processes, search of new optical materials and thermodynamic properties of molecules. The relationship between the molecular structure and nonlinear optical properties of the molecules can be deduced from hyperpolarizability values. Hyperpolarizability is a measure of the nonlinear optical activity of the molecule with large values can produce second order optical effects (Ejuh et al. 2016a, b).

In Table 1, the average polarizability $\langle \alpha \rangle$ and anisotropy $\Delta\alpha$ were calculated from Gaussian output file by using the following equations given below (Ejuh et al. 2016a, b; Khalid et al. 2021a, b, c):

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3} (\langle \alpha_{xx} \rangle + \langle \alpha_{yy} \rangle + \langle \alpha_{zz} \rangle) \text{ And}$$

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

The first molecular hyperpolarizability β_{mol} was obtained by using the equation (Ejuh et al. 2016a, b; Khalid et al. 2020a, b, Khalid et al. 2021a, b, c):

$$\beta_{mol} = \left[(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yxx} + \beta_{yzz})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Molar refractivity (M_R) is a measure of the polarizability the molecule. It is an important property used in quantitative structural activity relationship. The Lorentz-Lorentz equation defines a term known as the molar refractivity, M_R (Ejuh et al. 2016a, b):

$$\kappa = \frac{RT}{\rho} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{M}{\rho} \times \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N_A \langle \alpha \rangle$$

Table 1 Dipole moment (μ), average polarizability ($\langle\alpha\rangle$), anisotropy ($\Delta\alpha$), first molecular hyperpolarizability (β_{mol}) and molar refractivity (κ) of C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7 molecules using RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE levels

Molecule	Basis set/ Properties of the molecule	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc-PVDZ	BPBE/cc-PVDZ
C18H12	μ (C.m) $\times 10^{-35}$	12.928	2.481	2.297	4.0781
	$\langle\alpha\rangle$ (C ² m ² J ⁻¹) $\times 10^{-41}$	346.512	382.221	366.09	397.35
	$\Delta\alpha$ (C ² m ² J ⁻¹) $\times 10^{-41}$	317.552	375.27	347.08	397.9
	β_{mol} (esu) $\times 10^{-35}$	2.245	5.151	5.548	5.554
	κ ($\times 10^{-15}$)	8.738	9.639	9.232	10.021
C18H6Cl6	μ (C.m) $\times 10^{-35}$	16.044	8.054	9.664	4.779
	$\langle\alpha\rangle$ (C ² m ² J ⁻¹) $\times 10^{-41}$	463.004	520.821	494.981	548.075
	$\Delta\alpha$ (C ² m ² J ⁻¹) $\times 10^{-41}$	385.305	467.823	428.426	504.737
	β_{mol} (esu) $\times 10^{-35}$	4.818	6.231	5.594	7.215
	κ ($\times 10^{-15}$)	11.677	13.135	12.483	13.822
C22H14	μ (C.m) $\times 10^{-35}$	13.141	0.76073	1.4532	2.9968
	$\langle\alpha\rangle$ (C ² m ² J ⁻¹) $\times 10^{-41}$	458.450	514.412	487.001	538.002
	$\Delta\alpha$ (C ² m ² J ⁻¹) $\times 10^{-41}$	454.751	554.805	503.634	594.283
	β_{mol} (esu) $\times 10^{-35}$	12.136	6.6143	10.022	5.5066
	κ ($\times 10^{-15}$)	11.562	12.973	12.282	13.568
C22H7Cl7	μ (C.m) $\times 10^{-35}$	417,958.201	349,931.672	371,962.803	329,133.752
	$\langle\alpha\rangle$ (C ² m ² J ⁻¹) $\times 10^{-41}$	593.990	677.611	637.982	716.613
	$\Delta\alpha$ (C ² m ² J ⁻¹) $\times 10^{-41}$	527.341	659.442	593.261	717.982
	β_{mol} (esu) $\times 10^{-35}$	48,002.297	209,900.692	143,466.375	339,716.714
	κ ($\times 10^{-15}$)	14.981	17.089	16.089	18.072

ρ = density, n_r = refractive index, N_A = Avogadro constant, $\langle \alpha \rangle$ = polarizability of the molecule, M = molecular mass of material, R = universal gas constant, and T = temperature.

In order to have the calculated properties of the above molecule reported in this work, we convert from a.u. to S.I. units using the following conversion factors: 1 a.u. of average polarizability $\alpha = 1.648778 \times 10^{-41} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1} = 0.1482 \times 10^{-12} \text{ esu}$, 1 a.u. of first molecular hyperpolarizability, $\beta = 3.206361 \times 10^{-53} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-2} = 8.6393 \times 10^{-33} \text{ esu}$ and 1 a.u. of dipole moment $\mu = 1 \text{ Debye (D)} = 3.333 \times 10^{-30} = 10^{-8} \text{ esu} = 627.51 \text{ kcal mol}^{-1}$. The values can be converted into *esu* by using these factors.

The $\langle \alpha \rangle$, κ , β_{mol} and $\Delta\alpha$ values of the doped C18H6Cl6 and C22H7Cl7 molecules are larger than those of undoped C18H12 and C22H14 molecules. Actually, in this study, the calculated values of $\langle \alpha \rangle$, M_R , β_{mol} and $\Delta\alpha$ at all levels of study for C18H12, C18H6Cl6 and C22H14 molecules are too small. The values of $\langle \alpha \rangle$ and β_{mol} on the B3LYP and BPBE methods are very large whereas with the RHF and WB97XD methods these values decrease slightly. The corresponding BPBE values of $\langle \alpha \rangle$ and β_{mol} are greater than the RHF values. The high values of molar refractivity, average polarizability, anisotropy and first hyperpolarizability of the doped molecules show that these molecule are favourable for the quantitative analysis of structure–property relationships and can therefore form the basis of a “molecular engineering” approach for optoelectronics and photonics.

We think that these molecules may have potential applications in the field of optoelectronic, such as optical communication, optical computing, optical switching, and dynamic image processing because of their large hyperpolarizability values.

3.2.2 Energy analysis of C22H14, C18H12, C18H6Cl6 and C22H7Cl7

In this investigation, highest occupied molecular orbital E_{HOMO} , lowest unoccupied molecular orbitals (E_{LUMO}), energy gap E_{gap} , ionization potential IP, electron affinity (EA), electronegativity ζ , chemical potential δ , chemical hardness ϑ , chemical softness σ and electrophilicity index ω of C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7 molecules using B3LYP, WB97XD and BPBE functional were calculated. The ionization potential IP is calculated as the energy difference between the energy of the molecule derived from electron transfer and the respective neutral molecule, $IP = E_{\text{cation}} - E_n$. The electron affinity EA was computed as the energy difference between the neutral molecule and anion molecule, $EA = E_n - E_{\text{cation}}$ (Hirata et al. 2003). The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular Orbital (LUMO) energy were also used to estimate the IP and EA in the framework of Koopmans theorem: $IP = -E_{\text{HOMO}}$ and $EA = -E_{\text{LUMO}}$ (Ejeh et al. 2016a, b; Khalid et al. 2021a, b, c).

The chemical potential δ describes the escaping tendency of electrons from an equilibrium system. The chemical potential δ and electronegativity ζ of molecule were evaluated using the following relations (Ejeh et al. 2016a, b; Khalid et al. 2021a, b, c): $\zeta = \frac{IP+EA}{2}$, and $\delta = -\zeta$.

The chemical hardness of the molecule has been principally calculated from the difference of HOMO and LUMO energy as (Ejeh et al. 2016a, b; Khalid et al. 2021a, b, c) $\vartheta = \frac{IP-EA}{2}$.

Chemical hardness and softness are important properties which are reciprocal to one another and they also measure the molecular stability, reactivity and resistance of electron transfer. It also known that inverse of chemical softness of the material is directly proportional to the electrical conductivity. This implies electrical conductivity is directly

proportional to the electronegativity. The electrical conductivity of organic materials usually exhibits a thermally activated behavior.

The calculated softness can be determined as follows ((Al-Amiedy et al. 2014), Ejuh et al. 2016a, b; Khalid et al. 2021a, b, c) $\sigma = \frac{1}{\beta}$.

The electrophilicity index is a measure of energy lowering due to maximal electron flow between donor and acceptor. Electrophilicity index (ω) is defined as (Khalid et al. 2021a; Khalid et al. 2020a, b) $\omega = \frac{\delta^2}{2\beta}$. All these parameters calculated using the B3LYP, WB97XD and BPBE by employing the cc-PVDZ basis set are given in Table 2. The calculated properties for each of parameter shown in Table 2 indicate that doped pentacene and tetracene have tendency to capture electrons instead of giving electrons. Table 2 also reveals that the E_{gap} of undoped molecules is greater than that of doped molecule, this show that doping improves the stability of the molecule. It can be seen that the E_{gap} obtained at B3LYP, WB97XD and BPBE levels are smaller as compared to the corresponding value at the RHF level for each molecule. The maximum values of E_{gap} are obtained at the RHF level, whereas the minimum values of the E_{gap} are obtained at the BPBE level. This may be due to the effect electron correlation of the DFT methods. The E_{HOMO} (-4.785 eV), E_{LUMO} (-2.604 eV) and E_{gap} (2.181 eV) obtained with the B3LYP functional are close to those given in literature but with different basis set (Al-Amiedy et al. 2014). The energy gap obtained with B3LYP is 2.745 eV for tetracene and 2.181 eV for Pentacene and these two values are close to that obtained experimentally such as 2.72 and 2.31 eV respectively for tetracene and pentacene molecule (Mallocci et al. 2011). Comparing the value of the pentacene energy gap obtained experimentally with those obtained theoretically using B3LYP, BPBE, WB97XD and RHF levels of theory, it appears that these values decrease respectively by 0.129, 1.174, 3.116 and 4.573 eV. On the other hand, by comparing the experimental value of the tetracene energy gap with those obtained theoretically, we can see that these values decrease by 0.02, 1.108, 3.396 and 4.976 eV at the B3LYP, BPBE, WB97XD and RHF levels respectively. We also noticed that the energy gap obtained with the WB97XD functional differs considerably from that obtained experimentally. This is due to the fact that this functional takes into consideration the Vander Waals forces at the atomic orbital level in addition to the exchange and correlation functions while RHF is an ab-initio method that simply takes the exchange function. This allows us to conclude that this function is not suitable for the study of the electronic properties of our molecules. Due to the small E_{gap} values of the molecules, it is obvious that these molecules have some interesting linear and nonlinear optical properties. This is because the molecules with small E_{gap} can be stable, but are usually quite reactive. Besides, since the investigated molecules small E_{gap} values can be excited by small energies, they could have some interesting linear and nonlinear optical phenomena. By comparing our gap energy E_{gap} results with those of other acenes found in the literature (anthracene, hexacene etc.) we can say that when the number of benzene cycles increases, the gap energy decreases considerably and consequently their reactivity increases.

As stated in the literature, for almost all commonly used functional, the HOMO and LUMO levels are not close to the exact values of IP and EA, respectively, but there is an excellent relationship between the energy of the HOMO level and the vertical ionization potential (IP_v). Similarly, there is an excellent relationship between the LUMO level and the vertical electronic affinity (EA_v). On the basis of these relationships, the calculated energy gap E_{gap} can be used to quantitatively estimate the ionization potential (IP) and the electron affinity (EA) (Besheshti et al. 2009). In this regard, due to the computational time because the size of our molecules, the values of IP and EA have been obtained using Koopmans' theorem. Comparing our IP and EA values with the theoretical and experimental

Table 2 E_{HOMO} , E_{LUMO} , E_{gap} , ionization potential IP, electron affinity EA, electronegativity χ , chemical potential δ , chemical hardness θ , chemical softness σ and electrophilicity index ω of C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7 molecules using RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE levels

Molecule	Basis set/Properties of the molecule	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc-PVDZ	BPBE/cc-PVDZ	Theoretical values [47,92]	Experimental Values [37,92]
C18H12	E_{HOMO} (eV)	-6.593	-5.043	-6.781	-4.508		
	E_{LUMO} (eV)	1.102	-2.298	-0.665	-2.896		
	E_{gap} (eV)	7.696	2.745	6.116	1.612		2.72
	IP (eV)	6.594	5.043	6.781	4.508	6.55, 6.80	6.97 \pm 0.05
	EA (eV)	-1.102	2.298	0.665	2.896	1.00, 0.96	1.067 \pm 0.043
	χ (eV)	2.746	3.671	3.723	3.702		
	δ (eV)	-2.746	-3.671	-3.723	-3.702		
	θ (eV)	3.848	1.373	3.058	0.806		
	σ (eV)	0.259	0.728	0.327	1.241		
	ω (eV)	0.979	4.908	2.266	8.503		
C18H6Cl6	E_{HOMO} (eV)	-7.581	-5.783	-7.554	-5.172		
	E_{LUMO} (eV)	-0.062	-3.229	-1.686	-3.737		
	E_{gap} (eV)	7.519	2.554	5.868	1.435		
	IP (eV)	7.581	5.783	7.554	5.172		
	EA (eV)	0.062	3.229	1.686	3.737		
	χ (eV)	3.821	4.506	4.619	4.454		
	δ (eV)	-3.821	-4.506	-4.619	-4.454		
	θ (eV)	3.759	1.277	2.934	0.718		
	σ (eV)	0.266	0.783	0.341	1.393		
	ω (eV)	1.942	7.948	3.637	13.825		

Table 2 (continued)

Molecule	Basis set/Properties of the molecule	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc-PVDZ	BPBE/cc-PVDZ	Theoretical values [47,92]	Experimental Values [37,92]
C22H14	E_{HOMO} (eV)	-6.212	-4.786	-6.463	-4.296	-4.859	
	E_{LUMO} (eV)	0.671	-2.605	-1.0368	-3.160	-2.656	
	E_{gap} (eV)	6.883	2.181	5.426	1.136	2.245, 2.21	2.31, 2.09, 2.07
	IP (eV)	6.212	4.786	6.463	4.296	6.16, 6.42, 6.126	6.589 ± 0.001
	EA (eV)	-0.670	2.605	1.036	3.161	1.41, 1.37, 1.417	1.392 ± 0.043
	ζ (eV)	2.771	3.695	3.749	3.727		
	δ (eV)	-2.771	-3.695	-3.749	-3.727		
	θ (eV)	3.441	1.090	2.713	0.567		
	σ (eV)	0.291	0.917	0.368	1.761		
	ω (eV)	1.115	6.262	2.591	12.238		
C22H7Cl7	E_{HOMO} (eV)	-7.213	-5.534	-7.248	-4.968		
	E_{LUMO} (eV)	-0.447	-3.489	-2.008	-3.955		
	E_{gap} (eV)	6.766	2.045	5.239	1.013		
	IP (eV)	7.213	5.534	7.248	4.968		
	EA (eV)	0.447	3.489	2.008	3.955		
	ζ (eV)	3.830	4.511	4.628	4.461		
	δ (eV)	-3.830	-4.511	-4.628	-4.461		
	θ (eV)	3.383	1.022	2.619	0.506		
	σ (eV)	0.295	0.978	0.382	1.974		
	ω (eV)	2.167	9.953	4.088	19.647		

results reported in literature, it appears that the EA and IP values obtained using RHF and WB97XD were approximately close and equal to those given in (Mallocci et al. 2011), whereas IP and EA values were lower than those given in (Mallocci et al. 2011) using B3LYP and BPBE levels of theory for Pentacene and Tetracene molecule. The ionization potential of C22H7Cl7 and C18H6Cl6 molecules is higher than that of the original molecule, but C18H6Cl6 has the highest ionization potential value, indicating that this molecule need high energy to become a cation compared with the others molecules. The strength of an acceptor molecule is measured by the EA which is the energy released when an electron is added to the E_{LUMO} . The large EA value show the high electron density of the E_{LUMO} . It is observed that C22H7Cl7 has the highest EA obtained with BPBE level. The EA value obtained by using the RHF method with pentacene and tetracene molecule are negatives, which means that energy was released during the process, whereas that obtained with the B3LYP, WB97XD and BPBE levels is positive showing that energy is absorbed during the process.

From Table 2, it is equally observed that as the electronegativity and the chemical hardness varies slightly (decreases) as we go from the uncorrelated level to the correlated level for the C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7 molecules. The chemical softness and the electrophilicity index increases as we go from the uncorrelated level to the correlated level for the C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7 molecules.

3.3 Thermochemical properties of C22H14, C18H12, C18H6Cl6 and C22H7Cl7

Total electronic energy E_0 , zero point vibrational energy z_{pve} , thermal energy E , Molar heat capacity at constant volume C_V , entropy S , total electronic energy without Zero point correction E_1 , total electronic energy with Zero point correction E_2 , total electronic energy with thermal Energies E_3 , total electronic energy with Enthalpies E_4 , and total electronic energy with thermal free Energies E_5 of C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7 molecules using RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE levels are shown in Table 3. The z_{pve} and E of the molecules (vary slightly) increases as we move from the uncorrelated level to the electron correlated level, while C_V and S of the molecules decreases in the same way. The E_0 of the molecules increases from the uncorrelated level to the correlated level of theory. The value of the total electronic energy of pentacene (C22H14) molecule is approximately equal to the theoretical value reported in literature (Al-Amiedy et al. 2014).

3.4 Electronic and optoelectronic properties of C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7

The electronic and nonlinear optical NLO properties obtained at the RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE levels for C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7 molecules are shown in Table 4. From our results, we observed that the value of the average electric field E changes considerably, while the polarizability density P varies slightly (decreases) when we move from RHF to B3LYP, WB97XD and BPBE levels. The corresponding values of the electric susceptibility χ , refractive index n and displacement vector D change slightly as we move from the uncorrelated level to the correlated level for C18H12 and C22H14 molecules and change (increase) significantly for the doped C18H6Cl6 and C22H7Cl7 molecules.

Table 3 Total electronic energy E_0 , zero point vibrational energy $zpve$, thermal energy E , molar heat capacity at constant volume C_V , entropy S , total electronic energy without Zero point correction E_1 , total electronic energy with Zero point correction E_2 , total electronic energy with thermal Energies E_3 , total electronic energy with Enthalpies E_4 , and total electronic energy with thermal free Energies E_5 of C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7 molecules using RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE levels

Molecule	Basis set/ Properties of the molecule	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc- PVDZ	BPBE/cc-PVDZ
C18H12	E_0 (a.u)	-688.690	-693.207	-692.966	-692.858
	$zpve$ (Kcal/mol)	160.886	150.818	152.285	147.008
	E (Kcal/mol)	167.970	158.406	159.868	154.867
	C_V (Kcal/mol. K^{-1})	48.468	52.405	52.147	54.299
	S (Kcal/mol. K^{-1})	104.984	107.881	108.033	109.527
	E_1 (Kcal/mol)	168.562	158.998	160.459	155.459
	E_2 (Kcal/mol)	-431,998.770	-434,843.141	-434,690.382	-434,628.261
	E_3 (Kcal/mol)	-431,991.693	-434,835.552	-434,682.791	-434,620.412
	E_4 (Kcal/mol)	-431,991.103	-434,834.964	-434,682.203	-434,619.812
C18H6Cl6	E_0 (a.u)	-3442.187	-3450.897	-3450.570	-3450.218
	$zpve$ (Kcal/mol)	123.380	114.877	116.292	111.712
	E (Kcal/mol)	135.143	127.331	128.667	124.487
	C_V (Kcal/mol. K^{-1})	70.938	75.117	74.511	76.989
	S (Kcal/mol. K^{-1})	144.849	149.502	149.301	151.811
	E_1 (Kcal/mol)	135.736	127.923	129.259	125.079
	E_2 (Kcal/mol)	-2,159,882.281	-2,165,356.326	-2,165,149.793	-2,164,933.781
	E_3 (Kcal/mol)	-2,159,870.512	-2,165,343.871	-2,165,137.418	-2,164,921.007
	E_4 (Kcal/mol)	-2,159,869.923	-2,165,343.279	-2,165,136.825	-2,164,920.414
C22H14	E_0 (a.u)	-841.338	-846.849	-846.555	-846.427
	$zpve$ (Kcal/mol)	191.985	179.930	181.673	175.374
	E (Kcal/mol)	200.667	189.215	190.958	184.990
	C_V (Kcal/mol. K^{-1})	59.537	64.222	63.929	66.508
	S (Kcal/mol. K^{-1})	117.340	120.845	121.175	122.883
	E_1 (Kcal/mol)	201.2592715	189.8078488	191.55107	185.5828267
	E_2 (Kcal/mol)	-527,756.0373	-531,226.5287	-531,039.774	-530,966.0639
	E_3 (Kcal/mol)	-527,747.3557	-531,217.2435	-531,030.489	-530,956.4473
	E_4 (Kcal/mol)	-527,746.7634	-531,216.6511	-531,029.896	-530,955.855
E_5 (Kcal/mol)	-527,781.7476	-531,252.6814	-531,066.024	-530,992.4928	

Table 3 (continued)

Molecule	Basis set/ Properties of the molecule	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc- PVDZ	BPBE/cc-PVDZ
C22H7Cl7	E_0 (a.u)	-4053.745	-4064.150	-4063.756	-4063.344
	zpve (Kcal/mol)	148.372	138.132	140.094	134.347
	E (Kcal/mol)	162.518	153.098	154.940	149.699
	C_V (Kcal/mol. K^{-1})	85.627	90.562	89.696	92.787
	S (Kcal/mol. K^{-1})	163.436	169.066	168.752	171.940
	E_1 (Kcal/mol)	163.1104529	153.6902787	155.5326469	150.2910592
	E_2 (Kcal/mol)	-2,543,615.578	-2,550,155.160	-2,549,906.119	-2,549,652.737
	E_3 (Kcal/mol)	-2,543,601.432	-2,550,140.195	-2,549,891.272	-2,549,637.385
	E_4 (Kcal/mol)	-2,543,600.839	-2,550,139.602	-2,549,890.68	-2,549,636.793
	E_5 (Kcal/mol)	-2,543,649.568	-2,550,190.012	-2,549,940.994	-2,549,688.057

Equally, the small value of ε , and the high χ and n_e values show that the molecules have very good electronic, nonlinear optical, optoelectronic and photonic applications.

The values of χ , n_e , ε_0 , P and D were determined by using equation found in literature (Alyar 2013; Ejuh et al. 2016a, b; Nouemo et al. 2015): $P = \varepsilon_0 \chi E$; $D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon_r E = \varepsilon_0 (1 + \chi) = \varepsilon E$ and $n_e = \sqrt{1 + \chi}$.

3.5 Molecular orbital diagram

Several organic molecules, containing conjugated π -electron, are characterized by high values of molecular hyperpolarizability. The interaction between two atomic or molecular orbits produces two new orbitals. One of the new orbitals is higher in energy than the original orbital (antibonding orbital), and the other is lower (the lower orbital). The HOMO and LUMO energies are characterized by their ability to accept electrons (Vijayakumar et al. 2008; Khalid et al. 2021a, b, c). When we are dealing with interacting molecular orbital, the two that interact are generally the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular (LUMO) of the molecule. FMO investigation is an excellent strategy for examining chemical stability and optoelectronic properties of our molecules. The FMOs, that is the HOMO and LUMO play a major rule in the absorption spectra and mechanical modelling of molecules (Khalid et al. 2021b). They equally help to determine numerous interactions between molecules, types of reaction, the UV-visible spectrum and fluorescence (Khalid et al. 2020b, 2017). Khalid et al. (2020a, b) carried out a facile preparation, characterization, SC-XRD and DFT/DTDFT study of diversely functionalized unsymmetrical bis-aryl- α , β -unsaturated ketone derivatives. In their work, they showed that the charge transfer phenomenon in a molecule can be studied by using frontier molecular orbitals (FMOs). Plot of HOMO and LUMO orbital of the molecules obtained by using RHF and the aforementioned DFT methods are represented in Figs. 2, 3, 4, and 5 respectively. We can observed that for HOMO, the charge densities are concentrated over the

Table 4 Volume V, average Electric field E, Polarization density P, Electric susceptibility χ , relative dielectric constant ϵ_r , dielectric constant ϵ refractive index n and displacement vector D of C18H12, C18H6Cl6, C22H14 and C22H7Cl7 molecules using RHF, B3LYP, WB97XD and BPBE level

Molecule	Basis set/ Properties of the molecule	RHF/cc-PVDZ	B3LYP/cc-PVDZ	WB97XD/cc- PVDZ	BPBE/cc-PVDZ
C18H12	$V \times 10^{-29} \text{ m}^{-3}$	12.651	12.129	14.888	12.351
	$E \times 10^2 (\text{Vm}^{-2})$	373.115	64.907	62.735	102.635
	$P \times 10^{-6} (\text{Cm}^{-2})$	1.022	0.205	0.154	0.330
	χ	3.093	3.559	2.777	3.633
	ϵ_r	4.093	4.559	3.777	4.633
	$\epsilon \times 10^{-11}$	3.624	4.037	3.344	4.103
	n	2.023	2.135	1.943	2.153
	$D \times 10^{-6}$	1.352	0.263	0.209	0.421
C18H6Cl6	$V \times 10^{-29} \text{ m}^{-3}$	15.057	15.572	15.485	19.612
	$E \times 10^2 (\text{Vm}^{-2})$	346.523	154.649	195.244	87.194
	$P \times 10^{-6} (\text{Cm}^{-2})$	1.065	0.517	0.624	0.244
	χ	3.473	3.777	3.610	3.156
	ϵ_r	4.473	4.777	4.610	4.156
	$\epsilon \times 10^{-11}$	3.960	4.230	4.081	3.681
	n	2.115	2.186	2.147	2.039
	$D \times 10^{-6}$	1.372	6.542	0.797	0.321
C22H14	$V \times 10^{-29} \text{ m}^{-3}$	14.972	14.972	14.224	15.485
	$E \times 10^2 (\text{Vm}^{-2})$	286.631	14.788	29.841	55.703
	$P \times 10^{-6} (\text{Cm}^{-2})$	0.877	0.051	0.102	0.194
	χ	3.458	3.880	3.867	3.924
	ϵ_r	4.458	4.880	4.867	4.924
	$\epsilon \times 10^{-11}$	3.947	4.321	4.309	4.359
	n	2.111	2.209	2.206	2.219
	$D \times 10^{-6}$	1.131	0.064	0.129	0.243
C22H7Cl7	$V \times 10^{-29} \text{ m}^{-3}$	19.816	18.715	25.726	20.958
	$E \times 10^2 (\text{Vm}^{-2})$	7,036,530.272	5,164,063.944	5,830,302.585	4,592,774.050
	$P \times 10^{-6} (\text{Cm}^{-2})$	21,093	18,698	14,459	15,704
	χ	3.385	4.089	2.801	3.861
	ϵ_r	4.3855	5.0893	3.8008	4.862
	$\epsilon \times 10^{-11}$	3.883	4.5061	3.3653	4.305
	n	2.0942	2.2559	1.9496	2.205
	$D \times 10^{-6}$	27,323	23,270	19,621	19,771

whole molecule, while for LUMO, it is located at acceptor moiety maximally and partially over other spaces.

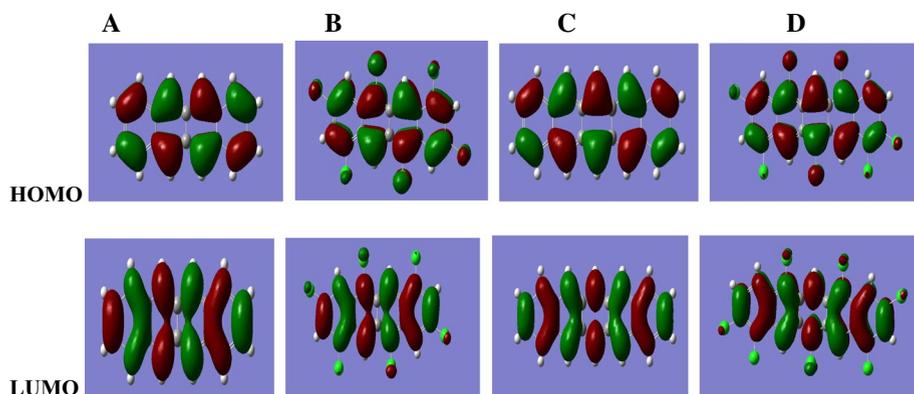


Fig. 2 RHF/cc-PVDZ contour plots of HOMO and LUMO orbitals of C18H12 (A), C18H6Cl6 (B), C22H14 (C) and C22H7Cl7 (D) molecules

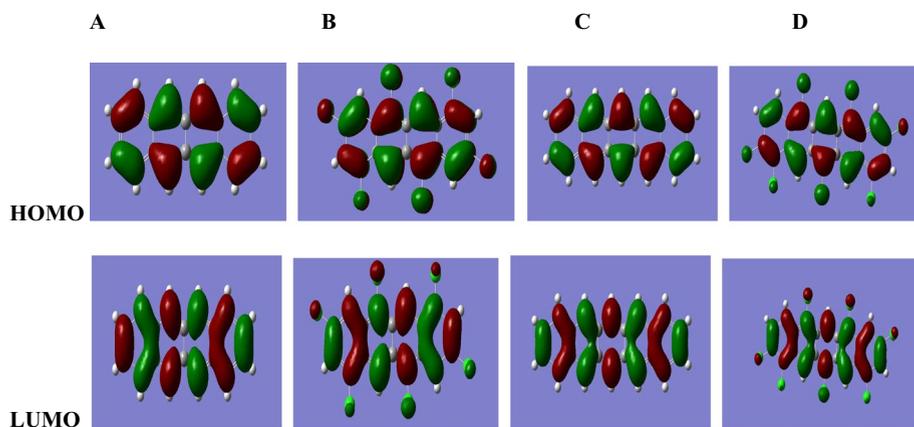


Fig. 3 B3LYP/cc-PVDZ contour plots of HOMO and LUMO orbitals of C18H12 (A), C18H6Cl6 (B), C22H14 (C) and C22H7Cl7 (D) molecules

4 Conclusion

In this paper, we focused on the electronic structure, optoelectronic, nonlinear and thermodynamic properties of pentacene and tetracene molecules doped with six and seven chlorine atoms using RHF method and B3LYP, WB97XD and BPBE functional by employing the cc-PVDZ basis set. The results show that the doped molecules have large dipole moment (μ), average polarizability, molar refractivity, and first molecular hyperpolarizability β_{mol} and permit us to conclude that these molecules present a good quantitative analysis of the structure of these properties. The results obtained from B3LYP, WB97XD and BPBE levels using cc-PVDZ basis set show that the molecules pentacene and tetracene are all semiconductor because their E_{gap} is less than 3 eV ($E_{\text{gap}} < 3$ eV). Equally the small value of ϵ , and E_{gap} and a high value of χ and η show that these molecules have good optoelectronics properties. Hence, these molecules can be used in inorganic light emitting

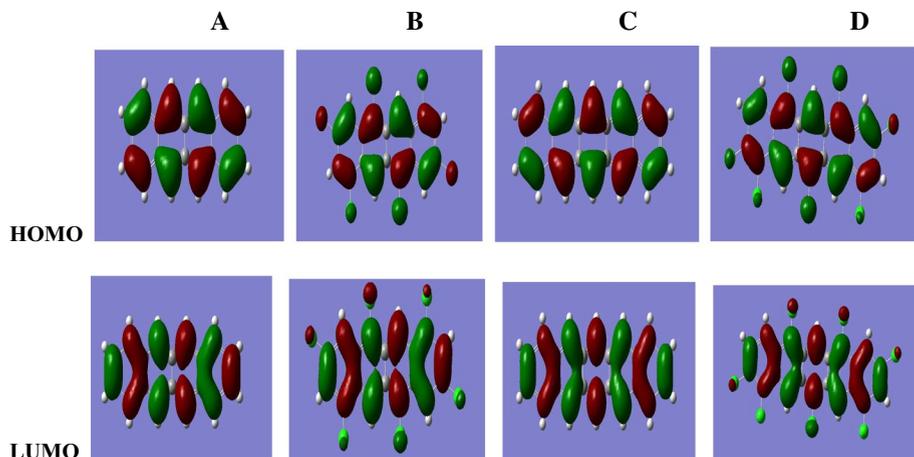


Fig. 4 WB97XD/cc-PVDZ contour plots of HOMO and LUMO orbitals of C18H12 (**A**), C18H6Cl6 (**B**), C22H14 (**C**) and C22H7Cl7 (**D**) molecules

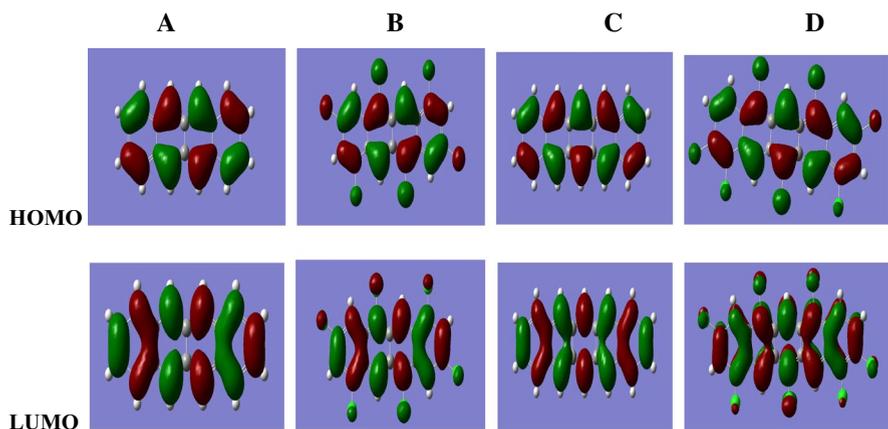


Fig. 5 BPBE/cc-PVDZ contour plots of HOMO and LUMO orbitals of C18H12 (**A**), C18H6Cl6 (**B**), C22H14 (**C**) and C22H7Cl7 (**D**) molecules

diodes (OLEDs), organic photovoltaic cells (OPVs) and field effect transistors (OFETs) devices. From the thermodynamic and optoelectronic properties obtained, we can say these molecules have application in photonics and telecommunication. Equally, our structural parameters (bond lengths and bond angles values) have been compared to some known values found in literature for specific compound present in our structure and there is good similarities. A good correlation between our electron affinity (EA) and ionization potential (IP) results with previous theoretical and experimental results for pentacene and tetracene molecules were obtained by using the RHF method and WB97XD functional. Similarly, the correlation between our energy gap E_{gap} results and those of the experimental results for the molecules pentacene and tetracene were obtained using the B3LYP functional.

Studies conducted throughout this work using the RHF and DFT methods have shown us that doping decreases the energy gap and increases the electrical and thermal conductivity of undoped pentacene and tetracene molecules. It also shows that doping considerably increases the NLO properties of the molecules.

Acknowledgements We are thankful to the Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), India, for financial support through Emeritus Professor Scheme (Grant No. 21(0582)/03/EMRII) to Prof. A.N. Singh of the Physics Department, Bahamas Hindu University, India, which enabled him to purchase the Gaussian Software. We are most grateful to Emeritus Prof. A.N. Singh for donating this software to Prof. Geh Wilson Ejuh, University of Bamenda, Department of Electrical and Electronic Engineering, National Higher Polytechnic Institute, Cameroon.

Funding The authors have not disclosed any funding.

Declarations

Conflict of interest The authors have not disclosed any competing interests.

References

- Al-Amiedy, D.H., Saleh, Z.A., Al-Yasari, R.K.: Calculating structural, electronics structures, electronic properties and ir spectra of pentacene molecule. *Int. J. Adv. Res. Phys. Sci.* **1**, 1–9 (2014)
- Alyar, H.: A review on nonlinear optical properties of donor- acceptor derivatives of naphthalene and azanaphthalene. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **34**, 79–87 (2013)
- Anthony, J.E.: Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics. *Chem. Rev.* **106**(12), 5028–5048 (2006)
- Becke, A.D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**(6), 3098–3100 (1998)
- Besheshti, A., Riahti, S., Ganjali, M.R.: Quantitative structure–property relationship study on first reduction and oxidation potentials of donor-substituted phenylquinolinylethyne and phenylisoquinolinylethyne: Quantum chemical investigation. *Electrochim. Acta* **54**, 5368–5375 (2009)
- Brinkmann, M., Graff, S., Straupe, C., Wittmann, J.C., Chaumont, C., Neusch, F., Aziz, A., Schaer, M., Zuppiroli, L.J.: Orienting tetracene and pentacene thin films onto friction-transferred poly(tetrafluoroethylene) substrate. *J. Phys. Chem. b.* **107**(38), 10531–10539 (2003)
- Campbell, R.B., Monteath, R.J., Trotter, J.: The crystal of hexacene, and a revision of the crystallographic data for tetracene. *Acta Crystallogr.* **15**(3), 289–290 (1962)
- Chai, J.D., Gordon, M.H.: Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**(44), 6615–6620 (2008)
- Chai, S., Wen, S.H., Huang, J.D., Han, K.L.J.: Density functional theory study on electron and hole transport properties of organic pentacene derivatives with electron withdrawing substituent. *J. Comput. Chem.* **32**(15), 3218–3225 (2011)
- Champagne, B., Spassova, M.: Theoretical investigation on the polarizability and second hyperpolarizability of polysilole. *Chem. Phys. Lett.* **471**, 111–115 (2009)
- Cho, Y., Cho, W.J., Youn, S., Lee, G., Singh, N.J., Kim, K.S.: (2014) Density functional theory based study of molecular interactions, recognition, engineering, and quantum transport in pi molecular systems. *Acc. Chem. Res.* **47**(11), 3321–3330 (2014)
- Chu, C.W., Shao, Y., Shrotriya, V., Yang, Y.: Efficient photovoltaic energy conversion in tetracene-C-60 based heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* **86**(24), 243506 (2005)
- Costa, M.B.S., Ana, E.D.A., Machado Pavao, A.C.: Theoretical assessment of the nonlinear optical properties of substituted oligoacenes. *J. Mater. Sci.* **48**(1), 192–200 (2013)
- Davidson, E.R.: Comment on comment on Dunning’s correlation-consistent basis sets. *Chem. Phys. Lett.* **260**(3–4), 514–518 (1996)
- Deka, B.C., Purkayastha, S., Bhattacharyya, P.: Formation of thiophene sandwiches through cation-π interaction : a DFT. *Comput. Theor. Chem.* **1096**, 83–92 (2016)

- Ejuh, G.W., Nouemo, S., Nya, F.T., Ndjaka, J.M.B.: Modeling of the electronic, optoelectronics, photonic and thermodynamics properties of 1,4-bis (3-carboxyl-3-oxo-prop-1-enyl) benzene molecule. *J. Iranian Chem. Soc.* **13**(11), 239–248 (2016a)
- Ejuh, G.W., Nouemo, S., Nya, F.T., Ndjaka, J.M.B.: Computational determination of the electronic and nonlinear optical properties of the molecules 2-(4-aminophenyl) quinoline, 4-(4-aminophenyl) quinoline, anthracene, anthraquinone and phenanthrene. *Mater. Lett.* **178**, 221–226 (2016b)
- Ejuh, G.W., Nya, F.T., Yossa, R.A.K., Ndjaka, J.M.B.: Investigation of the electronic, optoelectronics, and linear and nonlinear optical properties of the molecules heptacene ([7] acene) (C30H18) and [7]acene doped with potassium atom (C30H9K9). *Polym. Bull.* **74**(2), 637–652 (2017)
- El Kouari, Y., Migalska-Zalas, A., Arof, A.K., Sahraoui, B.: Computations of absorption spectra and nonlinear optical properties of molecules based on anthocyanidin structure. *Opt. Quant. Electron.* **47**, 1091–1099 (2015)
- Endres, R.G., Fong, C.Y., Yang, L.H., Witte, G., Woll, C.: Structural and electronic properties of pentacene molecule and molecular pentacene solid. *Comput. Mater. Science* **29**(3), 362–370 (2004)
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Li, X., Caricato, M., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., JrMontgomery, J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M.J., Heyd, J., Brothers, E.N., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A.P., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, N.J., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, K.M., Zayzev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, J., Daniels, A.D., Farkas, O., Foresman, J.B., Ortiz, J.V., Cioslowski, J., Fox, D.J.: *Gaussian 09*, revision C01. Gaussian Inc (2010)
- Girlando, A., Grisanti, L., Masino, M., Brillante, A., Della Valle, R.G., Venuti, E.: Interaction of charge carriers with lattice and molecular phonons in crystalline pentacene. *J. Chem. Phys.* **135**(8), 084701 (2011)
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H.: A consistent and accurate ad initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for te 94 element –Pu. *J. Chem. Phys.* **132**(15), 154104 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>
- Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L.: Effect of damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comp. Chem.* **32**(7), 1456–1465 (2011)
- Gruhn, N.E., Da Silva Filho, D.A., Bill, T.G., Malagoli, M., Coropceanu, V., Kahn, A.B.: The vibrational reorganization energy in pentacene: Molecular influences on charge transport. *J. Am. Chem. Soc.* **124**(27), 7918–7919 (2002)
- Guichaoua, D., Kulyk, B., Smokal, V., Migalska-Zalas, A., Kharchenko, O., Krupka, O., Kolendo, O., Sahraoui, B.: UV irradiation induce NLO modulation in photochromic styrylquinoline-based polymers: computational and experimental studies. *Org. Electron.* **66**, 175–182 (2019)
- Halik, M., Klauk, H., Zschieschang, U., Kriem, T., Schmid, G., Radlik, W., Wussow, K.: Fully patterned of all-organic thin films transistors. *Appl. Phys. Lett.* **81**(2), 289–291 (2002)
- Hirata, S., Zhan, C.G., Edoardo, A., Windus, T.L., Dixon, D.A.: A news, self-contained asymptotic correction scheme to exchange-correlation potentials for time-dependent density functional theory. *J. Phys. Chem.* **107**(47), 10154–10158 (2003)
- Jamal, M., Kamali, N., Sarvestani, Y.A., Reshak, A.H.: Mechanical and thermodynamical properties of hexagonal compounds at optimized lattice parameters from two-dimensional search of the equation of state. *R. Soc. Chem. Adv.* **4**(101), 57903–57915 (2014)
- Kadantsev, E.S., Stott, M.J., Rubio, J.: Electronic structure and excitations in oligoacenes from an initio calculations. *J. Chem. Phys.* **124**(13), 134901 (2006)
- Kan, Y., Wang, L., Duan, L., Hu, Y., Wu, G., Qiu, Y.: Highly-efficient blue electroluminescencebased on two emitter isomers. *Appl. Phys. Lett.* **84**(9), 1513–1515 (2004)
- Katsuta, S., Miyagi, D., Yamada, H., Okujima, T., Mori, S., Nakayama, K., Uno, H.: Synthesis, properties and ambipolar organic field-effect transistor performances of symmetrically cyanted pentacene and naphthacene as air-satble acene derrivatives. *Org. Lett.* **13**(6), 1454–1457 (2011)
- Khalid, M., Ali, M., Aslam, M., Sumrra, S.H., Khan, M.U., Raza, N., Kumar, N., Imran, M.: Frontier molecular, natural bond orbital, uv-vis spectral study, solvent influence on geometric parameters, vibrational frequencies and solvation energies of 8-hydroxyquinoline. *Int. J. Pharm. Sci. Res.* **8**(2), 457–469 (2017)
- Khalid, M., Ullah, M.A., Adeel, M., Khan, M.U., Tahir, M.N., Braga, A.A.C.: Synthesis, crystal structure analysis, spectral IR, UV–Vis, NMR assessments, electronic and nonlinear optical properties of potent

- quinoline based derivatives: Interplay of experimental and DFT Study. *J. Saudi Chem. Soc.* **23**(5), 546–560 (2019)
- Khalid, M., Ali, A., Jawaria, R., Asghar, M.A., Asim, S., Khan, M.U., Hussain, R., Fayyaz ur Rehman, M., Ennis, C.J., Akram, M.S.: First principles study of electronic and nonlinear optical properties of A–D– π –A and D–A–D– π –A configured compounds containing novel quinoline–carbazole derivatives. *RSC Adv.* **10**, 22273–22283 (2020)
- Khalid, M., Ali, A., Adeel, M., UdDin, Z., Tahir, M.N., Rodrigues-Filho, E., Iqbal, J., Khan, M.U.: Facile preparation, characterization, SC-XRD and DFT/DTDFT study of diversely functionalized unsymmetrical bis-aryl- α , β -unsaturated ketone derivatives. *J. Molecular Struct.* **1206**, 1–36 (2020b)
- Khalid, M., Khan, M.U., Shafiq, I., Hussain, R., Ali, A., Imran, M., Braga, A.A.C., Fayyaz ur Rehman, M., Akram, M.S.: Structural modulation of π -conjugated linkers in D– π –A dyes based on triphenylamine dicyanovinylene framework to explore the NLO properties. *R. Soc. Open Sci.* **8**, 210570 (2021)
- Khalid, M., Jawaria, R., Khan, M.U., Carmo Braga, A.A., Shafiq, Z., Imran, M., Ahmad Zafar, H.M., Irfan, A.: An efficient synthesis, spectroscopic characterization, and optical nonlinearity response of novel salicylaldehyde thiosemicarbazone derivatives, *ACS. Omega* **6**(24), 16058–16065 (2021b)
- Khalid, M., Khan, M.U., Shafiq, I., Hussain, R., Mahmood, K., Hussain, A., Jawaria, R., Amjad, H., Imran, M., Assiri, M.A., Ali, A., Rehman, M.F., Sun, K., Li, Y.: NLO potential exploration for D– π –A heterocyclic organic compounds by incorporation of various π -linkers and acceptor units. *Arabian J. Chem.* **14**(8), 103295 (2021c)
- Kleemann, H., Schunemann, C., Zakhidov, A., Lussem, B., Leo, K.: Structural phase transition in pentacene caused by molecular doping and its effects on charge carrier mobility. *Org. Electron.* **13**(1), 58–65 (2012)
- Lee, C., Yang, W., Parr, R.G.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988)
- Levitskaya, A.L., Kalinin, A.A., Fominykh, O.D., Vasilyev, I.V., Balakina, Y.B.: Nonlinear optical properties of chromophores with indolizine donors: theoretical study. *Comput. Theor. Chem.* **1094**, 17–22 (2016)
- Mallocci, G., Capellini, G., Mulas, G., Mattoni, A.: Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: a systematic (time-dependent) density functional theory study. *Chem. Phys.* **384**, 19–27 (2011)
- Mayer, A.C., Lloyd, M.T., Herman, D.J., Kasen, T.G., Malliaras, G.G.: Postfabrication annealing of pentacene-based photovoltaic cells. *Appl. Phys. Lett.* **85**(25), 6272–6274 (2004)
- Mete, E., Demirođlu, I., Daniřman, M.F., Ellialtıođlu, ř: Pentacene multilayers on Ag (111) surface. *J. Phys. Chem. c.* **114**(6), 2724–2729 (2010)
- Mondal, R., Tönshoff, C., Khon, D., Neckers, D.C., Bettinger, H.F.: Synthesis, stability, and photochemistry of pentacene, hexacene: a matrix isolation study. *J. Am. Chem. Soc.* **131**(40), 14281–14289 (2009)
- Nouemo, S., Ejuh, G.W., Tchoffo, F., Ndjaka, J.M.B., Domngang, S.: Ab initio study of optoelectric property of the molecules pyrimethamine and sulfadoxine. *J. King Saud Univ., Sci.* **27**(4), 349–355 (2015)
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Rev. Lett.* **77**(18), 3865–3868 (1996)
- Picciolo, L.C., Murata, H., Kafafi, Z.H.: Organic light-emitting devices with saturated red emission using 6,13 diphenylpentacene. *Appl. Phys. Lett.* **78**(16), 2378–2380 (2001)
- Poornesh, P., Umesh, G., Hegde, P.K., Manjunatha, M.G., Manjunatha, K.B., Adhikari, A.V.: Studies on third-order nonlinear optical properties and inverse saturable absorption in polythiophene composite. *Applied Phys. b.* **97**(1), 117–124 (2009)
- Pramanik, G., Miller, P.: An improved synthesis of pentacene: rapid access to a benchmark organic semiconductor. *Molecules* **17**(4), 4625–4633 (2012)
- Reshak, A.H., Auluck, S.: Electronic and optical properties of chair-like graphene. *RSC Adv.* **4**(7), 37411–37418 (2014)
- Sakamoto, Y., Suzuki, T., Kobayashi, M., Gao, Y., Fukai, Y., Inoue, Y., Sato, F., Tokito, S.: Perfluoropentacene: High-Performance p-n junctions and complementary circuits with pentacene. *J. Am. Chem. Soc.* **126**(26), 8138–8140 (2004)
- Sancho-Garcia, J.C., Perez-Jimenez, A.J.: Theoretical study of stability and charge-transport properties of coronene molecule and some of its halogenated derivatives: a path to ambipolar organic-based materials. *J. Chem. Phys.* **141**(13), 134708 (2014)
- Shao, Y., Sista, S., Chu, C.W., Sievers, D., Yang, Y.: Enhancement of tetracene photovoltaic devices with heat treatment. *Appl Phys Lett* **90**(10), 103501 (2007)

- Shiyonovskaya, I., Singer, K.D., Percec, V., Bera, T.K., Miura, Y., Glodde, M.: Charge transport in hexagonal columnar liquid crystals self-organized from supramolecular cylinders based on acenefunctionalized dendrons. *Phys. Rev. B* **67**(3), 035204 (2003). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.035204>
- Sun, S.L., Qin, C.S., Qiu, Y.Q., Yang, G.C., Su, Z.M.: Theoretical investigation of structures, electronic spectra and nonlinear optical properties of gold-pentacene (Au₂C₂₂H₁₄) complexes. *J. Organomet. Chem.* **694**(9–10), 1266–1272 (2009)
- Terkia-Derdra, N., Andreu, R., Sallé, M., Levillain, E., Orduna, J., Garín, J., Ortí, E., Viruela, R., Pou-Amérigo, R., Sahraoui, B., Gorgues, A., Favard, J.-F., Amédée, R.A.: π Conjugation across the tetrathiafulvalene core: synthesis of extended tetrathiafulvalene derivatives and theoretical analysis of their unusual electrochemical properties. *Chem. A Eur. J.* **6**(7), 1199–1213 (2000)
- Thanthiriwatte, K.S., De Silva, R.M., De Silva, K.M.N.: Non linear optical properties of novel fluorenyl derivatives –ab initio quantum chemical calculations. *J. Mol. Struct. (theochem.)* **617**(13), 169–175 (2002)
- Tillekaratne, A.D., De Silva, R.M., De Silva, K.M.N.: Push-pull porphyrins as nonlinear optical materials: ab-initio quantum chemical calculation. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **638**(13), 169–176 (2003)
- Touhami, A., Chaabane, R.A., Allouche, A.R.: Theoretical investigation on electronic, optical, and charge transport properties of new anthracene derivatives. *Comput. Theor. Chem.* **1073**, 123–130 (2015)
- Vijayakumar, T., Hubert, J.L., Reghunadhan, C.P.N., Jayakumar, V.S.: Efficient-electrons delocalization in prospective push–pull nonlinear optical chromophore 4-[N, N-dimethylamino]-4'-nitro stilbene (DANS): a vibrational spectroscopic study. *Chem. Phys.* **343**(1), 83–89 (2008)
- Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculation : a critical analysis. *Can. J. Phys.* **58**(8), 1200–1211 (1980)
- Wakatsuki, Y., Noda, K., Wada, Y., Toyabe, T.: Molecular doping effect in bottom-gate, bottom contact pentacene thin-film transistors. *J. Appl. Phys.* **110**(5), 054505 (2011)
- Wolak, M.A., Jang, B.B., Palilis, L.C., Kafafi, Z.H.: Functionalized pentacene derivatives for use as red emitters in organic light-emitting diodes. *J Phys Chem B* **108**(18), 5492–5499 (2004)
- Woon, D.E., Dunning, T.H.: Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations III. the atoms aluminum through Argon. *J. Chem. Phys.* **98**(2), 1358–1373 (1993)
- Yakuphanoglu, F., Gunduz, B.: Effect of channel widths thicknesses of active layer on the electrical and photosensing properties of the 6,13-bis (Triisopropylsilyl ethynyl) pentacene transistors by comparison study. *Synth. Met.* **162**(13–14), 1210–1239 (2012)
- Yang, G.C., Fang, L., Tan, K., Shi, S.Q., Su, Z.M., Wang, R.S.: Quantum chemical study of structures, electronic spectrum, and nonlinear optical properties of gold-pentacene complexes. *Organometallics* **26**(8), 2082–2087 (2007)
- Yoo, S., Domercq, B., Kippelen, B.: Efficient thin-film organic solar cells based on pentacene/C₆₀ heterojunctions. *Appl Phys Lett* **85**(22), 5427–5429 (2004)
- Zawadzka, A., Waszkowska, K., Karakas, A., Płóciennik, P., Korcala, A., Wisniewski, K., Karakaya, M., Sahraoui, B.: Diagnostic and control of linear and nonlinear optical effects in selected self-assembled metallophthalocyanine chlorides nanostructures. *Dyes Pigm.* **157**, 151–162 (2018)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.